

28. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.: Наука, 1988. - 181 с.
29. Митрофанов В.Я., Никифоров А.Е., Черепанов В.Ч. Спектроскопия обменно-связанных комплексов в ионных кристаллах. -М.: Наука, 1985. - 144 с.
30. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. Ч. 2. Перев. с англ. - М.: Мир, 1987. - 445 с.
31. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд. АН СССР, 1959. - 206 с.
32. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В. В. Печковского. - М.: Наука, 1990. - 244 с.

Поступило до редакції 01.02.2008 р.

Л.М. Абарбарчук, В.А. Копілевич, В.В. Абарбарчук
Національний аграрний університет, м. Київ

УДК 546.185.42.05

РОЗРОБКА СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ ГІДРОКСОФОСФАТУ СТРОНЦІЮ

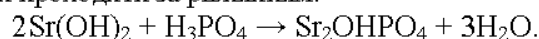
Інтерес до фосфатів стронцію викликаний можливістю їх практичного використання для виробництва люмінофорів [1,2], спеціального оптичного скла [3,4], кераміки з заданими властивостями [5], каталізаторів, інгібіторів [6], колекторів в хімічному аналізі [7] тощо.

В літературі згадується два шляхи синтезу $\text{Sr}_2\text{OH}(\text{PO}_4)_2$ і гідроксилапатиту стронцію $[\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$: 1) повільним гідролізом середнього фосфату [8-10]; 2) взаємодією стехіометричних кількостей розчинів нітрату стронцію, гідрофосфату та гідроксиду кальцію [11]. Однак, ці сполуки слід розглядати не як індивідуальний гідроксофосфат стронцію, а як його комплекс з середнім фосфатом: $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Sr}_2\text{OHPO}_4$.

Жодних відомостей про існування ще одного типу гідроксофосфату стронцію складу Sr_2OHPO_4 не знайдено, хоча існує оксифосфат $\text{Sr}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, який повинен бути кінцевим продуктом зневоднення саме Sr_2OHPO_4 .

Синтез гідроксофосфату стронцію виконаний з врахуванням закономірностей процесу одержання середнього фосфату, розглянутого раніше [12]. Тому як вихідний реагент використовували лише гідроксид стронцію, бо, як вже було з'ясовано раніше, використання в реакції нейтралізації карбонату є недоцільним внаслідок зафосфачування поверхні його зерен.

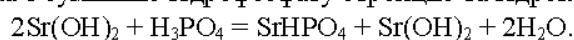
При цьому синтез повинен проходити за рівнянням:



Перші дві серії дослідів виконані у відкритому реакторі за атмосферного тиску. Синтез проводили, дотримуючись наступної послідовності операцій. В термостатований реактор з невеликою кількістю води при постійному перемішуванні по чергово вводили розчин H_3PO_4 та порошкоподібний гідроксид стронцію. При цьому було встановлено, що після введення всієї кількості реагентів при 20°C стабілізація рН реакційної суміші та повне припинення розкладу гідроксиду настає після 3-4 год. інтенсивного перемішування реагентів. Після охолодження осад відділяли від маточного розчину, промивали дистильованою водою та висушували при 50°C .

Результати першої серії експериментів наведено в табл. 1 та 2, де показано вплив температури, тривалості нейтралізації та концентрації H_3PO_4 на бруто-склад продуктів синтезу.

Встановлено (табл. 1), що температура в межах від 20 до 90°C та зміна тривалості процесу нейтралізації від 1 до 10 год. майже не впливають на бруто-склад продуктів синтезу, які за мольним співвідношенням $\text{SrO}:\text{P}_2\text{O}_5$ повинні належати до гідроксофосфату стронцію. Але рентгенофазовий аналіз показав, що одержана сполука є сумішшю гідрофосфату стронцію та гідроксиду стронцію:



Розрахунки за допомогою кількісного рентгенофазового аналізу наведені в табл. 2. Дані цього експерименту вказують на існування тенденції до збільшення ступеня розкладу гідроксиду стронцію кислотою при підвищенні температури, в той же час ефективність цього фактору незначна.

