

УДК 548.32

А. В. Игнатов, Е. И. Гетьман, С. Н. Лобода, Мухаммед А.Б. Абдуль Джабар, Н. В. Яблочкова (Донецкий национальный университет)

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $Pb_{8-x}Pr_xNa_2(PO_4)_6 \cdot \frac{1}{2}O_{x/2}$

Методом рентгенофазового анализа изучено замещение ионов свинца ионами празеодима в соединении $Pb_8Na_2(PO_4)_6 \cdot \frac{1}{2}O_2$ в соответствии со схемой $Pb^{2+} + \frac{1}{2}O \rightarrow Pr^{3+} + \frac{1}{2}O^{2-}$, что соответствует образованию твердых растворов состава $Pb_{8-x}Pr_xNa_2(PO_4)_6 \cdot \frac{1}{2}O_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 2,0$). Найдено, что замещение при температуре 800 °С, происходит в области составов до $x < 1,0$. Уточнение кристаллической структуры некоторых образцов проведено с помощью метода Ритвельда. Установлено, что ионы празеодима локализуются преимущественно в позиции Pb(2). Показано, что параметры ячеек практически не изменяются, в то время как средние межатомные расстояния Pb(1)–O(1,2,3) заметно возрастают, а P–O — уменьшаются.

Ключевые слова: структура апатита, твердые растворы, свинец, празеодим

Введение

Соединения со структурой апатита имеют состав $M_{10}(EO_4)_6(Z)_2$, где М — одно-, двух- и трехвалентные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , ионы лантанидов, и др.), Е — четырех-, пяти- и шестивалентные катионы (Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} и др.), Z – анионы OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} и вакансии (). [1].

В последние годы интерес исследователей к соединениям с такой структурой не ослабевает, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, они обладают комплексом практически важных свойств и могут быть использованы, например, в качестве твердых стабильных форм для утилизации радиоактивных отходов, сорбентов [2, 3], твердых электролитов [4], катализаторов [5], люминофоров, лазерных материалов [6] и во многих других случаях. Во-вторых, для них характерен широкий спектр изоморфных замещений, что позволяет регулировать их свойства введением изоморфных компонентов регулировать их свойства. В частности, путем частичного замещения в структуре апатита ионов двухвалентных элементов на ионы редкоземельных и других элементов получают люминесцентные и лазерные материалы [7, 8].

Поэтому актуально исследование гетеровалентных замещений по схеме $M^{2+} + Z^- \rightarrow Ln^{3+} + O^{2-}$ в системах $M_{10-x}Ln_x(EO_4)_6Z_{2-x}O_x$, где M^{2+} — ионы двухвалентных элементов, Ln^{3+} — ионы редкоземельных элементов. К настоящему времени изучены замещения щелочно-земельных на большинство редкоземельных элементов (например, [9–11]). Однако, несмотря на то, что ионный радиус свинца близок по размерам к радиусам ионов щелочно-земельных элементов, в литературе отсутствуют сведения о замещении свинца

на редкоземельные элементы в системах $Pb_{10-x}Ln_x(PO_4)_6OH_{2-x}O_x$. Преимуществом систем с апатитами свинца является существенно меньшая температура синтеза ($800^\circ C$ [12]) в сравнении с апатитами щелочно-земельных элементов ($1200\text{--}1450^\circ C$ [9]), что упрощает методику синтеза и способствует получению мелкодисперсных зерен.

В связи с этим представляет интерес исследование замещений по схеме $Pb^{2+} + \frac{1}{2} \rightarrow Ln^{3+} + \frac{1}{2}O^{2-}$, описанное для систем $Pb_{8-x}Ln_xNa_2(PO_4)_6 \cdot \frac{2-x}{2}O_{x/2}$ ($Ln = Ce - Er$). Однако эти системы изучали только для составов с $x = 0,25$ [13]. В данной работе исследовано замещение свинца празеодимом в структуре $Pb_8Na_2(PO_4)_6 \cdot 2$ в более широком интервале составов.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов системы $Pb_{8-x}Pr_xNa_2(PO_4)_6 \cdot \frac{2-x}{2}O_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 2$) в качестве исходных реактивов использовали PbO (х.ч.), Pr_6O_{11} , Na_2CO_3 (х.ч.) и $(NH_4)_2HPO_4$ (ч.д.а.). Исследовали составы с x 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0.

