

Х И М И Я

УДК 546.881.5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАНАДИНИТА

© 2008 г.

Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, Е.Н. Буланов, З.С. Дашкина

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 06.05.2008

Впервые методом высокотемпературной реакции в твердой фазе синтезировано соединение состава $Pb_5(VO_4)_3Cl$, являющееся синтетическим аналогом минерала ванадинита. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии совместно с высокотемпературной рентгенографией обнаружен необратимый полиморфный переход при $730^\circ C$, при котором происходит понижение симметрии элементарной ячейки. Методом адиабатической реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования и полиморфного перехода $Pb_5(VO_4)_3Cl$.

Ключевые слова: ванадинит, высокотемпературная рентгенография, калориметрия.

Соединения с общей формулой $A^{II}_5(B^VO_4)_3L$ (A^{II} – Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; B^V – P, As, V; L – OH, F, Cl) являются объектами геохимии и биохимии. Некоторые авторы [1–4] приводят данную формулу в виде $A^{II}_{10}(B^VO_4)_6L_2$, что целесообразно в случае анионного гетеровалентного изоморфизма в позиции L. Например, в гидроксилapatите состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, являющемся основным компонентом костной ткани, гидроксильные группы могут замещаться на карбонатные группы, образуя твердые растворы состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}(CO_3)_x$. Кроме того, многие соединения с указанной общей формулой известны как природные минералы, такие как апатит, гидроксилapatит, миметезит, ванади-

нит, пироморфит и т.д. [5, 6], поэтому комплексное их исследование представляет собой научный и практический интерес. В данной работе представлены результаты физико-химического исследования синтетического аналога ванадинита состава $Pb_5(VO_4)_3Cl$ с использованием высокотемпературной рентгенографии и калориметрии.

Структура данного соединения построена из изолированных ванадатных тетраэдров, соединенных между собой полиэдрами свинца, которые совместно образуют слои (рис. 1). Для структурного типа апатита характерны две кристаллографические позиции катиона, которые различаются по координационному числу и ло-

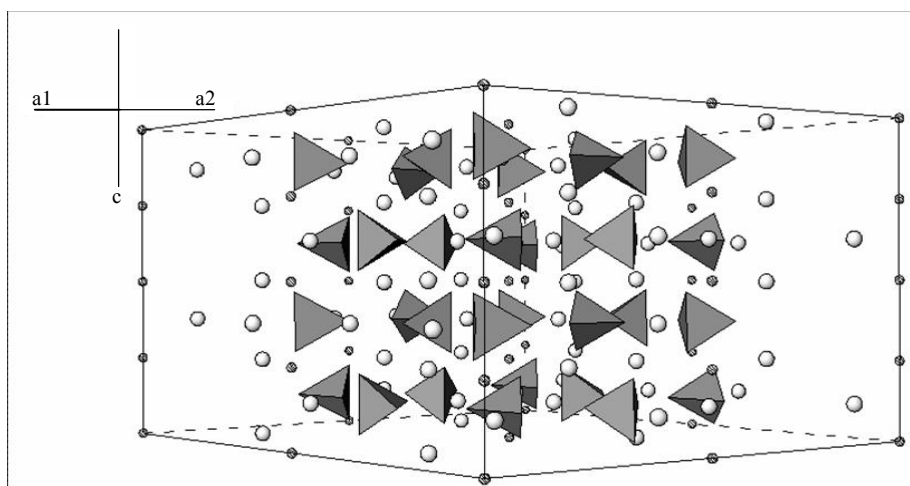
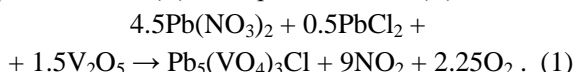


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $Pb_5(VO_4)_3Cl$

кальной симметрии. Атомы свинца, расположенные в первой позиции, формируют полиэдры в виде трехшапочных тригональных призм PbO_9 с симметрией C_3 , колонки которых расположены вдоль оси третьего порядка. Искаженные двухшапочные тригональные призмы PbO_6Cl_2 , находящиеся во второй позиции, имеют локальную симметрию C_1 [7].

