

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

Отчет по десятинедельному практикуму по теме:

Синтез анионзамещенных апатитов $\text{Ca}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{MeO}_4)_x\text{F}_2$

Студентов I курса ФНМ

Ельцова Александра и

Межуева Евгения

Руководители

Жиров А.И.

Коренев Ю.М.

Брылёв О.А.

Гаршев А.В.

Москва 2008

Оглавление

<i>Введение</i>	<i>3</i>
<i>Литературный обзор.....</i>	<i>3</i>
<i>Экспериментальная часть.....</i>	<i>5</i>
Получение пирофосфата кальция	5
Получение чистого апатита	5
Получение марганецзамещённых апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$	5
Получение хромзамещённых апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$	6
<i>Обсуждение результатов</i>	<i>7</i>
<i>Заключение</i>	<i>8</i>
<i>Благодарность</i>	<i>8</i>
<i>Приложение</i>	<i>9</i>
<i>Список использованной литературы</i>	<i>10</i>

Введение

Целью данной работы являлось получение апатитов с частичным замещением ионов PO_4^{3-} на ионы MnO_4^- , CrO_4^{2-} . 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⁻, O²⁻, CO₃²⁻. 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

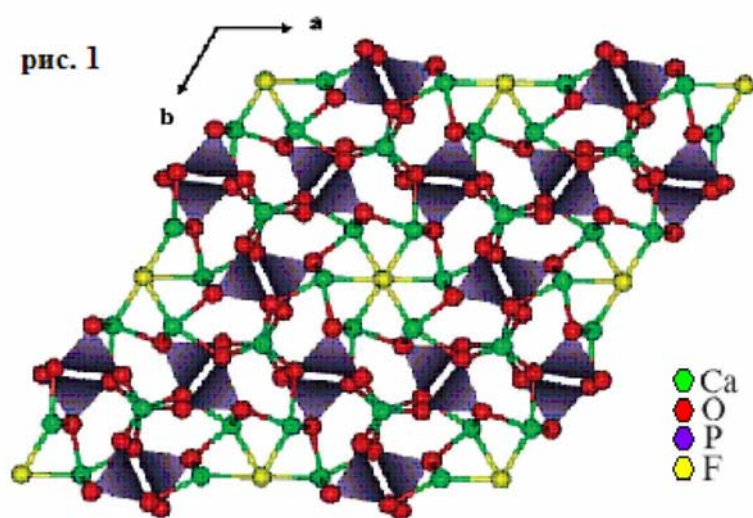


гематита. Спайность несовершенная, блеск стеклянный, жирный, твердость по минералогической шкале 5, плотность меняется от 3160 до 3200 кг/м^3 , повышаясь в разностях, обогащенных стронцием и редкими землями, до 3800—4200 кг/м^3 , $t_{\text{пл}}$ фторапатита 1660°C.

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.

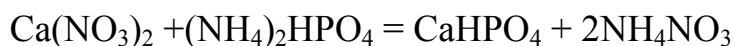
Экспериментальная часть

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

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

Получение пирофосфата кальция.

Были приготовлены растворы данных солей (≈ 150 мл каждый). После сливания выпал аморфный осадок белого цвета.



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



Полученного пирофосфата кальция было достаточно для получения нескольких образцов апатитов.

Получение чистого апатита.

Для получения чистого апатита состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ по реакции:



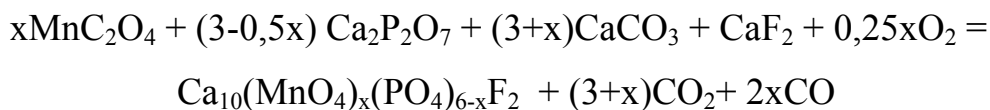
Полученные навески были смешаны, перетерты и прокалены на газовой горелке в фарфоровом тигле. После остывания смесь была перемещена в алундовый тигель и поставлена на отжиг в печь при $T=900^\circ\text{C}$.

После отжига получили порошкообразное вещество белого цвета. 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 :

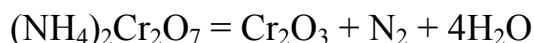
x	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	CaCO_3	CaF_2	MnC_2O_4
0,2	0,65	0,28	0,07	0,025
0,6	0,95	0,50	0,11	0,12
1,0	1,27	0,80	0,156	0,286

Цвет образцов варьировался в зависимости от значения x :

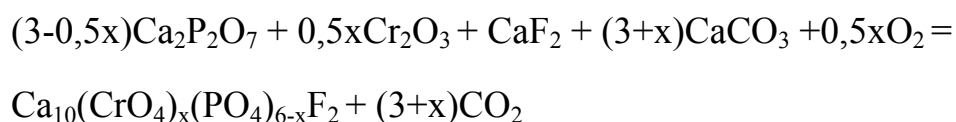
Предполагаемый состав	Цвет полученного вещества
$\text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)_{0,2}(\text{PO}_4)_{5,8}\text{F}_2$	
$\text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)_{0,6}(\text{PO}_4)_{5,4}\text{F}_2$	
$\text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$	

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

Для синтеза хромзамещенных 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 :

x	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	CaCO_3	CaF_2	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
0,6	0,457 г	0,24 г	0,052 г	0,05 г
1,5	1,27 г	1 г	0,173 г	0,42 г
2,0	1,02 г	1 г	0,156 г	0,5г

Предполагаемый состав	Цвет полученного вещества
$\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_{0,6}(\text{PO}_4)_{5,4}\text{F}_2$	
$\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_{1,5}(\text{PO}_4)_{4,5}\text{F}_2$	
$\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_2(\text{PO}_4)_4\text{F}_2$	

Обсуждение результатов

Полученные вещества были отправлены на РФА.