Взвешенные в стехиометрических соотношениях исходные вещества перемешивали в агатовой ступке в течение 20 мин. и прокаливали в алундовых тиглях при температуре $30^\circ C$ в течение 3 ч., после чего температуру повышали до $800^\circ C$, прокаливание при которой проводилось на протяжении 5–8 ч. После прокаливания образцы гомогенизировали и исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) для определения фазового состава. После этого образцы вновь прокаливали при температуре $800^\circ C$, подвергали гомогенизации и изучали методом РФА. Данный цикл операций проводили до достижения постоянного фазового состава. В результате суммарное время прокаливания при температуре $800^\circ C$ составило 67 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) с электронным управлением и обработкой результатов. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для определения фазового состава образцов составляла $2^\circ/\text{мин}$. Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда использовали массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы, снятой в интервале углов от 15 до 140° (2θ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно $0,05^\circ$ и 3 с. Уточнение проводили с использованием программы FULLPROF.2k (версия 3.40) [14] с графическим интерфейсом WinPLOTR [15].

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа, твердые растворы со структурой апатита образуются во всей области исследованных составов. В области составов до $x = 0,6$ на рентгенограммах присутствуют только рефлексы фазы со структурой апатита. В образцах состава $x = 0,6 - 1,0$ на рентгенограммах, помимо рефлексов структуры апатита, обнаруживается один рефлекс, интенсивностью 2–3% в сравнении с максимальной интенсивностью рефлекса структуры апатита. Так как его интенсивность практически не зависит от величины x , можно предположить, что это либо сверхструктурный рефлекс, либо рефлекс компонента, не входящего изоморфно в структуру. В области составов $x = 1,2 - 2,0$ на рентгенограммах присутствуют также рефлексы

структуры фосфата неодима NdPO_4 , интенсивность которых с увеличением значения x закономерно возрастает. Это позволяет полагать, что предел изоморфного замещения соответствует составу с величиной $x < 1,2$.

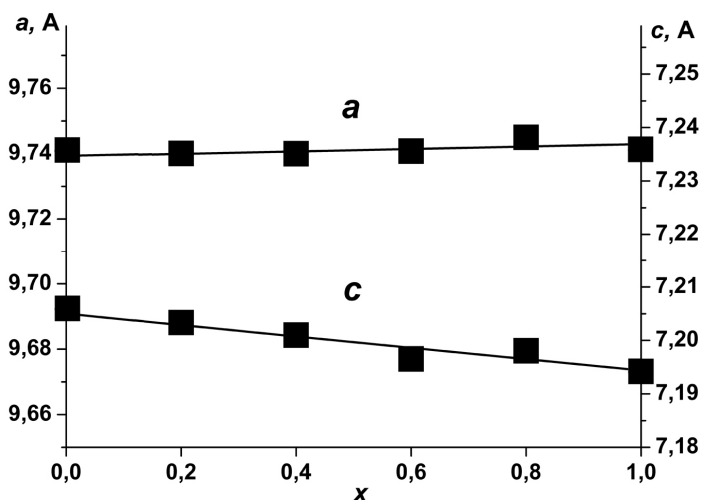


Рис.1. Зависимость параметров элементарных ячеек структуры апатита в системе $\text{Pb}_{8-x}\text{Pr}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6_{2-x/2}\text{O}_{x/2}$ от состава x

Зависимость параметров элементарных ячеек структуры апатита от состава представлена на рис. 1. Как видно из приведенных данных, с увеличением x от 0 до 1,0 параметры a и c незначительно уменьшаются (ошибка определения параметров лежит в пределах $\pm 0,003 \text{ \AA}$). Однако это изменение не соответствует существенной разнице в размерах замещающихся структурных единиц, так как кристаллический ионный радиус Pr^{3+} ($1,13 \text{ \AA}$) меньше радиуса Pb^{2+} ($1,33 \text{ \AA}$) на $0,20 \text{ \AA}$ (здесь и далее размеры взяты для координационного числа 6 [16]). Для объяснения причины этого сопоставим размеры элементарных ячеек апатитов состава $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры и объемы элементарных ячеек некоторых свинцовых апатитов

Состав	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	Литература
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,8612(4)	7,4242(2)	721,95	[17]
$\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$	9,7249(8)	7,190(1)	679,98	[18]
$\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$	9,827(1)	7,304(1)	705,35	[19]

Как видно из таблицы, при замещении свинца на щелочные металлы происходит существенное уменьшение параметров ячейки не только в случае Na (параметры a и c уменьшаются соответственно на $0,136$ и $0,234 \text{ \AA}$), но и совершенно неожиданно в случае K (соответственно на $0,034$ и $0,120 \text{ \AA}$), хотя ион калия ($1,52 \text{ \AA}$) существенно больше иона свинца ($1,33 \text{ \AA}$).

