

3. Kovba L.M. Rentgenography in inorganic chemistry. — M.: MSU, 1991. — P. 69.
4. Kivilis S.S. Technics of measurement of density of liquids and solids. — M.: Standartiz, 1959. — P. 199.
5. Vest A. Chemistry of solids. — Part. 1. — M.: Mir, 1988. — 558 p.
6. Platunov E.S. and other. Heat-physical measurements and devices. — Leningrad: Mashinostroenie, 1986. — 256 p.
7. Spiridonov V.P., Lopatkin A.A. Mathematical processing of experimental data. — M.: MSU Press, 1970. — 221 p.
8. Gerasimov Y.I., Krestovnikov A.N., Shahov A. Chemical thermodynamics in coloured metallurgy. — M.: Metallurgizdat, 1961. — Vol. 2. — 202 p.

УДК 541.48:546.41:[542.4+546.41]

### Получение и превращения при нагревании аморфного олигофосфата кальция с $\bar{n} = 5$

### Obtaining and changes of amorphous oligophosphate of calcium with $\bar{n} = 5$ when heating

Нуркина З.С.

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (e-mail: zulfiyans@rambler.ru)*

Кальций хлорид және натрий олигофосфаты ерітінділерінен полимерлену дәрежесі 5 кальций олигофосфаты тұндырылып синтезделген. Кальций фосфатының қыздыру кезіндегі өзгерістері зерттелген. Құрғақ кальций олигофосфаты ауада тұрақты екендігі анықталды. Қыздырғанда екі сатылы дегидратацияға, сонымен қатар гидролизға ұшырайды. 300 °С жоғары қышқыл интермедиаттар поликонденсация арқылы ди- және полифосфаттарға айналады. 600 °С-да аралық өнімдер кристалды  $\alpha$ - и  $\beta$ -кальций дифосфаттарына және  $\delta$ -Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> полифосфатына айналады. 760 °С-да  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> фосфаты  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> түріне, ал полифосфат гексафосфатқа ауысады.

Sediment from water solution of the chloride calcium and oligophosphate sodium were synthesized amorphous of oligophosphate calcium with degree of 5 polimer. It was studied behaviour of the phosphate calcium while heating. It is installed that dry amorphous phosphate of calcium is stable in the air. While heating he is subjected to the two-staged degidrotation with simultaneous hydrolysis. Above 300 °C degree tart intermediate to account of the polycondensations are changed in diphosphate and polyphosphate. Under 600 °C degree intermediate products form — crystalline  $\alpha$ - and  $\beta$ -diphosphate of calcium, also polyphosphate of calcium  $\delta$ -Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Around 760 °C degree  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> moves over to  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, but polyphosphate moves over to gechsaphosphate.

Материалы на основе фосфорнокислых солей кальция используются для лечения, восстановления и замещения пораженных костных тканей человека. Несмотря на то, что фосфаты кальция представлены большой группой соединений [1], только ограниченное число среди них находит практическое применение в медицине. Чаще всего используются гидроксиапатит и трикальцийфосфат, значительно реже — тетракальцийфосфат [2–6]. Прочие соли, в особенности обладающие полимерной природой, как компоненты биоматериалов практически не известны. Исключение составляет высокомолекулярный полифосфат кальция, на основе которого создан биокерамический материал [7]. Между тем, среди фосфатов есть соединения, близкие по составу к трикальцийфосфату, но при этом обладающие полимерной природой и, следовательно, специфическими свойствами. Одним из примеров тому является пентафосфат кальция. Эта соль может представлять интерес как компонент кальцийфосфатной биокерамики, а также как ингибитор кристаллизации при получении аморфных биоматериалов на основе гидроксиапатита. К сожалению, сведения, касающиеся природы пентафосфата кальция, в литературе отсутствуют. Тем не менее он представляет большой интерес для медицины.

Цель данной работы состояла в синтезе аморфного пентафосфата кальция методом ионного обмена между растворимыми пентафосфатом натрия и солью кальция и в описании поведения полученной соли в условиях нагрева.

