

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СВИНЦА НА КАЛЬЦИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$

А. В. Игнатов, А. О. Жегайло, Н. В. Яблочкова, Е. И. Гетьман

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»

Поступила в редакцию 18.09. 2017 г.

Аннотация. Методом рентгенофазового анализа с применением алгоритма Ритвельда и сканирующей электронной микроскопии изучены полученные при температуре 800 °С твердые растворы $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ ($0 \leq x \leq 8$). Установлено, что замещение свинца на кальций протекает в области до $x = 5.4$ и ограничивается необходимостью наличия $6s^2$ -электронных пар ионов Pb^{2+} в канале структуры апатита. Показано влияние степени замещения на заселенность катионных позиций и изменение межатомных расстояний в структуре твердого раствора.

Ключевые слова: фосфат свинца-кальция-натрия, структура апатита, рентгенофазовый анализ, метод Ритвельда, СЭМ

Abstract. Synthesized at 800 °C solid solutions $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ ($0 \leq x \leq 8$) have investigated by SEM and XRD with Rietveld refinement methods. It was established that calcium substitution for lead occurs up to $x = 5.4$ and is limited by necessity of presence Pb^{2+} ions with $6s^2$ -electron pairs in the channel of apatite structure. $M(1)$ – $O(2)$ and $M(2)$ – $M(2)$ distances are decreased up to $x = 2$ and in the range $2 < x \leq 5$ respectively with calcium content increasing in the crystal structure. The changings of these distances correlate with occupancy of $M(1)$ and $M(2)$ sites of apatite structure.

Keywords: lead-calcium-sodium phosphate, apatite structure, X-ray analysis, Rietveld refinement method, SEM

Благодаря разнообразию составов и свойств соединения со структурой апатита стали объектом исследования большого числа ученых. Материалы на основе таких соединений уже используются в качестве катализаторов, ионообменников, сенсоров, люминесцентных и лазерных материалов, искусственных биоматериалов, твердых электролитов и т.д. [1-5]. Изучение изоморфизма является одним из ключевых аспектов для соединений данного типа, так как структурные составляющие апатита легко замещаются другими атомами, ионами или молекулами. Введение изоморфных добавок в кристаллическую структуру может привести не только к изменению кристаллохимических характеристик, но и свойств образующихся со-

единений или твердых растворов. Поэтому метод модифицирования соединений широко используется при разработке новых материалов.

В литературе приводятся результаты исследований синтеза и изучения кристаллической структуры апатитоподобных кальций-свинец-содержащих твердых растворов: $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{OH}$ [5], F [6], Cl [7]), $\text{Pb}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{VO}_4)_6\text{F}_{2\delta}$ [8], $\text{Pb}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{VO}_4)_y(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{OH})_2$ [9]. В то же время отсутствуют данные исследования твердых растворов $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$, образование которых обусловлено замещением свинца кальцием в двойном фосфате натрия свинца $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ со структурой апатита. В ряде работ получены и изучены лишь отдельные образцы, состав которых можно описать указанной выше формулой. Например, в [10] методом рентгенофазового анали-

за исследованы образцы состава $\text{Pb}_6\text{Ca}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ ($a = 9.660 \text{ \AA}$; $c = 7.082 \text{ \AA}$) и $\text{Pb}_4\text{Ca}_4\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ ($a = 9.595 \text{ \AA}$; $c = 7.025 \text{ \AA}$), синтезированные при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Также описано получение методом твердофазных реакций при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ поликристаллического образца $\text{Pb}_6\text{Ca}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ ($a = 9.658(8) \text{ \AA}$ и $c = 7.081(6) \text{ \AA}$) и приведены результаты его исследования методами химического анализа, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа порошка, данные измерений проводимости его керамики [11]. Твердый раствор состава $\text{Pb}_6\text{Ca}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ ($a = 9.6834(1) \text{ \AA}$ и $c = 7.1064(1) \text{ \AA}$) получен при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ при изучении изоморфного замещения в системе $\text{Na}_{(2-x)}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Pb}_6(\text{PO}_4)_6$ ($0 \leq x \leq 2$) методами рентгеноструктурного анализа порошка ИК- и КР-спектроскопии [12]. Поэтому целью данной работы является изучение изоморфного замещения свинца на кальций в системе $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ ($0 \leq x \leq 8$) и исследование кристаллической структуры твердых растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения твердых растворов $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ исходные вещества квалификации «х.ч.»: PbO , CaCO_3 , Na_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ взвешивали на электронных аналитических весах с погрешностью ± 0.2 мг. Смеси навесок растворяли в разбавленной азотной кислоте. К полученным растворам добавляли 2 мл глицерина, затем медленно выпаривали воду. Твердые остатки гомогенизировали в агатовой ступке в течение 10 минут, помещали в алундовые тигли и прокаливали при температурах 300 и $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч для удаления летучих веществ. Синтезировали твердые растворы при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ до достижения постоянства фазового состава образцов. Протекающие реакции контролировали методом рентгенофазового анализа после каждых четырех-пяти часов прокаливания. Суммарное время синтеза при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ составило 20 ч.

