

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.11.068>

УДК 546.185

О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, М.С. Слободяник

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: oksanalivitska@gmail.com

**Вплив катіонів цезію на формування
фосфатів у водних розчинах системи
 $\text{Ca}^{2+} - \text{Cs}^+ - \text{M}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^- (\text{M}^+ - \text{Na}^+, \text{K}^+)$**

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Розглянуто особливості впливу катіонів цезію на формування кальцію фосфатів в умовах співосадження з водних розчинів системи $\text{Ca}^{2+} - \text{Cs}^+ - \text{M}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^- (\text{M}^+ - \text{Na}^+, \text{K}^+)$ за значень мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$; $\text{M}^+/\text{Cs}^+ = 1,0$ та $2,0$. Синтезовані зразки досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та елементного аналізу. Встановлено, що в умовах співосадження з водних розчинів катіони цезію сприяють формуванню фази на основі $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Ключові слова: складні фосфати, співосадження, ТГ/ДТА, сканувальна електронна мікроскопія.

В останні десятиліття значний інтерес привертають складнозаміщені кальцію фосфати, матеріали на основі яких широко застосовуються в сфері медицини (розробка матеріалів-замінників кісткової тканини) [1–3], каталізу органічних реакцій [4, 5], створення ефективних нелінійно-оптичних матеріалів [6], адсорбентів [7–9] тощо. Така різноманітність областей використання зумовлена наявністю комплексу корисних властивостей, а саме: хімічної стабільності, механічної міцності, біосумісності. Слід також зазначити, що властивості кальцію фосфатів значною мірою залежать від природи замісників у підґратках їх структури та наявності дефектів.

Останнім часом у зв'язку з необхідністю вирішення екологічних проблем, пов'язаних з утворенням, накопиченням та поширенням радіоактивних елементів, досліджуються можливості зв'язування таких катіонів (зокрема, цезію та стронцію) у стійкі матриці кальцію фосфатів апатитового та вітлокітового типу [10]. В даному випадку передбачається реалізація гетеровалентного заміщення в катіонних підґратках кристалічних структур, що може бути здійснено в умовах кристалізації багатоконпонентних розплавів, твердофазної взаємодії, а також співосадження з водних розчинів.

У роботі наведено результати дослідження впливу присутності катіонів цезію у водних розчинах на формування кальцію фосфатів у системі $\text{Ca}^{2+} - \text{Cs}^+ - \text{M}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^- (\text{M}^+ -$

© О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, М.С. Слободяник, 2018

Na^+ та K^+ , мольне співвідношення $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$) в умовах співосадження. Як фосфатну компоненту використано суміш дигідрофосфату цезію з дигідрофосфатом натрію чи калію, взятих у мольних співвідношеннях $\text{M}^+/\text{Cs}^+ = 1,0$ та $2,0$. Синтезовані зразки досліджено методами порошкової рентгенографії, інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, термогравіметрії і диференціально-термічного аналізу (ТГ/ДТА), сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійної спектроскопії.

Експериментальна частина. Синтез складнозаміщених кальцію фосфатів здійснювали методом співосадження з водних розчинів системи $\text{Ca}^{2+} - \text{Cs}^+ - \text{M}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^-$ ($\text{M}^+ - \text{Na}^+, \text{K}^+$) при мольному співвідношенні $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$ та рН 12. Як вихідні компоненти використовували такі речовини: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а”), CsH_2PO_4 (“ч. д. а”), NaH_2PO_4 (“ч. д. а”) та KH_2PO_4 (“ч. д. а”). З метою з’ясування впливу різних кількостей катіонів цезію на склад одержаних фосфатів змінювали мольне співвідношення $\text{M}^+/\text{Cs}^+ = 1,0$ та $2,0$ у вихідному розчині. Методика експерименту передбачала змішування розчинів, що містили нітрат кальцію та суміш дигідрофосфатів лужних металів, при рН 12 (досягали додаванням розчину аміаку). Одержані аморфні осади фільтрували, промивали на фільтрі дистильованою водою до відсутності якісної реакції на нітрат-іон та висушували при 100°C протягом 48 год. В подальшому зразки нагрівали до температури 700°C та аналізували.

