

#### Түйіндеме

Алғаш рет ГХ/ЖИД және ГХ/МС көмегімен *H. halodendron* жер үсті бөлігінің ұшқыш екіншілік метаболиттерінің химиялық құрамы талданған. *H. halodendron* жемістерінің, дәндерінің және жапырақтарының ұшқыш қосылыстарының сандық және сапалық құрамдары бір-бірінен ерекшеленеді. *H. halodendron* жемістері үшін - 26, дәндері үшін - 32 және жапырақтары үшін 34 қосылыс идентификацияланған.

#### Резюме

Впервые ГХ/ПИД и ГХ/МС анализирован химический состав летучих вторичных метаболитов надземной части *H. halodendron*. Качественный и количественный состав летучих соединений фруктов, семян, листьев *H. halodendron* отличаются друг от друга. Идентифицированы 26 соединений для фруктов, 32 – семена и 34 – листьев *H. halodendron*.

УДК 546.41'183:541.6:543.226

## ТЕРМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ И НЕПОЛИМЕРНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

**З.С. Нуркина**

Евразийский Национальный Университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана

Фосфатам кальция присуща слабая растворимость в воде. Согласно справочным данным [1] произведение растворимости гидроксипатита не превышает  $10^{-59}$ , что ставит эту соль в ряд самых трудно растворимых неорганических веществ. В действительности у большинства из фосфатов кальция способность растворяться не столь мала, особенно если речь идет об аморфных разновидностях веществ или циклических формах. В целом, благодаря именно слабой растворимости, фосфорнокислые соли кальция, но крайней мере, те из них, которые имеют среднюю природу, способны осаждаться в ходе ионообменных реакций между растворимыми фосфатами и соединениями кальция. Как правило, в результате таких реакций формируются тонкодисперсные суспензии веществ, которые, после расслаивания дают

кристаллические или аморфные продукты. Характер последних зависит от природы фосфатного аниона и условий осаждения (таблица 1).

Из приведенных в таблице данных следует, что неполимерные фосфаты -гидроксиапатит и дифосфат, а также низко молекулярные циклические фосфаты осаждаются в виде кристаллических веществ. Для осажденных солей, структура

которых образована большими анионами, более характерна аморфная природа. Очевидно, аморфизация вызывается тем, что в ходе ионного обмена и формирования твердофазных частиц большие фосфатные анионы не успевают занять позиции, которые присущи им в кристаллических веществах. Не исключено, что значительную роль в этом процессе выполняют также молекулы воды, беспорядочно захватываемые растущими частицами вещества.

Фосфаты кальция в состоянии водной суспензии по-разному ведут себя по отношению к воде. Так, гидроксиапатит не претерпевает никаких существенных изменений, даже если он хранится под водой несколько лет. Аморфный дифосфат кальция медленно гидролизует, превращаясь в кислый монофосфат. То же можно сказать о трифосфате и об остальных олигофосфатах, гидролитическая устойчивость которых ниже, чем у дифосфата. Наименее стоек в этом отношении высокомолекулярный полифосфат кальция, который довольно быстро гидролизует при кипячении в воде.

Результаты исследования методами ИК-спектроскопии и дифференциального термического анализа свидетельствуют, что все осажденные фосфаты кальция сильно гидратированы. При хранении на воздухе влага постепенно покидает соли, однако заметная ее часть все же остается в веществах. В таблице 2 видно, что количество такой связанной воды в продуктах, доведенных до постоянного веса при комнатной температуре, практически не зависит от природы осажденного фосфата. Оно колеблется в пределах 10-20% от массы вещества. Правда, в полифосфате кальция содержание воды достигает 30%, что может быть вызвано особенностью структуры затвердевшего геля и его повышенной способностью удерживать воду.

