

elemental and thermogravimetric analysis, IR- and PMR-spectra. It was shown strong luminescence in visible region for complexes in solid state ( $\lambda_{\max} = 490\text{--}510\text{ nm}$ ).

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
2. Brooks J., Babayan Y., Lamansky S. et al. // Inorg. Chem. -2002. -**41**. -Р. 3055—3066.
3. Wu P.-C., Yu J.-K., Song Y.-H. et al. // Organometallics. -2003. -**22**. -Р. 4938—4946.
4. Suning Wang // Coord. Chem. Rev. -2001. -**215**. -Р. 79—98.
5. Du J.-Y. // Trans. Metal Chem. -2004. -**29**. -Р. 699—702.
6. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Мешкова С.Б.и др. //

- Журн. неорган. химии. -2011. -**56**, № 1. -С. 35—42.
7. Еремина Н.С., Дегтяренко К.М., Гадиров Р.М. и др. // Вестн. Черкасского ун-та. Сер. Хим. науки. -2010. -№ 175. -С. 100—102
  8. Пришибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Пер. с англ. -М.: Мир, 1975.
  9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
  10. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А., Еременко И.Л. // Координац. химия. -2011. -**37**, № 2. -С. 119—123.
  11. Котова О.В. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. -М., 2008.

Таврический национальный университет  
им. В.И. Вернадского, Симферополь  
Физико-химический институт им. А.В. Богатского  
НАН Украины, Одесса

Поступила 28.03.2011

УДК-548.32

**Е.И. Гегьман, А.В. Игнатов, С.Н. Лобода, Мухаммед А.Б. Абдуль Джабар,  
Л.В. Пасечник, А.О. Жегайло**

### **ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$**

Методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии изучено замещение ионов свинца ионами неодима в соединении  $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  в соответствии со схемой  $\text{Pb}^{2+} + 1/2 \rightarrow \text{Nd}^{3+} + 1/2\text{O}^{2-}$ , что соответствует образованию твердых растворов состава  $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ). Найдено, что однофазные твердые растворы, синтезированные как керамическим, так и полукерамическим методом при температуре 800 °С, образуются в области составов  $x < 1.0$ . Уточнение кристаллической структуры некоторых образцов проведено с помощью метода Ритвелда. Установлено, что ионы неодима локализируются в позиции Pb(2), вследствие чего расстояния в полиэдре Pb(2) структуры апатита уменьшаются.

**ВВЕДЕНИЕ.** Соединения со структурой апатита имеют состав  $\text{M}_{10}(\text{EO}_4)_6(\text{Z})_2$ , где М — одно-, двух- и трехвалентные катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , ионы лантанидов и др.), Е — четырех-, пяти- и шестивалентные катионы ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  и др.), Z — анионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  и вакансии ( ).

Для структуры апатита характерно наличие двух структурно неэквивалентных позиций в катионной подрешетке, условно обозначаемых М(1) и М(2). Позиция М(1) имеет окружение из девяти атомов кислорода (каждый из которых входит в состав тетраэдров  $\text{PO}_4$ ), образующих координа-

ционный полиэдр — девятивершинник. Координационное окружение позиции М(2) составляют шесть атомов кислорода, входящих в состав тетраэдров  $\text{PO}_4$  и  $\text{F}^-$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^-$  и т.д.) ионы, которые образуют координационный полиэдр — семивершинник. Равносторонние треугольники М(2) в структуре апатита образуют канал, в котором располагаются ионы  $\text{F}^-$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  и т.д.) [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 утилиза-

ции 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. 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 (1.33 Å) близок по размерам к радиусам ионов щелочно-земельных элементов (Ca — 1.15, Sr — 1.31, Ba — 1.51 Å [12]), которые замещаются на редкоземельные элементы в структуре апатита, в литературе отсутствуют сведения о замещении свинца на редкоземельные элементы в системах  $Pb_{10-x}Ln_x(PO_4)_6OH_{2-x}O_x$ . Системы с апатитами свинца характеризуются существенно меньшими температурами синтеза (800 °C [13]) в сравнении с апатитами щелочно-земельных элементов (1200—1450 °C [9]), что упрощает методику синтеза и способствует получению мелкодисперсных зерен.

