

Синтез анионзамещенных апатитов

Отчет по 10-ти недельному практикуму

Студентов I курса ФНМ
Черника Алексея
Котряхова Ивана

Научные руководители
Гаршев А.В.
Жиров А.И.

Москва

2008

Введение

Целью данной работы являлось получение апатитов с частичным замещением ионов PO_4^{3-} на ионы, MnO_4^{2-} , CrO_4^{3-} , а также исследование их структуры. Образцы были получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза.

Полученные вещества были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и УФ-видимой спектроскопии.

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 гидроксилатапатита, 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 карбонатах 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.

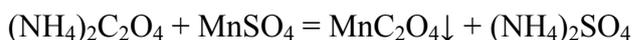
Основное количество добываемого апатита идёт для производства фосфорных удобрений. В химической промышленности из апатита получают фосфорную кислоту, различные соли, а также фосфор и его соединения. Апатит применяют в чёрной и цветной металлургии, в керамической и стекольной промышленности. Крупнейшее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

Синтез марганецзамещенных апатитов.

Фаза I. Синтез оксалата марганца. (Осаждение кипящих концентрированных растворов)

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 6.2 \text{ g.}$$

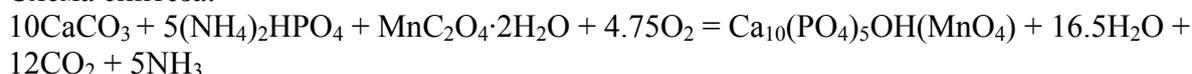
$$m(\text{MnSO}_4) = 7.6 \text{ g.}$$



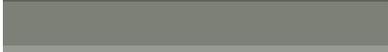
Полученный осадок был профильтрован на стеклянном мелкопористом фильтре. Масса полученного фильтрата составила 6.09 г. в расчете на безводный продукт.

Фаза II. Синтез марганецзамещенных апатитов.

Схема синтеза:

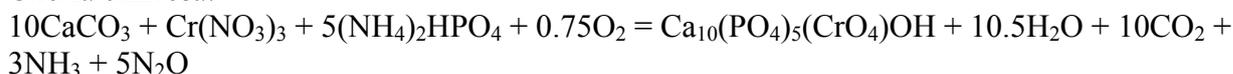


Mn, % ат.	MnC ₂ O ₄ , g.	CaCO ₃ , g.	(NH ₄) ₂ HPO ₄ , g.
20%	1	5.59	3.68
5%	0.124	3.33	2.2
3%	0.07	3.33	2.2
1%	0.03	3.96	2.61

Mn, % ат.	Предполагаемый состав	Кол-во и t° отжигов	Цвет образца
20%	Ca ₁₀ (PO ₄) _{4.8} (MnO ₄) _{1.2} OH	1200°C, 1200°C	
5%	Ca ₁₀ (PO ₄) _{5.7} (MnO ₄) _{0.3} OH	1200°C	
3%	Ca ₁₀ (PO ₄) _{5.82} (MnO ₄) _{0.18} OH	1200°C	
1%	Ca ₁₀ (PO ₄) _{5.94} (MnO ₄) _{0.06} OH	1200°C	

Синтез хромзамещенных апатитов.

Схема синтеза:



Cr, % ат.	Cr(NO ₃) ₃ , g.	CaCO ₃ , g.	(NH ₄) ₂ HPO ₄ , g.
5%	0.21	3.33	2.2
3%	0.12	3.33	2.2
1%	0.05	3.96	2.61

Cr, % ат.	Предполагаемый состав	Кол-во и t° отжигов	Цвет образца
5%	Ca ₁₀ (PO ₄) _{5.7} (CrO ₄) _{0.3} OH	1200°C	
3%	Ca ₁₀ (PO ₄) _{5.82} (CrO ₄) _{0.18} OH	1200°C	
1%	Ca ₁₀ (PO ₄) _{5.94} (CrO ₄) _{0.06} OH	1200°C	

Исследование образцов.

I. Рентгенофазный анализ.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Rigaku 2500 D- max на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне $2\theta=10\text{-}70^\circ$. Идентификацию проводили с использованием картотеки JSPDS. Из полученных рентгенограмм рассчитывали параметры кристаллической решетки при помощи программы MATCH.

На основании результатов рентгенофазного анализа образцов марганецзамещенного апатита (см. прил. 1) были рассчитаны параметры кристаллической решетки в зависимости от количества допирующего агента.

