

Московский государственный Университет имени М. В. Ломоносова  
Факультет Наук о материалах

**ОТЧЁТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ  
ПРАКТИКУМУ  
Синтез металламещённых апатитов**

**Выполнили:**  
студенты 1 курса ФНМ  
Лебедев В. А.  
Росляков И. В.

**Научные руководители:**  
Жиров А. И.  
Вересов А. Г.



Москва  
2006

# Содержание

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| Введение .....                          | 3  |
| Литературный обзор .....                | 3  |
| Экспериментальная часть.....            | 4  |
| 1 способ:.....                          | 4  |
| 2 способ:.....                          | 5  |
| Обсуждение результатов .....            | 6  |
| Спектроскопия диффузного отражения..... | 6  |
| Рентгенофазовый анализ .....            | 8  |
| Выводы.....                             | 10 |
| Возможное продолжение исследований..... | 10 |
| Благодарности .....                     | 10 |
| Список литературы .....                 | 11 |

# Введение

Основной целью данной работы являлось получение основных навыков работы в лаборатории путём синтеза металлзамещённых апатитов разными способами и исследования зависимости окраски и структуры полученных веществ от их состава.

Синтез апатитов осуществлялся двумя методами. Первый и основной – высокотемпературный твердофазный синтез из порошковой смеси оксидов. Также проводился высокотемпературный синтез апатитов из оксидов и солей, полученных осаждением из водного раствора.

Для исследования полученных образцов, проводился рентгенофазовый анализ (РФА). Параллельно с этим анализировался и цвет получаемых порошков визуально и путем снятия спектров диффузного отражения (СДО) в инфракрасной и видимой области.

## Литературный обзор

Природные апатиты представляют собой минералы из группы фосфорнокислых солей кальция. Общая химическая формула апатитов –  $M_{10}(\text{ЭO}_4)_6X$ , где  $M$  – Ca, Ba, Sr; Э – P, V, Mn, Cr; X – анионные остатки с суммарным зарядом 2-. Апатитами также называют твёрдые растворы вышеуказанных солей друг в друге. Апатиты кристаллизуются в гексагональную кристаллическую решетку (ГПУ). Кристаллы большей частью шестигранные, удлинённо-призматические, до игольчатых, редко таблитчатые. Цвет и другие физические и оптические свойства зависят от элементарного состава и способа получения.

Однослойная структура природного апатита представлена на рисунке 1. Атом фтора (жёлтый) находится в окружении шести атомов кальция (зелёный). Тетраэдры  $\text{PO}_4^{3-}$  соединяют атомы кальция между собой и довершают гексагональную упаковку апатита. Такая структура делает возможным замещение атомов и групп атомов элементов на близкие им по структуре. Например, в природных апатитах происходит замещение ионов фторид ионов на хлорид, карбонат и гидроксид анионы;  $\text{Ca}^{2+}$  замещается на  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Однако при таком замещении возможно нарушение структура апатита

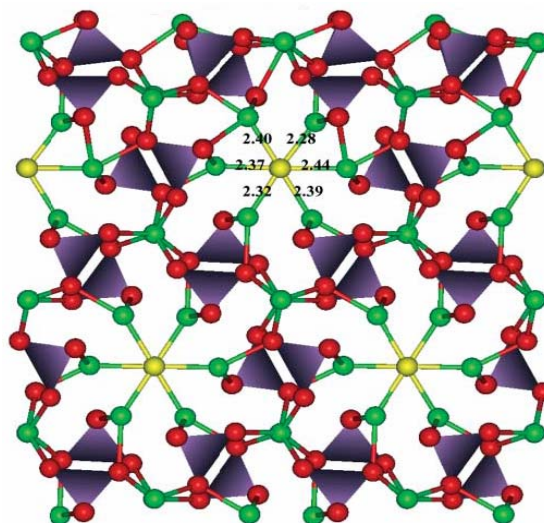


Рис. 1. Кристаллическая структура апатита.

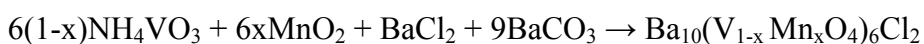
вследствие её разрыхления более крупными ионами. Из-за близости структур ионов  $\text{VO}_4^{3-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  они легко замещают друг друга в кристаллической решётке апатита. В качестве примесей в природных апатитах часто выступают тетраэдрические ионы марганца(V) –  $\text{MnO}_4^{3-}$ . Это возможно благодаря сходству структур вышеперечисленных анионов. Такое замещение позволяет наблюдать появление глубокой сине-зелёной окраски, причём с увеличением мольной доли марганца цвет меняется от синего до тёмно-зелёного. Однако встраивание в решётку марганца (V) делает её нестабильной при больших мольных долях этого аниона.