Таблиця 1

Залежність бруutto-складу продуктів від тривалості та температури синтезу

Температура, °C	Тривалість, годин	Брутто-склад продуктів*
20	3	0.46 SrHPO ₄ ·0.54 Sr(OH) ₂
20	10	0.48 SrHPO ₄ ·0.52 Sr(OH) ₂
50	3	0.48 SrHPO ₄ ·0.52 Sr(OH) ₂
50	10	0.49 SrHPO ₄ ·0.51 Sr(OH) ₂
70	3	0.48 SrHPO ₄ ·0.52 Sr(OH) ₂
70	10	0.51 SrHPO ₄ ·0.49 Sr(OH) ₂
90	1	0.41 SrHPO ₄ ·0.59 Sr(OH) ₂
90	3	0.47 SrHPO ₄ ·0.53 Sr(OH) ₂
90	5	0.47 SrHPO ₄ ·0.53 Sr(OH) ₂
90	10	0.56 SrHPO ₄ ·0.44 Sr(OH) ₂

* – розрахунки проведені тільки для компонентів, вміст яких перевищує 10%.

За даними, приведеними в табл. 2, слідує, що при використанні дуже розведеної або надто концентрованої H₃PO₄ вміст нерозкладеного гідроксиду в продуктах синтезу зростає. При цьому, навіть при оптимальній концентрації ортофосфатної кислоти, ступінь розкладу гідроксиду в синтезі не перевищує 56.4%. Тобто, одержати гідроксофосфат стронцію за реакцією нейтралізації фосфатної кислоти гідроксидом стронцію при атмосферному тиску не можна. При цьому дані табл. 1 та 2 вказують, що процес який при цьому відбувається проходить з утворенням суміші гідрофосфату та гідроксиду стронцію за рівнянням, яке наведено вище.

Таблиця 2

Залежність ступеня розкладу Sr(OH)₂ від концентрації H₃PO₄

Концентрація H ₃ PO ₄ , моль/л	Ступінь розкладу Sr(OH) ₂ , %
1.025	41.3
2.05	52.6
4.1	56.4
8.2	42.9

В другій серії дослідів вивчали залежність ступеня розкладу гідроксиду стронцію від надлишку йонів H⁺, введених до реакційної маси у вигляді H₃PO₄, або CH₃COOH (табл. 3).

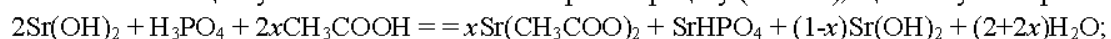
Таблиця 3

Брутто-склад продуктів в залежності від надлишку йонів H⁺

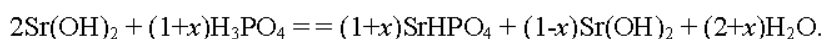
Надлишок H ⁺	Введено кислоти, %		Брутто-склад продуктів
	H ₃ PO ₄	НАс	
5	105	-	0.55 SrHPO ₄ ·0.45 Sr(OH) ₂
10	110	-	0.61 SrHPO ₄ ·0.39 Sr(OH) ₂
20	120	-	0.72 SrHPO ₄ ·0.28 Sr(OH) ₂
5	100	5	0.51 SrHPO ₄ ·0.49 Sr(OH) ₂
10	100	10	0.54 SrHPO ₄ ·0.46 Sr(OH) ₂
20	100	20	0.60 SrHPO ₄ ·0.40 Sr(OH) ₂

* – розрахунки зроблені тільки для компонентів, вміст яких перевищує 10%.

Встановлено, що введення навіть незначного надлишку йонів H⁺ у вигляді фосфатної кислоти (105% стехіометричного) призводить до зменшення мольного відношення SrO:P₂O₅ від 4.0 до 3.9. Заміна фосфатної кислоти на оцтову майже не впливає на перебіг процесу (табл. 3), що описується рівнянням:



або при надлишку фосфатної кислоти:



Кількісний рентгенофазовий аналіз продуктів синтезу (табл. 3) підтверджує, що порівняно з першою серією дослідів, кількість гідрофосфату стронцію в них дещо збільшилась.

