

ГИДРОКСИЛФОСФАТ СВИНЦА, ЕГО ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Хамчуков Ю.Д., Шут В.Н., Бобровский В.В., Сычев И.Ю., Седловский А.С.

а - Институт технической акустики НАН Беларуси, 210023 Витебск, просп. Людникова, 13; е – mail: photonics@tut.by

Введение. Значительные изменения свойств в ряду гидроксилфосфатов металлов (ГФМ), их распространение в живой природе вызывают интерес к этим веществам. Интерес к гидроксилфосфату свинца $Pb_{10}[OH](PO_4)_3$ (ГФС) вызван нелинейными оптическими свойствами этого материала и спектро-структурными корреляциями среди ряда близких по составу и структуре соединений [1—3].

Поэтому определение параметров кристаллических структур, входящих в состав ГФС после синтеза, механической, радиационной и термообработки, их фазовых и структурных переходов, установление спектро-структурных корреляций являются целью настоящей работы.

Методика исследований. Синтез ГФС проведен согласно [4]. Рентгенограммы порошков регистрировали на дифрактометре ДРОН 2.0. Для записи ИК спектров готовили образцы в виде таблеток ГФС в KBr, а также взвесей порошка ГФС в вазелиновом масле (ВМ). Спектры записаны на спектрофотометрах SPECORD 75 IR и ИКС-29.

Изучение структурных и фазовых превращений осуществляли при нагревании и охлаждении синтезированного вещества (СВ) в процессе дифференциального термического анализа (ДТА). ДТА проводили на установке, изготовленной по методическим данным [5]. Температура образцов, печи и стандарта измерялась с помощью хромель-алюмелевых термопар. В качестве стандарта использовали порошок окиси алюминия, помещенный в тигель рядом с другим тиглем, где размещалось изучаемое вещество, либо дифференциальная термопара размещалась в тигле над изучаемым веществом. Запись кривых ДТА проводили на двухкоординатном самописце ПДП4-002. Скорость нагрева от комнатной температуры до 1100°C составляла 200 градусов в час. Индикация рефлексов рентгенограмм порошка продукта, полученного после проведения ДТА, проведена согласно [4,6].

Результаты и их обсуждение. Согласно рентгенограмме кристаллическая структура СВ относится к гексагональной сингонии с пространственной группой $P6_3/m$. Параметры элементарной ячейки, определенные по методике экстраполяции к $\theta=90^\circ$, $a=9,80$, $c=7,37 \text{ \AA}$.

СВ не является фосфатом свинца, близким по строению к ГФС, поскольку содержит ионы гидроксила, ИК спектры.

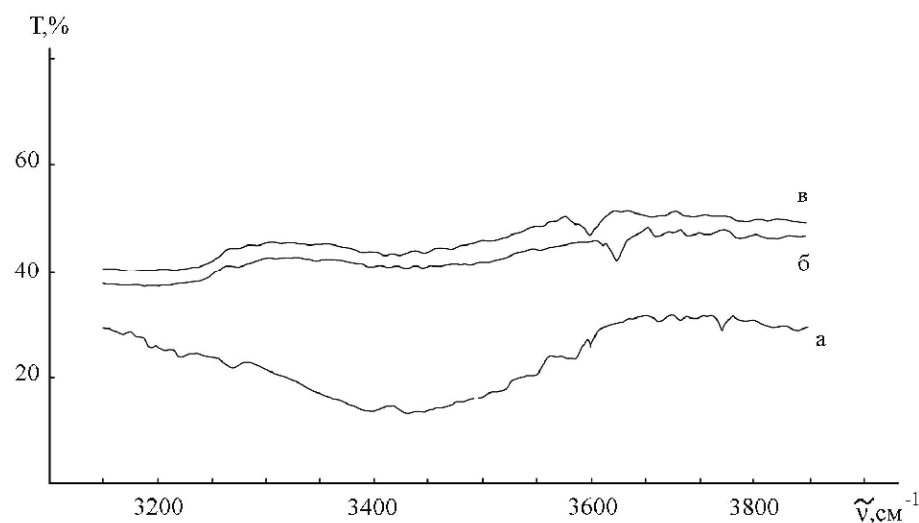


рис.1.А [2-4].
Рис.1. А.Спектры пропускания ГФС в области валентных колебаний воды и ионов OH^- : неотожженного – в KBr (а) и в ВМ (б), а также отожженного – в ВМ (в),