Образец	Параметр а	Параметр с
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.418	6.884
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.94}(\text{MnO}_4)_{0.06}\text{OH}$	9.427	6.883
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.82}(\text{MnO}_4)_{0.18}\text{OH}$	9.449	6.909
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.94}(\text{CrO}_4)_{0.06}\text{OH}$	9.434	6.893
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.82}(\text{CrO}_4)_{0.18}\text{OH}$	9.430	6.901
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.82}(\text{CrO}_4)_{0.3}\text{OH}$	9.437	6.893

Как следует из увеличения параметров а и с, в решетку вместо ионов PO_4^{3-} встраиваются более крупные ионы MnO_4^- . Однако, не исключается замещение в позиции Ca^{2+} , которое невозможно определить с помощью РФА. Аналогичная картина наблюдается и для хромзамещенных апатитов (см. прил. 2)

II. Спектроскопия в инфракрасном диапазоне.

Исследование образцов методом ИК-Фурье спектроскопии проводили на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One в интервале $3500\text{-}350 \text{ см}^{-1}$. Образцы тщательно перетерли с бромидом калия (Aldrich, for FTIR analysis) и прессовали в таблетки толщиной 0,5 мм (содержание образца – 1 масс. %). Спектры регистрировали в режиме пропускания.

Анализ кривых поглощения марганецзамещенных апатитов (см. прил. 3) позволяет с уверенностью говорить о наличии в образцах ионов MnO_4^- , что свидетельствует об успешном замещении в позиции PO_4^{3-} . Помимо этого, в образцах присутствуют примеси CO_3^{2-} , что, вероятно, вызвано использованием в синтезе оксалата марганца, продукты разложения которого (CO_2 , CO , C) способны замещать собой как фосфатные, так и гидроксильные группы.

При анализе хромзамещенных апатитов не было обнаружено посторонних замещений.

Из-за ограничений, накладываемых оборудованием, не представляется возможным определить наличие ионов Cr^{3+} и Mn^{2+} , что свидетельствовало бы о замещении в положении Ca^{2+} .

III. Спектроскопия в УФ-видимом диапазоне.

Исследование спектров поглощения проводили на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer) в интервале длин волн от 190 до 1100 нм в режиме диффузного отражения.

Проанализировав кривые поглощения марганецзамещенных апатитов, мы установили, что имеет место замещение PO_4^{3-} на MnO_4^- . В то же время, из-за малой поглощающей способности ионов Mn^{2+} определить их наличие с помощью данного метода не удалось.

По данным УФ-спектроскопии, в образцах хромзамещенных апатитов произошло замещение как PO_4^{3-} на CrO_4^{2-} , так и Ca^{2+} на Cr^{3+} .

Выводы.

- 1) Нам удалось синтезировать замещенные гидроксиапатиты.
- 2) В случае хромзамещенных апатитов замещение идет как в позиции Ca^{2+} на Cr^{3+} , так и в позиции PO_4^{3-} на CrO_4^{2-} .
- 3) В случае Mn замещение идет в позиции PO_4^{3-} , про замещение в позиции Ca^{2+} окончательный вывод сделать нельзя.
- 4) При использовании оксалата в качестве прекурсора при синтезе образуется карбонатзамещенный гидроксиапатит. Для того, чтобы избежать загрязнения образца карбонат-ионами, необходимо использовать другие прекурсоры, например, нитраты, или увеличивать время и количество отжигов.

Перспективы.

- 1) Увеличение количества допирующего агента.
- 2) Разработка методов селективного замещения PO_4^{3-}
- 3) Использование прекурсоров, не загрязняющих образцы.

Благодарности.

Выражаем благодарность нашим руководителям Жирову А. И. и Гаршеву А. В. За советы по проведению синтезов, сотрудникам практикума Галине Давыдовне и Евгению Васильевичу за помощь в работе. Особую благодарность выражаем Колесник Ирине Валерьевне за помощь в проведении анализов полученных образцов.

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. Ковалева Е.С. Дипломная работа. ФНМ МГУ, 2008
5. А. Уэст: Химия твердого тела. М.:Изд-во «Мир», 1988
6. Ч. Киттель: Элементарная физика твердого тела
7. Д.О.Чаркин, А.И.Баранова, П.С.Бердоносков:Методическая разработка к практикуму “Начала химического эксперимента”.М.:Изд-во МГУ, 2006.
8. Минералы. Справочник. Т. 2, в. 3, М., 1967.

Приложения.

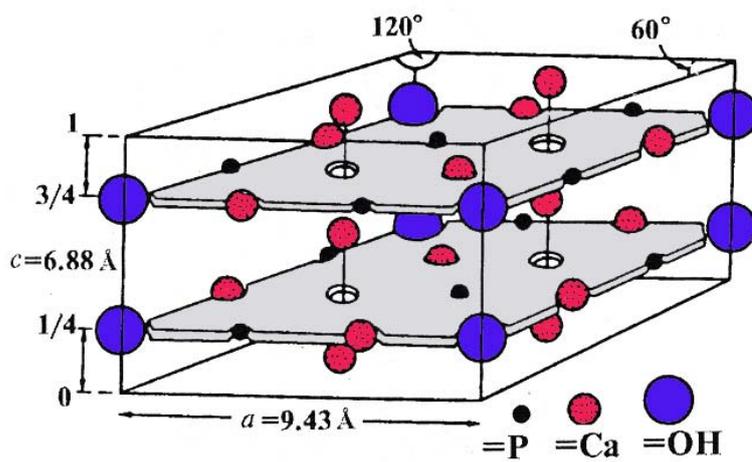


Рис. 0.1 Упрощенный вид элементарной ячейки гидроксиапатита.

