

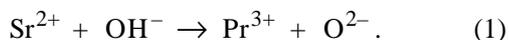
Е.И. Гетьман, В.И. Марченко, С.Н. Лобода, Н.В. Яблочкова

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СТРОНЦИЯ НА ПРАЗЕОДИМ В СТРУКТУРЕ $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучено изоморфное замещение ионов стронция ионами празеодима в соответствии со схемой $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{O}^{2-}$ в синтетическом гидроксипатите, что отвечает составу системы $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.40$). Показано, что твердые растворы на основе гидроксипатита стронция, синтезированные при температуре 800 °С, образуются в области $x=0-0.14$. Кристаллохимические характеристики некоторых образцов уточнялись с помощью алгоритма Ритвельда. Установлено, что ионы Pr^{3+} находятся преимущественно в позиции Sr(1). Несмотря на небольшую величину предела замещения происходит некоторое уменьшение расстояний Sr(2)—OH(O), Sr(2)—Sr(2) и V—O, что связано с увеличением электростатического взаимодействия ионов в каналах структуры.

Соединения со структурой апатита известны своими полезными свойствами. Это катализаторы синтеза различных соединений, люминесцентные вещества, лазерные материалы, адсорбенты токсичных элементов. Апатитоподобные соединения имеют общий состав $\text{M}_{10}(\text{Z}\text{O}_4)_6\text{X}_2$, где M = Ca, Sr, Ba, Pb и т.д.; Z = P, V, As, Si, S, Ge и т.д.; X = F, Cl, Br, OH, O. Благодаря замещению в структуре гидроксипатита этими элементами можно получать соединения со структурой апатита, различающиеся по составу [1]. Кристаллическая структура таких соединений относится к гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/m$. В отличие от гидроксипатита кальция гидроксофосфат стронция $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и, в еще большей мере, гидроксованадат стронция $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ мало изучены, хотя исходя из сходства структур этих соединений можно предположить и сходство некоторых их свойств. Для практического использования интерес представляют люминесцентные свойства ванадиевых апатитов. Эти свойства обнаружены у галованадатов. Так, в работе [2] исследовали люминесцентные свойства апатита $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, модифицированного Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} . РЗЭ-замещенные фтор- и хлорванадаты стронция используются в качестве люминесцентных и лазерных материалов [3, 4].

В данной работе изучено замещение стронция на празеодим в структуре стронциевого гидроксованадата по схеме:



Систему $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ исследовали по образцам, которые синтезировали термоллизом растворов. Были выбраны следующие значения x : 0, 0.02, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ квалификации ч.д.а., оксид празеодима марки РЭТУ 103-59, NH_4VO_3

— х.ч. Растворы для термоллиза готовили растворением $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в воде, оксид празеодима растворяли, добавляя азотную кислоту, а NH_4VO_3 — перекись водорода. После выпаривания растворов сухие остатки измельчали в агатовой ступке и прокачивали в интервале температур от 600 до 800 °С с промежуточным перетирированием.

Образцы системы исследовали методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализов и ИК-спектроскопии. РФА проводили на дифрактометре УРС-50IM и ДРОН-2.0 в непрерывном режиме съемки с использованием CuK_α -излучения. Скорость перемещения счетчика составляла 1—2 °/мин при проведении фазового анализа и 0.25 °/мин — при измерении межплоскостных расстояний. Значения параметров элементарных ячеек рассчитывали методом наименьших квадратов (МНК). Кристаллическую структуру фаз уточняли с помощью метода Ритвельда. Образцы снимали на дифрактометре ДРОН-2.0 с применением CuK_α -излучения. Измерения проводили в шаговом режиме сканирования углов в интервале $15.00 \leq 2\theta \leq 140.00$. Величина шага составляла $0.05^\circ 2\theta$, экспозиция в каждой точке — 10 с. Расчеты проводили с помощью программного пакета FULLPROF.2k, версия 2.80. ИК-спектроскопический анализ выполняли на приборе THERMONICOLET. Инфракрасные спектры регистрировали в интервале волновых чисел 4000—400 cm^{-1} , образцы готовили в виде таблеток методом прессования с KBr.

По результатам РФА установлено, что при замещении стронция на празеодим в структуре стронциевого гидроксованадата однофазные твердые растворы образуются в области составов $x=0-0.14$. При больших значениях x наряду со структурой апатита обнаруживаются фазы со структурами $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ и Pr_6O_{11} .