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометрах ДРОН-3М и Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение, Ni – фильтр). Идентификацию фазового состава образцов проводили с помощью программы Match и рентгеновской базы данных pdf-2 (ICDD). Параметры элементарных ячеек твердых растворов рассчитывали с помощью программы DICVOL из пакета FullProf Suite Program (3.0). Для уточнения методом Ритвельда особенностей кристаллической структуры некоторых твердых растворов использовали массив данных, полученный из рентгенограммы порош-

ка, снятой в интервале углов $15 - 140 (2\theta)$. Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0.05° и 3 с. Уточнение проводили с помощью программы FULLPROF.2k с графическим интерфейсом WinPLOTR, входящих в указанный выше пакет программ.

Образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгенофазового анализа образцов системы $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ в области составов $x < 5.5$ на дифрактограммах присутствуют только рефлексы фазы двойного фосфата натрия-свинца $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ со структурой апатита (рис. 1). В области $x \geq 5.5$, кроме указанной фазы, присутствуют рефлексы фазы $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, интенсивность которых возрастает с увеличением значения x . На дифрактограмме образца состава $x = 8$ отсутствуют рефлексы фазы структуры апатита.

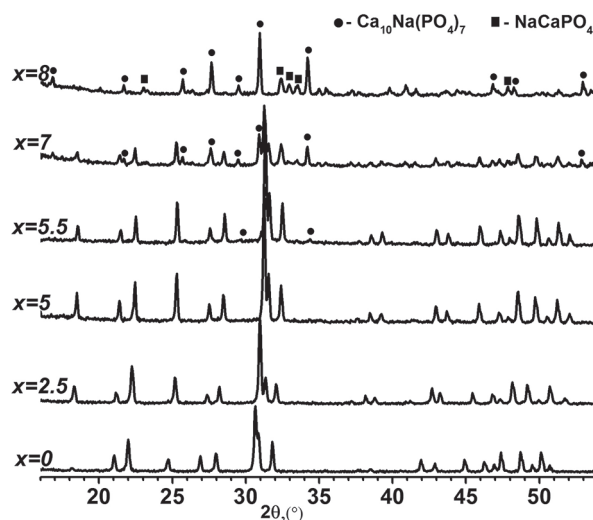


Рис. 1. Дифрактограммы образцов состава $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$

Образование твердых растворов $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ подтверждается методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные порошки являются мелкодисперсными с размерами отдельных зерен около 1 мкм и агрегатов от 3 до 10 мкм (рис. 2). Содержание химических элементов, определенное методом безэталонного рентгеноспектрального микроанализа, удовлетворительным образом, для данного метода анализа, согласует-

ся с рассчитанными величинами (табл. 1). Зерен с иным содержанием основных компонентов не обнаружено.

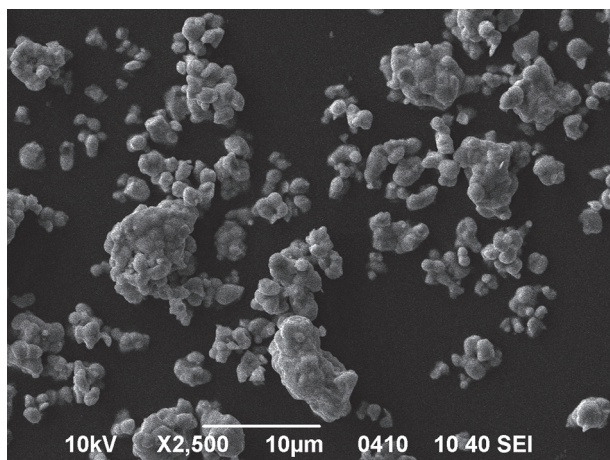


Рис. 2. Микрофотография образца состава $x = 5$ системы твердых растворов $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$ ($\times 2500$)