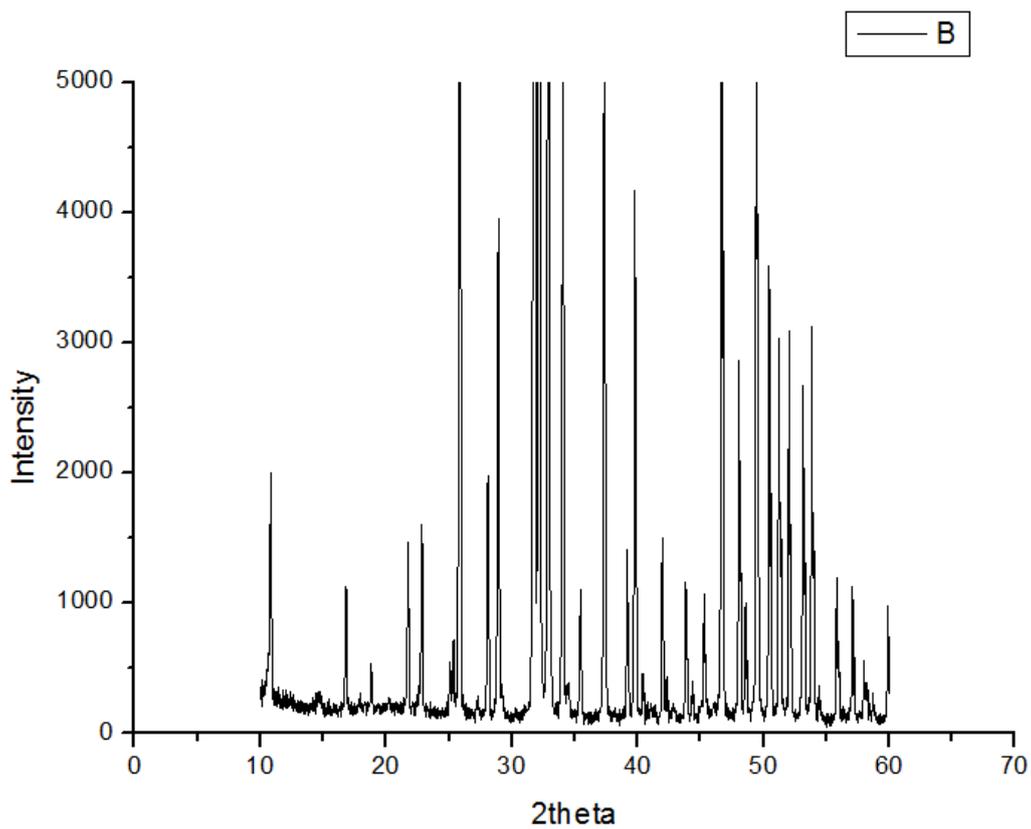


Рис. 1 – XRD $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.94}(\text{MnO}_4)_{0.06}\text{OH}$