Об образовании твердых растворов свидетеле-

льствует и постепенное уменьшение параметров и объема элементарных ячеек фазы со структурой апатита в зависимости от состава (рис. 1). Несмотря на то, что размер Pr^{3+} (1.32 Å) существенно меньше Sr^{2+} (1.45 Å) [5], изменение величин параметров невелико. Это обусловлено небольшими пределами замещения. Как и ожидалось, в гомогенной области параметры элементарной ячейки уменьшаются. В гетерогенной области на зависимости имеет место большой разброс точек, соиз-

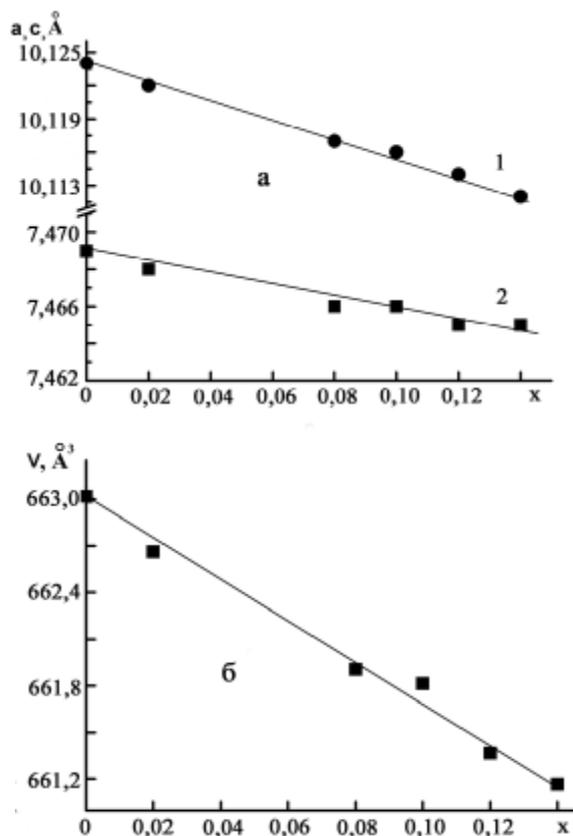


Рис. 1. Зависимость параметров элементарных ячеек системы $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ от состава: a и c (а); V (б).

меримый с изменением параметров ячеек в гомогенной области, поэтому гетерогенная область не показана. Пониженная точность измерения параметров в гетерогенной области вызвана тем, что на рентгенограммах происходит наложение некоторых линий, соответствующих фазе $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, на линии фазы со структурой апатита.

В связи с тем, что определить пределы замещения по перегибу на зависимости параметров от состава не удалось, область гомогенности образцов исследуемой нами системы устанавливали по методу исчезающей фазы, то есть была построена

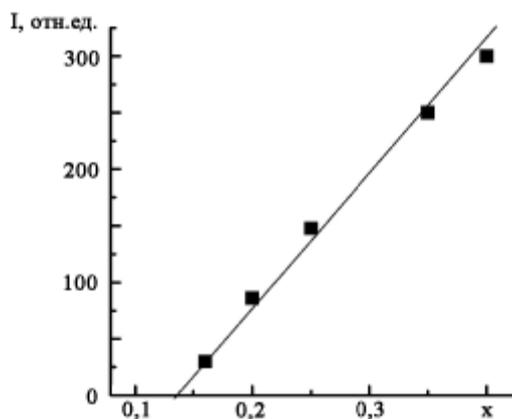


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии $(hk1\ 015)$ фазы $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ от состава.

зависимость интенсивности линии $hk1\ 015$ ортованадата стронция от состава (рис. 2). Видно, что область гомогенности ограничена значением $x = 0.14$, что согласуется с данными фазового анализа.

Исследование методом ИК-спектроскопии проводили для гомогенных образцов. В ИК-спектре гидроксованадата регистрируются полосы в областях 560 и $3568\ \text{cm}^{-1}$, обусловленные соответственно либрационными и валентными колебаниями OH^- -групп, входящих в состав $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ [6, 7], а также полосы, отвечающие колебаниям ванадат-иона VO_4^{3-} , что подтверждают результаты РФА об образовании фаз со структурой апатита (рис. 3). Ни интенсивность, ни расположение фундаментальных колебаний иона VO_4^{3-} практически не изменяются с ростом значений x . Однако уменьшается интенсивность полос либрационных и валентных колебаний иона гидроксила, что соответствует схеме (1).