Замещение свинца кальцием в кристаллической структуре соединения $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ сопровождается изменением параметров элементарной ячейки, зависимость которых от состава представлена на рис. 3. Параметр a ячейки в однофазной области линейно уменьшается, а в многофазной – не изменяется в пределах точности определения данной величины. Точке пересечения двух прямых соответствует состав $x = 5.4$. Величина параметра c элементарной ячейки структуры апатита также линейно уменьшается, но в более узком интервале (до $x = 3.5$). В области $x \geq 4$ величина параметра c не изменяется в пределах точности его определения. Несоответствие в областях линейного изменения параметров a и c элементарных ячеек твердых растворов $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$ требует объяснения.

Как известно [13], на изменение параметра c элементарной ячейки апатитов существенное влияние оказывают размеры катионов, располагающихся в положении М(1) структуры. Структура апатита характеризуется гексагональной элементарной ячейкой (пространственная группа $R\bar{6}_3/m$), в которой существуют два катионных положения М(1) и М(2). Положение М(1) кратностью четыре имеет координационное окружение из девяти

атомов кислорода, входящих в состав тетраэдров PO_4 . Положение М(2) кратностью шесть располагается в центре искаженной пентагональной бипирамиды, образованной шестью атомами кислорода, входящими в состав вышеуказанных тетраэдров и одним, заселяющим положение Х структуры, анионом. Последнее положение расположено в центре канала, сформированного многократным повторением вдоль оси z повернутых друг относительно друга на 60° треугольников. Эти треугольники образованы катионами, располагающимися в позиции М(2). Отрицательные заряды анионов, заселяющих позицию Х, создают в канале электронную плотность, которая стабилизирует структуру. Полное удаление отрицательно заряженных ионов из канала приводит к разрушению структуры апатита, за исключением тех случаев, когда канал образован катионами, имеющими в своем составе $6s^2$ – электронную пару (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}). Данные электронные пары, располагаясь в каналах структуры, являются стереохимически активными, создают электронную плотность и стабилизируют структуру [14].

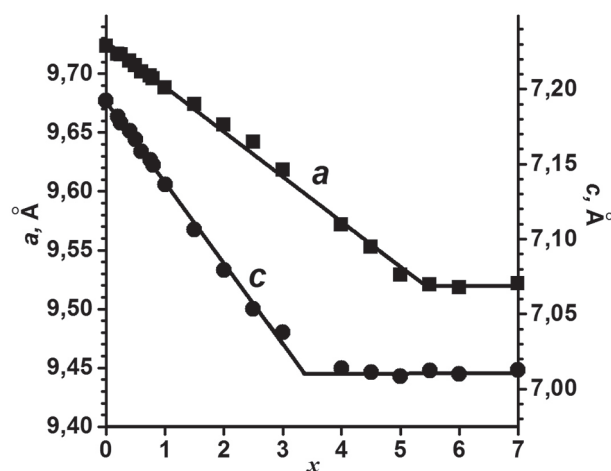


Рис. 3. Зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$ от состава x .

Ранее изученное [5] замещение ионов Ca^{2+} ионами Pb^{2+} в гидроксипатите кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ показало образование непрерывного ряда твердых растворов $Pb_{10-x}Ca_x(PO_4)_6(OH)_2$ ($0 \leq x \leq 10$), параметры элементарных ячеек ко-

Таблица 1.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$ (масс. %)

x	Pb		Na		Ca		P		O	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
4	51.53	51.65	4.06	2.87	9.86	9.99	10.67	11.58	23.88	23.92
5	44.39	43.24	4.53	3.20	13.68	13.94	11.88	12.93	25.75	26.70

торых уменьшаются с увеличением содержания кальция. Методом рентгеноструктурного анализа порошка было установлено, что в твердых растворах $Pb_{10-x}Ca_x(PO_4)_6(OH)_2$ ионы Ca^{2+} склонны к заселению положения M(1), а ионы Pb^{2+} – положения M(2). Поскольку химическая связь металл – кислород в полиэдре M(1) структуры апатита имеет преимущественно ионный характер, а в полиэдре M(2) – более ковалентный [15], подобная склонность к заселенности вышеуказанными ионами кристаллографических положений в структуре апатита вполне объяснима, принимая во внимание существенно большую величину степени ионности связи Ca–O в сравнении с Pb–O.