## Экспериментальная часть.

Все синтезированные металлзамещённые апатиты представляют собой твёрдые растворы. Так как получение апатитов методом соосаждения сильно затруднено из-за их сложной структуры, были использованы методы твёрдофазного синтеза. Вещества синтезировались двумя способами: из солей, разлагающихся до оксидов, и с использованием ванадата кальция (бария). Для синтеза однофазных веществ выбранным методом необходимо строгое стехиометрическое соотношение и механическая гомогенизация реагирующих веществ.

### 1 способ:

Получение апатитов по схеме:



Данная методика сложна и требует тщательной гомогенизации смеси, её прессования в таблетки для повышения площади соприкосновения реагентов и создания кристаллической структуры, что увеличивает скорость реакции и делает синтез апатитов возможным. В дальнейшем смесь подвергается длительному двенадцатичасовому отжигу в воздушной атмосфере при температуре  $1200^\circ\text{C}$ .

Точно отмеренные навески исходных веществ перетирали в ступке до однородного состояния. Полученную смесь прокаливали на газовой горелке ( $T \approx 500^\circ\text{C}$ ), затем на воздуходувной горелке ( $T \approx 900^\circ\text{C}$ ) для удаления летучих продуктов +

разложения исходных солей до оксидов. Смесь повторно перетиралась в ступке до однородного состава. Далее тигель с веществом обжигали в муфельной печи при температуре  $900^\circ\text{C}$

в течение двух часов. При отсутствии изменений образцы прокаливали повторно при 1200°C тот же промежуток времени.

Вещества, полученные данным способом, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

| Формула вещества                                                       | Цвет                                                                              | Выход |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ |  | 90%   |
| $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ |  | 83%   |
| $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ |  | 75%   |
| $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ |  | 72%   |
| $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ |  | 70%   |

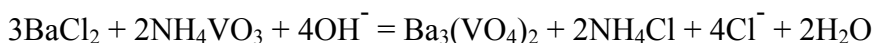
## 2 способ:

Получение апатитов по схеме:



Данный способ имеет ряд преимуществ перед первым. Во-первых, матрица полученного ванадата бария схожа с матрицей синтезируемого вещества, что позволяет получить апатит более упорядоченной структуры. Ванадат бария разлагается при более высоких температурах, чем ванадат аммония, что обеспечивает строгое стехиометрическое соотношение компонентов на протяжении всего времени синтеза. С другой стороны, готовая матрица затрудняет образование смешанного апатита, препятствуя встраиванию ионов  $\text{MnO}_4^{3-}$  в кристаллическую решётку ванадата бария, что несколько замедляет скорость образования конечного продукта.

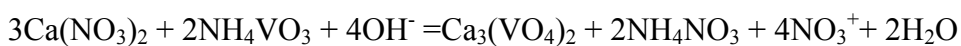
Для этого метода был синтезирован ванадат бария методом осаждения в щелочной среде. Реакция протекает по уравнению:



Щелочная среда ( $\text{pH} \approx 13$ ) образуется при добавлении избытка раствора аммиака и способствует осаждению из раствора  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  вместо растворимого  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$ . Полученный при сливании исходных растворов белый мелкокристаллический осадок был отфильтрован на водоструйном насосе и высушен в сушильном шкафу в течение 4 часов при температуре 120°C. Дальнейший ход эксперимента полностью совпадает с ранее описанным в первом способе.

Этим способом были получены следующие вещества:  $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ .

По аналогичной схеме:



были синтезированы апатиты состава:



Полученные этим способом образцы по своей структуре и цвету схожи с аналогичными, полученными первым способом. Исключения составляют вещества с соотношением ванадий-марганец 9:1. Они имеют кристаллическую структуру (рис. 2,3).



Рис. 2. Кристаллы  $\text{Ca}_{10}(\text{V}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{F}_2$



Рис. 3. Кристаллы  $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$

## Обсуждение результатов

### *Спектроскопия диффузного отражения*

Для первой серии образцов были сняты спектры диффузного отражения (СДО) в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм на приборе Perkin-Elmer Lambda35. Результаты в виде графика, отражающего зависимость интенсивности поглощения от длины волны, представлены на рисунке 4.