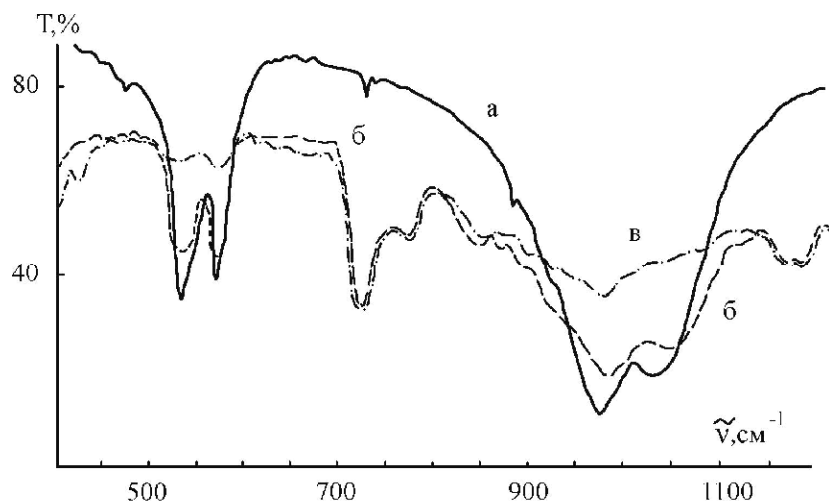


Рис.1. Б. ИК спектры в области внутриионных валентных и деформационных колебаний анионов PO_4^{3-} для неотожженного ГФС в КВг и в вазелиновом масле и для отожженного — в вазелиновом масле, кривые а, б, в, соответственно

Влияние замещения ионов Ca^{2+} на ионы Pb^{2+} в ИК спектрах гидроксилфосфатов металлов, вероятно, состоит в изменении формы нормальных колебаний. Эта замена вызывает небольшое изменение частот колебаний, и наблюдается существенное изменение относительной интенсивности полос, рис.1.Б. Поэтому эти полосы характеризуют колебания, которые нельзя считать только внутриионными [4]. Фактом в пользу такого вывода служат данные работы [3]: замена ионов Ca^{2+} на ионы Pb^{2+} приводит к искажению формы тетраэдров PO_4^{3-} в структуре ГФС. Ход кривых ДТА обнаруживает в стадии нагрева наличие трех эндоэффектов при 965, 990 и 1000 °С, а в стадии охлаждения образцов трех экзоэффектов при 960, 940 и 915 °С. Эндоэффект при 965°С может принадлежать плавлению ГФС.

Два других эндоэффекта, судя по литературным данным, вызваны плавлением двух фаз, близких фосфату свинца (ФС) [2,3]. Поэтому возможным вариантом объяснения кривой ДТА может быть проявление трех фазовых переходов.