Такое же преимущественное заселение позиции M(1) ионами кальция, по-видимому, происходит и в структуре твердых растворов $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$, что и предопределяет уменьшение параметра c ячейки в области до $x = 3.5$, а при дальнейшем увеличении содержания ионов Ca^{2+} в твердом растворе параметр c остается неизменным, поскольку данные ионы заполняют уже положение M(2).

Как отмечалось выше, для стабилизации структуры апатита необходимо наличие в положении M(2) ионов Pb^{2+} со стереохимически активными $6s^2$ -электронными парами. По этой причине в системе $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$, в отличие от $Pb_{10-x}Ca_x(PO_4)_6(OH)_2$, замещение свинца кальцием во всем интервале составов невозможно, поскольку в предельном случае ($x = 8$) отсутствуют источники отрицательного заряда в каналах, необходимые для стабилизации структуры. Исчезновение рефлексов структуры апатита на дифрактограмме образца $x = 8$ подтверждает данный факт. В целом, наблюдаемое уменьшение параметров элементарных ячеек твердых растворов со структурой апатита при замещении ионов Pb^{2+} (ионные радиусы 1.19 и 1.35 Å, для координационных чисел 6 и 9 соответственно [16]) ионами Ca^{2+} (ионные радиусы 1.00 и 1.18 Å [16]) обуслов-

лено меньшим размерами последних. А предел замещения ($x = 5.4$) в системе $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$ лимитируется необходимостью присутствия в структуре твердого раствора стереохимически активных $6s^2$ -электронных пар ионов Pb^{2+} .

Склонность ионов Ca^{2+} к заселению кристаллографического положения M1 в кристаллической решетке апатита принималась во внимание при уточнении методом Ритвельда особенностей структуры твердых растворов $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$. Результаты расчетов приведены в табл. 2 и 3.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа порошка в кристаллической структуре незамещенного образца $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ ионы натрия практически полностью (96 % от общего содержания) располагаются в положении M(1) структуры апатита, в то время как катионное положение M2 на 99 % заселено ионами Pb^{2+} . Полученные данные, как по заселенности позиций, так и по величинам межатомных расстояний в координационных полиэдрах M(1) и M(2) (табл. 3), согласуются с результатами исследования структуры монокристалла $Pb_8Na_2(PO_4)_6$, приведенными в работе [17].

При уточнении особенностей структуры твердых растворов $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$ методом Ритвельда принимали во внимание следующие положения: 1) все химические элементы, входящие в состав твердого раствора находятся в ионной форме; 2) соблюдается принцип электронейтральности; 3) все кристаллографические позиции структуры апатита (за исключением положения X) заполнены и не содержат вакансий. Кроме того, исходя из характера изменения параметров элементарных ячеек твердых растворов $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$, в образцах состава $x = 1, 2$ и 3 при проведении уточнения ионы Ca^{2+} фиксировались в положении M1 и рассчитывалось распределение ионов Na^+ и Pb^{2+} между двумя катионными положениями структуры апатита. В образце состава $x = 4$ ионы Pb^{2+} фиксировались в

Таблица 2.

Заселенность катионных позиций в структуре $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$ и факторы достоверности

Состав	$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	$x = 4$	$x = 5$
Pb(1) (4f)	2.09(1)	1.13(1)	0.40(1)	0.07(1)	0.00	0.00
Na(1) (4f)	1.91(1)	1.87(1)	1.60(1)	0.93(1)	0.30(9)	0.30
Ca(1) (4f)	-	1.00	2.00	3.00	3.70(9)	3.70
Pb(2) (6h)	5.91(1)	5.87(1)	5.60(1)	4.93(1)	4.00	3.00
Na(2) (6h)	0.09(1)	0.13(1)	0.40(1)	1.07(1)	1.70(9)	1.70
Ca(2) (6h)	-	0.00	0.00	0.00	0.30(9)	1.30
R_B	7.03	5.37	4.62	4.28	5.33	7.02
R_F	6.54	4.94	3.57	3.62	4.64	5.69
R_p	6.76	6.53	5.95	5.76	5.87	6.26
R_{wp}	8.54	8.28	7.60	7.55	7.64	8.19
χ^2	1.51	1.43	1.43	1.48	1.55	1.80