В связи с этим представляет интерес исследование замещений по схеме  $Pb^{2+} + 1/2 \bullet \rightarrow Nd^{3+} + O^{2-}$ , описанное для систем  $Pb_{8-x}Ln_xNa_2(PO_4)_6 \bullet_{2-x/2}O_{x/2}$  (Ln — Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Однако эти системы изучали только для составов с  $x=0.25$  [14]. В данной работе исследовано замещение свинца неодимом в структуре  $Pb_8Na_2(PO_4)_6 \bullet_2$  в широком интервале составов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Для синтеза образцов системы  $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \bullet_{2-x/2}O_{x/2}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) в качестве исходных реактивов использовали PbO (х.ч.),  $Nd_2O_3$  (НдО-1),  $Na_2CO_3$  (х.ч.) и  $(NH_4)_2HPO_4$  (ч.д.а.). Исследовали составы с  $x$ , равным 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. Все образцы синтезировали двумя методами — керамическим и полукерамическим.

При керамическом методе синтеза взвешенные в стехиометрических соотношениях исходные вещества перемешивали в агатовой ступке в течение

20 мин и прокаливали в алундовых тиглях при температуре 300 °C в течение 3 ч, после чего температуру повышали до 800 °C, прокаливание при которой проводилось на протяжении 5 ч. После прокаливания образцы гомогенизировали и исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) для определения фазового состава. После этого образцы вновь прокаливали при температуре 800 °C, подвергали гомогенизации и изучали методом РФА. Данный цикл операций проводили до достижения постоянного фазового состава. В результате суммарное время прокаливания при температуре 800 °C составило 50 ч.

При полукерамическом методе синтеза взвешенные на аналитических весах стехиометрические количества исходных веществ растворяли в разбавленной азотной кислоте, после чего полученный раствор упаривали, а твердый остаток прокаливали в интервале температур 500—800 °C. Суммарное время прокаливания образцов при температуре 800 °C, также, как и при керамическом методе синтеза, составило 50 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 (CuK $_{\alpha}$  излучение, Ni-фильтр) с электронным управлением и обработкой результатов. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для определения фазового состава образцов составляла 2°/мин. Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда использовали массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы, снятой в интервале углов от 15 до 140° (2 $\theta$ ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0.05° и 3 с. Уточнение проводили с использованием программы FULLPROF. 2k (версия 3.40) [15] с графическим интерфейсом WinPLOTR [16].

Оценку размеров зерен и полуколичественный элементный анализ осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия). Различия в величинах экспериментального и теоретического содержания элементов не превышало 2 %, что допустимо для этого метода анализа в подобных системах, например, в работе [17].

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Полученные по указанным выше методикам образцы действительно были мелкодисперсны, а размеры зерен составляли от нескольких сотен нанометров (рис. 1).

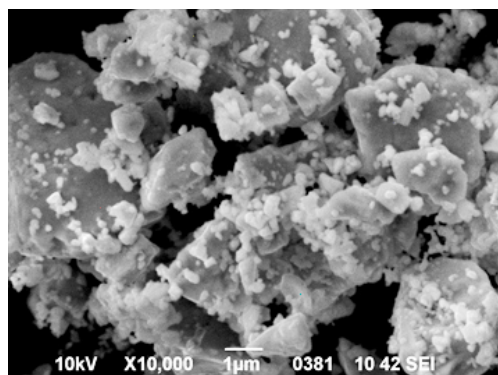


Рис. 1. Микрофотография образца системы  $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \cdot 2-x/2O_{x/2}$  ( $x=0.2$ )  $\times 10000$ .

Т а б л и ц а 1

Элементный состав (% мас.) образцов  $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \cdot 2-x/2O_{x/2}$

x	P	Pb	Nd	Na
0	7.85*	71.20*	—	1.94*
0	8.86 (8.18)	74.84 (72.80)	—	1.51 (2.02)
0.2	8.60 (8.23)	73.00 (71.46)	1.18 (1.28)	1.64 (2.03)

\* Данные работы [18].

