

## ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СВИНЦА НА КАЛЬЦИЙ В СИСТЕМЕ $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$

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  $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 8$ ). 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  $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 8$ ) 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:  $Ca_{10-x}Pb_x(PO_4)_6(X)_2$  ( $X = OH$  [5], F [6], Cl [7]),  $Pb_xCa_{10-x}(VO_4)_6F_{2x}$  [8],  $Pb_xCa_{10-x}(VO_4)_y(PO_4)_{6-y}(OH)_2$  [9]. В то же время отсутствуют данные исследования твердых растворов  $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$ , образование которых обусловлено замещением свинца кальцием в двойном фосфате натрия свинца  $Pb_8Na_2(PO_4)_6$  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  $Pb_6Ca_2Na_2(PO_4)_6$  ( $a = 9.660 \text{ \AA}$ ;  $c = 7.082 \text{ \AA}$ ) и  $Pb_4Ca_4Na_2(PO_4)_6$  ( $a = 9.595 \text{ \AA}$ ;  $c = 7.025 \text{ \AA}$ ), синтезированные при температуре  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Также описано получение методом твердофазных реакций при температуре  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  поликристаллического образца  $Pb_6Ca_2Na_2(PO_4)_6$  ( $a = 9.658(8) \text{ \AA}$  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  $Pb_6Ca_xNa_{2-x}(PO_4)_6$  ( $a = 9.6834(1) \text{ \AA}$  и  $c = 7.1064(1) \text{ \AA}$ ) получен при температуре  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  при изучении изоморфного замещения в системе  $Na_{(2-x)}K_xCa_2Pb_6(PO_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) методами рентгеноструктурного анализа порошка ИК- и КР-спектроскопии [12]. Поэтому целью данной работы является изучение изоморфного замещения свинца на кальций в системе  $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 8$ ) и исследование кристаллической структуры твердых растворов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения твердых растворов  $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$  исходные вещества квалификации «х.ч.»:  $PbO$ ,  $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  и  $(NH_4)_2HPO_4$  взвешивали на электронных аналитических весах с погрешностью  $\pm 0.2$  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 ( $CuK_\alpha$ -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  $0.05^\circ$  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  $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$  в области составов  $x < 5.5$  на дифрактограммах присутствуют только рефлексы фазы двойного фосфата натрия-свинца  $Pb_8Na_2(PO_4)_6$  со структурой апатита (рис. 1). В области  $x \geq 5.5$ , кроме указанной фазы, присутствуют рефлексы фазы  $Ca_{10}Na(PO_4)_7$ , интенсивность которых возрастает с увеличением значения  $x$ . На дифрактограмме образца состава  $x = 8$  отсутствуют рефлексы фазы структуры апатита.

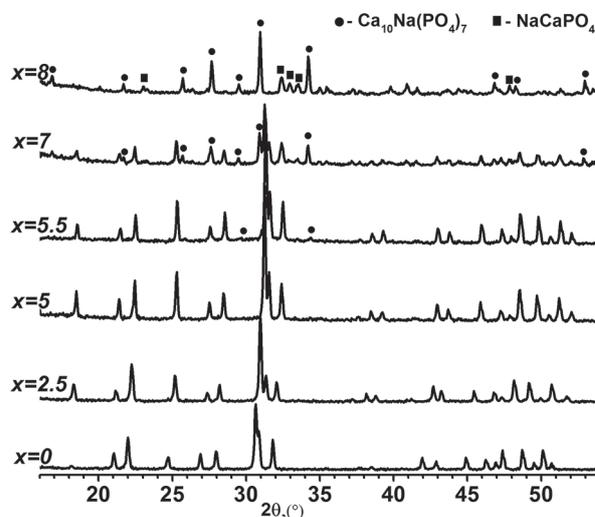


Рис. 1. Дифрактограммы образцов состава  $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$

Образование твердых растворов  $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$  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.

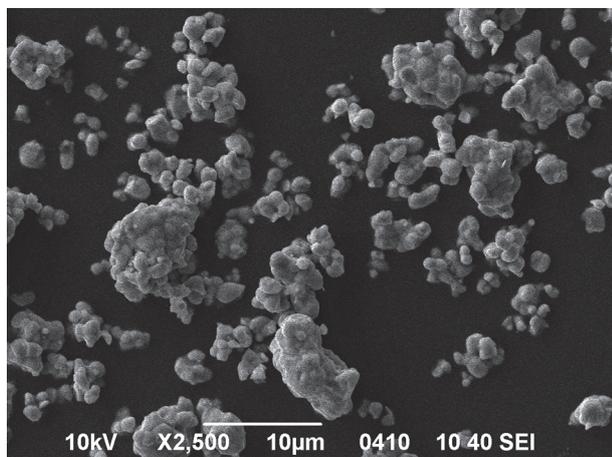


Рис. 2. Микрофотография образца состава  $x = 5$  системы твердых растворов  $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$  ( $\times 2500$ )

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  $P6_3/m$ ), 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  $60^\circ$  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].

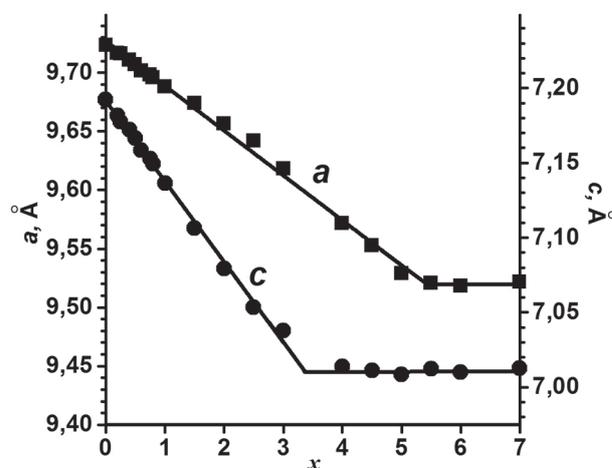


Рис. 3. Зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов  $Pb_{8-x}Ca_xNa_2(PO_4)_6$  от состава  $x$ .

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.								
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
$\chi^2$	1.51	1.43	1.43	1.48	1.55	1.80

позиции М(2) и рассчитывалось распределение ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  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  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  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  $\text{Na}^+$  из положения М(1) в М(2) ионами  $\text{Ca}^{2+}$  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  $\text{Pb}^{2+}$  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 ( $\text{Å}$ ) 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 $\text{PO}_4$					
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 Koumri [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*

*Жегайло А. О., ассистент кафедры неорганической химии*

*Тел.: +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*

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

*Тел.: +38 066 434 63 21*

*E-mail: gtmn@i.ua*

*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*

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

*Ph.: +38 066 555 96 23*

*E-mail: zhegailoalisa@mail.ru*

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

*Ph.: +38 050 141 00 09*

*E-mail: natasha05072008@rambler.ru*

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

*Ph.: +38 066 434 63 21*

*E-mail: gtmn@i.ua*