Кристаллическую структуру уточняли для ис-

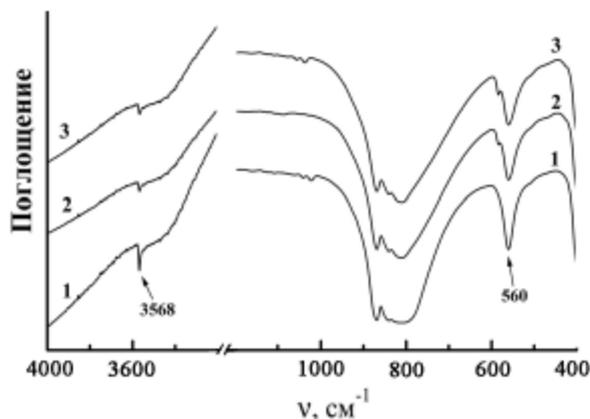


Рис. 3. ИК-спектры образцов системы $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$: $x = 0$ (1); 0.12 (2); 0.14 (3).

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов, тепловые параметры (B_{iso}) и заселенность кристаллографических позиций (G) для фаз состава $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$

Атом	Кристаллографическая позиция	Параметры	$\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$		Атом	Кристаллографическая позиция	Параметры	$\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$	
			$x = 0$	$x = 0.14$				$x = 0$	$x = 0.14$
Sr(1)	4f	x	2/3	2/3	O(1)	6h	x	0.325(2)	0.3246(14)
		y	1/3	1/3			y	0.486(2)	0.4846(16)
		z	-0.0018(6)	0.0019(6)			z	1/4	1/4
		$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.78(6)	0.85(6)			$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	2.8(5)	1.46(39)
Pr(1)	4f	G	1	0.936	O(2)	6h	G	1	1
		x	—	2/3			x	0.595(2)	0.5927(16)
		y	—	1/3			y	0.471(2)	0.4698(15)
		z	—	0.0019(6)			z	1/4	1/4
Sr(2)	6h	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	—	0.85(6)	O(3)	12i	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.3(4)	1.11(35)
		G	—	0.064			G	1	1
		x	0.2455(3)	0.2449(3)			x	0.343(1)	0.3464(9)
		y	0.9890(3)	0.9889(3)			y	0.262(1)	0.2610(9)
Pr(2)	6h	z	1/4	1/4	OH	4e	z	0.052(1)	0.0551(10)
		$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.80(5)	0.58(5)			$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.9(3)	0.49(23)
		G	1	0.996			G	1	1
		x	—	0.2449(3)			x	0	0
V	6h	y	—	0.9889(3)	O(4)	4e	y	0	0
		z	—	1/4			z	0.158(3)	0.1655(23)
		$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	—	0.58(5)			$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.8(6)	0.88(53)
		G	—	0.004			G	0.5	0.43
		x	0.3984(5)	0.3993(5)			x	—	0
		y	0.3666(5)	0.3679(5)			y	—	0
		z	1/4	1/4			z	—	0.1655(23)
		$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.73(9)	0.57(9)			$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	—	0.88(53)
		G	1	1			G	—	0.07

Т а б л и ц а 2

Некоторые межатомные расстояния (Å) в системе $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$

Состав	$x = 0$	$x = 0.14$	Состав	$x = 0$	$x = 0.14$
V—O(1)	1.700(18)	1.679(20)	Sr(2)—O(1)	2.832(16)	2.822(16)
V—O(2)	1.719(18)	1.684(14)	Sr(2)—O(2)	2.476(17)	2.484(14)
V—O(3)×2	1.731(9)	1.720(8)	Sr(2)—O(3)×2	2.824(9)	2.797(9)
<V—O>	1.720	1.701	Sr(2)—O(3)×2	2.379(9)	2.414(9)
Sr(1)—O(1)×3	2.559(14)	2.556(12)	<Sr(2)—O(1,2,3)>	2.619	2.621
Sr(1)—O(2)×3	2.628(12)	2.635(9)	Sr(2)—OH, O(4)	2.620(6)	2.595(5)
Sr(1)—O(3)×3	2.989(10)	2.955(7)	Sr(2)—Sr(2)	4.381(5)	4.363(5)
<Sr(1)—O(1,2,3)>	2.725	2.715			

ходного $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ и для образца системы с $x = 0.14$. В качестве исходной модели для расчетов использовали данные, представленные в работе [8] для структуры гидроксипатита кальция (стру-

ктурный тип апатита, пространственная группа $P6_3/m$). Уточнение проводили по 966 линиям до следующих разностных факторов: $R_F = 0.05$, $R_{\text{Bragg}} = 0.07$, $R_p = 0.07$, $R_{\text{wp}} = 0.08$ и $\chi^2 = 3.1$. Это ти-

