

تهیه و بررسی ساختار بلوری $(\text{SiO}_4)_3 \text{Me}^{2+} \text{Me}^{4+}$ با استفاده از پراش سنجی پرتو X

ایرج نوربهرشت

دانشکده علوم دانشگاه اصفهان

چکیده: از آنجا که ترکیبات بریلات فلوئور مدلی برای سیلیکاتها هستند، و در سالهای اخیر تعداد زیادی از ترکیبات بریلات فلوئور با ساختار لانگ باینیت تهیه و مورد آزمایش قرار گرفته اند، انتظار می‌رود که سیلیکاتهایی نیز با ساختار لانگ باینیت وجود داشته باشند. در این پژوهش سعی شده است تا ترکیبات سیلیکاتی با ساختار لانگ باینیت تهیه و مورد بررسیهای پرتو نگاری با پرتو ایکس قرار گیرند. در این پژوهش ترکیبات $(\text{SiO}_4)_3 \text{Me}^{2+} \text{Me}^{4+}$ با عناصر $\text{Me}^{2+} = \text{Ba}$ و $\text{Me}^{4+} = \text{Ti, Zr, Ce, Pb}$ و نیز $\text{Me}^{2+} = \text{Ti, Zr}$ ، $\text{Me}^{4+} = \text{Sr}$ تهیه و بررسی شدند و نتایج زیر بدست آمدند:

سیستم	فاز بدست آمده
$\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$	فرسئوئیت $\text{Ba}_2\text{Ti Si}_2 \text{O}_8$ همراه کمی کوارتز و روتیل
$\text{BaO-CeO}_2\text{-SiO}_2$	فازی با ساختار شبیه به لانگ باینیت
$\text{BaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$	$\text{Ba}_2\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ با ساختار لانگ باینیت
$\text{BaO-PbO}_2\text{-SiO}_2$	فازی با ساختار شبیه لانگ باینیت
$\text{SrO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$	فازی با ساختار شبیه لانگ باینیت
$\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$	تیتانات استرانسیوم SrTiO_3

مقدمه

۱. زیمن و جی زیمن در سال ۱۹۵۷/۱۳۳۶ با تعیین ساختار کانی لانگ باینیت

$K_2Mg_2(SO_4)_3$ نشان دادند که لانگ باینیت در سیستم مکعبی با گروه فضایی $P2_13$ بلوری می شود و دارای پارامتر بلورنگاری $a_0 = 9.92 \text{ \AA}$ است [۱]. مریتز در سال ۱۹۷۹/۱۳۵۶ با بررسی تک بلور لانگ باینیت، ساختار آن را دقیقاً مشخص کرد [۲]. در همان سال گاتو و زیمن حوزه پایداری سولفاتهای با ساختار لانگ باینیت را با توجه به ظرفیت کاتیونها مورد بررسی قرار دادند [۳]. در این بررسی با آزمایش سولفاتهای $(SO_4)_3$ با $A_2^+B_2^{2+}$ با $A^+ = Rb, Cs, NH_4$ و $B^{2+} = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd$ آنها موفق به تهیه ۲۶ ترکیب در سیستم مکعبی شدند و پارامترهای بلورنگاری آنها را تعیین کردند. آلونارد و لافور در ۱۹۶۷/۱۳۴۷ توانستند ۵ ترکیب بریلات فلوئور $(BeF_4)_3$ با $K_2Me_2^{2+}$ با $Me^{2+} = Mg, Ni$ و Co, Zn را با ساختار لانگ باینیت تهیه کنند [۴]. همین پژوهشگران در سال ۱۹۶۸/۱۳۴۶، ۹ ترکیب دیگر $(BeF_4)_3$ با $Me_2^+Me_2^{2+}$ با $Me^+ = NH_4$ و $Me^{2+} = Mg, Co, Zn, Mn$ و نیز $Me^+ = Te$ و $Me^{2+} = Cd, Ca$ را تهیه کرده و مورد بررسی قرار دادند.

پژوهندگان دیگری از جمله تیلو و شرودر در ۱۹۵۱/۱۳۳۰ و تیلو و لیبو در ۱۹۵۲/۱۳۳۱ نشان دادند که بریلات فلوئور مدل مناسبی برای سیلیکاتها هستند [۵، ۶] و از آنجا که وجود بریلات فلوئور با ساختار لانگ باینیت به اثبات رسیده است، انتظار می رود سیلیکاتهایی نیز با ساختار لانگ باینیت وجود داشته باشند که به همین دلیل اقدام به تهیه سیلیکاتهایی با ترکیب $2Me_2^{2+}O - 2Me^{4+}O_4 - 3SiO_4$ با

$Me^{2+} = Ba$ و $Me^{4+} = Ti, Zr, Ce, Pb$ یا $Me^{2+} = Sr$ و $Me^{4+} = Ti, Zr$

شد.

روش کار

برای تهیه این ترکیبات از دو روش استفاده شده است، یکی ذوب در کوره القایی و دیگری واکنش در حالت جامد. آزمایشات مقدماتی دیگری نیز از طریق گرمایی و شار انجام گرفت که به نتیجه مطلوب نرسید.

