

**Московский Государственный Университет
имени М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах**

Отчет по десятинедельному практикуму по теме
Синтез анионзамещенных апатитов



Студентов I курса ФНМ

Варечкиной Елены

Курлова Алексея

Научные руководители

Вересов А. Г.

Жиров А. И.

Москва

2006

Оглавление

<i>Введение</i>	3
<i>Литературный обзор</i>	3
<i>Экспериментальная часть</i>	4
Получение пирофосфата кальция:	4
Получение чистого апатита	4
Получение марганецзамещённых апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$	5
Получение хромзамещённых апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$	5
Получение ванадийзамещённых апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$	6
Получение марганецзамещённого апатита $\text{Ca}_{8,8}\text{Na}_{1,2}(\text{MnO}_4)_{1,2}(\text{PO}_4)_{4,8}\text{F}_2$	6
Получение марганецзамещённого апатита $\text{Ca}_8\text{NaMn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	7
Получение марганецзамещённого апатита $\text{Ca}_8\text{Na}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	7
Получение ванадийзамещённых апатитов	7
<i>Обсуждение результатов</i>	8
<i>Заключение</i>	9
<i>Благодарность</i>	9
<i>Приложение</i>	10
<i>Список использованной литературы</i>	11

Введение

Целью данной работы являлось получение апатитов с частичным замещением ионов PO_4^{3-} на ионы MnO_4^{3-} , MnO_4^{2-} , CrO_4^{3-} , VO_4^{3-} , а также замещение иона Ca^{2+} на ионы Na^+ и Mn^{4+} . Образцы были получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза.

Полученные вещества были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА).

Литературный обзор



Апатит - минерал из группы фосфорнокислых солей кальция. Химическая формула апатита: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$; в качестве второстепенных примесей апатит иногда содержит до 10% окислов марганца, стронция, редкоземельных элементов, а также менее 1% натрия, калия, бария, замещающих часть кальция. Наряду с F^- присутствуют Cl^- , OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-} . Выделяют фтор-, хлор-, гидроксил-,

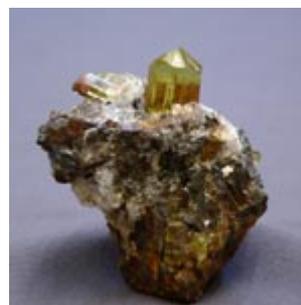
карбонат-, оксиапатиты, а также манганатапатит, стронциоапатит, редкоземельный апатит. Апатит кристаллизуется в гексагональной системе (рис.1). Кристаллы большей частью шестигранные, удлинённо-призматические, до игольчатых, редко таблитчатые. Цвет и другие физические, оптические свойства



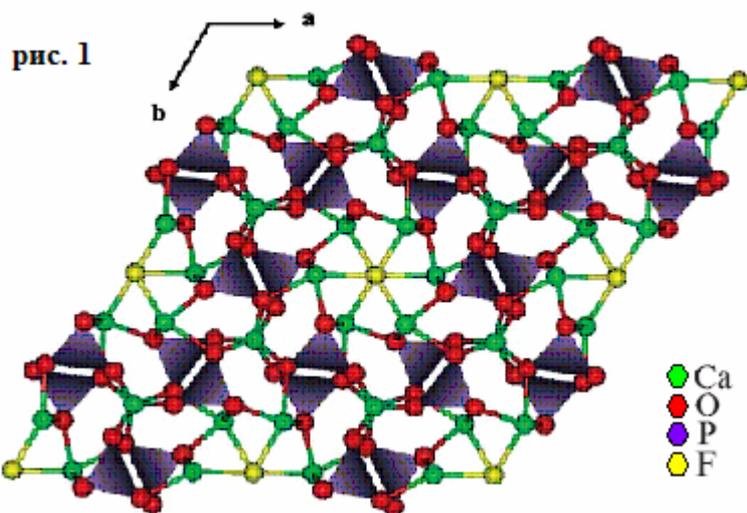
меняются в пределах ряда фтор-хлор и гидроксилапатита, а также в зависимости от содержания элементов-примесей. Зелёный цвет апатита обусловлен присутствием железа, голубой — марганца, бурый и красный — тонкодисперсной примесью гематита. Спайность несовершенная, блеск стеклянный, жирный, твердость по минералогической шкале 5, плотность меняется от 3160 до 3200 кг/м^3 , повышаясь в разностях, обогащенных стронцием и редкими землями, до 3800—4200 кг/м^3 , $t_{\text{пл}}$ фторапатита 1660°C, хлорапатита 1530°C.