Экспериментальная часть

Соединение синтезировали методом реакции в твердой фазе между оксидом ванадия(V), нитратом свинца(II) и хлоридом свинца(II):



Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровый тигель и прокачивали при температурах 350 и 450°C в течение 10 часов с диспергированием каждые 2 часа в агатовой ступке.

Съемку рентгенограмм для уточнения кристаллических структур по порошковым данным при комнатной температуре проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU (CuK_α -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0.02°, в интервале 2θ 10°–120°.

Высокотемпературные рентгеновские исследования в интервале 298–1273 К проводили на том же дифрактометре с шагом сканирования 0.02° в интервале 2θ 10°–60° с использованием приставки HA-1001 фирмы SHIMADZU.

Термические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре LABSYS фирмы SETARAM при скорости нагрева 10 град/мин. Экспериментальный термохимический материал получен с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова. Описание и техника эксперимента представлены в работе [8].

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа синтезированное нами соединение соответствует фазе состава $Pb_5(VO_4)_3Cl$, а рассчитанные параметры элементарной ячейки $a = 10.315(1)$ Å, $c = 7.349(1)$ Å, $V = 677.1(1)$ Å³ хорошо согласуются с литературными данными пр.гр. $P6_3/m$, $a = 10.317(3)$ Å, $c = 7.338(3)$ Å, $V = 676.5(3)$ Å³ [7].

Сочетание методов высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии и термического анализа (ТГ – ДТА) позволило установить ряд особенностей процессов, проходящих в соединении при нагревании.

На рис. 2 представлена термограмма изученного соединения. Как видно из кривой ДТА, в соединении наблюдаются два эффекта: экзотермический при 730.0°C и эндотермический при 752.2°C. В соответствии с данными высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии первый эффект относится к необратимому полиморфному переходу, в результате которого происходит понижение симметрии элементарной ячейки до моноклинной с пространственной группой $P112_1/b$. В результате данного фазового перехода наблюдается разрыв на графиках температурной зависимости параметров элементарной ячейки и объема (рис. 3). Эндотермический эффект соответствует обратимому полиморфному переходу без изменения симметрии элементарной ячейки [9]. Как показали рентгенографические исследования, при температуре 995°C происходит инконгруэнтное плавление ванадинита. На основании вышеизложенного схема фазовых переходов может быть представлена в следующем виде:

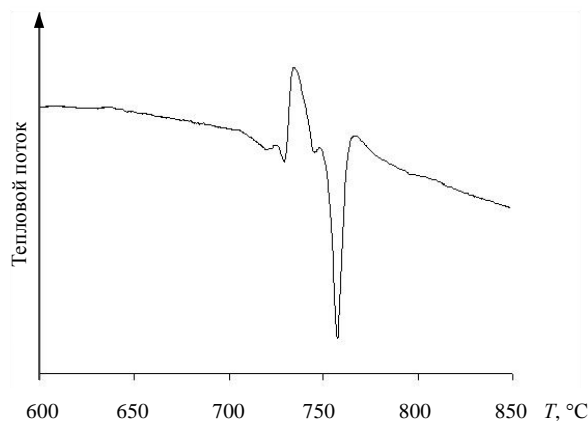
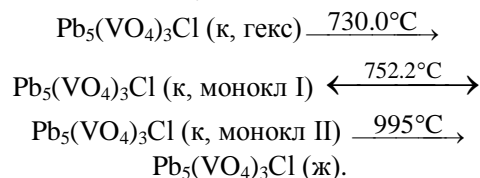


Рис. 2. Кривая ДТА ванадинита

Метод высокотемпературной рентгенографии использовали не только для изучения фазовых переходов, но и для определения коэффициентов теплового расширения (таблица). Для решения этой задачи проводили аппроксимацию уравнений $a = f(T)$ линейными функциями и расчет формуле $\alpha = \frac{1}{L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$, где L – параметр элементарной ячейки, соответствующий середине отрезка ΔT , ΔL – изменение параметра на этом отрезке [10] (таблица).