Синтезовані фосфати охарактеризовано з використанням методів: порошкової рентгенографії (дифрактометр Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором, метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями від $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5,0 - 80,0^\circ$), ІЧ спектроскопії (спектрометр “PerkinElmer Spectrum BX” для запресованих зразків у диски з KBr, діапазон зйомки $400 - 4000\text{ см}^{-1}$), сканувальної електронної мікроскопії (мікроскоп Zeiss Gemini 1540XB з вбудованим енергодисперсійним рентгенівським аналізатором) та термогравіметрії (синхронний ТГ/ДТА аналізатор Shimadzu DTG-60H, зразки нагрівали на повітрі від кімнатної температури до 1000°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$, як стандартний матеріал для порівняння використовували $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Результати і їх обговорення. Вплив катіонів цезію на особливості формування кальцію фосфатів в умовах співосадження у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+} - \text{Cs}^+ - \text{M}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^-$

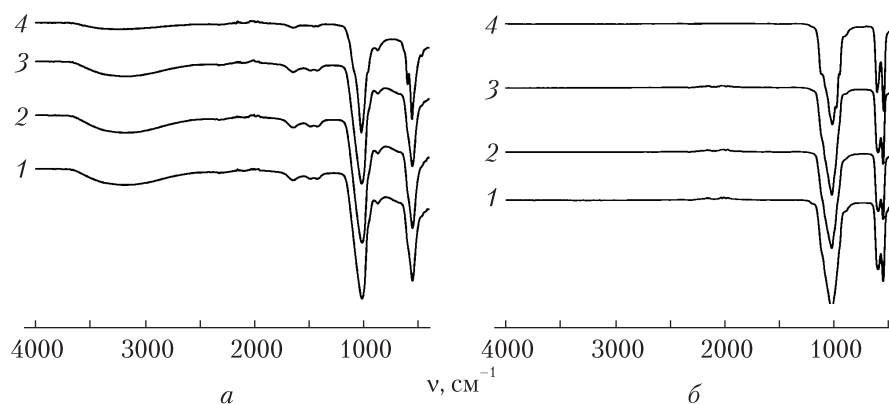


Рис. 1. ІЧ спектри зразків, синтезованих у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+} - \text{Cs}^+ - \text{M}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^-$ з мольним співвідношенням $\text{M}^+/\text{Cs}^+ = 1,0$ та $2,0$ для $\text{M}^+ - \text{Na}^+$ (криві 1, 3 відповідно) та K^+ (криві 2, 4), висушених при 100°C (а) та нагрітих до 700°C (б)