Апатит широко распространён в горных породах и образуется при различных геологических процессах. Крупные скопления апатитовых руд приурочены к массивам щелочных пород; высокие содержания апатита установлены также в карбонатитах и некоторых высокотемпературных железорудных месторождениях. Кроме того, апатит встречается в гранитах, пегматитах, кварцевых жилах, кристаллических сланцах. В



осадочных породах минералы из группы апатитов отмечаются главным образом в форме фосфоритов и частью в ископаемых костях. Благодаря относительной химической стойкости апатит встречается в россыпях.



Основное количество добываемого апатита идёт для производства фосфорных удобрений. В химической промышленности из апатита получают фосфорную кислоту, различные соли, а также фосфор и его соединения. Апатит применяют в чёрной и цветной металлургии, в керамической и стекольной промышленности.

Крупнейшее в мире месторождение апатитов расположено в России на Кольском полуострове. За рубежом крупные скопления апатитов известны в железорудных месторождениях Швеции и Центральной и Восточной Африки.

Экспериментальная часть.

Нами были получены образцы хром-, ванадий- и марганецзамещённых апатитов с различным содержанием замещающих ионов.

Метод 1

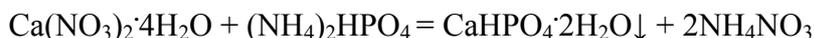
Промежуточной стадией синтеза являлось получение пирофосфата кальция, который затем использовался для основного синтеза апатитов.

Получение пирофосфата кальция:

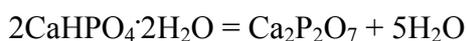
Брали: $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ г};$

$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 5 \text{ г}.$

Были приготовлены насыщенные растворы данных солей. После сливания выпал аморфный осадок белого цвета.



Полученный осадок был профильтрован, высушен и прокален на газовой горелке. Во время прокаливания наблюдалось выделение паров воды.



Полученного пирофосфата кальция было достаточно для получения трёх образцов апатитов.

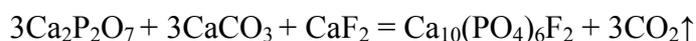
Получение чистого апатита

Брали: $m(\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 1,87 \text{ г};$

$$m(\text{CaCO}_3) = 0,74 \text{ г};$$

$$m(\text{CaF}_2) = 0,15 \text{ г}.$$

Полученные навески были смешаны, перетерты и прокалены на газовой горелке в фарфоровом тигле. После остывания смесь была перемещена в алундовый тигель и поставлена на отжиг в печь при $T=900^\circ\text{C}$ на



После отжига получили порошкообразное вещество белого цвета. После повторного отжига при $T=1200^\circ\text{C}$ внешний вид образца не изменился.

Получение марганецзамещённых апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$

Для синтеза марганецзамещённых апатитов отбирались соответствующие навески реагентов, перетирались в фарфоровой ступке, отжигались на газовой горелке и ставились на высокотемпературный отжиг в печь. Реакция синтеза проходила согласно уравнению



Были получены апатиты с различными значениями x :

x	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	CaCO_3	CaF_2	MnO_2
0,18	1,19 г	0,51 г	0,1 г	0,01 г
0,36	1,07 г	0,43 г	0,09 г	0,01 г
1,2	2 г	0,43 г	0,51 г	0,34 г

Цвет образцов варьировался в зависимости от значения x :

Предполагаемый состав	Количество и t° отжигов	Цвет полученного вещества
$\text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)_{0,18}(\text{PO}_4)_{5,8}$	900°C , 1200°C , 1200°C	
$\text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)_{0,36}(\text{PO}_4)_{5,64}\text{F}_2$	900°C , 1200°C , 1200°C	
$\text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)_{1,2}(\text{PO}_4)_{4,8}\text{F}_2$	1200°C	

Получение хромзамещённых апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$

Для синтеза хромзамещённых апатитов отбирались соответствующие навески реагентов, перетирались в фарфоровой ступке, отжигались на газовой горелке до прекращения газовой выделения и изменения цвета. При прокаливании порошка его цвет менялся от желтого к оливковому через серо-зеленый.