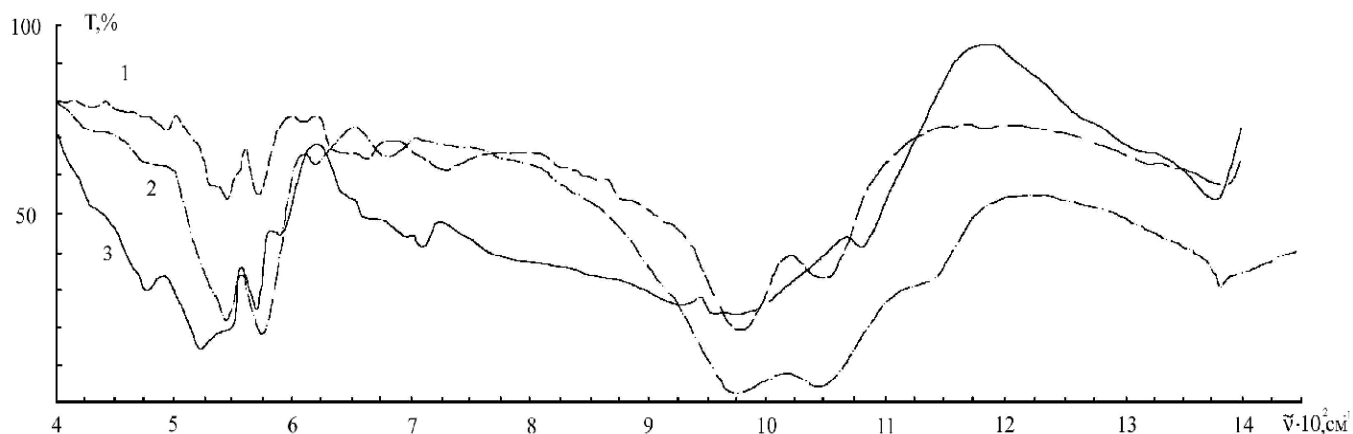


Рис.2. Колебательные спектры образца ГФС: 1 – до проведения ДТА, 2 – после нагревания до 950 °С и охлаждения образца до 300К, 3 – после проведения ДТА и охлаждения.

Рассчитанные параметры моноклинной кристаллической решетки одной из образовавшихся после ДТА фаз: $a=8.67$, $b=7.68$, $c=9.09 \text{ \AA}$, $\beta=89^\circ$, позволили получить удовлетворительное согласие рассчитанных и зарегистрированных рефлексов.

Третья фаза синтезированного вещества после нагрева для проведения ДТА является ромбической с параметрами $a=8.47$, $b=8.87$, $c=7.38 \text{ \AA}$. Исходя из погасания рефлексов рентгенограмм возможные пространственные группы симметрии моноклинной и ромбической структур $P2/m$, $Pmm2$, соответственно [6].

Для ионов ортофосфатов все позиционные симметрии в структуре элементарной кристаллической ячейки полученных фаз приводят к снятию вырождения с колебаний свободных ионов ортофосфатов [7]. Поэтому, только наличие различных веществ в составе конечного после ДТА продукта, изменяет структуру и распределение интенсивности полос ИК спектров, рис.2 [4,8,9].

Таким образом, из рассмотренных результатов можно сделать некоторые выводы

Механическим нагружением СВ, применяемым при его прессовании, можно только ухудшить его прочностные свойства, тепловой обработкой в пределах $0-1100^\circ\text{C}$ возможно получить материал, состоящий из ГФС и ФС

Температуры плавления гексагонального ГФС $\approx 965^\circ\text{C}$, моноклинного ФС $\approx 990^\circ\text{C}$, ромбического ФС $\approx 1000^\circ\text{C}$.

Список литературы

1. . Eunsung Park, Robert A. Condrate Sr., Donghun Lee, Keith Kociba, Patrick K. Gallagher. J.Matter. Science: Matter. In Medicine. **13**, 2, 211(2002).
2. By Mayumi Hata, Fumiyki Marumo, Shin-ichi Iwai, Hideki Aoki. Acta Cryst. **B36**, 2128 (1980).
3. А.Б. Барина, М. Бонин, Д.Ю. Пушаровский, П.К. Расцветаева, К.Схенк, О.В.Димитрова. Кристаллография. **43**, 2, 224(1988).
4. Ю.Д. Хамчуков, В.В. Клубович, О.А. Ковалева, В.В. Бобровский. Деп. в ВИНТИ, №327-В2001.
- 5.А. Вест. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч. Часть 1. Пер. с англ. под ред. Ю.Д. Третьякова. Мир. М.(1988). С.134-137.
6. Л.И. Миркин. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. Справочное руководство. Наука. М.(1981). С.480-490.
7. О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука. М.(1986). С.198.
8. В.В.Клубович, Ю.Д. Хамчуков, С.Н. Шашков, В.В. Бобровский, В.Д. Егоров. Журн. прикл. спектр.**61**, 2, 345 (1994).
- 9.Ю.Д. Хамчуков, В.В. Клубович, В.В. Бобровский, Л.Н. Островский, С.Н. Шашков. Журн. прикл. спектр. **63**, 1, 52 (1996).