

Гидротермальный синтез и анализ кристаллических фаз, полученных в фосфатных системах с щелочноземельными металлами



Евдокимов А.И.

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ

Цели и задачи

- Изучить и проверить экспериментально закономерности синтеза соединений щелочноземельных металлов в фосфатных системах
- Оценить влияние щелочных катионов на кристаллообразование в рамках данной системы
- Получить новые потенциально перспективные соединения и изучить их структурные особенности

Объекты и методы

Синтез в системе **MeO** – **МОН** – **Z** – P_2O_5 – H_2O :

Me – Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ;

M – Na^+ , K^+ , NH_4^+ ;

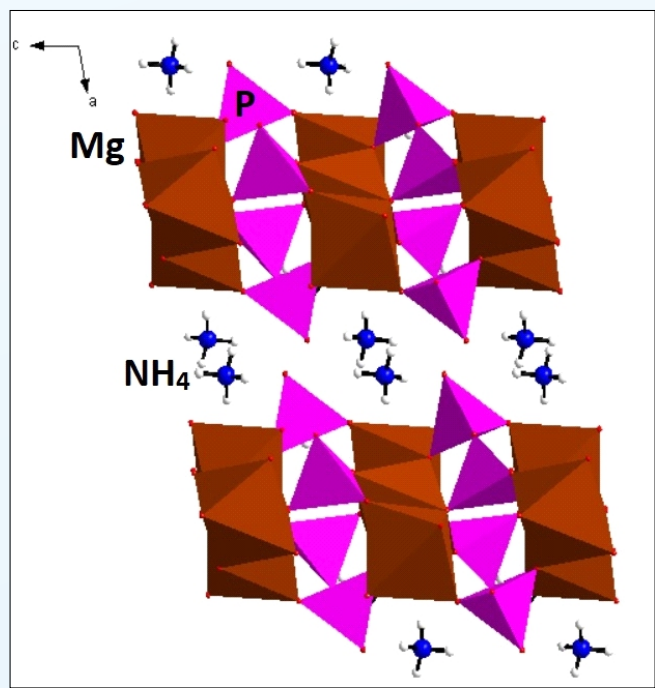
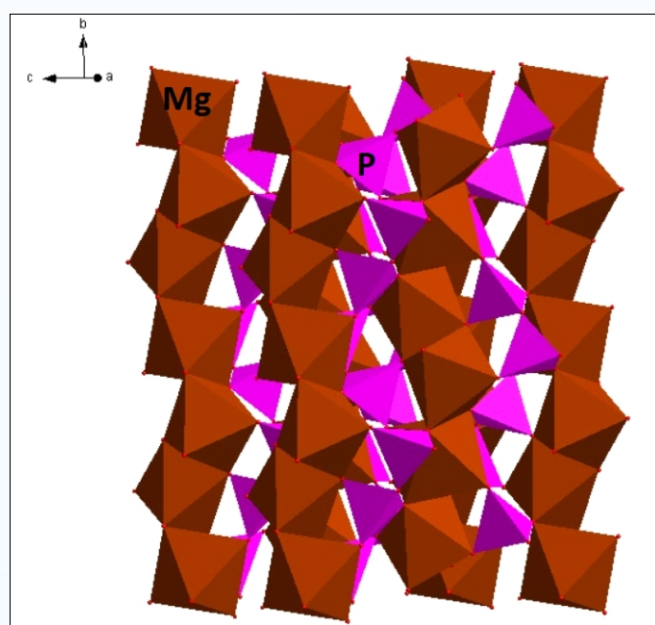
Z – Cl^- , NO_3^- , B_2O_3

Р-Т условия:

$T = 280^\circ C$, $P = 70$ атм.

Время проведения экспериментов – 18-20 суток.