Зависимость параметров элементарных ячеек от температуры и коэффициенты теплового расширения для ванадинита

T, K	a, Å	b, Å	c, Å	γ	V, Å ³	Z
298	10.315(1)	–	7.349(1)	120	677.1(1)	2
473	10.335(2)	–	7.382(1)	120	682.9(2)	2
673	10.366(1)	–	7.415(1)	120	690.0(2)	2
873	10.395(1)	–	7.459(1)	120	698.1(2)	2
α·10 ⁶ , K ⁻¹	13.62	–	25.49	–	52.73	
973	10.415(7)	20.79(1)	7.507(3)	120.08(4)	1407(1)	4
1073	10.47(1)	20.93(2)	7.57(4)	120.26(7)	1433(2)	4
α·10 ⁶ , K ⁻¹	52.7	67.1	83.6	14.98	185.09	

$$a = 1.410 \cdot 10^{-4} \cdot T + 10.2711 \quad (298 \leq T \leq 873)$$

$$c = 1.887 \cdot 10^{-4} \cdot T + 7.2920 \quad (298 \leq T \leq 873)$$

$$V = 3.626 \cdot 10^{-2} \cdot T + 666.02 \quad (298 \leq T \leq 873)$$

$$a = 5.500 \cdot 10^{-4} \cdot T + 9.8799 \quad (973 \leq T \leq 1073)$$

$$b = 14.0 \cdot 10^{-4} \cdot T + 19.428 \quad (973 \leq T \leq 1073)$$

$$c = 6.300 \cdot 10^{-4} \cdot T + 6.8940 \quad (973 \leq T \leq 1073)$$

$$\beta = 1.8 \cdot 10^{-3} \cdot T + 118.33 \quad (973 \leq T \leq 1073)$$

$$V = 2.6 \cdot 10^{-1} \cdot T + 1154.0 \quad (973 \leq T \leq 1073)$$

Из приведенных в таблице данных видно, что в кристаллах Pb₅(VO₄)₃Cl, независимо от модификации, наблюдается значительная анизотропия теплового расширения, и данную фазу группы апатита, согласно существующей классификации [10], можно отнести к высоко-расширяющемуся соединению. Отметим, что объемный коэффициент теплового расширения моноклинной модификации в 3.5 раза больше, чем гексагональной, тогда как анизотропия расширения, характеризуемая отношением линейных коэффициентов теплового расширения, в гексагональной модификации α_c : α_a = 1.9, а в моноклинной существенно меньше и составляет α_c : α_a = 1.6 и α_c : α_b = 1.2. Несмотря на структурные изменения, приоритетное кристаллографическое направление при расширении – параметр элементарной ячейки c, что связано с большей прочностью химических связей в слоях, формируемых тетраэдрами VO₄ (рис. 1), по сравнению с межслоевыми взаимодействиями.

Для определения стандартной энтальпии образования Pb₅(VO₄)₃Cl определяли энтальпии реакций (1)–(5) ряда соединений с раствором 3М азотной кислоты в адиабатическом калориметре при 298.15 К:

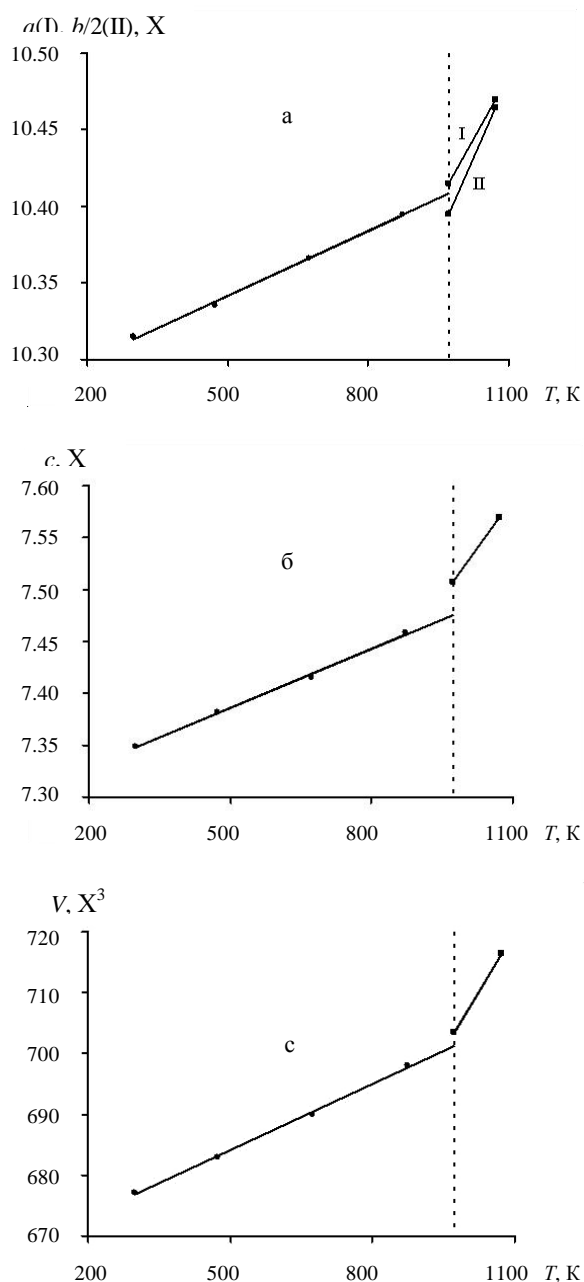
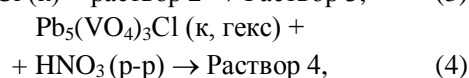
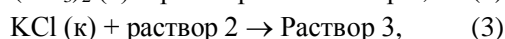
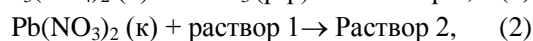
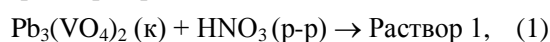
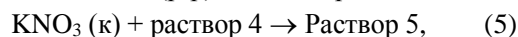
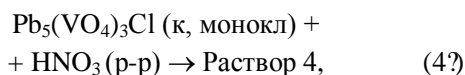


Рис. 3. Зависимость параметров (а, б) и объема (с) элементарной ячейки от температуры

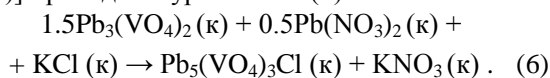


$$\Delta_f H^\circ_1 = -30.6 \pm 0.3; \Delta_f H^\circ_2 = 4.7 \pm 0.1;$$

$$\Delta_f H^\circ_3 = 6.4 \pm 0.3; \Delta_f H^\circ_4 = -110.8 \pm 0.5;$$

$$\Delta_f H^\circ_{4'} = -106.4 \pm 0.2; \Delta_f H^\circ_5 = 9.7 \pm 0.1 \text{ кДж/моль.}$$

Соотношения реагентов были подобраны таким образом, чтобы составы растворов 3 и 5 были идентичными. С учетом этого алгебраическая сумма уравнений $[1.5 \cdot (1) + 0.5 \cdot (2) + (3) - (4) - (5)]$ приводит к уравнению (6):