Влага, сохраняющаяся в воздушно-сухих образцах, удаляется, если вещества подвергаются даже слабому нагреванию. Процесс дегидратации становится заметным около 40-50°C, достигает максимальной скорости вблизи 150°C и завершается в основном к 400-500°C. Однако, небольшое количество воды сохраняется даже после 500°C. Эта влага удаляется при более высоких температурах, обычно около 600-700°C, в момент кристаллизации продуктов термических превращений. Из таблицы 2 также следует, что способность фосфатов сохранять влагу при повышенной температуре зависит от природы фосфатного аниона.

Таблица 1

Фосфаты кальция, осаждаемые из водных растворов

| Соединение                                                          | Атомное отношение Са/Р | n*     | Фазовый состав вещества | Поведение по отношению к воде           |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------|--------|-------------------------|-----------------------------------------|
| Гидроксипатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [2]             | 1,67                   | 1      | кристалл                | не растворим                            |
| Дифосфат кальция-натрия $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [3]     | 0,50                   | 2      | кристалл                | плохо растворим                         |
| Дифосфат $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$                          | 1,00                   | 2      | аморфн.                 | плохо растворим                         |
| Трифосфат $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ [4]              | 0,83                   | n<br>J | аморфн.                 | плохо растворим, медленно гидролизуется |
| олигофосфат n≈5 $\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$            | 0,70                   | 5      | аморфн.                 | плохо растворим, медленно гидролизуется |
| олигофосфат n≈10 $\text{Ca}_{12}(\text{P}_{10}\text{O}_{31})_2$ [5] | 0,60                   | 10     | аморфн.                 | плохо растворим, медленно гидролизуется |
| Полифосфат $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ [6, 7]                    | 0,50                   | GO     | аморфн.                 | не растворим медленно гидролизуется     |
| Циклотрифосфат $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ [8]            | 0,50                   | 3      | кристалл                | растворимость 9,6 г/л                   |
| циклотетрафосфат $\text{Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [8]           | 0,50                   | 4      | кристалл                | растворимость 1,4 г/л                   |

\* n - средняя степень полимеризации

Таблица 2

Вода в осажденных фосфатах кальция

| Соединение                                                  | Содержание воды, % | Температурный диапазон, внутри которого происходит дегидратация, °С | Число стадий дегидратации |
|-------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| гидроксипатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$         | 8-10               | 50-350                                                              | 2                         |
| дифосфат кальция-натрия $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 21                 | 50-400                                                              | 2                         |
| дифосфат $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$                  | 20                 | 50-500                                                              | 2                         |

|                                                                              |    |        |   |
|------------------------------------------------------------------------------|----|--------|---|
| трифосфат $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$                           | 15 | 50-500 | 4 |
| олигофосфат $n \approx 5$<br>$\text{Ca}_4(\text{P}_5\text{P}_{16})_2$        | 24 | 50-600 | 2 |
| олигофосфат $n \approx 10$<br>$\text{Ca}_{12}(\text{P}_{10}\text{O}_{31})_2$ | 21 | 50-700 | 3 |
| полифосфат<br>$[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$                                 | 30 | 50-430 | 4 |

Она тем выше, чем больше размер анионов. Правда, у аморфного полифосфата кальция, молекулы которого имеют самые большие размеры, процесс обезвоживания завершается при неожиданно низкой температуре - около 430°C.

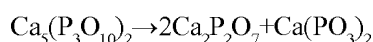
Дегидратация осажденных фосфатов при нагревании происходит в несколько стадий, на каждой из которых изменяется молекулярный состав всех веществ, кроме апатита. Как правило, на начальных этапах процесса, часть влаги, покидает вещество, а оставшаяся связывается с фосфатными молекулами в виде ОН-групп за счет гидролиза связей Р-О(Р).