позиции М(2) и рассчитывалось распределение ионов Na^+ и Ca^{2+} между двумя вышеуказанными кристаллографическими положениями. В образце $x = 5$ использовалась такая же заселенность кристаллографического положения М(1), как и в образце $x = 4$, поскольку данные твердые растворы характеризуются одинаковой (в пределах точности определения) величиной параметра c элементарной ячейки. Заселенности катионных позиций, полученные в результате уточнения кристаллической структуры твердых растворов $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$, представлены в табл. 2. Следует отметить, что при проведении уточнения предпринимались и другие варианты фиксирования атомов в кристаллографических положениях, однако они приводили к результатам, не имеющим физического смысла.

Таким образом можно отметить предрасположенность ионов Ca^{2+} и Pb^{2+} к заселению соответственно положений М(1) и М(2) в кристаллической решетке $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$, а также постепенное «вытеснение» ионов Na^+ из положения М(1) в М(2) ионами Ca^{2+} по мере увеличения содержания последних в структуре твердого раствора.

Уточнение структуры образца $x = 2$ системы $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$, по заселенности позиций и величинам межатомных расстояний, удовлетворительно согласуются с данными [11, 12] для поликристаллических образцов $\text{Pb}_6\text{Ca}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$. Например, катионное положение М(2) заселено ионами Pb^{2+} по нашим расчетам на 93 %, по данным [12] на 91 % и на 96 % [11]. Однако в последнем случае уточнение структуры методом

Таблица 3

Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$

Координационный полиэдр М(1)					
Состав	М(1)–О(1)×3	М(1)–О(2)×3	М(1)–О(3)×3	<М(1)–О>	
$x = 0$	2.428(16)	2.693(18)	2.913(2)	2.678	
$x = 1$	2.424(20)	2.665(19)	2.904(3)	2.664	
$x = 2$	2.397(18)	2.574(18)	2.889(4)	2.620	
$x = 3$	2.40(3)	2.56(3)	2.872(6)	2.61	
$x = 4$	2.379(18)	2.552(18)	2.855(4)	2.595	
$x = 5$	2.381(18)	2.540(19)	2.840(4)	2.590	
$x = 0$ [17]	2.447(14)	2.720(13)	2.912(12)	2.693	
$x = 2$ [11]	2.387(3)	2.561(3)	2.764(3)	2.571	
$x = 2$ [12]	2.5344(12)	2.5856(13)	2.8636(13)	2.6612	
Координационный полиэдр М(2)					
Состав	М(2)–О(1)	М(2)–О(2)	М(2)–О(3)×2	М(2)–О(3)×2	<М(2)–О>
$x = 0$	2.77(4)	2.21(2)	2.622(3)	2.508(1)	2.54
$x = 1$	2.87(3)	2.19(2)	2.603(3)	2.491(1)	2.55
$x = 2$	2.93(2)	2.212(16)	2.584(3)	2.477(1)	2.54
$x = 3$	2.98(3)	2.192(16)	2.574(3)	2.464(1)	2.54
$x = 4$	2.97(2)	2.193(16)	2.573(4)	2.456(1)	2.54
$x = 5$	2.98(2)	2.191(16)	2.571(5)	2.451(1)	2.54
$x = 0$ [17]	2.765(15)	2.241(16)	2.631(11)	2.505(13)	2.546
$x = 2$ [11]	3.143(3)	2.256(3)	2.598(3)	2.499(4)	2.599
$x = 2$ [12]	2.7737(6)	2.2083(6)	2.5864(9)	2.4878(14)	2.5217
Координационный полиэдр PO_4					
Состав	Р–О(1)	Р–О(2)	Р–О(3)×2	<Р–О>	М(2)–М(2)×3
$x = 0$	1.54(4)	1.557(19)	1.578(8)	1.56	4.332(4)
$x = 1$	1.51(3)	1.548(19)	1.555(7)	1.54	4.322(4)
$x = 2$	1.55(3)	1.570(19)	1.547(6)	1.55	4.305(4)
$x = 3$	1.56(3)	1.567(18)	1.527(6)	1.54	4.246(4)
$x = 4$	1.58(3)	1.580(19)	1.503(6)	1.54	4.200(5)
$x = 5$	1.59(3)	1.600(18)	1.484(6)	1.54	4.175(6)
$x = 0$ [17]	1.525(16)	1.535(17)	1.531(13)	1.531	
$x = 2$ [11]	1.543(3)	1.552(3)	1.524(3)	1.536	
$x = 2$ [12]	1.5334(4)	1.5559(4)	1.5248(4)	1.5347	