$\Delta_f H^\circ_6 = 1.5 \cdot \Delta_f H^\circ_1 + 0.5 \cdot \Delta_f H^\circ_2 + \Delta_f H^\circ_3 - \Delta_f H^\circ_{4(4')} - \Delta_f H^\circ_5$; $\Delta_f H^\circ_6 = -64.0 \pm 0.7$ кДж/моль для гексагональной модификации и $\Delta_f H^\circ_6 = -59.2 \pm 0.7$ кДж/моль для моноклинной. С другой стороны, в соответствии с законом Гесса можно записать уравнение (7):

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}, \kappa) = \Delta_f H^\circ(298) + 1.5 \cdot \Delta_f H^\circ(298, \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2, \kappa) + 0.5 \cdot \Delta_f H^\circ(298, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \kappa) + \Delta_f H^\circ(298, \text{KCl}, \kappa) - \Delta_f H^\circ(298, \text{KNO}_3, \kappa). \quad (7)$$

По этому уравнению с использованием значений энтальпии реакции (6) и стандартных энтальпий образования кристаллических $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ (-2376.5 ± 10.0), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (-451.7 ± 1.2), KCl (-436.6 ± 0.3), KNO_3 (-494.5 ± 0.5) (кДж/моль) [11] вычисляли стандартные энтальпии образования изученных соединения при 298.15 К:

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}, \kappa, \text{гекс}) = -2796 \pm 15 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}, \kappa, \text{монокл}) = -2800 \pm 15 \text{ кДж/моль.}$$

Энтальпию полиморфного перехода рассчитывали по уравнению (8):

$$\Delta_f H^\circ(298) = \Delta_f H^\circ_4 - \Delta_f H^\circ_{4'}, \quad (8)$$

она составила -4.4 ± 0.5 кДж/моль.

Таким образом, в результате выполненного исследования разработана методика синтеза соединения состава $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ и изучены его некоторые физико-химические характеристики.

Список литературы

1. Meneghini C., Dalconi M.C., Nuzzo S., Mobilio S., Wenk R.H. Rietveld refinement on X-ray diffraction Patterns of bioapatite in human fetal bones // Biophysical Journal. 2003. V. 81. P. 2021–2029.
2. Volianskiy Yu.L., Sulkio-Cleff B., Pilipenko V.V., Sukhodub L.B., Sukhodub L.F. Hydroxyapatite Deposition from Aqueous Solution on to TiAlV and TiAlV Covered with Collagen by the Thermal Substrate Method // Анали Мечниковского Института. 2006. № 3. С. 35–39.
3. Bose S., Saha S.K. Synthesis of hydroxyapatite nanopowders via sucrose-templated sol-gel method // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. No. 6. P. 1055–1057.
4. Nemoto R., Wang L., Aoshima M., Senna M. Increasing the crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles in composites containing bioaffinitive organic polymers by mechanical stressing // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. No. 6. P. 1014–1017.
5. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Государственное издательство геологической литературы, 1951. 542 с.
6. Вертушков Г.Н., Авдонин В.Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам: Справочник. М.: Недра, 1992. 489 с.
7. Dai Y., Hughes J.M. Crystal-structure refinements of vanadinite and pyromorphite // Canadian Mineralogist CAMIA. 1989. V. 27. P. 189–192.
8. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд. МГУ, 1966. Ч. 1. 301 с.; Ч. 2. 433 с.
9. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд. МГУ, 1987. 275 с.
10. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, 1990. 288 с.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР. 1968–1981. Вып. I–X.

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF VANADINITE

N.G. Chernorukov, A.V. Knyazev, E.N. Bulanov, Z.S. Dashkina

A compound with the composition $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, which is a synthetic analogue of the mineral vanadinite, has first been synthesized by the high-temperature solid-phase reaction. An irreversible polymorphic transition at 730°C associated with a decrease in the unit cell symmetry has been found using differential scanning calorimetry and high-temperature X-ray diffraction. Standard enthalpies of formation and polymorphic transition have been determined by the method of adiabatic reaction calorimetry.