ذوب در کوره القایی

در این روش مقدار هم ارز مولکولی SiO_2 و Me^{F+}O_2 و BaCO_3 را به نسبت ۲:۲:۳ به خوبی مخلوط و در یک لوله کوارتزی همراه با تکه ای فلز ایریدیم در کوره القایی در دمای حدود ۲۲۰۰ درجه سانتیگراد ذوب کردیم.

از آنجا که عمل ذوب به سرعت انجام می گرفت، بخش بزرگی از مواد به صورت توده ای شیشه ای شکل درآمدند و مقدار کمی از مواد ذوب نشده به آن چسبیده بودند که به آسانی نمی شد آنها را جدا کرد. توده شیشه ای شکل را در یک هاون آگاتی به صورت پودر در آوردیم، و سپس در یک بوته پلاتینی ریخته و در کوره لوله ای قرار دادیم. برای رشد بلورهای تشکیل شده، و احتمالاً به دست آوردن تک بلور، نمونه را تا دماهای ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد، به ترتیب به مدت ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت گرما دادیم.

واکنش در حالت جامد

در این روش نیز مقدار هم ارز مولکولی SiO_2 و Me^{F+}O_2 و BaCO_3 را به نسبت ۲:۲:۳ به خوبی مخلوط کرده و سپس در یک بوته پلاتینی ریخته و در کوره لوله ای تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد گرما دادیم. نمونه مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در این دما نگهداشته شده و سپس با پودر کردن آن در یک هاون آگاتی دوباره در همان کوره تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت گرما داده شد. این عمل، یعنی پودر کردن و در کوره گذاشتن، چند بار تکرار شد ولی هر بار دمای کوره را ۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش دادیم.

در هیچیک از دو روش بالا موفق به تهیه تک بلور نشدیم، بنابراین نمونه ها فقط به صورت پودر مورد مطالعه پرتو نگاری با پرتو ایکس قرار گرفتند.

آزمایشات پراش سنجی به روش گنی (Guinier) و با دوربین جاگودزینسکی (Jagodzinski) با پرتو CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) و فیلتر نیکل انجام شدند.

سیستم $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$

روش ذوب: فیلم تهیه شده از نمونه دارای بازتابهای بسیار زیاد غیر قابل شناسایی بود. پس از

۲۴ ساعت گرما دادن در دمای حدود ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد، فازی شبیه به فرسنوئیت $Ba_4Ti(Si_4O_{13})O$ به دست آمد که فیلم تهیه شده از آن حاوی بازتابهایی از روتیل و کوآرتز نیز بود.

در ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد علاوه بر فاز فرسنوئیت مقداری شیشه نیز به دست آمد. با افزایش زمان گرمادهی، رنگ نمونه قهوه ای تیره شد، که بالاخره پس از ۷۲ ساعت نمونه به صورت روتیل به اضافه بروکیت همراه با تریدیمیت در آمد.

روش واکنش در حالت جامد: در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد فازی شبیه فرسنوئیت به دست آمد که با افزایش دما این شباهت بیشتر گردید و در ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد فاز کامل فرسنوئیت بدون بازتابهای اضافه تشکیل شد.

سیستم $BaO-CeO_2-SiO_2$

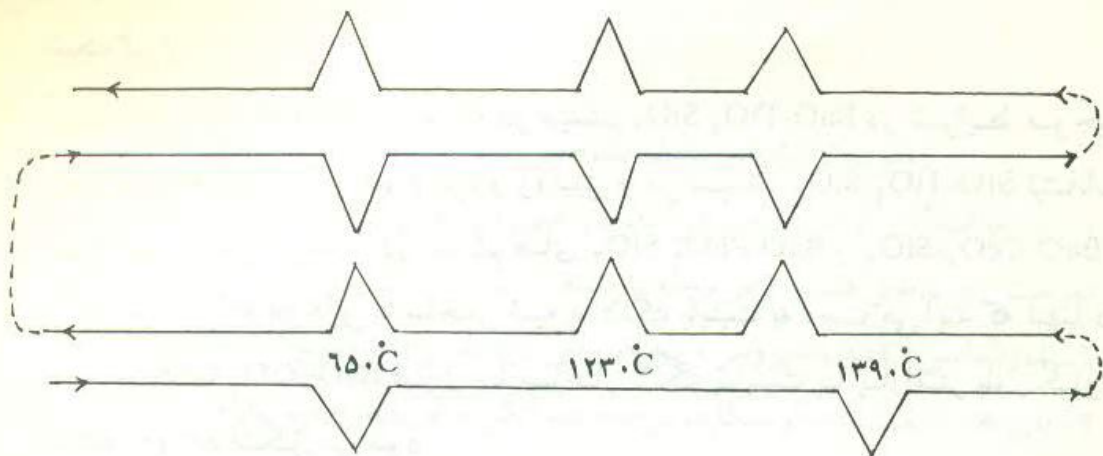
روش ذوب: نمونه تهیه شده در آغاز هیچ شباهتی به لانگ باینیت نداشت. ولی پس از ۷۲ ساعت گرما دادن در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد، فازی شبیه به لانگ باینیت تشکیل شد. که فیلم آن حاوی بازتابهای کدر و انشعابی بود. با افزایش دما هیچ تغییری در این فاز دیده نشد.