Отже, продуктами реакції нейтралізації фосфатної кислоти порошкоподібним гідроксидом стронцію при мольному співвідношенні $\text{SrO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 4$ та $20\text{-}90^\circ\text{C}$ є адукти гідрофосфату стронцію з гідроксидом або оксидом стронцію.

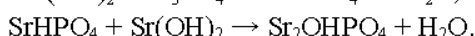
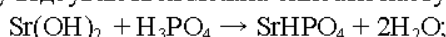
Таблиця 4

Фазовий склад продуктів синтезу, залежно від температури та тривалості процесу

Температура, $^\circ\text{C}$	Тривалість, год.	Мольне співвідношення	Вміст фаз за даними РФА, %		
			$\text{Sr}(\text{OH})_2$	SrHPO_4	Sr_2OHPO_4
120	24	3,99	48	52	-
120	72	4,00	33	35	32
120	144	3,98	25	24	51
170	24	3,98	41	39	20
170	72	4,00	29	31	40
170	144	3,99	12	11	77
200	24	4,00	12	8	80
200	72	3,99	2	сліди	98
200	144	4,00	-	-	100

Тому, в третій серії дослідів, вивчались умови нейтралізації фосфатної кислоти гідроксидом стронцію в гідротермальних умовах при $120\text{-}200^\circ\text{C}$ та відповідному тиску (0,2-1,6 МПа) (табл. 4).

Суть процесів, які при цьому відбуваються можна описати наступними рівняннями:



Для ідентифікації фосфату, одержаного в умовах останнього досліду (табл. 4), дифрактограму синтезованої сполуки порівнювали з рентгенограмами середнього та гідрофосфату стронцію (табл. 5), оскільки дані щодо гідроксофосфату стронцію в літературі відсутні.

Таблиця 5

Порівняння рентгенографічних характеристик синтезованого Sr_2OHPO_4 зі стандартними зразками гідро- та середнього ортофосфатів стронцію

Експериментальні дані Sr_2OHPO_4		$\beta\text{-SrHPO}_4$ [13]12-368		$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ [13] 24-1008	
d	Γ_0	d	Γ_0	d	Γ_0
		5.76	18		
5.01	70				
		4.65	14		
		4.57	25	4.545	7
4.23	50				
		4.15	6		
4.00	25	4.01	20		
		3.65	55		
		3.59	100		
3.42	100			3.390	10
		3.26	70		
		3.13	85		
3.17	10				
3.01	10	3.02	75	3.012	100
		2.87	40		
2.71	45			2.695	85
2.59	10	2.60	35		

Експериментальні дані Sr_2OHPO_4		$\beta\text{-SrHPO}_4$ [13]12-368		$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ [13] 24-1008	
d	Γ_0	d	Γ_0	d	Γ_0
				2.53	18
2.50	10				
		2.43	20		
2.35	25	2.36	6		
		2.33	10	2.320	3
		2.31	20		
2.27	20	2.27	35	2.273	11
		2.23	30		
2.20	15			2.198	11
				2.188	2
		2.13	14		
2.11	10	2.10	10	2.110	14
				2.088	7
2.05	50	2.06	18		
		2.01	35	2.008	35
		1.99	25		
1.82	15			1.821	20

Визначені наступні параметри елементарної комірки синтезованої речовини, яку ідентифікували, як $\text{Sr}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$: $a=12.31$; $b=7.18$; $c=9.32$; $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=67.3^\circ$.