Ритвельда отличается несколько большими величинами факторов достоверности ($R_B = 9.31$; $R_F = 5.43$; $R_p = 9.30$; $R_{wp} = 11.6$; $\chi^2 = 3.28$) в сравнении с результатами, полученными нами (табл. 2) и авторами [12].

На основании уточненных значений координат атомов и величин параметров элементарных ячеек твердых растворов рассчитаны межатомные расстояния в структуре $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$, некоторые из них представлены в табл. 3.

Анализ межатомных расстояний показывает, что вхождение ионов Ca^{2+} в кристаллическую структуру соединения $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ приводит к уменьшению расстояния $M(1)-O(2)$, при этом существенным образом изменение данной величины происходит в интервале до $x = 2$, что вовсе не удивительно, поскольку именно в этой области наблюдается уменьшение содержания ионов Pb^{2+} в позиции $M(1)$. Также можно отметить тенденцию к уменьшению и других межатомных расстояний металл – кислород в полиэдре $M(1)$ структуры апатита. Характер изменения средних расстояний $\langle M(1) - O \rangle$ в целом соответствует уменьшению расстояния $M(1)-O(2)$.

В полиэдре $M(2)$ можно отметить увеличение расстояния $M(2)-O(1)$ в области до $x = 3$, а также тенденцию к уменьшению величин $M(2)-O(3)$, поэтому средние межатомные расстояния $\langle M(2)-O \rangle$ не изменяются с увеличением содержания ионов кальция в твердом растворе. Также остаются неизменными величины средних расстояний $\langle P-O \rangle$ в полиэдрах PO_4 .

Обращает на себя внимание изменение расстояний $M(2)-M(2)$ в треугольниках канала структуры апатита, существенное уменьшение которых наблюдается в области $x > 2$. Именно в данной области составов происходит значительное уменьшение содержания ионов Pb^{2+} в катионном положении $M(2)$, что приводит к снижению электростатического отталкивания между ионами, как за счет уменьшения числа неподелённых электронных пар в канале структуры, так и за счет заселения положения $M(2)$ меньшими по размерам и заряду (в сравнении с Pb^{2+}) ионами Na^+ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы твердые растворы в системе $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$. Установлено, что замещение свинца на кальций протекает в области до $x = 5.4$ и лимитируется необходимостью наличия $6s^2$ -электронных пар

ионов Pb^{2+} в канале структуры апатита. С увеличением содержания кальция в твердом растворе происходит существенное уменьшение расстояний $M(1)-O(2)$ в области до $x = 2$ и $M(2)-M(2)$ в интервале $2 < x \leq 5$, изменение которых коррелируется с заселенностью катионных позиций структуры апатита. Кроме того, установлено, что по мере увеличения степени замещения происходит изменение заселенности позиций большинством ионов натрия, которые из положения $M(1)$ переходят в положение $M(2)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: physico-chemistry and microstructure aspects / D. Grossin [et al.] // *Acta Biomaterialia*. 2010. — V. 6, — № 2. — P. 577–588.
2. Luminescence of Ce^{3+} -activated chalcogenide apatites $Ca_{10}(PO_4)_6Y$ ($Y = S, Se$) / J. Zhang [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2009. — Vol. 114, N 1. — P. 242–246.
3. Yoshioka H. Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions / H. Yoshioka, Y. Nojiri, S. Tanase // *Solid State Ionics*. — 2008. — Vol. 179, N 38. — P. 2165–2169.
4. Kale S. Conventional and microwave-assisted multicomponent reaction of alkyne, halide and sodium azide catalyzed by copper apatite as heterogeneous base and catalyst in waste / S. Kale, S. Khandal, S. Disale [et al.] // *Current Chemistry Letters*. — 2012. — Vol. 1. — P. 69–80.
5. Zhua Y. Synthesis of the Lead-Calcium HAP Solid Solutions / Y. Zhua [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. — 2015. — Vol. 88, N 1. — P. 178–183.
6. Babayevskaya N.V. Crystal structure and luminescent properties of europium activated $Ca_{10-x}M_x(PO_4)_6F_2$ ($M = Pb, Mg$) prepared via precipitation from aqueous solutions / N.V. Babayevskaya, Y.N. Savvin, A.V. Tolmachev // *Inorganic Materials*. — 2007. — Vol. 43, N 8. — P. 873–877.
7. Structural and luminescent properties of new Pb^{2+} -doped calcium chlorapatites $Ca_{10-x}Pb_x(PO_4)_6Cl_2$ ($0 \leq x \leq 10$) / M. Mehnaoui [et al.] // *Journal of physics: Condensed Matter*. — 2008. — Vol. 20. — art. 275227.
8. Dong Z.-L. Calcium-lead fluoro-vanadinite apatites. I Disequilibrium structures / Z.-L. Dong, T.J. White // *Acta Cryst.* — 2004. — B60. — P. 138–145.
9. A Solid-State NMR Study of Lead and Vana-