Реакция синтеза проходила согласно уравнению



Были получены апатиты с различными значениями x :

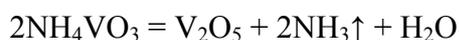
х	Ca ₂ P ₂ O ₇	CaCO ₃	CaF ₂	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇
0,06	1 г	0,41 г	0,10 г	0,01 г
0,18	1,04 г	0,47 г	0,12 г	0,03 г
0,36	1 г	0,84 г	0,11 г	0,06 г
1,2	2 г	1,97 г	0,51 г	0,5 г

Цвет образцов варьировался в зависимости от значения х:

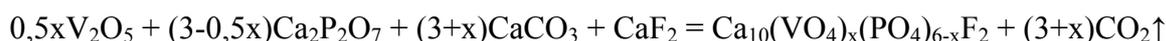
Предполагаемый состав	Количество и t° отжигов	Цвет полученного вещества
Ca ₁₀ (CrO ₄) _{0,06} (PO ₄) _{5,94} F ₂	1200°С	
Ca ₁₀ (CrO ₄) _{0,18} (PO ₄) _{5,82} F ₂	1200°С	
Ca ₁₀ (CrO ₄) _{0,36} (PO ₄) _{5,64} F ₂	1200°С	
Ca ₁₀ (CrO ₄) _{1,2} (PO ₄) _{4,8} F ₂	1200°С	

Получение ванадийзамещённых апатитов Ca₁₀(VO₄)_x(PO₄)_{6-x}F₂

Для синтеза ванадийзамещенных апатитов отбирались соответствующие навески реагентов, перетирались в фарфоровой ступке, отжигались на газовой горелке до прекращения газовыделения и изменения цвета. При прокаливании порошка его цвет менялся от белого до бледно-желтого.



Реакция синтеза проходила согласно уравнению



Были получены апатиты с различными значениями х:

х	Ca ₂ P ₂ O ₇	CaCO ₃	CaF ₂	NH ₄ VO ₃
0,18	1,1 г	0,47 г	0,12 г	0,03 г
1,2	2 г	1,97 г	0,51 г	0,46 г

Цвет образцов не изменялся в зависимости от значения х:

Предполагаемый состав	Количество и t° отжигов	Цвет полученного вещества
Ca ₁₀ (VO ₄) _{0,18} (PO ₄) _{5,82} F ₂	900°С	
Ca ₁₀ (VO ₄) _{1,2} (PO ₄) _{4,8} F ₂	900°С	

Получение марганецзамещенного апатита Ca_{8,8}Na_{1,2}(MnO₄)_{1,2}(PO₄)_{4,8}F₂



Брали: $m(\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,8 \text{ г}$;

$m(\text{CaCO}_3) = 0,39 \text{ г}$;

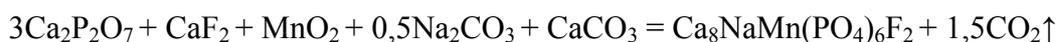
$m(\text{CaF}_2) = 0,1 \text{ г}$;

$m(\text{MnO}_2) = 0,14 \text{ г}$;

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,08 \text{ г}$.

После отжига в печи при температуре $T = 1200^\circ\text{C}$ получили порошок тёмного синезелёного цвета предполагаемого состава $\text{Ca}_{8,8}\text{Na}_{1,2}(\text{MnO}_4)_{1,2}(\text{PO}_4)_{4,8}\text{F}_2$.

Получение марганецзамещенного апатита $\text{Ca}_8\text{NaMn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$



Брали: $m(\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 1 \text{ г}$;

$m(\text{CaCO}_3) = 0,13 \text{ г}$;

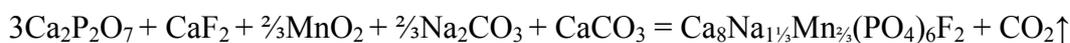
$m(\text{CaF}_2) = 0,1 \text{ г}$;

$m(\text{MnO}_2) = 0,11 \text{ г}$;

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,07 \text{ г}$.

После двух отжигов в печи при температуре 900°C получили порошок серовато-розового цвета предполагаемого состава $\text{Ca}_8\text{NaMn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Получение марганецзамещённого апатита $\text{Ca}_8\text{Na}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$



Брали: $m(\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 1 \text{ г}$;

$m(\text{CaCO}_3) = 0,11 \text{ г}$;

$m(\text{CaF}_2) = 0,08 \text{ г}$;

$m(\text{MnO}_2) = 0,06 \text{ г}$;

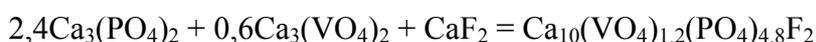
$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ г}$.