Результаты синтеза



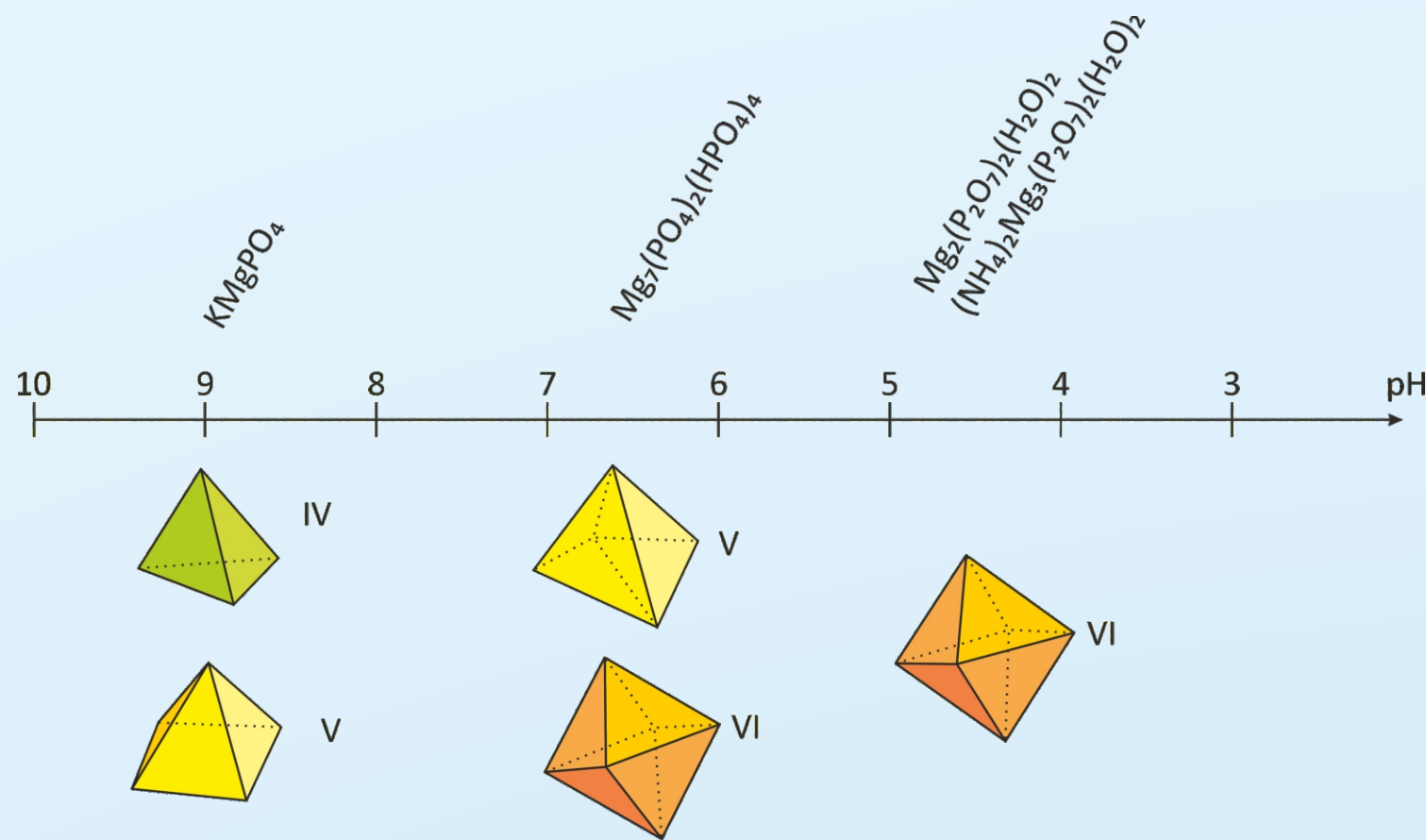
Система	Диагностируемая фаза	Минерализатор	Описание кристаллов фазы	Данные химического анализа	a, b, c, E б, в, г, град. V, E°	Пр. группа
Be	K(BeBP2O8)(H2O)0.3	K ⁺ Cl ⁻ B2O3	Бесцветные, крупные, хорошо ограниченные, кубические	K, P, O	12.582(2) 12.579(2) 12.6088(12) 90.00(1) 90.00(3) 90.00(6) 1995.6(5)	P23
Mg	KMgPO4	K ⁺ Cl ⁻	Бесцветные, хорошо ограниченные ромбоздрические	K, Mg, P, O	8.540(6) 5.083(2) 9.504(9) 90.0 91.70(7) 90.0 412.3(5)	P21/c
	Mg7(PO4)2(HPO4)4	K ⁺ Rb ⁺ Cs ⁺ Cl ⁻	Бесцветные, прозрачные, хорошо ограниченные	Mg, P, O	6.414(2) 7.842(3) 9.421(3) 104.45(3) 108.60(3) 101.11(3) 415.3(2)	Po
	Mg2(P2O7)2(H2O)2	K ⁺ Na ⁺ Cl ⁻	Бесцветные, хорошо ограниченные, ромбоздрические	Mg, P, O	6.290(4) 13.917(9) 7.377(6) 90.00(6) 94.27(6) 90.00(5) 643.9(8)	P21/c
	Фаза 1 (NH4)2[Mg3(P2O7)2(H2O)2]	NH4 ⁺ NO3 ⁻	Бесцветные, хорошо ограниченные, ромбоздрические	N, Mg, P, O	9.3047 8.0843 9.3655 90.00 100.2249 90.00 693.3032	P21/c
	Фаза 2	Rb ⁺ Cl ⁻	Бесцветные, прозрачные, хорошо ограниченные	Mg, P, O	6.6319(18) 6.912(3) 6.9970(18) 76.14(3) 83.75(2) 88.44(3) 309.56(16)	
Ca	Ca5(PO4)3Cl хлорапатит	Na ⁺ Cl ⁻	Бесцветные, уплощённо-изометрические, хорошо ограниченные, гексагональные	Ca, P, O, Cl	9.638(7) 9.640(4) 6.764(4) 90.08(4) 89.92(5) 119.93(6) 544.7(6)	P63/m
	Ca5(PO4)3Cl хлорапатит	K ⁺ Cl ⁻	Бесцветные, удлиненно-призматические, хорошо ограниченные, гексагональные	Ca, P, O, Cl	9.630(3) 9.637(5) 6.772(6) 90.00(5) 90.00(5) 120.00(5) 544.1(5)	P63/m
	Ca5(PO4)3Cl хлорапатит	Cs ⁺ Rb ⁺ Cl ⁻	Бесцветные, игольчатые	Ca, P, O, Cl	9.620(4) 9.611(4) 6.779(5) 90.00(3) 90.00(4) 120.00(3) 540.6(1)	P63/m
	CaMg(HPO4)(PO4)6 витлокит	Na ⁺ Cl ⁻	Бесцветные, непрозрачные, хорошо ограниченные, призматические, гексагональные	Ca, Mg, P	10.332(2) 10.333(3) 37.101(8) 90.00(2) 90.00(4) 120.00(4) 3428(2)	R3c