Вследствие того, что оксид свинца в условиях синтеза может возгоняться, был проведен полуколичественный элементный анализ на содержание Pb, P, Nd и Na для образцов состава  $x = 0, 0.2$ , результаты которого представлены в табл. 1. Для образца состава  $x=0$  определение содержания элементов проводили в 24 точках, расположенных на 5 шлифах (в скобках приведены расчетные величины). Результаты сопоставлены с аналогичными данными, полученными в работе [18] с помощью различных методов химического анализа (содержание свинца и натрия определяли методом атомно-абсорбционного анализа, а содержание фосфора — фотоколориметрическим методом в составе фосфомолибдатного комплекса).

Как видно из табл. 1, если возгонка свинца и имела место, то она не сказалась существенно на химическом составе образцов.

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных как по керамическому, так и полукерамическому методу, показал одинаковые результаты, что свидетельствует о достижении образцами равновесного состояния. Согласно данным рентгенофа-

зового 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  $x=0.8—1.0$  на рентгенограммах, помимо рефлексов структуры апатита, обнаруживается один рефлекс, интенсивность которого составляет около 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  $x < 1.2$ .

Зависимость параметров элементарных ячеек структуры апатита от состава представлена на рис. 2. Как видно из приведенных данных, с увеличением  $x$  от 0 до 1.2 параметр  $a$  практически не изменяется, параметр  $c$  незначительно уменьшается (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  $Nd^{3+}$  ( $1.12 \text{ \AA}$ ) меньше радиуса  $Pb^{2+}$  ( $1.33 \text{ \AA}$ ) на  $0.21 \text{ \AA}$  (здесь и далее размеры взяты для координационного числа 6 [18]). Для объяснения причины этого сопоставим размеры элементарных ячеек апатитов состава  $Pb_{10}(PO_4)_6$

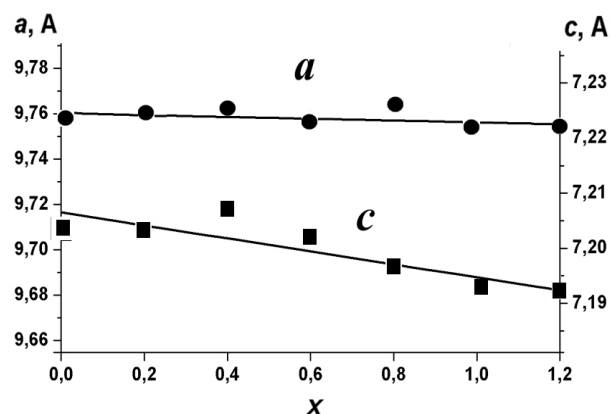


Рис. 2. Зависимость параметров элементарных ячеек структуры апатита в системе  $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \cdot 2-x/2O_{x/2}$  от состава  $x$ .

(OH)<sub>2</sub>, Pb<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>•<sub>2</sub> и Pb<sub>8</sub>K<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>•<sub>2</sub>, которые приведены в табл. 2.

Как следует из данных 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 Å), но и совершенно неожиданно в случае K (соответственно на 0.034 и 0.120 Å), хотя ион калия (1.52 Å) существенно больше иона свинца (1.33 Å).

Т а б л и ц а 2

Параметры и объемы элементарных ячеек некоторых свинцовых апатитов

Состав	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	Литература
Pb <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	9.8612(4)	7.4242(2)	721.95	[19]
Pb <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> • <sub>2</sub>	9.7249(8)	7.190(1)	679.98	[20]
Pb <sub>8</sub> K <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> • <sub>2</sub>	9.827(1)	7.304(1)	705.35	[21]

Таким образом, введение щелочных металлов в структуру Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> настолько уменьшает размеры ячейки апатита, что частичная замена свинца на неодим, 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 Pb<sub>7.75</sub>Ln<sub>0.25</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>0.125</sub> при замещении редкоземельными элементами в ряду Се—Ег (на 0.0206 и 0.0118 Å для параметра *a* и *c* соответственно), хотя радиусы ионов Се<sup>3+</sup> и Ег<sup>3+</sup> отличаются на 0.12 Å [14].