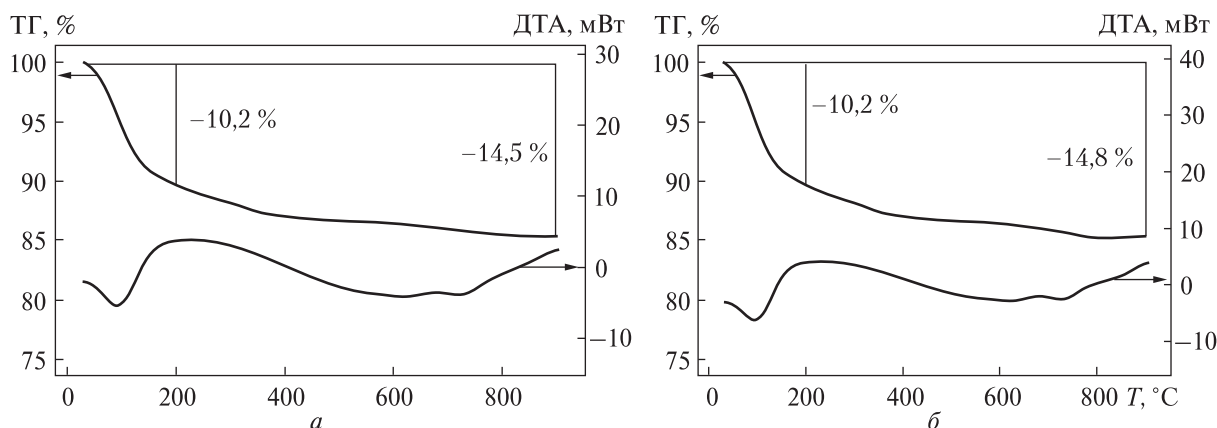


Рис. 2. Термограми зразків, синтезованих у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^{+}-\text{M}^{+}-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^{-}$ з мольним співвідношенням $M^{+}/\text{Cs}^{+} = 1,0$ для $M^{+} - \text{Na}^{+}$ (а) та K^{+} (б)

($M^{+} - \text{Na}^{+}$ та K^{+}) досліджували при мольному співвідношенні $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$, використовуючи суміш дигідрофосфату цезію з дигідрофосфатом натрію чи калію, взятих у різних мольних співвідношеннях $M^{+}/\text{Cs}^{+} = 1,0$ та $2,0$. За даними ІЧ спектроскопії для висушених зразків встановлено присутність у їх складі ортофосфатного типу аніона (смуги у частотних областях $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1 і ν_3) та $560-600 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4), що належать до коливань PO_4 -тетраедрів) та значної кількості сорбованої води (широка смуга в діапазоні $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$) (рис. 1, а). Коливальні моди незначної інтенсивності в частотних областях $1300-1600$ та $850-900 \text{ cm}^{-1}$ свідчать про незначну кількість карбонатних груп, що формуються як неконтрольований допант в умовах співосадження фосфату у водному розчині з рН 12 (див. рис. 1, а). Результати термогравіметрії засвідчили, що термічна поведінка синтезованих порошків при їх нагріванні від кімнатної температури до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ не залежить від умов їх одержання (природи лужного металу та співвідношення M^{+}/Cs^{+}) (рис. 2). Загальною закономірністю є зменшення маси до 10% (мас.) під час їх нагрівання до температури $200 \text{ }^\circ\text{C}$, що зумовлена видаленням сорбованої води, а подальше підвищення температури до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ призводить до втрати маси ще на 5% (мас.) (див. рис. 2).

З метою дослідження фазового складу синтезовані фосфати нагрівали до температури $700 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом години та аналізували методом порошкової рентгенографії. Виявлено, що фазовий склад одержаних зразків після нагрівання залежить від співвідношення M^{+}/Cs^{+} у

Умови одержання та фазовий склад зразків після нагрівання при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, одержаних у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^{+}-\text{M}^{+}-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^{-}$ ($M^{+} - \text{Na}^{+}$ та K^{+})

Зразок	M^{+}	Мольне співвідношення M^{+}/Cs^{+}	Структурний тип фази
1	Na	1,0	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
2	K	1,0	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
3	Na	2,0	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
4	K	2,0	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

вихідному розчині та природи катіона лужного металу (натрій чи калій) (таблиця, рис. 3).

Встановлено, що монофазний кальцію фосфат вітлокітового структурного типу ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) формується в процесі нагрівання зразка, синтезованого в калієвмісному розчині при мольному співвідношенні $M^{+}/\text{Cs}^{+} = 2,0$ (див. таблицю, рис. 3, а).