Для одержання індивідуального гідроксофосфату стронцію нами розроблена наступна препаративна методика його синтезу: у фторопластовий стакан об'ємом 27 см^3 , який знаходився у металічному циліндрі з герметизованою кришкою, вводять $\sim 1 \text{ г}$ гідроксиду стронцію та стехіометричну кількість концентрованої H_3PO_4 і доливають до верху дистильованою водою (коефіцієнт заповнення реактора не менше 98%); реактор герметизують і витримують в термостаті при $170\text{-}200^\circ\text{C}$ протягом 144 год.; після закінчення реакції стакан охолоджують, осад промивають дистильованою водою та висушують при 60°C .

В синтезованому фосфаті знайдено, % мас: SrO – 71.71; P_2O_5 – 24.56; H_2O – 3.73.

Розраховано на $\text{Sr}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$, % мас: SrO – 71.70; P_2O_5 – 24.57; H_2O – 3.73.

РЕЗЮМЕ

Досліджено взаємодією гідроксиду стронцію з фосфатною кислотою та з'ясовано вплив температури, тривалості нейтралізації та концентрації H_3PO_4 на бруто-склад продуктів реакції. Розроблено препаративну методику одержання гідроксофосфату стронцію $\text{Sr}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ та встановлено його рентгенографічні характеристики.

РЕЗЮМЕ

Исследовано взаимодействие гидроксида стронция с фосфорной кислотой и влияние температуры, продолжительности нейтрализации и концентрации H_3PO_4 на бруто-состав продуктов реакции. Разработана препаративная методика получения гидрооксофосфата стронция $\text{Sr}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ и установлены его рентгенографические характеристики.

SUMMARY

The interaction of strontium hydroxide with phosphoric acid was studied. The temperature effect, durations of neutralisation and concentration H_3PO_4 on gross-structure reaction particles was investigated. The preparative reception technique of strontium hydroxophosphate $\text{Sr}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ its X-ray characteristics was developed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Константинова-Шлезингер М.А. Химия ламповых гетеродесмических люминофоров. - М.: Наука, 1970. - 158 с.
2. Неорганические люминофоры / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов и др. - Л.: Химия, 1975. - 210 с.
3. Кузьменков М. М., Печковский В. В., Пльшевский С. В. Химия и технология метафосфатов. - Минск: Изд-во "Университетское", 1985. - 192 с.
4. Ragel C.V., Vallet-Reg M., Rodriguez-Lorenzo L.M. Preparation and in vitro bioactivity of hydroxyapatite/solgel glass biphasic material // Biomaterials. - 2002. - №8. - P. 1865-1872.
5. Zhitomirsky I., Petric A. Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications // Journal of the European Ceramic Society. - 2000. - V. 20. - №10. - P. 2055-2061
6. Zin I.M., Lyon S.B., Pokhmurskii V.I., Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture // Corrosion Science. - 2003 - V. 45. - №4. - P. 777-788.
7. Ковалева Н.В., Чуйко В.Т. Фосфаты металлов как коллекторы // Журн. аналит. химии. - 1973. - №10. - С. 1985-1989.
8. Brasseur H. Isomorphisme diphosphate tristroncionique hydrate et de l'hydroxylapatite // Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. - 1957. - T. 80, N 4/6. - P.194-198.
9. Brasseur H., Plutier R. Sur l'existence du phosphate tristroncionique hydrate // Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belgique. - 1957. - T. 43, N 1. - P. 19-22.
10. Plumier R. Etude radiocristallographique des phosphates mixtes de barium et de strontium obtenus par neutralisation de l'acide phosphorique dilue // Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belgique. - 1957. - T. 43, N 5. - P. 340-345.
11. Bhafnagar V.M. The cell parameters of strontium hydroxyapatite, $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ // Rev. roum. chim. - 1970. - 15, N 6. - P. 951-953.
12. Копилевич В.А., Абарбарчук Л.М. Получение среднего фосфата стронция // Экотехнология и ресурсосбережение - 1997. - №1. - С. 35-38.
13. Index powder diffraction file. JCPDS. Published by the joint commite on powder diffraction standarts. Pennsylvania, 1973.

Поступило до редакції 09.12.2007 р.