Таким образом, введение в структуру $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ щелочных металлов настолько уменьшает размеры ячейки апатита, что частичная замена свинца на празеодим, который также имеет меньший, чем свинец, размер уже практически не сказывается на ее величине. Примерно на такие же величины изменяются параметры ячеек в образце состава $\text{Pb}_{7,75}\text{Ln}_{0,25}\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{0,125}$ при замещении редкоземельными элементами в ряду Ce – Er (на $0,021 \text{ \AA}$ и $0,012 \text{ \AA}$ для параметра a и c соответственно [13]), хотя радиусы ионов Ce^{3+} и Er^{3+} отличаются на $0,12 \text{ \AA}$. Межатомные расстояния в [13] не определялись.

Следовательно, различие в размерах замещающихся ионов в данном случае не оказывает определяющего влияния на изменение параметров элементарных ячеек. Причину этого, также как и причину отсутствия замещения в системах $\text{Pb}_{10-x}\text{Ln}_x(\text{PO}_4)_6\text{OH}_{2-x}\text{O}_x$, по-видимому, следует искать в особенности

электронного строения иона свинца. Свинец имеет свободную электронную пару, которая может быть активна и способна увеличивать прочность химической связи, что в свою очередь приводит к уменьшению межатомных расстояний и уплотнению структуры. Действительно, в работе [19] показано, что в $\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ расстояние Pb(2)-O(2) уменьшается до 2,24 Å, что значительно меньше суммы ионных радиусов свинца и кислорода ($\approx 2,5 - 2,6$ Å) [18]. Это свидетельствует о существенном вкладе ковалентной связи Pb(2)-O(2).

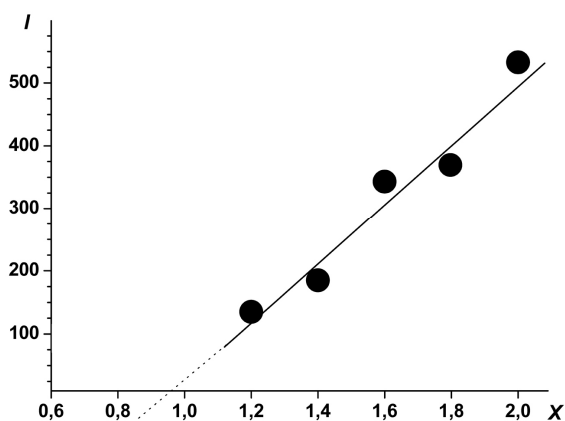


Рис. 2. Зависимость абсолютной интенсивности рефлекса 120 фазы фосфата празеодима от состава x

Ввиду незначительного уменьшения параметров ячеек уточнение пределов замещения проводили также методом «исчезающей фазы» [20]. Экстраполяция зависимости интенсивности рефлекса ($hkl=120$) фосфата празеодима PrPO_4 к оси абсцисс (рис. 2) дает предел замещения $x \approx 0,96$.

Для уточнения кристаллической структуры в качестве начальных данных использовали координаты соответствующих атомов в структуре гидроксиапатита кальция, которые представлены в работе [21], а также результаты работы [18], в которой показано, что ионы натрия в структуре $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ преимущественно локализируются в позиции Pb(1).

Уточнение проводили для составов $x = 0$ и $0,4$ по 874 и 864 отражениям и 35 и 34 параметрам соответственно. Факторы достоверности составили соответственно: 7,42 и 7,73 (R_p); 5,20 и 4,97 (R_f); 5,85 и 6,32 (R_b); 1,69 и 1,40 (χ^2).