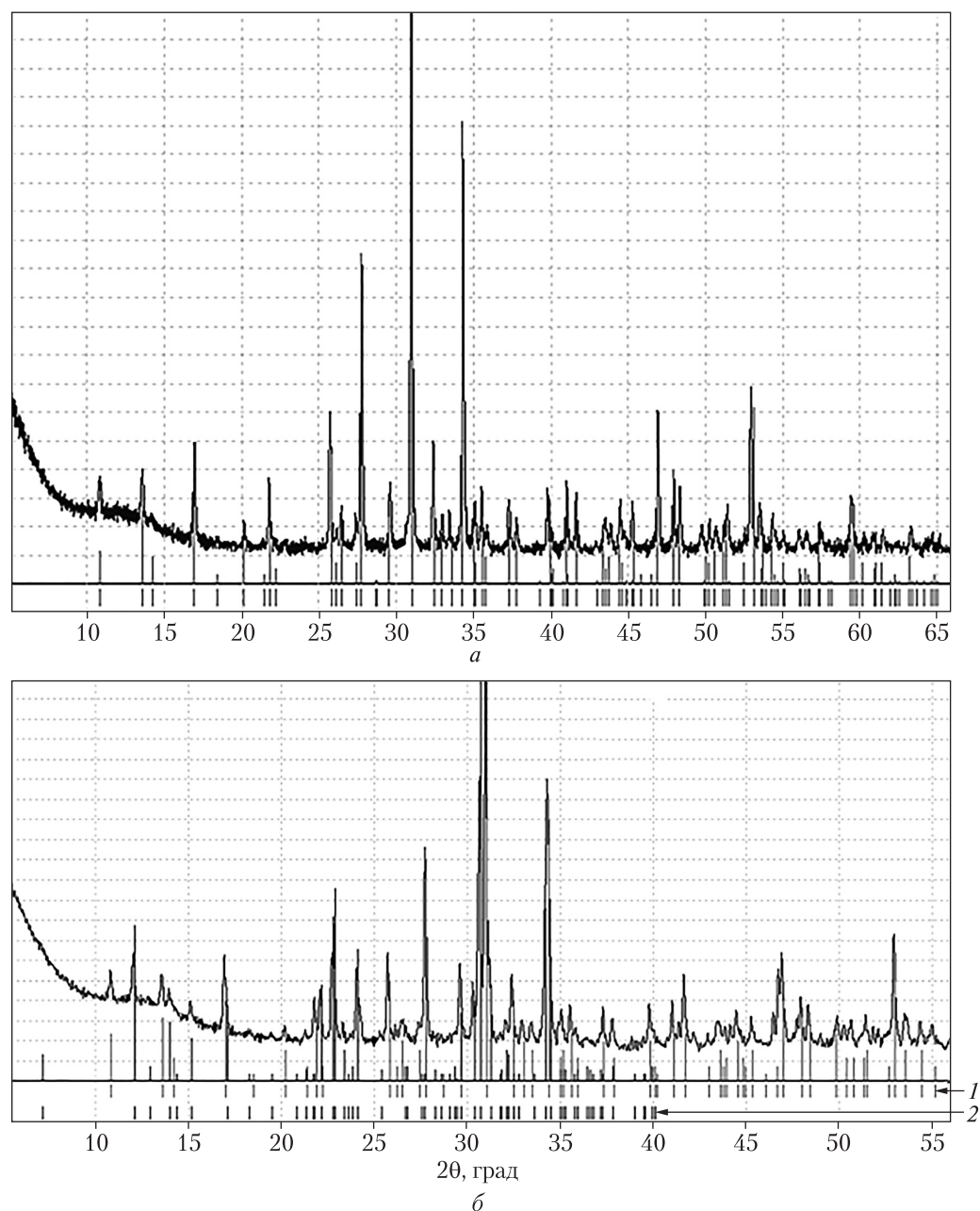


Рис. 3. Рентгенограми зразків, синтезованих у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+} - \text{Cs}^+ - \text{M}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^-$ з мольним співвідношенням $\text{M}^+/\text{Cs}^+ = 2,0$ та нагрітих до 700°C , для $\text{M}^+ - \text{K}^+$ (#00-009-0169) (а), Na^+ (1 – #00-009-0169 та 2 – #00-029-0359) (б)