Основными образующимися при этом продуктами являются кислые моно- и дифосфат, а также, возможно, более полимеризованные формы. Кислые олигофосфаты появляются не столько за счет гидролиза, сколько благодаря катион-протонному обмену между кислыми моно- или дифосфатом и более длинными молекулами. На второй стадии дегидратации часть кислых интермедиатов реагирует между собой, и, благодаря начинающейся поликонденсации, образует олигомеры. На последних стадиях дегидратации завершаются поликонденсационные процессы благодаря которым образуются средние соли - дифосфат и полифосфат, в соотношениях определяемых составом, исходного осажденного фосфата кальция.

После дегидратации и сопутствующих ей гидролизу и поликонденсации большинство из осажденных аморфных фосфатов кальция претерпевают молекулярные и фазовые превращения, которые идут без участия воды. В зависимости от природы осажденного вещества эти превращения происходят в температурном диапазоне 430-800°C (таблица 3). В итоге из аморфного дифосфата кальция образуется одна из модификаций кристаллического дифосфата кальция  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Аморфный трифосфат превращается в смесь двух кристаллических фаз  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Из олигофосфата с  $n=5$  возникают  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и гексафосфат кальция  $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ , тогда, как более полимеризованные формы дают смесь двух форм  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ .

Сопоставляя состав образующихся веществ, с продуктами термических превращений осажденных фосфатов на последних стадиях дегидратации, можно увидеть, что на заключительном, наиболее высокотемпературном, этапе имеют место в основном процессы структурной перестройки.

Вероятно все они происходят, минуя стадию диссоциации связей P-O(P). Если не принимать во внимание промежуточные продукты, то термические превращения аморфных фосфатов кальция можно представить как реакцию диспропорционирования. В соответствии с ней из молекул одного сорта, например, трифосфата, появляются два крайних представителя гомологического ряда полимерных фосфатов - низкомолекулярный дифосфат и высокомолекулярный полифосфат.



Для аморфного фосфата кальция с  $\bar{n} \approx 5$ , наиболее устойчивый полимерной формой является не высокомолекулярный полифосфат, а гексафосфат кальция

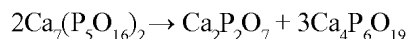


Таблица 3

Состав продуктов, образующихся в результате термических превращений аморфных фосфатов кальция после стадии дегидратации

| Соединение                                                                         | Температура °С | Продукты термических превращений                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| дифосфат $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$                                         | 800            | $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$                                                                     |
| трифосфат $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$                                 | 500            | $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$                                          |
| олигофосфат $\bar{n} \approx 5$<br>$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$        | 600            | $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ |
|                                                                                    | 800            | $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$                                |
| олигофосфат $\bar{n} \approx 10$<br>$\text{Ca}_{12}(\text{P}_{10}\text{O}_{31})_2$ | 700            | $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$                                          |
| полифосфат $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$                                          | 430            | $\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$                                                |

Как видно из таблицы 3, общий продукт термических превращений аморфных фосфатов -  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Доля этой соли максимальна в продуктах высокотемпературных превращений собственно осажденного аморфного дифосфата кальция. Она уменьшается по мере роста степени полимеризации осажденных фосфатов. При этом место  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  занимает кристаллический полифосфат кальция, который появляется вначале в продуктах термообработки трифосфата. Его количество постепенно увеличивается в ряду трифосфат-полифосфат, что согласуется с известной фазовой диаграммой состояния фосфатов кальция [10].

В ряду фосфатов натрия с увеличением порядка аниона, уменьшается рН среды и соответственно увеличиваются кислотные свойства соединений (таблица 4).

Таблица 4

рН растворов фосфатов натрия и кальция

| Соединения                                                       | рН раствора | рН после титрования хлоридом кальция |
|------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------|
| дифосфат натрия<br>$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$             | 9,45        | 7,77                                 |
| трифосфат натрия<br>$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$         | 9,32        | 6,21                                 |
| олигофосфат натрия<br>$\text{Na}_7\text{P}_5\text{O}_{16}$       | 9,09        | 5,26                                 |
| олигофосфат натрия<br>$\text{Na}_{12}\text{P}_{10}\text{O}_{31}$ | 8,52        | 4,33                                 |
| полифосфат натрия<br>$[\text{NaPO}_3]_n$                         | 6,24        | 3,81                                 |
| циклотрифосфат<br>натрия $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$       | 5,55        | 4,13                                 |