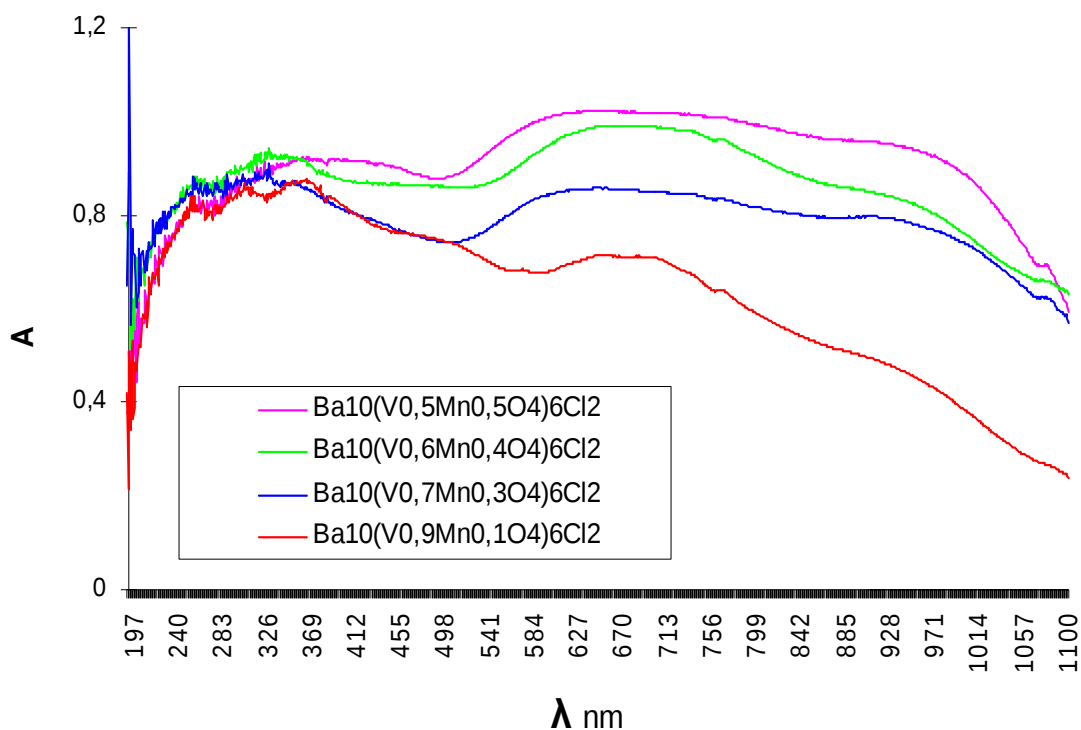


Рис. 4. Спектры поглощения для системы  $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ .

Видно, что область интенсивного поглощения в видимом свете с увеличением мольной доли ванадия смещается в сторону увеличения длины волны, т.е. к инфракрасному цвету. Этот переход соответствует изменению окраски с синей на зелёную. Уменьшения интенсивности поглощения говорит о том, что образцы с малым содержанием марганца более светлые. Обобщая эти выводы можно сказать, что с увеличением мольной доли марганца окраска меняется с тёмно-синей на светло-зелёную. Результаты СДО подтверждают визуальную оценку окраски образцов, однако полностью противоположны литературным данным. Это можно объяснить неверным выбором условий синтеза. Т.к. смесь не была достаточно гомогенна из-за отсутствия прессования, ионы  $\text{MnO}_4^{3-}$  не смогли встроиться в решётку апатита. В результате высокотемпературного обжига марганец окислился до  $\text{Mn(VI)}$ , имеющего зелёную окраску. С повышением концентрации марганца вероятность образования решётки с участием  $\text{Mn(V)}$  повышается, в результате чего образец синее. Ионы марганца как цветообразующие ионы придают веществу тёмную окраску.

## Рентгенофазовый анализ

Для двух образцов, синтезированных разными способами, был проведён рентгенофазовый анализ (РФА) на аппарате STOE. Для  $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ , полученного первым способом, рентгенограмма представлена на рисунке 5. График отражает зависимость интенсивности дифрагированного луча (I) от угла дифракции ( $2\theta$ ).