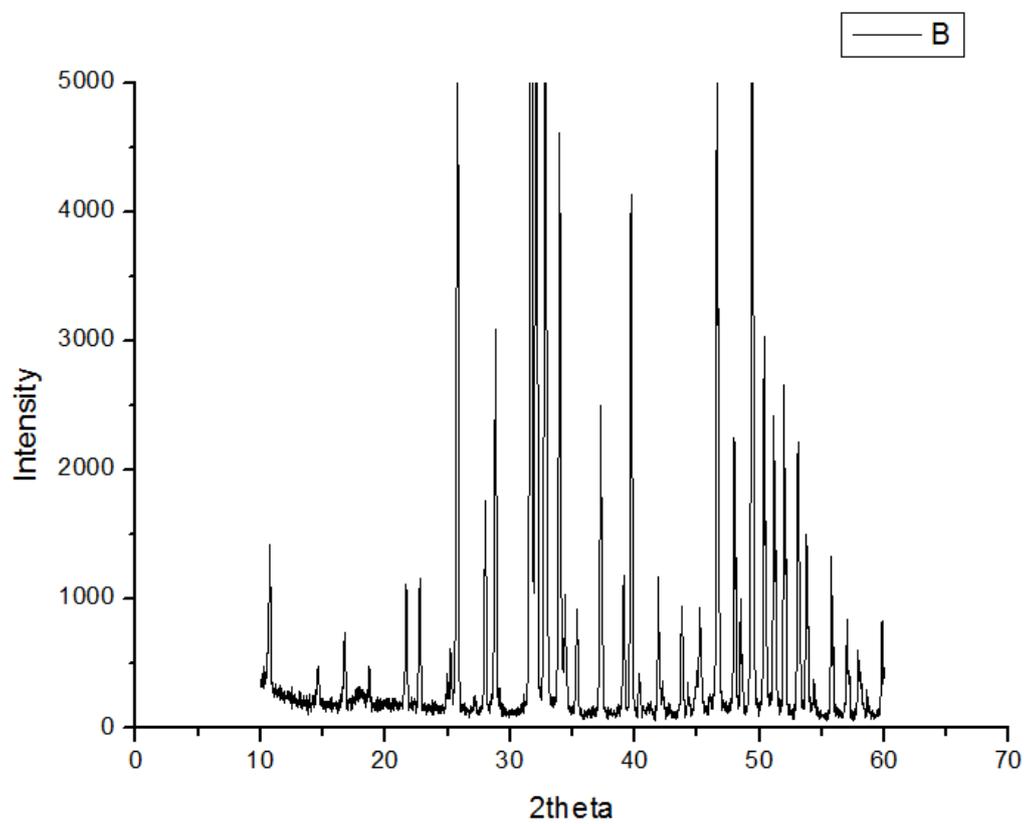


Рис.2 – XRD $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.82}(\text{MnO}_4)_{0.18}\text{OH}$

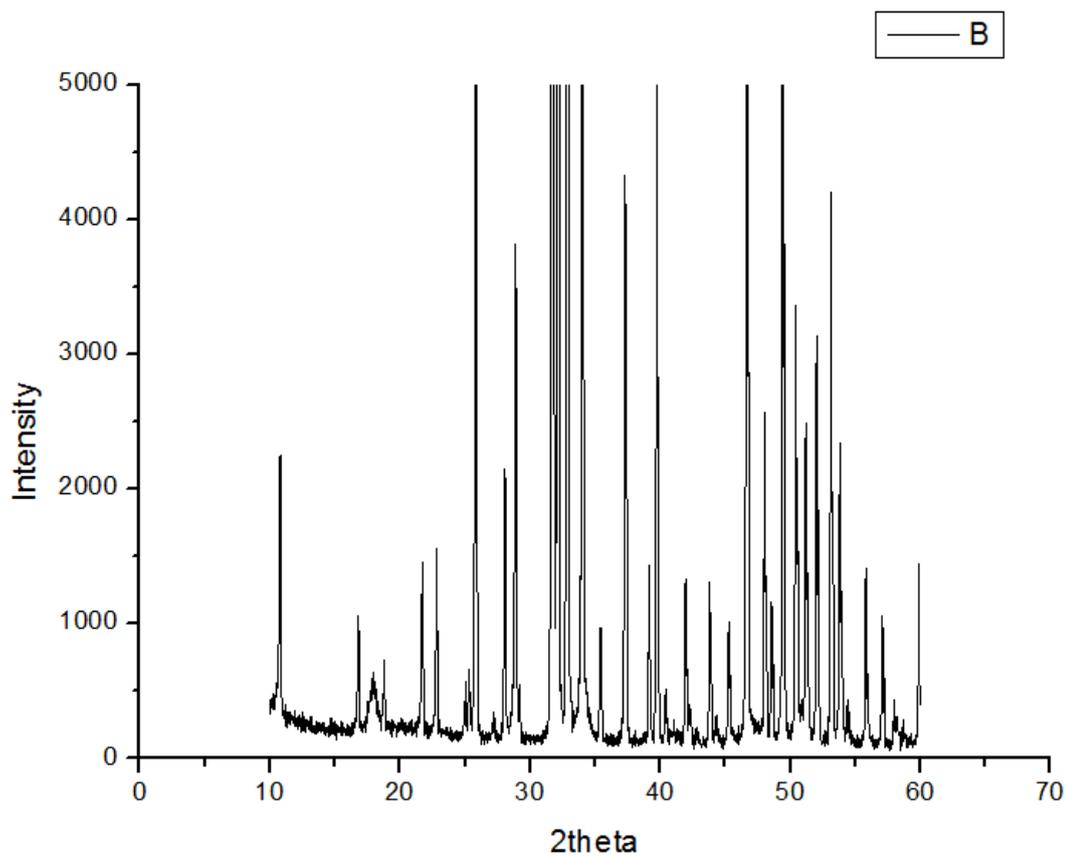


Рис.3 – XRD $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.94}(\text{CrO}_4)_{0.06}\text{OH}$