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 Pb<sub>10-x</sub>Ln<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>OH<sub>2-x</sub>O<sub>x</sub>, 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 [21] показано, что в Pb<sub>8</sub>K<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>•<sub>2</sub> расстояние Pb(2)—O(2) уменьшается до 2.24 Å, что значительно меньше суммы ионных радиусов свинца и кислорода (≈ 2.5—2.6 Å) [12].

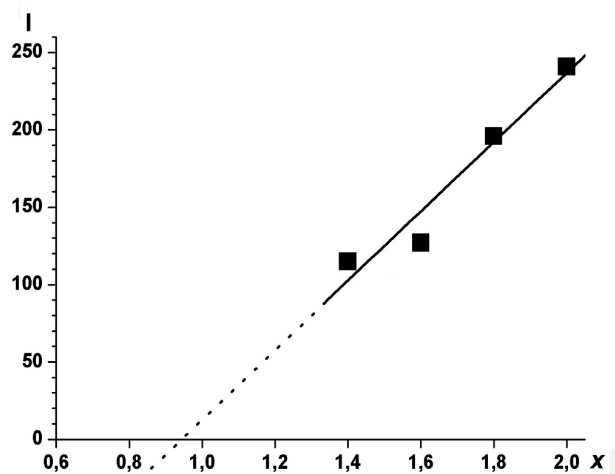


Рис. 3. Зависимость абсолютной интенсивности рефлекса 120 фазы фосфата неодима от состава *x*.

Ввиду незначительного уменьшения параметров ячеек уточнение пределов замещения проводили также методом “исчезающей фазы” [22]. Экстраполяция зависимости интенсивности рефлекса (*hkl* = 120) фосфата неодима NdPO<sub>4</sub> к оси абсцисс (рис. 3) дает предел замещения *x* ≈ 0.93.

В качестве начальных данных для уточнения кристаллической структуры использовали координаты соответствующих атомов в структуре гидроксипатита кальция, которые представлены в работе [23], а также результаты работы [20], в которой показано, что ионы натрия в структуре Pb<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>•<sub>2</sub> преимущественно локализируются в позиции Pb(1).

Уточнение проводили для составов *x*, равных 0 и 0.3, по 874 и 832 отражениям и 35 и 34 параметрам соответственно. Факторы достоверности составили соответственно: 7.42 и 7.17 (*R<sub>p</sub>*); 5.20 и 6.91 (*R<sub>f</sub>*); 5.85 и 6.90 (*R<sub>b</sub>*); 1.69 и 1.33 (*χ*<sup>2</sup>).

Ранее было показано, что при замещении в структуре гидроксипатита 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<sup>2+</sup>, он занимает места Ca(1), если больше — Ca(2) [8].

Аналогичная картина наблюдается и при замещении свинца на неодим в твердых растворах состава Pb<sub>8-x</sub>Nd<sub>x</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>•<sub>2-x/2</sub>O<sub>x/2</sub>. Поскольку эффективный заряд ионов Pb<sup>2+</sup> меньше, чем эффективный заряд ионов Nd<sup>3+</sup>, то последние при замещении в структуре апатита ионов Pb<sup>2+</sup> лока-

Т а б л и ц а 3

Заселенность для позиций Pb(1) и Pb(2) в структуре  $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \cdot 2-x/2O_{x/2}$

Позиции атомов	$x = 0$	$x = 0.3$
Pb(1) (4f-положение)	2.051	2.0
Na(1) (4f-положение)	1.949	2.0
Nd(1) (4f-положение)	—	—
Pb(2) (6h-положение)	5.949	5.7
Nd(2) (6h-положение)	—	0.3
Na(2) (6h-положение)	0.051	—

Т а б л и ц а 4

Некоторые средние межатомные расстояния (Å) в структуре  $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \cdot 2-x/2O_{x/2}$

Средние межатомные расстояния	$x = 0$	$x = 0.3$
Pb(1) — O(1,2,3)	2.63	2.74
Pb(2) — O(1,2,3)	2.51	2.48
Pb(2) — (OH),O(4)	—	2.51
Pb(2) — Pb(2)	4.344	4.393
Pb(2) — O(2)	—	2.15

лизуются в позиции Pb(2) структуры, что представлено в табл. 3.