Ранее было показано, что при замещении в структуре гидроксиапатита кальция преимущественное заселение катионных позиций определяется разностью эффективных зарядов замещающих друг друга ионов. В случае, если эффективный заряд у замещающего иона меньше, чем у иона Ca^{2+} , он занимает места Ca(1), если больше — Ca(2) [8].

Аналогичная картина наблюдается и при замещении свинца на празеодим в твердых растворах состава $\text{Pb}_{8-x}\text{Pr}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$. Поскольку эффективный заряд ионов Pb^{2+} меньше, чем эффективный заряд ионов Pr^{3+} , то последние при замещении в структуре апатита ионов Pb^{2+} локализируются в большей степени в позиции Pb(2) структуры, что представлено в табл. 2.

Таблица 2. Заселенность для позиций Pb(1) и Pb(2) в структуре $\text{Pb}_{8-x}\text{Pr}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$

Позиции атомов	$x = 0$	$x = 0,4$
Pb(1) (4f-положение)	2,051	1,842
Na(1) (4f-положение)	1,949	2,000
Pr (1) (4f-положение)	—	0,158
Pb(2) (6h-положение)	5,949	5,758
Pr (2) (6h-положение)	—	0,242
Na(2) (6h-положение)	0,051	—

В результате уточнения кристаллической структуры были рассчитаны межатомные расстояния, некоторые из которых приведены в табл. 3.

Так же, как и в структуре $\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2$ [19], в соединении $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2$ расстояние $\text{Pb}(2) - \text{O}(2)$ в координационном полиэдре $\text{Pb}(2)$ минимально и составляет 2,25 Å, а в твердом растворе при вхождении Pr^{3+} оно практически остается таким же (2,23 Å).

Таблица 3. Некоторые средние межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Pb}_{8-x}\text{Pr}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$

Средние межатомные расстояния	$x = 0$	$x = 0,4$
$\text{Pb}(1) - \text{O}(1,2,3)$	2,628 (0,006)	2,663 (0,008)
$\text{Pb}(2) - \text{O}(1,2,3)$	2,509 (0,009)	2,515 (0,010)
$\text{Pb}(2) - (\text{OH}), \text{O}(4)$	–	2,505 (0,005)
$\text{Pb}(2) - \text{Pb}(2)$	4,344 (0,006)	4,339 (0,007)
$\text{Pb}(2) - \text{O}(2)$	2,25 (0,03)	2,24 (0,03)
$\text{P} - \text{O}$	1,650 (0,009)	1,605 (0,015)

В тоже время средние межатомные расстояния $\text{Pb}(1) - \text{O}(1,2,3)$ заметно возрастают с 2,628 (0,006) до 2,663 (0,008), а $\text{P} - \text{O}$ — уменьшаются с 1,650 (0,009) до 1,605 (0,015). Это согласуется с ранее полученными результатами для системы $\text{Pb}_{8-x}\text{La}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$ [22].

Выводы

Методом рентгенофазового анализа изучено замещение свинца на празеодим в соединении $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2$. Установлено, что замещение в системе $\text{Pb}_{8-x}\text{La}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$ протекает в области $x < 1,0$.

Уточнение кристаллической структуры твердого раствора показало, что ионы празеодима преимущественно локализуются в позиции $\text{Pb}(2)$ структуры апатита, вследствие чего средние межатомные расстояния $\text{Pb}(1) - \text{O}(1,2,3)$ возрастают, а $\text{P} - \text{O}$ — уменьшаются.

Литература

1. Брег У. Кристаллическая структура минералов / Брег У., Кларингбулл Г. — М.: Мир, 1967.
2. Rakovan J. Structural Characterization of U(VI) in Apatite by X-ray Absorption Spectroscopy / Rakovan J., Reeder R.J., Elzinga E.J. et al. // Environ. Sci. Technol. — 2002. — V. 36. — P. 3114–3117.
3. Manecki M. Uptake of aqueous Pb by Cl^- , F^- , and OH^- apatites: Mineralogic evidence for nucleation mechanisms / Manecki M., Maurice P.A., Traina S.J. // Am. Miner. — 2000. — V. 85. — P. 932–942.
4. Laperche V. Effect of Apatite Amendments on Plant Uptake of Lead from Contaminated Soil / Laperche V., Logan T.J., Gaddam P., Traina S.J. // Environ. Sci. Technol. — 1997. — V. 31. — P. 2745–2753.
5. Yamashita K. Humidity-sensitivity of yttrium substituted apatite ceramics / Yamashita K., Owada H., Kanazawa T. et al. // Solid State Ionics. — 1990. — V. 35. — P. 401–404.
6. Blasse G. Influence of local charge compensation on site occupation and luminescence of apatites / Blasse G. // J. Solid State Chem. — 1975. — V. 14. — P. 181–184.