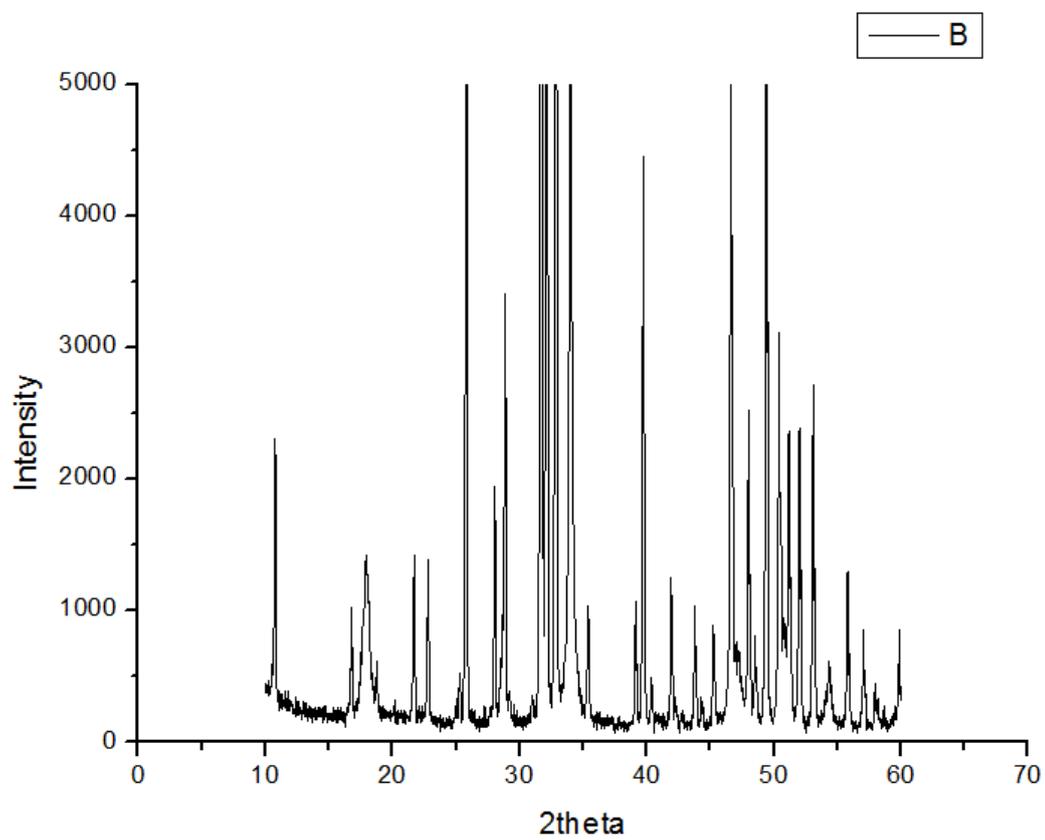


Рис. 4 – XRD $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.82}(\text{CrO}_4)_{0.18}\text{OH}$