Исходный олигофосфат натрия с  $\bar{n} = 5$  применяли в виде стекла. Для его получения перетертые в порошок полифосфат и дифосфат натрия смешивались в расчетных количествах и подвергались термической обработке в платиновых тиглях при 900 °С в течение 1 часа, после чего расплавы закаливали между двумя охлажденными массивными медными пластинами. Таким образом, получали тонкослойные кусочки стекла. Полученные стекла растворяли в воде и использовали в растворах.

Реакцию между олигофосфатом натрия с  $\bar{n} = 5$  и хлоридом кальция осуществляли, сливая водные 5 %-ные растворы солей, взятые в стехиометрическом соотношении. Так как кислая среда обычно является причиной гидролиза полимерных фосфатов, кислотный показатель поддерживался на уровне рН 8–10. Осадок, образовавшийся в результате реакции, сначала многократно промывался слабым водным раствором аммиака с рН 8 до отсутствия в промывных водах ионов  $\text{Cl}^-$ , а затем сушился на воздухе при комнатной температуре.

Для проведения указанных выше препаративных работ были использованы следующие реагенты: гидромонофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х.ч.», дигидромонофосфат натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  квалификации «ч.д.а.», оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  квалификации «ч.д.а.» и хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  квалификации «х.ч.».

Для исследования состава осажденных фосфатов кальция применялись следующие методы: химический, рентгенофазовый, дифференциально-термический, а также спектроскопия ядерного магнитного резонанса на атомах фосфора  $^{31}\text{P}$  и ИК-спектроскопия.

Химический состав полученных веществ контролировался методом химического анализа.

Содержание кальция в веществах определялось с помощью кальцийселективного электрода в комбинации с иономером марки Mettler Toledo, и содержание натрия — с помощью метода пламенной фотометрии на приборе «FLAPHO var». Для этих целей образцы предварительно переводились в раствор путем обработки концентрированным раствором соляной кислоты при слабом нагревании.

Рентгенофазовый анализ производился на дифрактометре ДРОН-3 (с  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$   $K_\alpha$ -излучениями).

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  записывались на спектрометре WP-80 фирмы «Bruker» в водных растворах при рН = 9. С целью перевода образцов в растворимое состояние их измельчали и обрабатывали в течение 2 ч насыщенным водным раствором оксалата аммония в вибрационной агатовой ступке. Для характеристики молекулярного состава образцов использовалось атомное отношение  $R$ , связанное с величиной средней степени полимеризации фосфатов ( $\bar{n}$ ) выражением  $\bar{n} = 2/(R - 1)$ . Величина  $R$  определялась из спектров ЯМР по формуле  $R = (3M + 2K + C)/(M + K + C)$ , где  $M$ ,  $K$ ,  $C$  — доля фосфора в составе монофосфата, а также в виде групп, занимающих в фосфатных молекулах конечное и среднее положения.

ИК-спектры записывались на спектрометре Jasco IR810 в таблетках из KBr.

Термический анализ выполнялся на дериватографе MOM Q-1500 в платиновых тиглях на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин и с прокаленным оксидом алюминия в качестве эталона. Масса образцов составляла 0,5 г.

### Результаты и их обсуждение

Олигофосфат натрия, который использовался в работе в качестве исходного реагента, представлял собой стеклообразное, растворимое в воде вещество. Анализ методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  показал, что исходный олигофосфат натрия содержит довольно сложную смесь полимерных форм (рис. 1а).

Из-за большой трудоемкости разделения индивидуальных компонентов нами не производилось. Судя по данным о молекулярном составе аналогичного фосфатного стекла [1], вещество с такой величиной  $\bar{n}$  состоит из смеси олигомеров, среди которых максимальное содержание имеют пентафосфат и тетрафосфат. Также присутствуют менее полимеризованные разновидности — трифосфат и дифосфат и более полимеризованные формы, например, гексафосфат, гептафосфат и др.

Вследствие обменной реакции между олигофосфатом натрия и хлоридом кальция образуется аморфное вещество (рис. 2а). Химический анализ показал, что в нем практически нет натрия, а атомное отношение  $\text{Ca}/\text{P}$  соответствует величине, ожидаемой для пентафосфата кальция. Судя по результатам анализа методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ , средняя степень полимеризации осажденного фосфата имеет почти такую же величину, как у исходного олигофосфата натрия. Это служит доказательством того, что при ионном обмене не происходит заметного гидролиза олигофосфатных молекул.