7. Gaft M. Luminescence of Pr^{3+} in minerals / Gaft M., Reisfeld R., Panczer G., Uspensky E., Varrel B., Boulon G. // *Optical Materials*. — 1999. — V. 13, № 1. — P. 71–79.
8. Cantelar E. Optical characterisation of rare earths in natural fluorapatite / Cantelar E., Lifante G., Caldero'n T., Mele'ndrez R., Milla'n A., Alvarez M.A., Barboza-Flores M. // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2001. — V. 323–324 — P. 851–54.
9. A. Serret Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III) – created anionic vacancies / A. Serret, M.V. Cabanas, M. Vallet-Regi // *Chem. Mater.* — 2000. — V. 12. — P. 3836–3841.
10. Get'man E. Isomorphous substitution of europium for strontium in the structure of synthetic hydroxovanadate / Get'man E., Yablochkova N., Loboda S., Prisedsky V., Antonovich V., Chivireva N. // *J. Solid. State Chem.* — 2008. — V. 181. — P. 2386–2392.
11. Ardanova L. Isomorphous Substitutions of Rare Earth Elements for Calcium in Synthetic Hydroxyapatites / Ardanova L., Get'man E., Loboda S., Prisedsky V., Tkachenko T., Marchenko V., Antonovich V., Chivireva N., Chebishev K. and Lyashenko A. // *Inorg. Chem.* — 2010. — V. 49. — P. 10687–10693.
12. Verbeeck R. Lattice parameters and cation distribution of solid solutions of calcium and lead hydroxyapatite / Verbeeck R., Lassuyt C., Heijligers H., Driessens F., and Vrolijk // *J. Calcif. Tissue Int.* — 1981. — V. 33. — P. 243–247.
13. Brixner L. and Bierstedt P. Optical and electronic properties of some new rare earth-doped lead sodium apatites // *J. Solid State Chem.* -1975. -V. 13. -P. 24-31.
14. Rodriguez_Carvajal J. Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC) (unpublished).
15. Roisnel T., Rodriguez_Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // *Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7)*. Barcelona — 2000. — P. 118.
16. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / Shannon R.D. // *Acta Cryst.* — 1976. — A 32. — P. 751–767.
17. Kim J. Powder diffraction studies of synthetic calcium and lead apatites / Kim J., Fenton R., Hunter B., Kennedy B. et. al. // *Full source Australian Journal of Chemistry*. — 2000. — V. 53. — P. 679–686.
18. El Koumiri M. The crystal structure of the lacunar apatite $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ / El Koumiri M., Oishi S., Sato S., Elammari L., Elouadi B. // *Materials Research Bulletin*. — 2000. — V. 35. — P. 503–513.
19. Mathew M. Lead alkali apatites without hexad anion: The crystal structure of $\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ / Mathew M., Brown W., Austin M. and Negas T. // *J. Solid State Chem.* — 1980. — V. 35. — P. 69–76.
20. Качанов Н. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов) / Качанов Н., Миркин Л. — М.: ГНТИ машиностроительной литературы, 1960. — 216 с.
21. Wilson R.M. Rietveld refinement of the crystallographic structure of human enamel apatites / R.M. Wilson, J.C. Elliot, S.E.P Dowker // *American Mineralogist*. — 1999. — V. 84. — P. 1406–1414.
22. Гетьман Е.И. Изучение кристаллической структуры соединения состава $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{La}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ / Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, С.Н. Лобода, Абдуль Джабар Мухамед А.Б., А.О.Жегайло, А.С. Глухова // *Вісник Донецького ун-ту. Сер. А. Природничі науки*. — 2009. — № 2. — С. 217–219.

© Игнатов А.В., Гетьман Е.И., Лобода С.Н.,
Мухаммед А.Б. Абдуль Джабар, Яблочкова Н.В., 2011

Надійшла до редколегії 11.03.2011 г.