Рентгенограму індексовано в тригональній сингонії (просторова група $R\text{-}\bar{3}c$), а розраховані параметри комірки: $a = 10,445(8) \text{ \AA}$, $c = 37,420(4) \text{ \AA}$, є дещо більшими за відповідні для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($a = 10,429 \text{ \AA}$, $c = 37,38 \text{ \AA}$) [11]. Останнє свідчить про реалізацію гетеровалентного заміщення катіонів кальцію катіонами лужних металів у матриці $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (вітлокітового типу). За даними літератури, каркас вітлокітового типу формують оксигенові

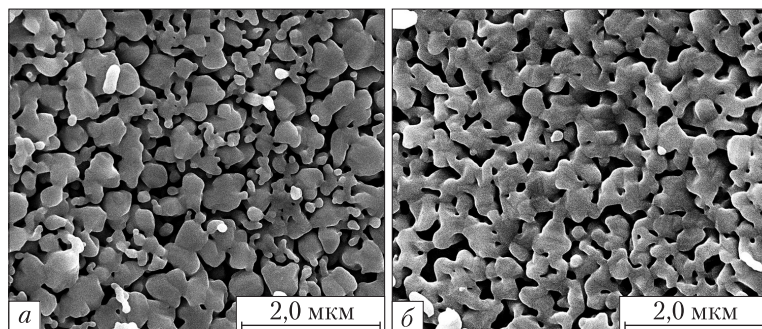


Рис. 4. Мікрофотографії сканувальної електронної мікроскопії зразків, синтезованих у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^-$ з мольним співвідношенням $\text{M}^+/\text{Cs}^+ = 1,0$ для $\text{M}^+ - \text{Na}^+$ (а) та K^+ (б) і нагрітих до 700°C

поліедри катіонів кальцію (CaO_x) та PO_4 -тетраедри, а кристалографічна формула $\text{Ca}_{0,5}[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_7]$. При заміщенні катіонів кальцію катіонами лужних металів останні заміщують кальцій в одному типі кристалографічних позицій та заселяють порожнинні позиції з формуванням фосфатів загального складу $\text{Ca}_{0,5-x}\text{M}_{2x}[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_7]$ [12].

Для решти синтезованих зразків виявлено формування суміші фаз на основі $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (вітлокітовий структурний тип) (див. таблицю, рис. 3, б). Слід відзначити, що формування фази на основі $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в умовах співосадження виявлено вперше. Раніше повідомлялося, що зазначена фаза є стабільною лише в температурному інтервалі $1120\text{--}1470^\circ\text{C}$ і нестійкою при кімнатній температурі [13]. Розрахунок параметрів комірки для фаз вітлокітового типу виявив, що лише для зразка, синтезованого в натрієвмісному розчині з мольним співвідношенням $\text{Na}^+/\text{Cs}^+ = 2,0$, значення є дещо більшими ($a = 10,493(1)$ Å, $c = 37,331(4)$ Å) порівняно з відповідними для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Для зазначеного фосфату, за даними елементного аналізу, вміст катіонів натрію становить 1,1 % (мас.), тоді як у зразка, синтезованого при $\text{Na}^+/\text{Cs}^+ = 1,0$ – лише 0,6 % (мас.). Для зразків, синтезованих у присутності катіонів калію при мольних співвідношеннях $\text{K}^+/\text{Cs}^+ = 1,0$ чи $\text{K}^+/\text{Cs}^+ = 2,0$, вміст останнього становить 0,15 чи 0,8 % (мас.) відповідно. Спільною особливістю для всіх синтезованих фосфатів є вміст катіонів цезію менше 0,2 % (мас.). При цьому слід відзначити, що зі збільшенням кількості катіонів натрію чи калію у вихідному розчині підвищується їх вміст у фосфатах, а у випадку катіонів цезію такої закономірності не відмічено. Очевидно, останнє зумовлено істотною різницею в іонних радіусах кальцію та цезію. Варто зазначити, що збільшення кількості катіонів калію в складі фосфату (синтезованого при $\text{K}^+/\text{Cs}^+ = 2,0$) нівелює вплив катіонів цезію (що спричиняють утворення фази на основі $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) та сприяє формуванню монофазного фосфату вітлокітового типу.