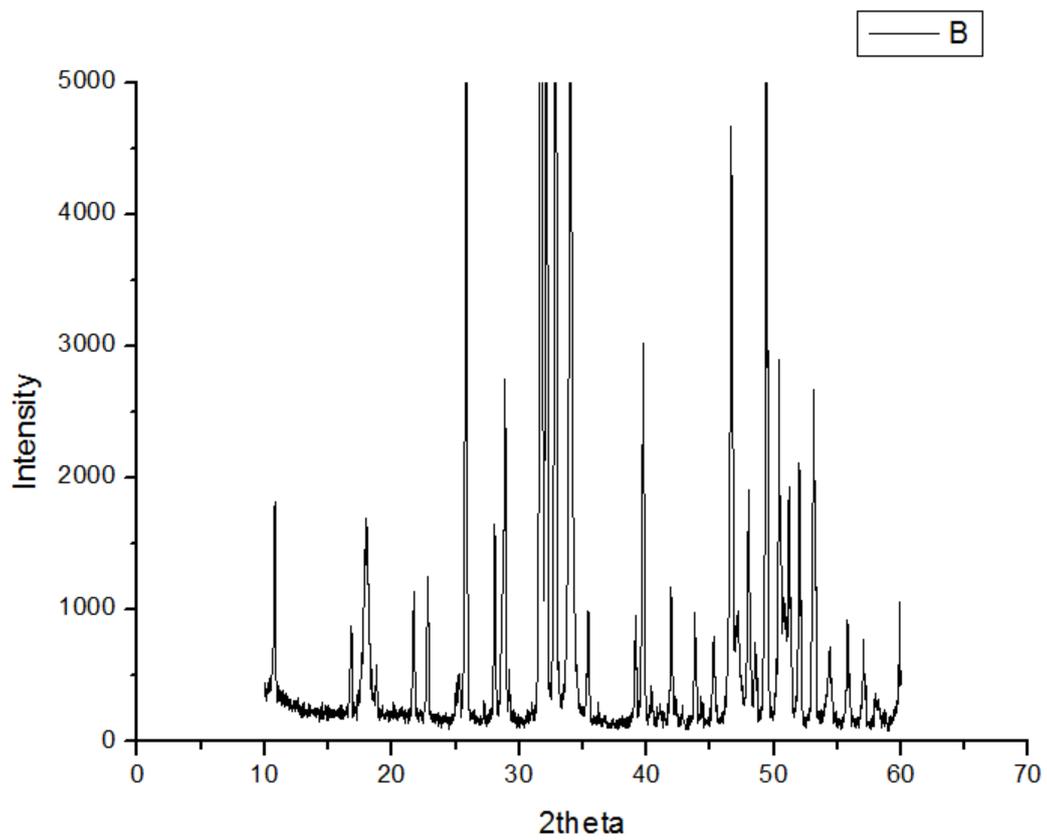


Рис. 5 – XRD $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.7}(\text{CrO}_4)_{0.3}\text{OH}$