В результате проведённой работы было получено 10 фаз, из которых 8 ранее были описаны в литературе. Одна из новых фаз обладает известным структурным типом, её структура была расшифрована с помощью программного комплекса Jana 2006. R – фактор составил 2.5%, минимальное и максимальное отклонения электронной плотности, посчитанные по разностному синтезу Фурье равны -0,20 и 0.19 соответственно. Её изображения представлены слева от таблицы. Данное соединение принадлежит к структурному типу $K_2[Co_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$, в котором K занимает позицию аммония, а Co – Mg.

Структура соединения состоит из слоёв $[Mg_5(P_2O_7)_2(H_2O)_2]^{2+}$, и катионов NH_4^+ , занимающих полости межслоевого пространства. Слои сложены зигзагообразными цепочками из Mg – октаэдров двух типов: Mg1 – октаэдры в позиции центра инверсии и Mg2 – октаэдры в общей позиции, при этом октаэдры второго типа более искажённые. Октаэдры двух типов соединяются друг с другом по рёбрам, а сами цепочки соединяются по вершинам с диортогруппами P_2O_7 , в которой фосфор занимает 2 разные общие позиции. Катионы NH_4^+ занимают полости между слоями и вместе с тем, атомы водорода образуют водородные связи с атомами кислорода, слагающими фосфорные тетраэдры, а также с мостиковыми кислородами, соединяющими полиэдры Mg и P. Атомы водорода, образующие молекулы воды, также связываются с кислородами, входящими в P – тетраэдры и с мостиковыми кислородами. Таким образом, слои скрепляются между собой.