После двух отжигов в печи при температуре 1200°C получили порошок оранжево-красного цвета предполагаемого состава $\text{Ca}_8\text{Na}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Перед отжигом в печи все навески были перетерты, прокалены в фарфоровом тигле, а затем перемещены в алундовый тигель.

Метод 2

Получение ванадийзамещенных апатитов



Были приготовлены насыщенные растворы NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Эти насыщенные растворы были слиты в один стакан с добавлением небольшого количества щёлочи, в результате чего выпал аморфный осадок белого цвета. Этот осадок был профильтрован и высушен на фильтровальной бумаге.

Далее полученная смесь солей массой 0,51 г была смешана с 0,04 г CaF_2 , перетёрта, отожжена на газовой горелке и поставлена в печь при температуре 900°C . После отжига в печи получилось вещество жёлтого цвета предположительного состава $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_{1,2}(\text{PO}_4)_{4,8}\text{F}_2$.

Обсуждение результатов

Некоторые полученные вещества были отправлены на РФА.

- Рентгенофазовый анализ хром- и марганецзамещённых апатитов (см. приложение, график 1) показал, что были получены однофазные образцы со структурой апатита, что доказывает принципиальную возможность получения замещённых апатитов данным методом.
- Был получен ряд образцов с различным содержанием замещающих ионов, что позволило проследить зависимость цвета вещества от доли замещающих ионов.
- Этот метод был признан оптимальным для синтеза марганец- и хромзамещённых апатитов, т.к. позволяет получать однофазные вещества и при этом не требует больших затрат времени.
- Рентгенофазовый анализ ванадийзамещённых апатитов (см. приложение, график 2), полученных различными способами, показал, что получались вещества со структурой апатита, что доказывает принципиальную возможность получения апатитов предложенными методами.
- Исходя из данных рентгенофазового анализа оптимальным был признан метод, включающий соосаждение солей, т.к. он позволяет получать более чистые образцы (количество примесных пиков на графике, соответствующем апатиту, полученному 2-м методом, гораздо меньше, чем на графике, соотв. Апатиту, полученному 1-м методом).
- Было сделано предположение, что образцы, полученные 1-м методом, содержат много примесей, т.к. при синтезе образуется летучий при 900°C оксид ванадия(V), часть его испаряется и поэтому остаются некоторые количества непрореагировавших веществ; отсюда наличие примесных пиков и более бледный по сравнению со вторым цвет образца.

Заключение

Анионзамещенные апатиты могут найти применение в качестве термостойких красителей, а также в качестве катализаторов некоторых органических реакций, поэтому возможным направлением развития данной темы может стать определение предела растворимости каждого из заместителей в чистом апатите с целью максимизировать долю замещающего иона.

Благодарность

Выражаем благодарность нашим руководителям Жирову А.И. и Вересову А.Г. за советы по проведению синтезов апатитов, а также сотрудникам практикума Евгению Васильевичу и Галине Давыдовне за неоценимую помощь в работе. Особую благодарность выражаем Дорофееву Сергею Геннадиевичу.