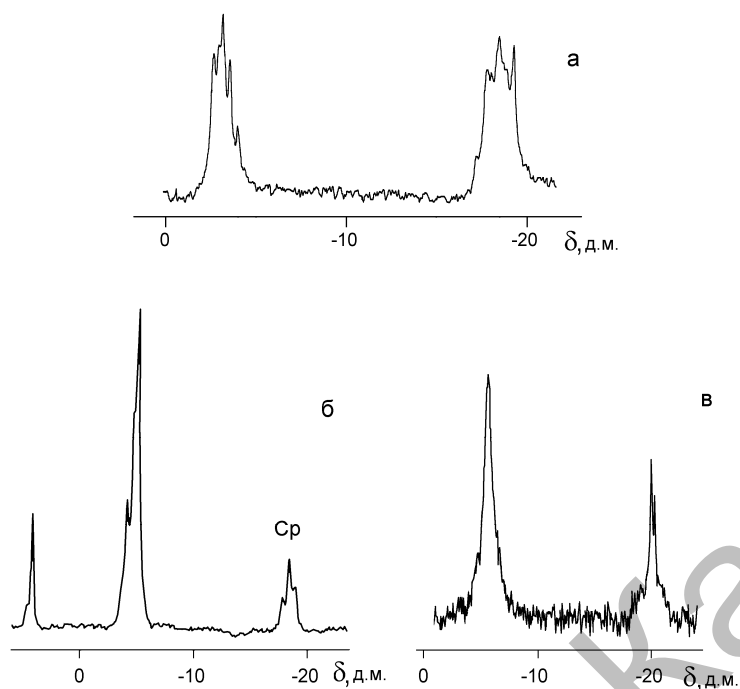


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  олигофосфатов натрия и кальция. Обозначение кривых: исходного олигофосфата натрия (а) и осажденного олигофосфата кальция, нагретого до: б — 300, в — 600 °С

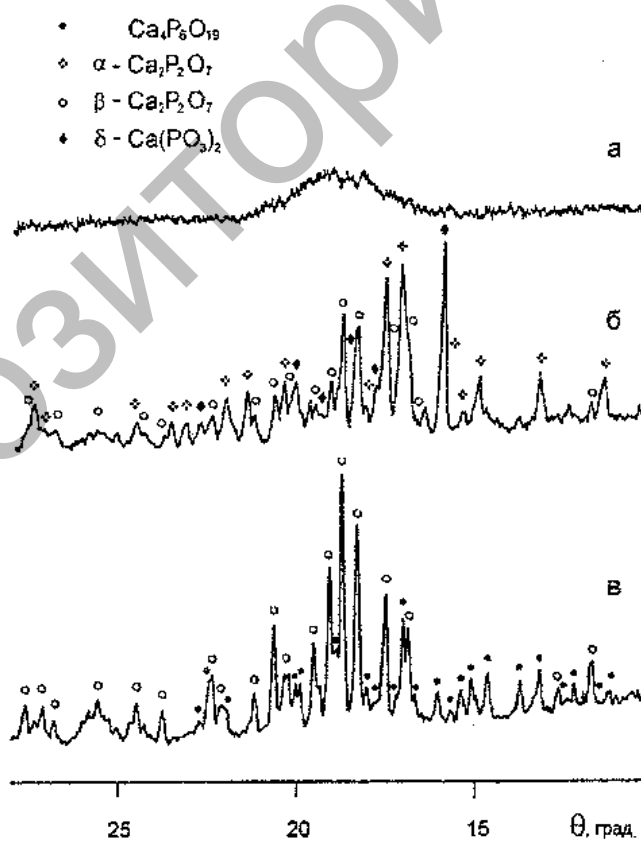


Рис. 2. Дифрактограммы осажденного олигофосфата кальция с  $\bar{n} = 5$  и продуктов его нагревания

Осажденный олигофосфат кальция при сушке на воздухе при комнатной температуре не изменяет своего молекулярного состава. Инфракрасный спектр высушенного вещества (рис. 3), по характеру близок к спектрам стеклообразных олигофосфатов щелочных металлов, с такой же величиной  $\bar{n}$  [8]. Однако имеются отличия, которые проявляются, в частности, в том, что некоторые линии в нем немного уже и лучше разрешены, чем в спектре стекла.