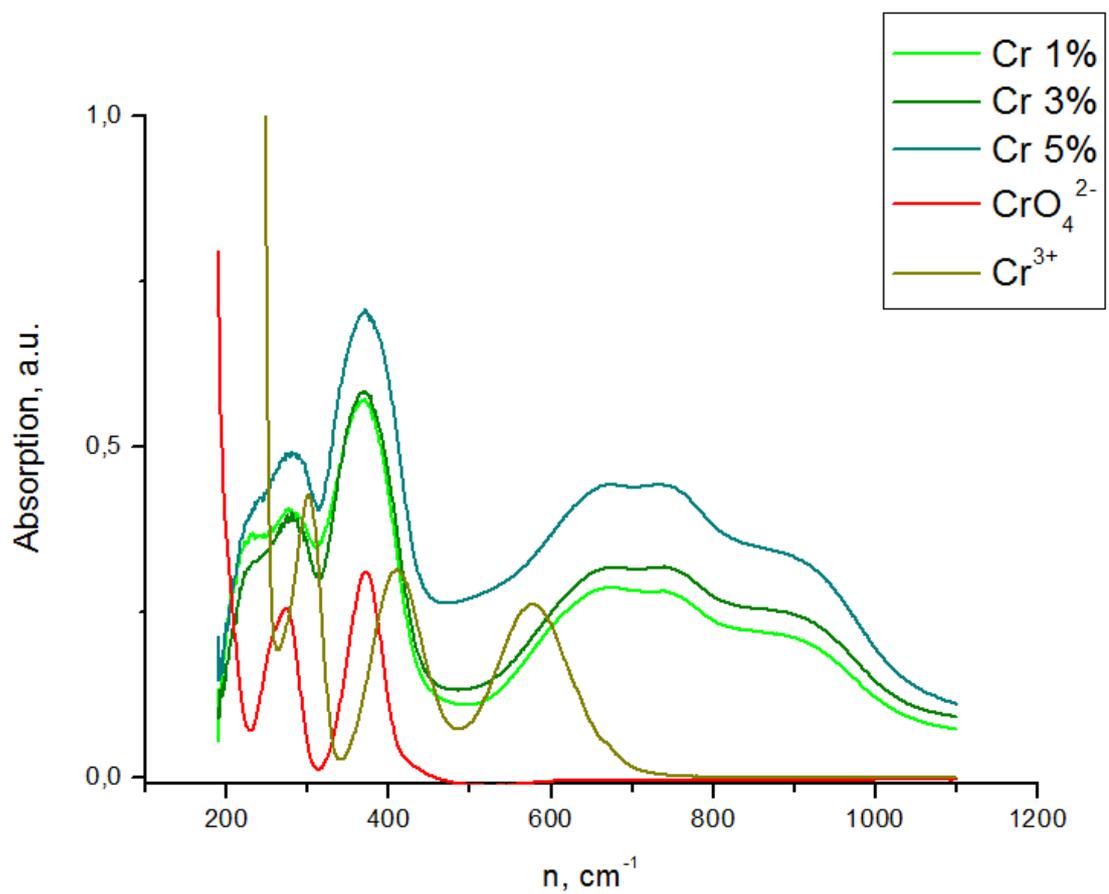


Рис. УФ-видимый спектр хромзамещенных апатитов

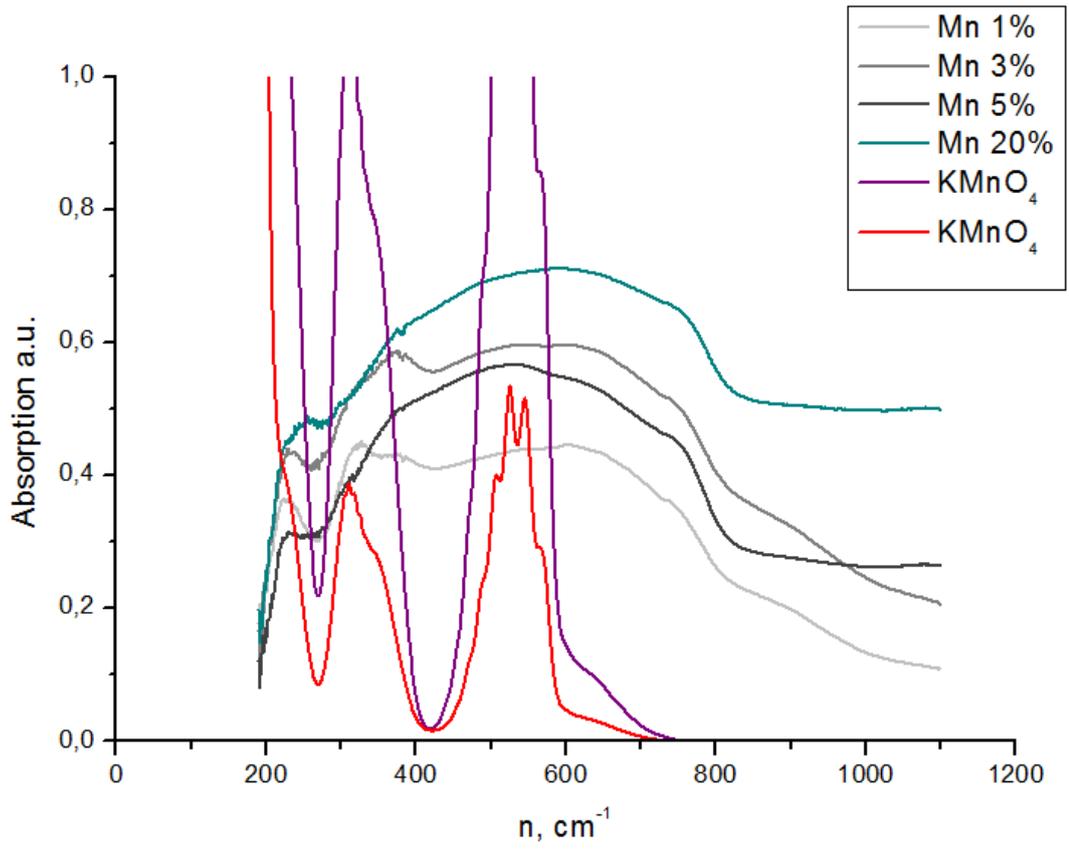
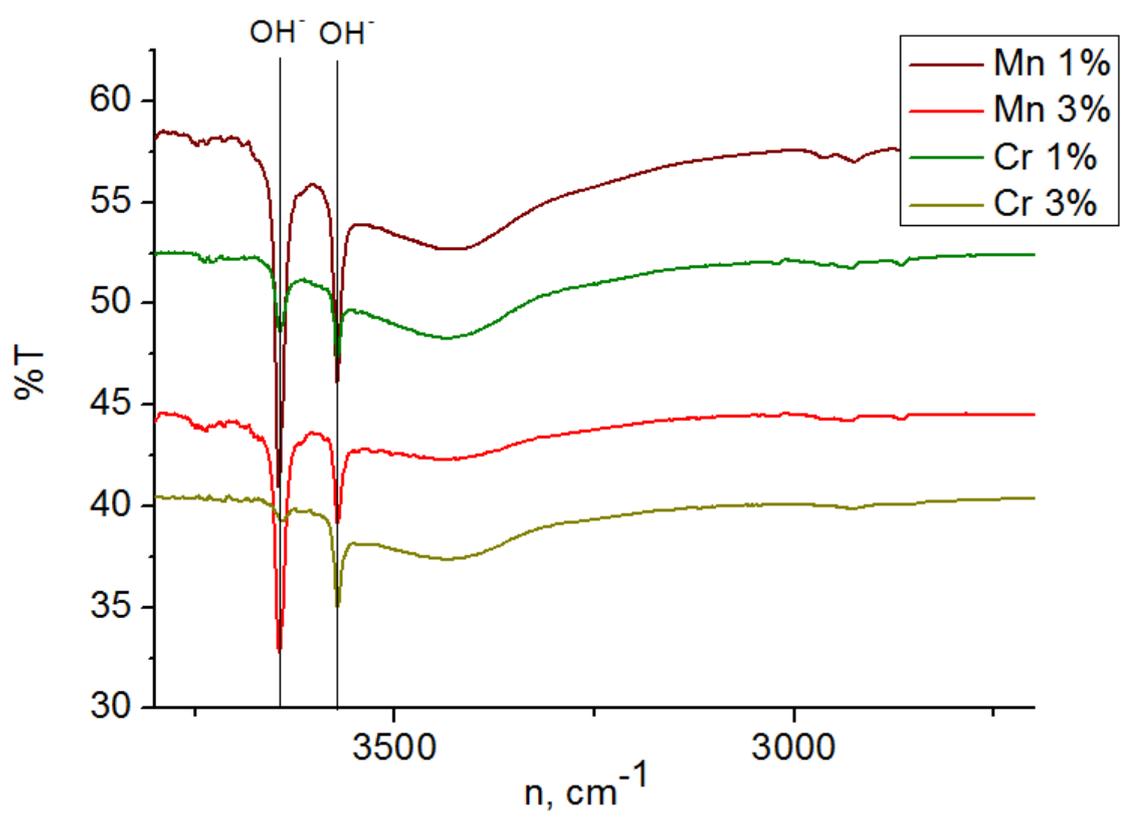