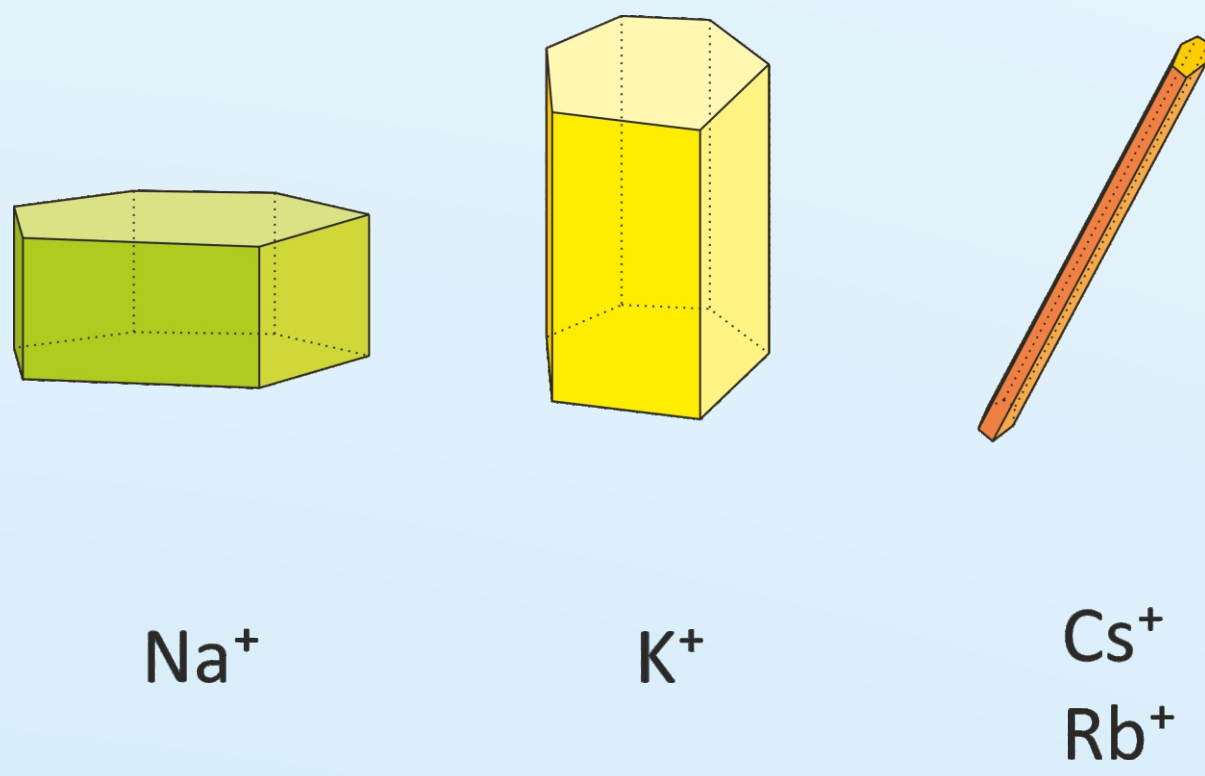
В бериллиевой системе получено соединение, в котором бериллий выполняет анионообразующую функцию. В соединениях кальциевых систем в основном наблюдалась кристаллизация апатита, вне зависимости от типа минерализатора.

Координация Mg в полученных соединения в зависимости от pH системы.



Для магниевой системы была выявлена зависимость координации магния в синтезируемых соединениях от pH системы: при pH=9, образуется $KMgPO_4$, магний в данной структуре координирован четырьмя и пятью атомами кислорода и выполняет анионную функцию, формируя гетерополиэдрический каркас. При уменьшении значения pH до 6-7 в системах с различными щелочными катионами (K, Rb, Cs) образуется $Mg_7(PO_4)_2(HPO_4)_4$, структура которого состоит из магниевых октаэдров и пятивершинников. В опытах с pH = 4-5, в системах с K и Na образуется $Mg_2(P_2O_7)_2(H_2O)_2$, а в системах с аммонием отмечено формирование нового соединения $(NH_4)_2[Mg_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$ в обоих соединениях КЧ магния равно 6.

Морфологические особенности апатита в зависимости от щелочного катиона в системе.



Для кальциевой системы обнаружена закономерность изменения габитуса синтезированных кристаллов в зависимости от щелочного катиона: в присутствии в системе Na^+ кристаллы апатита приобретают уплощённо-изометрический габитус, в присутствии K^+ – удлиненно-призматический, в присутствии самых крупных щелочных катионов – Cs^+ и Rb^+ – игольчатый. Данный факт очень интересен, так как сорбционные и имплантационные свойства апатита зависят от его габитуса.

Выводы:

- Выявлена зависимость морфологии кристаллов кальциевых фосфатов от щелочных катионов: в присутствии в системе Na^+ кристаллы апатита приобретают уплощённо-изометрический габитус, в присутствии K^+ – удлиненно-призматический, в присутствии самых крупных щелочных катионов – Cs^+ и Rb^+ – игольчатый.
- Выявлена зависимость координации магния в структурах от pH среды: при значениях pH = 9 КЧ магния в синтезированных фазах равно IV и V, при pH = 6-7 КЧ магния равно V и VI, при pH = 4-5 КЧ магния равно VI.
- Получены две новые фазы, структура одной из них - $(NH_4)_2[Mg_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$ установлена методом РСА и уточнена до R-фактора 2.5%.