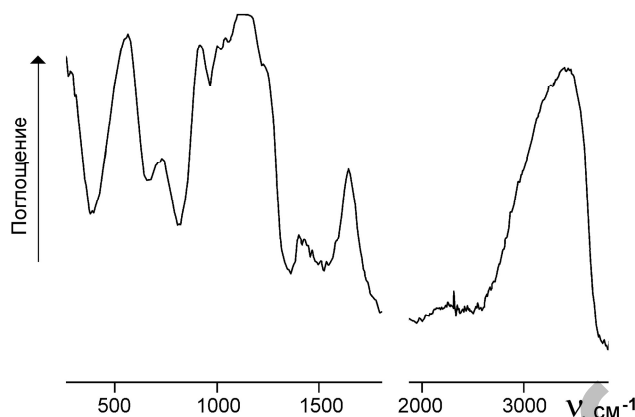


Рис. 3. ИК-спектр осажденного олигофосфата кальция

Так как спектральные линии являются индикатором состояния химических связей P–O(P), можно предположить, что анионы в осажденном олигофосфате кальция искажены в меньшей мере, чем в стекле. Вероятно, аморфизация может быть объяснена не столько деформированностью фосфатных анионов, сколько беспорядком на межмолекулярном уровне.

В ИК-спектре олигофосфата кальция присутствуют линии, которые указывают на гидратированность вещества. Для оценки количества связанной воды был выполнен термический анализ соли. Результаты, приведенные на рисунке 4, показывают, что влага начинает покидать вещество уже при 40–50 °С. Процесс достигает максимальной скорости около 140 °С и завершается около 600 °С. Судя по виду кривой ДТГ, дегидратация происходит в две стадии, первая из которых (50–300 °С) соответствует потере 90 % связанной влаги. Рентгенофазовый анализ показал, что образующееся при этом вещество остается аморфным (табл.). Результаты анализа методом ЯМР свидетельствуют, что его молекулярный состав существенно изменился по сравнению с исходным фосфатом кальция. Одно из проявлений этого — уменьшение средней степени полимеризации до  $\bar{n} = 2,1$  (табл.). Относительная интенсивность линий, соответствующих концевым и срединным группировкам  $\text{PO}_4$  в спектре ЯМР, достигает величины  $(\text{PO}_4)_\text{к}/(\text{PO}_4)_\text{ср} = 4,5$ . Столь большому значению отношения может быть одно объяснение: среди продуктов превращений содержится большое количество дифосфата. Действительно, в спектре ЯМР имеется интенсивная полоса с химсдвигом  $-5,3$  м.д., характерная для дифосфата (рис. 1б). Судя по профилю линий, которые в спектре соответствуют срединным группировкам  $\text{PO}_4$ , основная часть оставшихся олигомеров представлена главным образом трифосфатом. Из спектра же следует, что среди продуктов превращений имеется монофосфат.

Т а б л и ц а

Состав осажденного олигофосфата кальция и продуктов его термических превращений

$T, ^\circ\text{C}$	Распределение фосфора по формам (по данным ЯМР $^{31}\text{P}$ ), %			$\bar{n}$	Фазовый состав продуктов
	Монофосфат	Концевые группы $\text{PO}_4$	Срединные группы $\text{PO}_4$		
20	–	41	59	4,89	Аморфный
300	12	72	16	2,1	Аморфный
400	4,5	71	24,5	2,5	Аморфный
610	–	68,75	31,25	2,9	$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$
800	2,1	34,3	63,6	5,19	$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$