Приложение

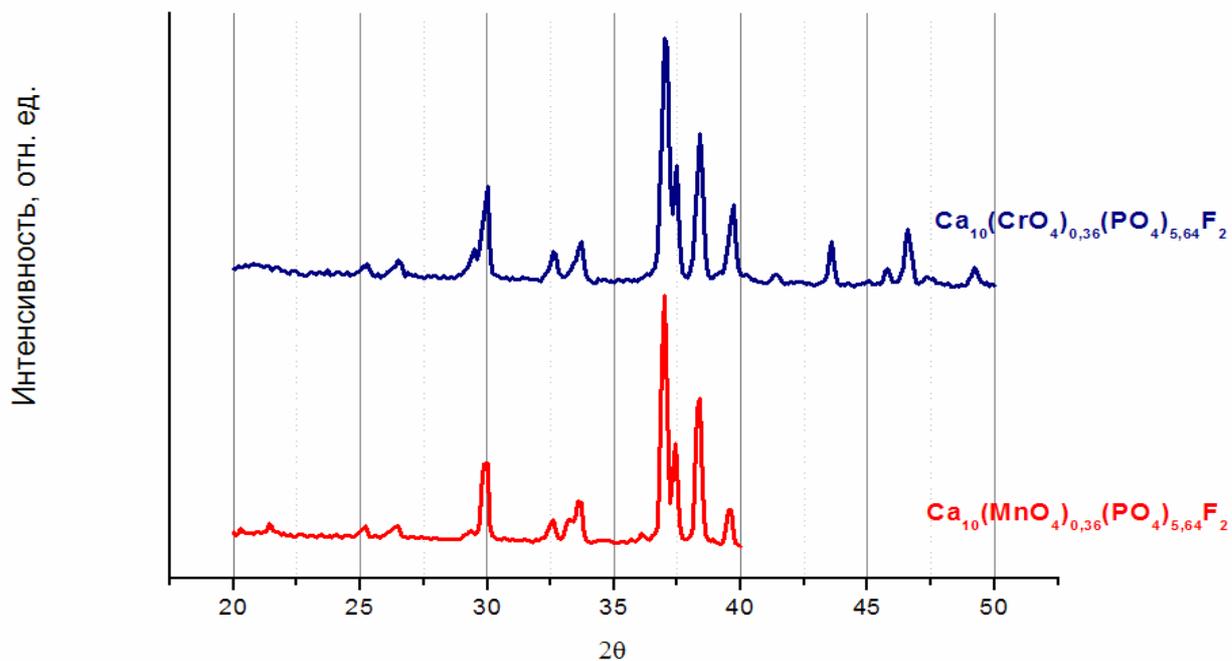


График 1

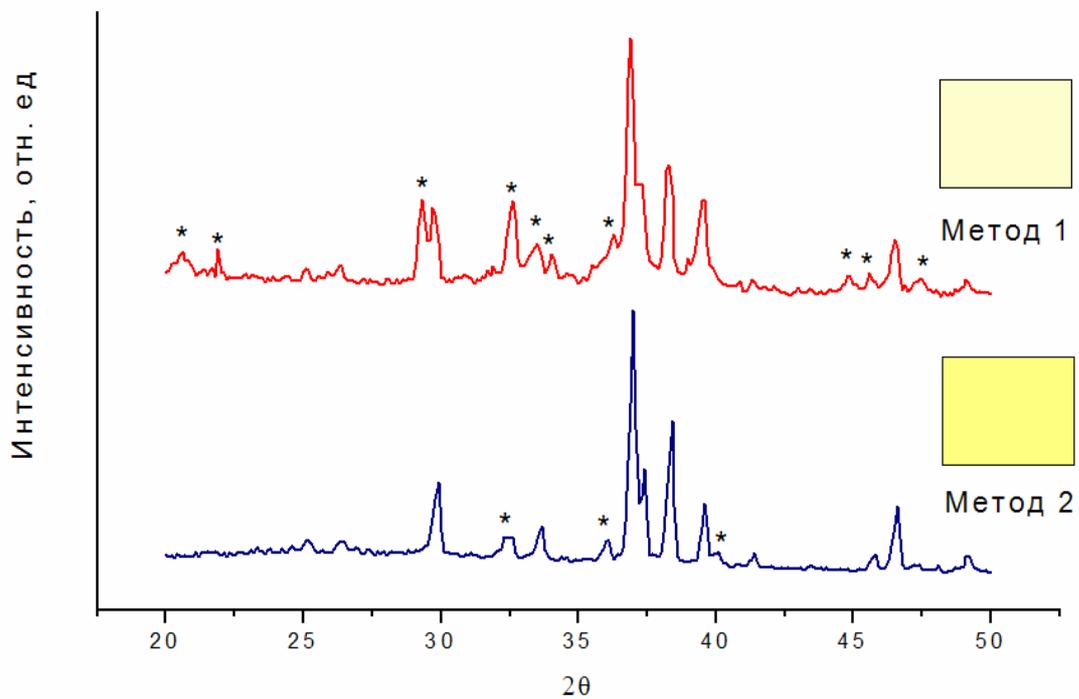


График 2

Список использованной 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. Д.О.Чаркин, А.И.Баранова, П.С.Бердоносков:Методическая разработка к практикуму “Начала химического эксперимента”.М.:Изд-во МГУ, 2006.