

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_2\text{O}_7$ И $\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$

Реутова О.В.¹, Редькин А.Ф.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), г. Москва, reutova.olia@yandex.ru

²Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), г. Черногоровка, redkin@iem.ac.ru

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе пирохлора, в последнее время всё больше привлекают внимание исследователей, так как могут быть использованы в качестве перспективных материалов с особыми электрическими, магнитными, оптическими и каталитическими свойствами. Структурный тип пирохлора (пр. группа $Fd\bar{3}m$) с общей формулой $\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{X}_{6-w}\text{Y}_{1-n}$ включает две катионные позиции – А с КЧ=8 и В с КЧ=6 (октаэдр). По современной минералогической классификации соединения этого типа, где октаэдрическую позицию занимают катионы Sb^{5+} , относят к группе ромеита [Atencio et al., 2010]. Основную сложность для получения соединений состава $\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ со структурой пирохлора – Ca-Cd-ромеитов – представляет диморфизм: в большинстве случаев структурный тип пирохлора для них неустойчив, и соединения кристаллизуются в структурном типе веберита (пр. группа $Imma$). Стабильность пирохлоровой структуры, предположительно, ограничивается неустойчивостью Sb^{5+} в октаэдрической позиции.

В ранних публикациях [Zarbin, Alves, 1994; Brisse et al., 1972] сообщалось о получении ромеитов $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ путём обменных реакций между сурьмяной кислотой $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и солями металлов, а также в твердофазном синтезе ромеита $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ из оксидов CdO и Sb_2O_3 , в то время как попытки синтезировать этим методом $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ приводили к образованию соединения со структурой веберита.

В данном исследовании эксперименты по синтезу Ca-Cd-ромеитов проводились гидротермальным методом на установке высокого давления при 800 °С и ~2 кбар. Гидротермальный метод, в отличие от твердофазных реакций, создаёт среду для активного массопереноса и позволяет свести к минимуму

количество непрореагировавших компонентов, а небольшая продолжительность экспериментов (не более 24 часов) позволяет предотвратить восстановление Sb^{5+} до Sb^{3+} в образующихся соединениях. Известно, что стабилизации пирохлоровой структуры способствует фтор, поэтому синтез ромеитов было решено проводить во фторидных растворах. Согласно международным таблицам по кристаллографии, не существует прямого перехода из кубической структуры $Fd\bar{3}m$ в орторомбическую $Imma$, он проходит через тетрагональную $I4_1/a$. Для изучения фазовых переходов между структурными типами пирохлора и веберита было проведено восстановление синтезированных фаз со структурой пирохлора в атмосфере водорода. Продукты опытов диагностировались методом рентгенофазового анализа, также проводился рентгеноспектральный анализ образцов. Получены соединения состава $\text{Ca}_{1.89}\text{Sb}_2\text{O}_{6.48}\text{F}_{0.41}$ со структурой пирохлора и веберита. В атмосфере водорода при 500 °С ромеиты и вебериты неустойчивы и распадаются до элементарной сурьмы и фторидов кальция и кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Gieré R., Kartashov P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // Can. Mineral. 2010. V. 48. P. 673–698.
2. Brisse F., Stewart D.J., Seidl V. and Knop O. Pyrochlores. VIII. Pyrochlores and related compounds and minerals // Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 3648–3666.
3. Zarbin A.J.G., Alves O.L. Pyrochlore-like compounds derived from antimonite acid // J. Mater. Chem. V. 4(3). P. 389–392.