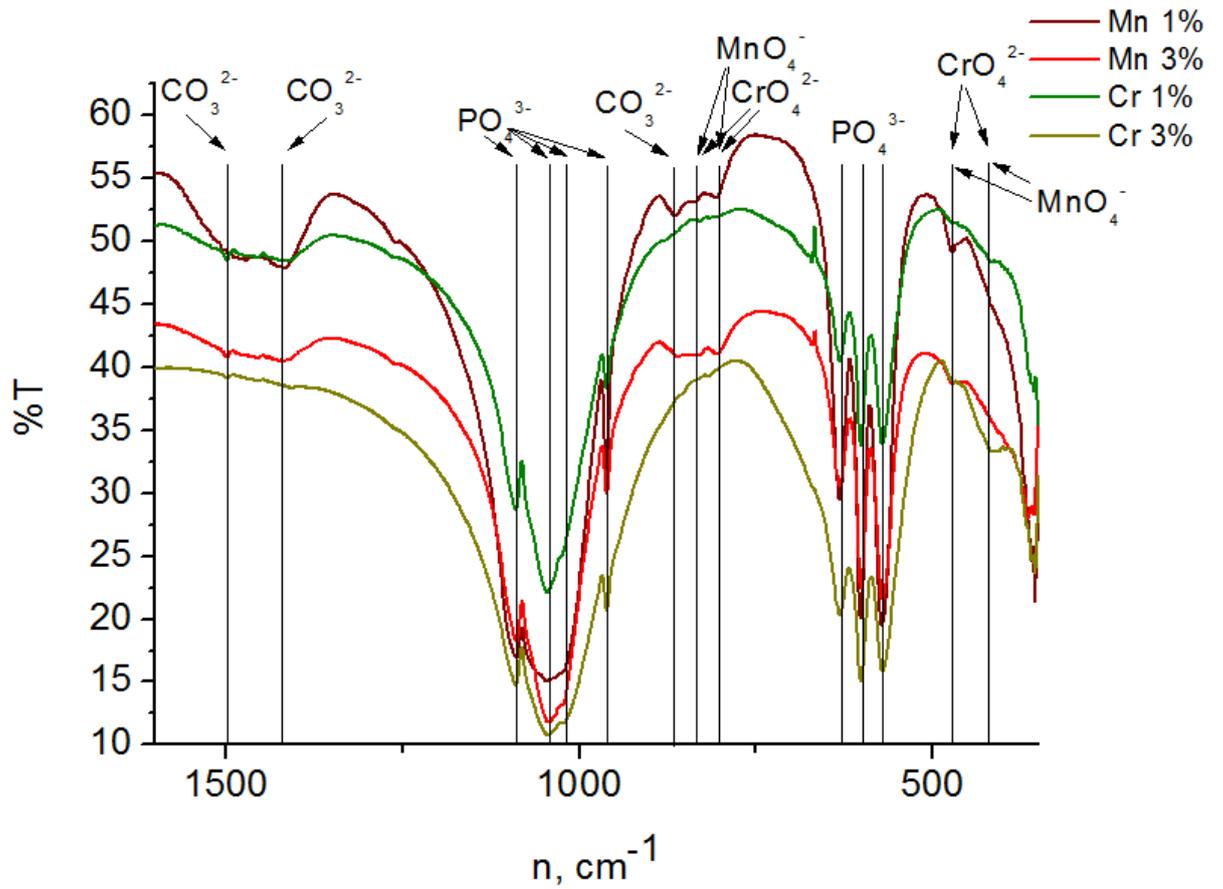


Рис. УФ-видимый спектр марганецзамещенных апатитов



ИК-видимый спектр замещенных апатитов (3750-3000 cm^{-1})



ИК-видимый спектр замещенных апатитов (1500-400 cm^{-1})