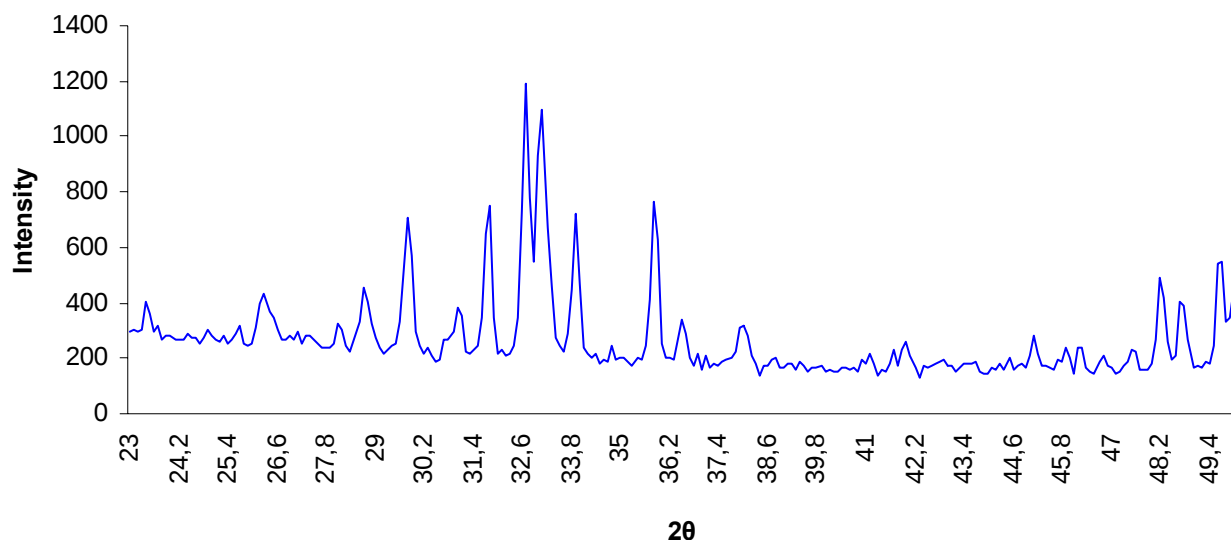


Рис. 5. Рентгенограмма  $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ .

Рентгенограмма подтверждает неудачную попытку синтеза первым способом. Вместе с целевым продуктом в смеси также присутствуют ванадат и карбонат бария ( $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  и  $\text{BaCO}_3$  соответственно), а также манганат бария  $\text{BaMnO}_4$ . Уменьшение выхода продукта реакции с увеличением мольной доли ванадия говорит о том, что ванадат ионы не полностью образуют кристаллическую решётку апатита, а переходят в летучий оксид ванадия (V) и покидают реакционную смесь. Неудачность синтеза объясняется низкой гомогенизацией смеси, из-за чего реакция пошла сразу в нескольких направлениях.

Рентгенограмма  $\text{Ca}_{10}(\text{V}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{F}_2$  подтверждает однородность образца, полученного вторым способом (рис. 6). Это подтверждает эффективность синтеза с использованием ванадата кальция. Его прочная структура не разрушается при нагревании и служит основой для образования кристаллической решётки апатита. На рисунке присутствуют только пики, соответствующие  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ . Следовательно, ионы  $\text{MnO}_4^{3-}$ , встраиваясь, не нарушают кристаллическую решётку вещества. Полученные кристаллы  $\text{Ca}_{10}(\text{V}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{F}_2$  и  $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$  схожи по