В результате реакции с хлоридом кальция происходит постепенное понижение кислотного показателя и конечные значения рН продуктов реакции становятся существенно ниже, чем у исходного фосфата натрия. Это объясняется тем, что катион кальция имеет большую силу поля и электроотрицательность и поэтому образованный им фосфат проявляет более кислотный характер, чем натриевая соль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The hydration of ct-tricacium phosphate // J. Ceram. Soc. Jap. 1976. - Vol. 84. - P. 968.
2. Нуркина З.С., Хан С.Ю., Елюбаев А.Б., Левченко Л.В., Синяев В.А., Седунов А.А. Получение кристаллического и аморфного гидроксоапатита для использования в стоматологии // «Стоматология». Проблемы стоматологии. Ежеквартальный научно-практический журнал 1999. - № 3. - С. 69-72.
3. Нуркина З.С., Седунов А.А., Синяев В.А., Левченко Л.В. Осажденный дифосфат кальция-натрия, его синтез и исследование поведения при нагревании // Научный журнал МОиН «Поиск». Серия естественных наук. 2000. - № 1. - С. 15-19.

4. Нуркина З.С., Седунов А.А., Синяев В.А., Левченко Л.В., Григс Д. Аморфный трифосфат кальция. // «Актуальные вопросы хирургической стоматологии, челюстно-лицевой хирургии и новые организационные формы детской стоматологической службы в РК» Материалы третьего съезда стоматологов Казахстана». Алматы. 28-31 мая 2003. - С. 285-292.

5. Нуркина З.С., Седунов А.А., Синяев В.А., Левченко Л.В., Шустикова Е.С. Получение и превращения при нагревании аморфного олигофосфата кальция // Известия МОН РК Серия химическая. 2000. - № 6. - С. 51-57.

6. Шустикова Е.С, Нуркина З.С., Синяев В.А., Седунов А.А. Гидролиз аморфного полифосфата кальция // Известия МОиН РК Серия химическая. 2000. - № 5. - С. 45-50.

7. Нуркина З.С., Седунов А.А., Синяев В.А., Левченко Л.В., Шустикова Е.С. Образование и превращения при нагревании аморфного полифосфата кальция // Известия МОиН РК Серия химическая. 2000. - № 5. - С. 109-115.

8. Нуркина З.С., Каржаубаева Р.А., Синяев В.А., Седунов А.А., Буркимбаев М.М., Мадалиев К.Н., Уатаева А.Т. Осажденные циклотрифосфат и циклотетрафосфат кальция // «Проблемы стоматологии». Ежеквартальный научно-практический журнал 2002. - № 2 (16). - С. 54-58.

9. Ван Везер Д.Р. Фосфор и его соединения. - М.: ИЛ, 1962. - 687 с.

#### **Түйіндеме**

*Полимерлі және полимерлі емес кальций фосфаттарының синтезімен термиялық өзгерістерінің нәтижелерін талдау. Кальций фосфаттарының қыздырғандағы өзгерістерге ұшырауын зерттеу. Кальций фосфаттарының дегидратациясы 50-700<sup>0</sup>С температуралық интервалда жүреді. Полимерлену дәрежесі 1 ден ∞ дейін кальций фосфаттарының термиялық өнімдері кальцийдің ди-, гекса- және полифосфаттары болады.*

#### **Resume**

*Analysis of syntheses results and termal conversions of polymeric and unpolymeric phosphate of calcium were done. Behaviour of phosphate of calcium was studied while heating. It is installed that the process of degidroitiation of calcium phosphates runs in 50-700 OC degree of temperature interval. The products of the termal conversions of calcium phosphate with polimer degree from 1 to unlimit are di-, hexabut- and polyphosphates of calcium.*