- Рентгенофазовый анализ хром- и марганецзамещенных 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.
- Метод был признан оптимальным для синтеза марганец- и хромзамещенных апатитов, т.к. позволяет получать однофазные вещества и при этом не требует больших затрат времени.

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 глубокую благодарность нашим руководителям Жирову А.И. , Брылёву О.А., Гаршеву А.В. и Кореневу Ю.М. 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

Результаты РФА для хромзамещённого апатита состава $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_{0,6}(\text{PO}_4)_{5,4}\text{F}_2$ (график 1) и марганецзамещённого апатита состава $\text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)_{0,6}(\text{PO}_4)_{5,4}\text{F}_2$ (график 2).

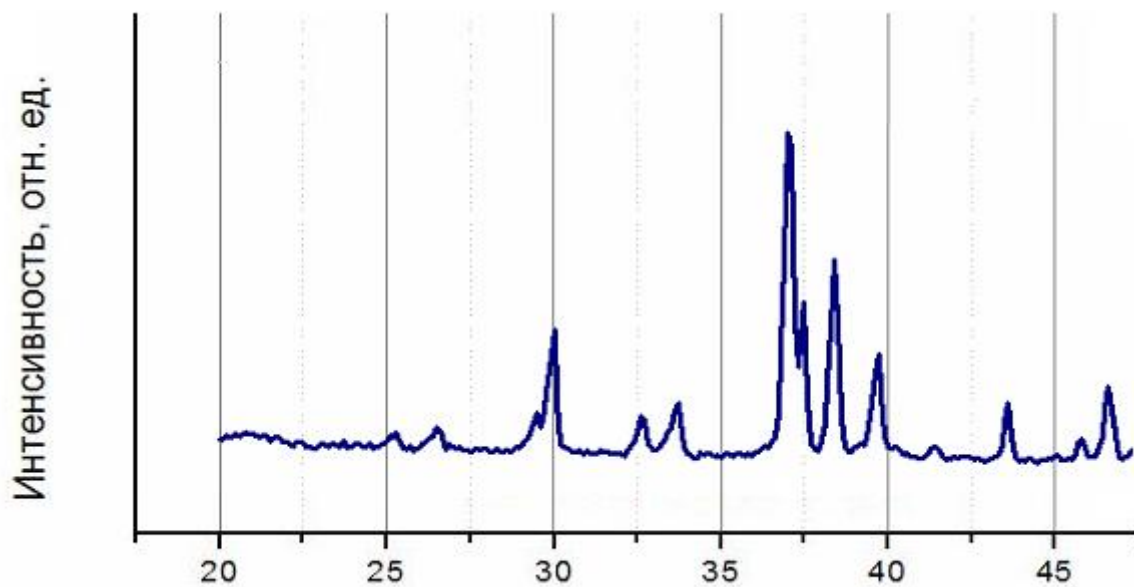


График 1

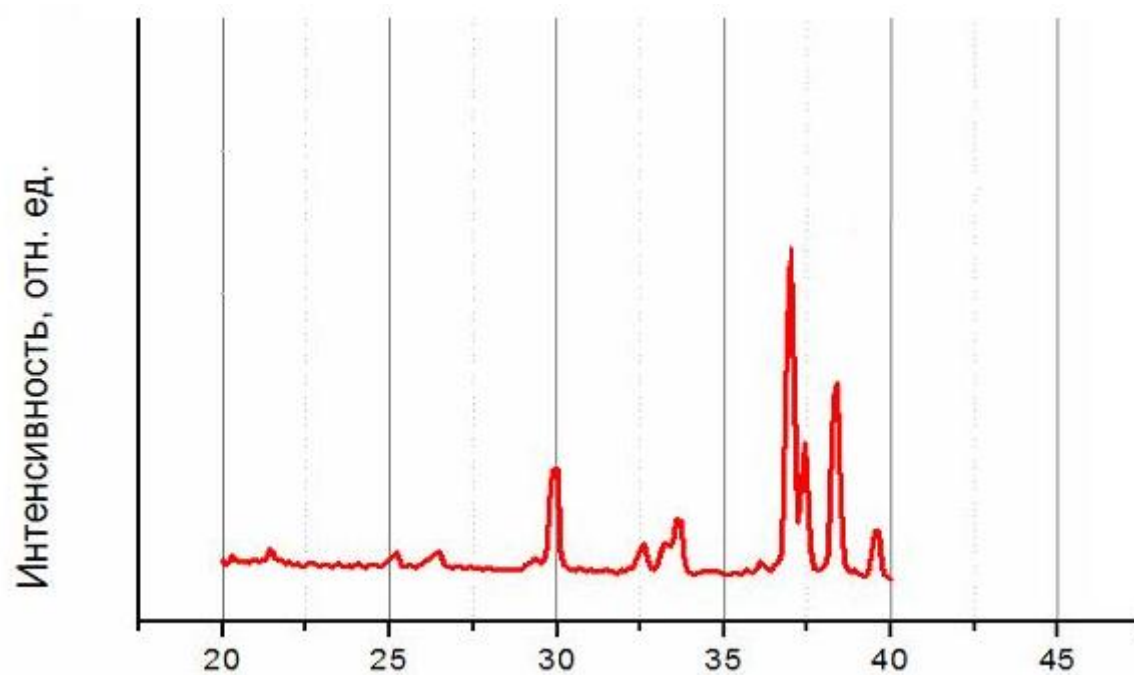


График 2

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