dium Substitution into Hydroxyapatite. / H. Pizzala [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2009. — Vol. 131. — P. 5145–5152.

10. Engel G. Mischkristallbildung und Kationenordnung im System Bleihydroxylapatit-Calciumhydroxylapatit / G. Engel, F. Kreig, G. Reif // J. Solid State Chem. — 1975. — Vol. 15. — P. 117–126.

11. Structure and ionic conductivity of the lacunary apatite $\text{Pb}_6\text{Ca}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ / T. Naddari [et al.] // Solid State Ionics. — 2003. — Vol. 158. — P. 157–166.

12. Elaboration, Rietveld refinements and vibrational spectroscopic study of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{CaPb}_3(\text{PO}_4)_3$ lacunary apatites ($0 \leq x \leq 1$). / S. Lahrich [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2015. — Vol. 145. — P. 493–499.

13. Synthesis and distribution of cations in substituted lead phosphate lacunary apatites / B. Hamdi

[et al.] // Mat. Res. Bull. — 2007. — Vol. 42. — P. 299–311.

14. Synthesis, Rietveld refinements and Raman spectroscopic studies of tricationic lacunary apatites $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Pb}_4(\text{AsO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) / B. Manoun [et al.] // Journal of Molecular Structure. — 2011. — Vol. 986. — P. 1–9.

15. The crystal structure of lacunary apatite $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$. / M. El Koumiri [et al.] // Mat. Res. Bull. — 2000. — Vol. 35. — P. 503–513.

16. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Cryst. — 1976. — Vol. 32. — P. 751–767.

17. Toumi M. Crystal structure and spectroscopic studies of $\text{Na}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6$ / M. Toumi, T Mhiri // J. Ceramic Soc. Japan. — 2008. — Vol. 116. — P. 904–908.

Донецкий национальный университет

Игнатов А. В., к.х.н. доцент кафедры неорганической химии

Тел.: +38 095 318 22 38

E-mail: 8051978@gmail.com

Donetsk National University

Ignatov A. V., PhD in Chemistry, associate professor, Department of Inorganic Chemistry

Ph.: +38 095 318 22 38

E-mail: 8051978@gmail.com

Жегайло А. О., ассистент кафедры неорганической химии

Тел.: +38 066 555 96 23

E-mail: zhegailoalisa@mail.ru

Zhegailo A. O., Assistant of the Department of Inorganic Chemistry

Ph.: +38 066 555 96 23

E-mail: zhegailoalisa@mail.ru

Яблочкова Н. В., к.х.н., доцент кафедры неорганической химии

Тел.: +38 050 141 00 09

E-mail: natasha05072008@rambler.ru

Yablochkova N. V., PhD in Chemistry, associate professor, Department of Inorganic Chemistry

Ph.: +38 050 141 00 09

E-mail: natasha05072008@rambler.ru

Гетьман Е. И., д.х.н., профессор, кафедра неорганической химии

Тел.: +38 066 434 63 21

E-mail: gtmn@i.ua

Get'man Eugeny I., Doctor of Chemistry, Professor, Department of Inorganic Chemistry

Ph.: +38 066 434 63 21

E-mail: gtmn@i.ua