В результате уточнения кристаллической структуры были рассчитаны межатомные расстояния, некоторые из которых приведены в табл. 4. Как видно, преимущественная локализация ионов неодима в позиции Pb(2) структуры приводит к уменьшению среднего расстояния Pb(2)—O(1,2,3), что объясняется меньшим кристаллическим ионным радиусом  $Nd^{3+}$  (1.12 Å) в сравнении с радиусом  $Pb^{2+}$  (1.33 Å) [12] и большим его зарядом. Уменьшение межатомных расстояний в полиэдре Pb(2) вызывает, в свою очередь, увеличение межатомных расстояний в полиэдре Pb(1).

Так же, как и в структуре  $Pb_8K_2(PO_4)_6 \cdot 2$  [21], в соединении  $Pb_8Na_2(PO_4)_6 \cdot 2$  расстояние Pb(2)—O(2) в координационном полиэдре Pb(2) минимально и составляет 2.25 Å, а в твердом растворе при вхождении  $Nd^{3+}$  оно уменьшается до 2.15.

**ВЫВОДЫ.** Методом рентгенофазового анализа установлено, что замещение свинца на неодим в системе  $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \cdot 2-x/2O_{x/2}$ , синте-

зированной как керамическим, так и полукерамическим методом, происходит в области составов  $0 < x < 1.0$ , однако вхождение ионов  $Nd^{3+}$  в структуру твердого раствора не оказывает существенного влияния на изменение параметров элементарной ячейки. Уточнение кристаллической структуры твердого раствора показало, что ионы неодима локализируются в позиции Pb(2) структуры апатита, вследствие чего средние межатомные расстояния Pb(2)—O(1,2,3) уменьшаются, вызывая в свою очередь увеличение средних расстояний в полиэдре Pb(1).

**РЕЗЮМЕ.** Методом рентгенофазового анализа та скануючої електронної мікроскопії вивчено заміщення іонів свинцю іонами неодиму в сполучі  $Pb_8Na_2(PO_4)_6 \cdot 2$  у відповідності зі схемою  $Pb^{2+} + 1/2 \bullet \rightarrow Nd^{3+} + 1/2 O^{2-}$ , що відповідає утворенню твердих розчинів складу  $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \cdot 2-x/2O_{x/2}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ). Знайдено, що однофазні тверді розчини, синтезовані як керамічним, так і полукерамічним методами за температури 800 °С, утворюються в області до  $x < 1.0$ . Уточнення кристалічної структури деяких зразків проведено з використанням алгоритму Рітвельда. Встановлено, що іони неодиму локалізуються в позиції Pb(2), внаслідок чого відстані в поліедри Pb(2) структури апатиту зменшуються.

**SUMMARY.** The substitution of neodymium with lead in the compound  $Pb_8Na_2(PO_4)_6 \cdot 2$ , in accordance with the scheme  $Pb^{2+} + 1/2 \bullet \rightarrow Nd^{3+} + 1/2 O^{2-}$  has been investigated by XRD and SEM methods, that corresponds to the compound of solid solutions  $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \cdot 2-x/2O_{x/2}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ). It was established that single-phase solid solutions, synthesized by ceramic as well as semi ceramic methods at 800 °C, are formed in the range from  $x=0$  up to  $x=1.0$ . Refinement of the crystal structure of some samples was performed using the Rietveld method. Established that neodymium ions are located in positions Pb (2), resulting in the distance in a polyhedron Pb (2) the structure of apatite decreased.