У наших попередніх дослідженнях [14, 15] показано, що під час утворення кальцію фосфатів у водних розчинах у присутності катіонів натрію чи калію формуються виключно фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (вітлокітовий структурний тип), що містять різну кількість зазначених катіонів лужних металів залежно від типу використаного фосфату (орто-, гідро- чи дигідрофосфату) лужного металу [14, 15]. Додавання ж цезію у вихідний розчин сприяє стабілізації фази на основі $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В ІЧ спектрах зразків, які нагрівали до температури 700°C , смуги в частотних областях $3200\text{--}3600$ та $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ не виявлені, що свідчить про відсутність сорбованої води та карбонатних груп у структурах одержаних фосфатів (див. рис. 2, б).

За даними сканувальної електронної мікроскопії встановлено, що у всіх випадках кальцію фосфати формуються у вигляді керамік з розмірами гранул від 500 до 900 нм (рис. 4).

Таким чином, дослідження взаємодії у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+} - \text{Cs}^+ - \text{M}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^-$ ($\text{M}^+ - \text{Na}^+$ та K^+ , мольні співвідношення $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$, $\text{M}^+/\text{Cs}^+ = 1,0$ та $2,0$) виявило вплив катіонів цезію на особливості формування кальцію фосфатів, що виявляється у стабілізації фаз на основі $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Встановлено, що у випадку каліє-цезієвмісної системи збільшення кількості катіонів калію сприяє утворенню фосфату вітлокітового структурного типу $\text{Ca}_{0,5-x}(\text{K}/\text{Cs})_{2x}[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_7]$. Одержані результати свідчать про те, що в умовах співосадження формуються кальцію фосфати, що містять лише незначну кількість катіонів цезію (до 0,2 % (мас.)).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Boehm A., Meininger S., Tesch A., Gbureck U., Müller F. The mechanical properties of biocompatible apatite bone cement reinforced with chemically activated carbon fibers. *Materials*. 2018. **11**. P. 192–203. doi: <https://doi.org/10.3390/ma11020192>
2. Haider A., Haider S., Han S.S., Kang I.K. Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review. *RSC Adv*. 2017. **7**. P. 442–7458. doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA26124H>
3. Bose S., Tarafder S. Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review. *Acta Biomater*. 2012. **8**. P. 1401–1421. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.017>
4. Miao D., Cavusoglu G., Lichtenberg H., Yu J., Xu H., Grunwaldt J.D., Goldbach A. Water-gas shift reaction over platinum/strontium apatite catalysts. *Appl. Catal. B: Environ*. 2017. **202**. P. 587–596. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.059>
5. Gruselle M., Tonsuaadu K. Tunable calcium-apatites as solid catalysts for classical organic reactions. *Curr. Org. Chem*. 2017. **21**. P. 688–697. doi: <https://doi.org/10.2174/1385272821666161219155302>
6. Rosticher C., Viana B., Maldiney Th., Richard C., Chanéac C. Persistent luminescence of Eu, Mn, Dy doped calcium phosphates for in-vivo optical imaging. *J. Luminescence*. 2016. **170**. P. 460–466. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.024>
7. Oliva J., De Pablo J., Cortina J.L., Cama J., Ayora C. The use of Apatite II™ to remove divalent metal ions zinc(II), lead(II), manganese(II) and iron(II) from water in passive treatment systems: Column experiments. *J. Hazard. Mater*. 2010. **184**. P. 364–374. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.045>
8. Zhu R., Yu R., Yao J., Mao D., Xing C., Wang D. Removal of Cd^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatites. *Catal. Today*. 2008. **139**. P. 94–99. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.011>
9. Oliva J., De Pablo J., Cortina J.L., Cama J., Ayora C. Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite II™: Column experiments. *J. Hazard. Mater*. 2011. **194**. P. 312–323. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.104>
10. Rigali M.J., Brady P.V., Moore R.C. Radionuclide removal by apatite. *Amer. Mineral*. 2016. **101**. P. 2611–2619. doi: <https://doi.org/10.2138/am-2016-5769>
11. Yashima M., Sakai A., Kamiyama T., Hoshikawa A. Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction. *J. Solid State Chem*. 2003. **175**. P. 272–277. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00279-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00279-2)
12. Morozov V.A., Belik A.A., Kotov R.N., Presnyakov I.A., Khasanov S.S., Lazoryak B.I. Crystal structures of double calcium and alkali metal phosphates $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). *Crystallogr. Rep*. 2000. **45**, № 1. P. 13–20. doi: <https://doi.org/10.1134/1.171129>
13. Mathew M., Schroeder L.W., Dickens B., Brown W.E. The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Acta Crystallogr*. 1977. **B33**. P. 1325–1333. doi: <https://doi.org/10.1107/S0567740877006037>