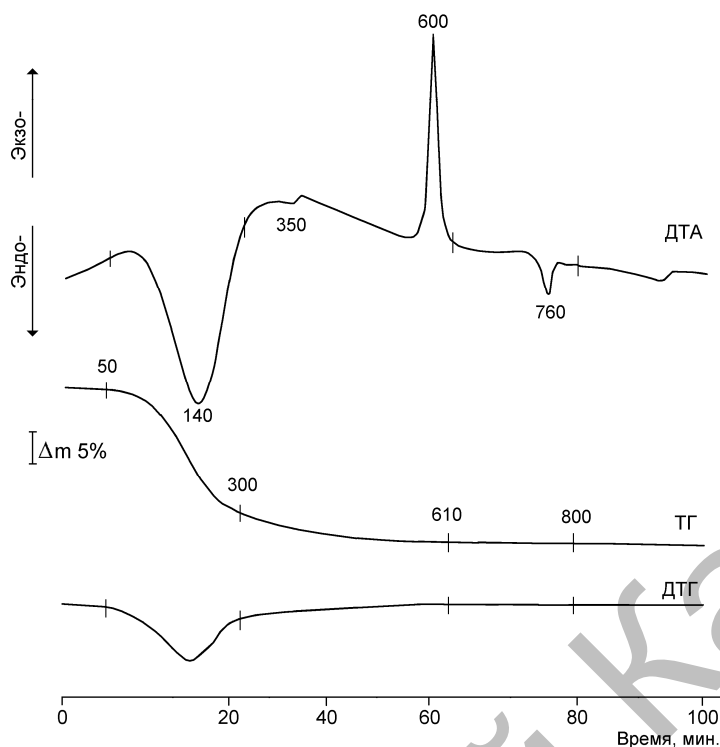


Рис. 4. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА осажденного олигофосфата кальция

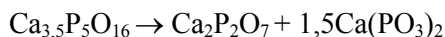
Приведенные факты дают основание полагать, что на первой стадии дегидратации часть влаги покидает вещество, а за счет оставшейся происходит гидролиз молекулярных компонентов до более короткоцепочных форм — трифосфата, дифосфата и монофосфата. Так как гидролиз предполагает разрыв части химических связей P–O–P и появление новых связей P–O–H, образующиеся низкомолекулярные фосфатные формы должны иметь кислый характер.

Вторая стадия дегидратации соответствует потере оставшейся воды. Она начинается выше 300 °С, а ее завершение совпадает с началом превращения вещества, которое проявляется на кривой ДТА сильным экзотермическим эффектом с максимумом около 600 °С (рис. 1б). Анализ методом ЯМР показал, что в продуктах, образующихся при промежуточных температурах, например, около 400 °С, сокращается количество монофосфата и возрастает доля форм, содержащих срединные группы пировки PO<sub>4</sub> (табл.). При этом доля терминальных групп PO<sub>4</sub> почти не меняется. По сравнению с предыдущим спектром ЯМР видно, что линии, соответствующие дифосфату, ослаблены, а оставшиеся приобрели вид, присущий формам, более полимеризованным, чем трифосфат (рис. 1в). Продукты, образующиеся на второй стадии дегидратации, аморфны.

Результаты анализа дают основание полагать, что на второй стадии дегидратации происходят процессы, по сути, противоположные тем, которые наблюдаются на предыдущей стадии. Вероятно, при этих температурах начинается реакция поликонденсации, происходящая с участием кислых монофосфата и дифосфата.

В ходе экзотермического превращения около 600 °С изменения в молекулярном составе вещества становятся еще более значительными. На спектре ЯМР видно, что в веществе, образующемся при этой температуре, нет монофосфата, а дифосфат стал доминирующим компонентом (рис. 1в). Полосы, соответствующие срединным группам PO<sub>4</sub>, имеют вид и положение в спектре, которые обычно характерны для высокомолекулярных или циклических форм. Рентгенофазовый анализ показал, что основная часть продукта представлена смесью кристаллических α- и β-модификаций дифосфата кальция, а также полифосфатом кальция δ-Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (рис. 2б).

Приведенные факты означают, что к началу экзотермического превращения в веществе завершается поликонденсация кислых интермедиатов, а вблизи 600 °С происходит их кристаллизация с образованием дифосфата и полифосфата. Формально, без учета промежуточных продуктов, процесс может быть представлен в виде схемы



На кривой ДТА рисунка 4 имеется еще один эндозффект с минимумом около 760 °С. После нагревания олигофосфата кальция до этой температуры в продуктах остается  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и образуется новое кристаллическое соединение — гексафосфат кальция  $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$  (рис. 28). Согласно [9], гексафосфат получается в результате реакции полифосфата с дифосфатом кальция. Очевидно, в нашем случае эта реакция происходит с участием только  $\alpha$ -модификации дифосфата.