روش واکنش در حالت جامد: همه فیلمهای نمونه های تهیه شده با این روش، همانند نمونه های روش ذوب، دارای بازتابهای انشعابی ولی شفاف بودند.

برای شناسایی بیشتر این فاز، دست به رسم نمودار DTA زدیم. چنانکه شکل زیر نشان می دهد، در دماهای ۶۵۰، ۱۲۳۰ و ۱۳۹۰ درجه سانتیگراد تبدیل هایی انجام گرفته است، ولی در آزمایشاتی که با روش گرانیمتری انجام شد، در طول زمان گرمادهی هیچ تبدیلی مشاهده نشد و فیلم تهیه شده عیناً شبیه فیلمهای نمونه دماهای دیگر بود.

سیستم $BaO-ZrO_2-SiO_2$

در این سیستم، در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد فازی با ساختار لانگ باینیت به دست آمد.



نمایش طرح وار از DTA

این سیستم به وسیله نوریشت (۱۹۹۰) مورد بررسی قرار گرفته است [۷].

سیستم $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$

از آنجا که باریم دارای بزرگترین قطر یونی در ردیف عناصر قلیایی خاکی است، با استرونیسم، که پس از باریم از نظر قطر یونی قرار دارد، نیز آزمایشاتی به روش واکنش در حالت جامد انجام گرفت. فیلم های تهیه شده در طول آزمایش حاوی بازتابهای فراوان و غیر قابل توجه بودند، ولی در دمای بین ۱۱۵۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد فاز تیتانات استرونیسم SrTiO_3 به دست آمد که در سیستم مکعبی بلورین می شود. با افزایش دما هیچگونه تغییری در فاز تشکیل شده ایجاد نشد.

سیستم $\text{SrO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ و $\text{BaO-PbO}_2\text{-SiO}_2$

آزمایشات مقدماتی در مورد ترکیبات $\text{Ba}_2\text{Pb}_2(\text{SiO}_4)_3$ و $\text{Sr}_2\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ نشان دادند که فیلم های تهیه شده در طول آزمایشات شبیه به فیلم لانگک باینیت اند، ولی در تمام نمونه ها بازتابهای اضافی، انشعابی، پخشیده آنچنان زیاد بودند که امکان هیچگونه شناسایی فازهای بدست آمده و محاسبه آنها وجود نداشت.

نتیجه‌گیری

آزمایشات انجام شده نشان دادند که در سیستم $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ در شرایط موجود فرسnoیت همراه با کمی کوارتز، و روتیل و در سیستم $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ تیتانات استرونیسم تشکیل می‌شود. در سیستم های $\text{BaO-PbO}_2\text{-SiO}_2$ و $\text{BaO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ و $\text{SrO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ فازهایی با ساختار شبیه به لانگ باینیت به دست می‌آیند که تنها در سیستم $\text{BaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ فازی با ساختار لانگ باینیت با پارامتر بلورنگاری $a=10/259\text{\AA}$ تشکیل می‌شود.

خوردگی ساختار فازهای شبیه به لانگ باینیت به احتمال زیاد از آنجاشی می‌شود که قطر یونی سزیم و سرب برای تشکیل Me^{F+} با عدد همارایی شش بسیار بزرگ است.

مراجع

- 1) Zemann A und Zemann J, 1957, Die Kristall Struktur Von Langbeinit, *Acta Cryst.* **10**, 409.
- 2) Mereiter K, 1979, Refinement of the Crystal Structure of Langbeinite $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$. *N. Jb. Miner. Mh. H.* **4**, 182-188.
- 3) Gattow G und Zemann J, 1958, Veber Doppelsulfate Vom Langbeinit Typ. *Z. Fuer anorg und allgem. chem.* **195**, 233.
- 4) Aleonard S et LeFur Y, 1967, Fluorberyllates des Structure Langbeinite. *Bull. Soc. fr. Mineral. Christallogr. Xc*, 168.
- 5) Thilo E und Schreder H, 1951, Veber des system NaFBeF_2 und seine Beziehungen zum System CaO-SiO_2 . *Z Flver Physik. Chemie.* **39**, 197.
- 6) Thilo E Und Liebau F, 1952, Die Modifi- Kationen des Na_2BeF_4 und ihre Beziehungen Zu denen des Ca_2SiO_4 . *Z. Physik. Chemie.* **125**, 199.
- 7) Noorbehesht I, 1990, Preparation and X-ray Studies of Barium-Zirconium-Silicate $\text{Ba}_2\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ having Langbeinite structure. *Research Bulletin of Isfahan Uni.* Vol **3**, No. 1, 53-64.