1. Брег У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. -М.: Мир, 1967.
2. Rakovan J., Reeder R.J., Elzinga E.J. et al. // Environ. Sci. Technol. -2002. -36. -P. 3114—3117.
3. Manecki M., Maurice P.A., Traina S.J. // Amer. Miner. -2000. -85. -P. 932—942.
4. Laperche V., Logan T.J., Gaddam P., Traina S.J. // Environ. Sci. Technol. -1997. -31. -P. 2745—2753.
5. Yamashita K., Owada H., Kanazava T. // Solid State Ionics. -1990. -35. -P. 401—404.
6. Blasse G. // J. Solid State Chem. -1975. -14. -P. 181—184.
7. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. et al. // Optical Materials. -1999. -13, № 1. -P. 71—79.

8. Cantelar E., Lifante G., Calderon T. et al. // J. Alloys and Compounds. -2001. -P. 323—324.
9. Serret A., Cabanas M.V., Vallet Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
10. Get'man E., Yablochkova N., Loboda S. et al. // J. Solid. State Chem. -2008. -181. -P. 2386—2392.
11. Ardanova L., Get'man E., Loboda S. et al. // Inorg. Chem. -2010. -49. -P. 10687—10693.
12. Shannon R. // Acta Crystallogr. A. -1976. -32. -P. 751—767.
13. Verbeeck R., Lassuyt C., Heijligers H. et al. // Calcif. Tissue Int. -1981. -33. -P. 243—247.
14. Brixner L., Bierstedt P. // J. Solid State Chem. -1975. -13. -P. 24—31.
15. Rodriguez-Carvajal J. // Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC).
16. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). -Barcelona, 2000. -P. 118.
17. Arcos D., Rodriguez-Carvajal J., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2005. -17. -P. 57—64.
18. Ternan R., Ferid M., Trabelsi-Ayedi M., Piriou B. // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. -1999. -55. -P. 1793.
19. Kim J., Fenton R., Hunter B., Kennedy B. // Full source Australian J. Chem. -2000. -53. -P. 679—686.
20. Elkoumiri M., Oishi S., Sato S. et al. // Materials Res. Bull. -2000. -35. -P. 503—513.
21. Mathew M., Brown W., Austin M., Negas T. // J. Solid State Chem. -1980. -35. -P. 69—76.
22. Качанов Н., Миркин Л. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов). -М.: ГНТИ машиностроительной литературы, 1960.
23. Wilson R., Elliot J., Dowker S. // Amer. Mineralogist. -1999. -84. -P. 1406—1414.

Донецкий национальный университет

Поступила 10.03.2011

УДК 543.226:546.185.73'712

**Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева**

### **ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИФОСФАТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Исследована последовательность термических твердофазных превращений, сопровождающих термолиз дифосфатов твердого раствора  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 0.23$ ). Комплексным исследованием продуктов частичного и полного обезвоживания  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  установлено, что их термолиз осуществляется одновременно по двум направлениям. Согласно первому, конечный продукт термолиза — твердый раствор состава  $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $0 < x \leq 0.23$  (моноклинная сингония, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $Z=2$ ) образуется в результате термической дегидратации исходного кристаллогидрата. Второе направление предусматривает твердофазное взаимодействие конденсированных фосфатов и оксидов, образующихся на промежуточных стадиях термолиза. Предложена общая схема термических превращений  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**ВВЕДЕНИЕ.** Неорганические фосфатные материалы, полученные на основе безводных дифосфатов, широко используют в качестве основы активных катализаторов, пигментов, люминесцентных материалов, фосфатных стекол и др. [1—3].

Одним из наиболее рациональных способов получения безводных солей является термообработка их кристаллогидратов. Для управления этим процессом и получения продуктов заданного состава необходимо знание последовательности термических превращений, сопровождающих обезвоживание кристаллогидратов, состава и термической стабильности продуктов частичного и полного обезвоживания.

Термолиз индивидуального  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — дифосфата-матрицы, на основе которого образуется твердый раствор  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 0.23$ ), в основном изучен [4, 5]. Термическое поведение дифосфатов твердого раствора, в значительной мере зависящее от природы катиона, в литературе не описано.

Цель настоящей работы — установить последовательность термических твердофазных превращений, состав, температурные интервалы образования и термической стабильности продуктов частичного и полного обезвоживания дифосфатов твердого раствора  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 0.23$ ).

© Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева, 2011