Таким образом, в результате ионообменной реакции в водном растворе между хлоридом кальция и фосфатом натрия с  $n \approx 5$  образуется аморфный олигофосфат кальция с такой же величиной средней степени полимеризации. Сухой аморфный фосфат кальция устойчив на воздухе. При нагревании он подвергается двухстадийной дегидратации с одновременным гидролизом. Выше 300 °С кислые интермедиаы за счет поликонденсации превращаются в дифосфат и полифосфат. При 600 °С промежуточные продукты образуют кристаллические  $\alpha$ - и  $\beta$ -дифосфат кальция, а также полифосфат кальция  $\delta$ - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Около 760 °С  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  переходит в  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , а полифосфат — в гексафосфат.

### References

1. *Van Vazer D.R.* Phosphorous and its compounds / Ed. by A.I.Shershevsky. — Moscow: IL, 1962. — 687 p.
2. *LeGeros R.Z., LeGeros J.P.* Bioceramics // Proc. of the 11th International Symposium on Ceramics in Medicine. New York, USA / Edited by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. —Singapore, New Jersey, London, 1998. — Vol. 11. — 778 p.
3. *Brown P.W., Constants B.* Hydroxyapatite and Related Materials. Library Binding. — CRC Press, 1994. — 343 p.
4. Bioceramics of calcium phosphate / Ed. De Groot K.Boca Raton. — FL: CRC Press, 1983. — 146 p.
5. *Hench L.L.* Bioceramics // J. Am. Ceram. Soc. — 1998. — Vol. 81. — № 7. — P. 1705–1728.
6. Inorganic phosphorous materials / Ed. T.Canazova. — Kiev: Nauk. Dumka, 1998. — 298 p.
7. *Kasuga T., Inoue T., Tsuji K., Ota Y., Abe Y.* Preparation of porous ceramics with calcium metaphosphate fiber skeleton for biomedical use // J. Am. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78. — № 1. — P. 245–247.
8. *Cherches G.H., Pechkovski V.V., Cuzmenko M.I. et.al.* IR-spectra of glass phosphates of alkaly metalls // Physics and Chemistry of Glass. — 1978. — Vol. 4. — № 2. — P. 233–235.
9. *Wieker W., Grimmer A.-R., Thilo E.* Über den Trömelit, das Calciumhexaphosphat  $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$  // Zeitschrift An. Allg. Chem. — 1964. № 1–2. — S. 78–90.

ӘОЖ 004:372:854

## Модульдік оқыту технологиясы химияны оқытуда

### Module teaching technology in studying chemistry

Көкібасова Г.Т., Макенбаева М.К.

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті*

Технология модульного обучения характеризуется опережающим изучением теоретического материала — укрепленными блоками-модулями. В статье рассматривается возможность применения технологии модульного обучения на уроках в девятом классе. По данной технологии разработаны два модуля по теме «Металлы» и приведена методическая разработка занятия. Применение технологии позволило повысить качество изучения темы, а также интерес к изучаемому материалу.

The module teaching technology if desired by preliminarily learning of theoretical material with supported block-modules. The opportunity of applying of the modeling teaching technology on the chemistry lessons of the 9-th class is considered. According to this technology the modules on the theme «Metals» is worked out. The methodical treatment is given. Apply of technology have been increased theme study quality, also it allowed to increase the interest to learning material.

Қазақстан Республикасының 2005–2010 жылдарға арналған дамытудың мемлекеттік бағдарламасында «орта білім берудің мақсаты — алған білімнің, кәсіби дағдыларының негізінде өмірдің өзгермелі жағдайларда еркін бағдарлай алатын, өзінің білімін іске асыруға, адамгершілік тұрғыдан өз бетінше шешім қабылдауға қабілетті тұлға қалыптастыру» екендігі көрсетілген [1].