14. Malysenko A.I., Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Epple M., Prymak O. Synthesis of $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations. *Funct. Mater.* 2014. **21**. P. 333–337. doi: <https://doi.org/10.15407/fm21.03.333>
15. Strutynska N., Zatovsky I., Slobodyanik N., Malysenko A., Prylutsky Y., Prymak O., Vorona I., Ishchenko S., Baran N., Byeda A., Mischanchuk A. Preparation, characterization, and thermal transformation of poorly crystalline sodium- and carbonate-substituted calcium phosphate. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. P. 622–629. doi: <https://doi.org/10.1002/ejic.201402761>

Надійшло до редакції 10.07.2018

REFERENCES

1. Boehm, A., Meininger, S., Tesch, A., Gbureck, U. & Müller, F. (2018). The mechanical properties of biocompatible apatite bone cement reinforced with chemically activated carbon fibers. *Materials*, 11, pp. 192-203. doi: <https://doi.org/10.3390/ma11020192>
2. Haider, A., Haider, S., Han, S. S. & Kang, I.K. (2017). Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review. *RSC Adv.*, 7, pp. 442-7458. doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA26124H>
3. Bose, S. & Tarafder, S. (2012). Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review. *Acta Biomater.*, 8, pp. 1401-1421. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.017>
4. Miao, D., Cavusoglu, G., Lichtenberg, H., Yu, J., Xu, H., Grunwaldt, J. D. & Goldbach, A. (2017). Water-gas shift reaction over platinum/strontium apatite catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, 202, pp. 587-596. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.059>
5. Gruselle, M. & Tonsuaadu, K. (2017). Tunable calcium-apatites as solid catalysts for classical organic reactions. *Curr. Org. Chem.*, 21, pp. 688-697. doi: <https://doi.org/10.2174/1385272821666161219155302>
6. Rosticher, C., Viana, B., Maldiney, Th., Richard, C. & Chanéac, C. (2016). Persistent luminescence of Eu, Mn, Dy doped calcium phosphates for in-vivo optical imaging. *J. Luminescence*, 170, pp. 460-466. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.024>
7. Oliva, J., De Pablo, J., Cortina, J. L., Cama, J. & Ayora, C. (2010). The use of Apatite II™ to remove divalent metal ions zinc(II), lead(II), manganese(II) and iron(II) from water in passive treatment systems: Column experiments. *J. Hazard. Mater.*, 184, pp. 364-374. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.045>
8. Zhu, R., Yu, R., Yao, J., Mao, D., Xing, C. & Wang, D. (2008). Removal of Cd^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatites. *Catal. Today*, 139, pp. 94-99. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.011>
9. Oliva, J., De Pablo, J., Cortina, J. L., Cama, J. & Ayora, C. (2011). Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite II™: Column experiments. *J. Hazard. Mater.*, 194, pp. 312-323. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.104>
10. Rigali, M. J., Brady, P. V. & Moore, R. C. (2016). Radionuclide removal by apatite. *Amer. Mineral.*, 101, pp. 2611-2619. doi: <https://doi.org/10.2138/am-2016-5769>
11. Yashima, M., Sakai, A., Kamiyama, T. & Hoshikawa, A. (2003). Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction. *J. Solid State Chem.*, 175, pp. 272-277. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00279-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00279-2)
12. Morozov, V. A., Belik, A. A., Kotov, R. N., Presnyakov, I. A., Khasanov, S. S. & Lazoryak, B.I. (2000). Crystal structures of double calcium and alkali metal phosphates $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Li, Na, K}$). *Crystallogr. Rep.*, 45, No. 1, pp. 13-20. doi: <https://doi.org/10.1134/1.171129>
13. Mathew, M., Schroeder, L. W., Dickens, B. & Brown, W. E. (1977). The crystal structure of α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Acta Crystallogr.*, B33, pp. 1325-1333. doi: <https://doi.org/10.1107/S0567740877006037>
14. Malysenko, A. I., Strutynska, N. Yu., Zatovsky, I. V., Slobodyanik, N. S., Epple, M. & Prymak, O. (2014). Synthesis of $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations. *Funct. Mater.*, 21, pp. 333-337. doi: <https://doi.org/10.15407/fm21.03.333>
15. Strutynska, N., Zatovsky, I., Slobodyanik, N., Malysenko, A., Prylutsky, Y., Prymak, O., Vorona, I., Ishchenko, S., Baran, N., Byeda, A. & Mischanchuk, A. (2015). Preparation, characterization, and thermal transformation of poorly crystalline sodium- and carbonate-substituted calcium phosphate. *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 622-629. doi: <https://doi.org/10.1002/ejic.201402761>