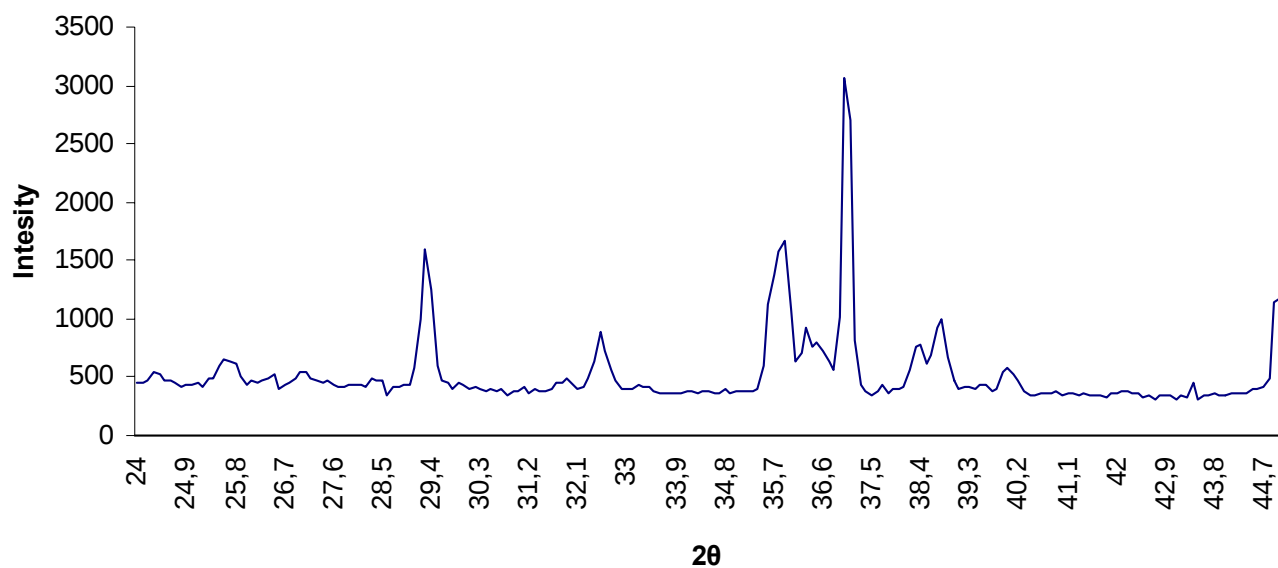


Рис. 6. Рентгенограмма  $\text{Ca}_{10}(\text{V}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4)_6\text{F}_2$ .

форме с кристаллами природных апатитов. Т.к. кристаллические образцы получаются только при данном соотношении ванадия и марганца (9:1), то можно предположить, что при больших мольных долях Mn(V) природная структура апатита нарушается, и образование кристаллов становится затруднительным.

Также можно отметить, что кристаллы  $\text{Ba}_{10}(\text{V}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$  более мелкие и хрупкие. Это объясняется в первую очередь большими размерами ионов  $\text{Ba}^{2+}$ . Они значительно больше ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и нарушают структуру апатита.

## Выводы

1. Проведён синтез ванадий-марганец замещённых апатитов двумя способами.
2. Синтез из оксидов (первый способ) протекает с большими трудностями из-за отсутствия готовой кристаллической решётки.
3. Синтез с использованием ванадатов кальция и бария (второй способ) позволяет получить однофазный образец.
4. Кристаллические образцы получаются при мольной доле марганца 10%.

## Возможное продолжение исследований

1. Синтез первым способом при повышенной гомогенизации смеси (с использованием прессования в таблетки).
2. Более детальное исследование замещённых апатитов при мольной доле марганца близкой к 10%.
3. Изменение степени окисления ванадия в апатите путём замещения  $\text{Ca}^{2+}$  на катионы  $\text{La}^{3+}$  или  $\text{Na}^{+}$ .

## Благодарности

Выражаем благодарность лаборатории неорганического материаловедения, всем сотрудникам практикума, Сергею Геннадьевичу Дорофееву, а также сотрудникам группы гидротермального синтеза за неоценимую помощь в обработке результатов РФА.

Особая благодарность Александру Ивановичу Жирову за помощь в выполнении работ и ценные советы.

## Список литературы

1. Практикум по неорганической химии: Учеб. Пособие / Под ред. В.П.Зломанова. – М.:Изд-во МГУ, 1994.
2. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия: Химия элементов. М.: Химия, 2001.
3. Donald Mkhonto and Nora H. de Leeuw. A computer modelling study of the effect of water on the surface structure and morphology of fluorapatite: introducing a  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  potential model.
4. D. A. Grisafe and F. A. Hummel. Pentavalent Ion Substitutions in the Apatite Structure. Part A. Crystal Chemistry.
5. Химическая энциклопедия в пяти томах. М.-Л.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988, том 1.
6. Минералы. Справочник. Т. 2, в. 3, М., 1967.
7. K. Dardenne, D. Vivien and D. Huguenin. Color of Mn(V)-Substituted Apatites  $\text{A}_{10}((\text{B},\text{Mn})\text{O}_4)_6\text{F}_2$ , A = Ba, Sr, Ca; B = P, V.
8. Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П.С. Бердоносов. Методическая разработка к практикуму “Начала химического эксперимента”.