пичные величины, различающиеся в последнем знаке на 1–2 единицы для разных образцов. В табл. 1 представлены атомные параметры, в табл. 2 — некоторые межатомные расстояния для исходного $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ и для твердого раствора с $x=0.14$. Установлено, что замещение стронция празеодимом происходит преимущественно в девятивершинниках по позициям Sr(1). Направление изменения межатомных расстояний аналогично результатам работ [9, 10]. Как видно из табл. 2, несмотря на небольшие пределы замещения ($x=0.14$ соответствует замещению всего 2.8 % мол. стронция) отмечается уменьшение средних расстояний Sr(2)—OH(O) с 2.620 до 2.595 Å и Sr(2)—Sr(2) с 4.381 до 4.363 Å, а также V—O с 1.720 до 1.701 Å. Это происходит вследствие замещения OH^- на O^{2-} в каналах структуры и вызванного этим возрастания электростатического взаимодействия их с катионами [9]. Как и следовало ожидать, поскольку ионы Pr^{3+} занимают позиции ионов Sr^{2+} в положении (1), происходит некоторое уменьшение расстояния Sr(1)—O, но изменение это незначительно, так как невелика и область гомогенности в исследуемой системе.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено ізоморфне заміщення йонів стронцію йонами празеодиму згідно зі схемою $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{O}^{2-}$ у синтетичному гідроксиапатиті, що відповідає складу системи $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.40$). Встановлено, що тверді розчини на основі гідроксиапатиту стронцію, синтезовані при температурі 800 °С, утворюються в межах $x=0-0.14$. Кристалохімічні характеристики деяких зразків уточнювали за допомогою алгоритму Рітвельда. Встановлено, що йони Pr^{3+} знаходяться переважно в позиції Sr(1). Незважаючи на невелике значення інтервалу заміщення, спостерігається деяке зменшення відстаней Sr(2)—OH(O),

Sr(2)—Sr(2) та V—O, що пов'язано зі збільшенням електростатичної взаємодії йонів у каналах структури.

SUMMARY. Occurring under the $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{O}^{2-}$ scheme, isomorphous substitution in the structure of hydroxyapatite has been investigated by X-ray powder diffraction and IR spectroscopy. The composition of the studied system corresponds to the following formula: $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.40$). The samples were synthesized at temperature of 800 °C. It was shown that the solid solutions of strontium hydroxyapatite modified by praseodymium are formed in the range of $x=0-0.14$. The structure features of some obtained samples were refined by Rietveld method. It was shown that there is preferential substitution of praseodymium for strontium in the Sr(1) site. The Sr(2)—OH(O), Sr(2)—Sr(2) and V—O distances decreases slightly, in spite of small value of interval of substitution. It is due to increase of electrostatic interaction of ions in the channels of structure.

1. Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А., Родищева Г.В. // Журн. Всес. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1991. -69, № 12. -С. 70—74.
2. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. -М.: Наука, 1976.
3. DeLoach L.D., Payne S.A., Chai B.H.T., Loutts G. // Appl. Phys. Lett. -1994. -№ 10. -P. 1208—1210.
4. Payne S.A., DeLoach L.D., Smith L.K. et al. // J. Appl. Phys. -1994. -№ 1. -P. 497—503.
5. Shannon R.D. // Acta Cryst. -A32. -1976. -P. 752, 753.
6. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. -М.: МГУ, 1977.
7. Engel G., Klee W.E. // J. Solid State Chem. -1972. -№ 5. -P. 28—34.
8. Wilson R.M., Elliot J.C., Dowker S.E.P. // Amer. Mineralogist. -1999. -84. -P. 1406.
9. Serret A., Cabanas M.V., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
10. Getman E.I., Loboda S.N., Tkachenko T.V. et al. // Functional Materials. -2005. -№ 1. -P. 6—10.

Донецкий национальный университет

Поступила 14.04.2006

УДК 541.183:546.98

А.К. Трохимчук, І.М. Бойченко, В.М. Лещенко

КОМПЛЕКСООТВОРЕННЯ Pd(II) НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ, АКТИВОВАНОГО N-(5-МЕРКАПТО-1,3,4-ТІОДІАЗОЛ-2-ІЛ)-N'-ПРОПІЛСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено процеси сорбції паладію (II) на поверхні силкагелю, хімічно модифікованого N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами (МТПСС). Цей силкагель кількісно вилучає паладій у широкому діапазоні кислотності від 4 M HCl до pH 4 за рахунок комплексоутворення з поверхневими

© А.К. Трохимчук, І.М. Бойченко, В.М. Лещенко, 2007