Received 10.07.2018

О.В. Ливицкая, Н.Ю. Струтинская, Н.С. Слободяник

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: oksanalivitska@gmail.com

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЦЕЗИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФОСФАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ

$\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^- (\text{M}^+ - \text{Na}^+, \text{K}^+)$

Рассмотрены особенности влияния катионов цезия на формирование кальция фосфатов в условиях соосаждения из водных растворов системы $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^- (\text{M}^+ - \text{Na}^+, \text{K}^+)$ при значениях мольных соотношений $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$; $\text{M}^+/\text{Cs}^+ = 1,0$ и $2,0$. Синтезированные образцы исследованы методами порошковой рентгенографии, ИК спектроскопии, сканирующей микроскопии и элементного анализа. Установлено, что в условиях соосаждения из водных растворов катионы цезия способствуют формированию фазы на основе $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Ключевые слова: сложные фосфаты, соосаждение, ТГ/ДТА, сканирующая электронная микроскопия.

O.V. Livitska, N. Yu. Strutyńska, M.S. Slobodyanik

Taras Shevchenko National University of Kiev

E-mail: oksanalivitska@gmail.com

INFLUENCE OF CESIUM CATIONS ON THE FORMATION OF PHOSPHATES IN AQUEOUS SOLUTIONS OF THE SYSTEM

$\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^- (\text{M}^+ - \text{Na}^+, \text{K}^+)$

Peculiarities of the influence of cesium cations on the formation of calcium phosphates at the coprecipitation from aqueous solutions of the systems $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^- (\text{M}^+ - \text{Na}^+, \text{K}^+)$ (at the molar ratios $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1.67$; $\text{M}^+/\text{Cs}^+ = 1.0$ and 2.0) have been investigated. The samples have been characterized using the powder X-ray diffraction method, FTIR-spectroscopy, scanning electron microscopy, and elemental analysis. It is found that cesium cations cause the formation of phases based on $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ at the precipitation from aqueous solutions.

Keywords: complex phosphates, coprecipitation, TG/DTA, scanning electron microscopy.