

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра неорганической химии

Н.М. Коротченко, Л.А. Рассказова

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
по курсу «Современный неорганический синтез»

СВЧ-синтез веществ и материалов.
Фосфаты кальция

Учебно-методическое пособие

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией химического факультета

Протокол № 2 от « 30 » сентября 2015 г.

Председатель МК ХФ В.В. Хасанов

Коротченко Н.М., Рассказова Л.А.

Лабораторный практикум по курсу «Современный неорганический синтез». СВЧ-синтез веществ и материалов. Фосфаты кальция: учебно-методическое пособие. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2015. – 64 с.

Учебно-методическое пособие является руководством для проведения лабораторных занятий по курсу «Современный неорганический синтез веществ и материалов» – компонента магистерской программы «Химия твердого тела» направления подготовки 020100 – Химия.

Пособие содержит вопросы теории и практики одного из современных методов воздействия на вещество – микроволнового (СВЧ) излучения. В нем кратко изложены принципы синтеза фосфатов кальция под воздействием микроволнового излучения, описан порядок проведения трех СВЧ-синтезов с учетом техники безопасности, предложен список использованной и рекомендуемой учебной и научной литературы по неорганическому, СВЧ-синтезу и получению фосфатов кальция, имеющих важное значение для медицины и человека. В разделе Приложения в виде таблиц приведен справочный материал, достаточный для проведения СВЧ-синтезов, написания отчетов и обсуждения свойств полученных веществ по окончании каждого синтеза. Для проверки усвоенного материала по СВЧ-синтезу предложены контрольные вопросы.

Учебно-методическое пособие отражает опыт проведения работ по синтезу фосфатов кальция медицинского назначения на кафедре неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета и предназначено для магистрантов и аспирантов химического факультета. Оно также может быть использовано студентами разных курсов при выполнении экспериментальной части их научно-исследовательской работы.

Содержание

1 Введение	4
1.1 Предлагаемые синтезы под воздействием СВЧ-излучения	5
1.2 План работы	5
2 Теоретическая часть	5
2.1 Теоретические основы микроволнового нагревания. Особенности воздействия микроволнового излучения на вещество	7
2.2 Конструкция и принцип работы микроволновых устройств	9
2.3 Микроволновые печи	10
2.4 Требования, предъявляемые к веществам и материалам в СВЧ-синтезе	13
2.5 Фосфаты кальция медицинского назначения	15
2.5.1 Классификация	15
2.5.2 Способы получения фосфатов кальция	16
2.5.2.1 Твердофазный синтез	17
2.5.2.2 Гидротермальный синтез	18
2.5.2.3 Жидкофазные методы синтеза	18
2.5.2.4 Золь-гель методы	20
2.5.2.5 Получение гидроксипатита методом гидролиза	20
2.5.3 Структура гидроксипатита, возможности его модифицирования	21
2.5.4 Характеризация образцов	22
2.5.4.1 Определение фазового состава и степени кристалличности порошков	22
2.5.4.2 Определение размеров частиц порошка различными методами	24
3 Экспериментальная часть	26
3.1 Приборы, оборудование, вопросы техники безопасности	26
3.2 Основное и необходимое содержание отчета по синтезу	39
3.3. Синтезы под воздействием микроволнового излучения (СВЧ-синтезы)	40
3.3.1 Синтез 1. Получение гидроксипатита жидкофазным методом	40
3.3.2 Синтез 2. Получение ион-модифицированного гидроксипатита жидкофазным методом	42
3.3.3 Синтез 3. Комбинированный СВЧ-синтез фосфатов кальция	45
4 Контрольные вопросы	47
5 Используемая литература	48
5.1 Основная литература по неорганическому синтезу	52
5.2 Дополнительная литература	52
5.2.1 Литература по синтезу фосфатов кальция	52
5.2.2 Литература по СВЧ-синтезу	53
Приложение	54

1 Введение

Настоящее учебно-методическое пособие является основным руководством для проведения практических работ по курсу «Современный неорганический синтез» – компонента магистерской программы «Химия твердого тела» направления подготовки 020100 – Химия.

Пособие содержит теоретические основы и особенности воздействия на вещество одного из современных методов – микроволнового (СВЧ) излучения. В нем приведена принципиальная схема конструкции устройств для микроволновой обработки, а также требования, предъявляемые к веществам и материалам в СВЧ-синтезе. Кратко изложены принципы синтеза фосфатов кальция под воздействием микроволнового излучения, описаны порядок проведения трех СВЧ-синтезов, вопросы техники безопасности, список учебной и научной литературы, как использованной при составлении пособия, так и рекомендуемой (обязательной и дополнительной) для самостоятельной работы по неорганическому СВЧ-синтезу и синтезу фосфатов кальция, имеющих важное значение для медицины и человека. В конце учебного пособия в разделе Приложения приведен пример оформления титульного листа письменного отчета, в виде таблиц содержится достаточный справочный материал, который может быть использован работающими при решении задач во время подготовки к проведению синтеза заданного фосфата кальция и при составлении письменного отчета по окончании лабораторной работы. Для проверки теории и практики микроволнового синтеза предложены контрольные вопросы.

В пособии предлагается осуществление трех синтезов с использованием микроволнового излучения по методикам получения фосфатов кальция и гидроксиапатита, в том числе модифицированного магний- и силикат-анионами. В задачи выполнения синтеза вещества входит не только обязательное изучение относящегося к нему теоретического материала, составление плана действий, проведение предварительных расчетов и собственно осуществление синтеза, но и характеристика выделенного соединения дополнительными исследованиями.

Предполагается, что магистранты химического факультета имеют большой опыт и навыки обращения с простейшей аппаратурой: химической, кварцевой, керамической посудой, нагревательными устройствами, измерительными приборами и знакомы с теоретическими основами современных методов изучения физико-химических свойств веществ и материалов.

Настоящее руководство отражает научный опыт проведения синтеза веществ, включает запатентованную методику получения силикат-замещенного гидроксиапатита и может быть использовано студентами разных курсов при выполнении экспериментальной части, а именно синтеза некоторых веществ, их научно-исследовательской работы.

Целью данного практикума является ознакомление с методиками синтеза порошков фосфатов кальция и гидроксиапатита с использованием микроволнового воздействия.

1.1 Предлагаемые синтезы под воздействием СВЧ-излучения

Провести синтез порошков фосфатов кальция под воздействием микроволнового излучения:

Синтез 1. Получение гидроксиапатита в растворе;

Синтез 2. Получение ион-модифицированного гидроксиапатита в растворе;

Синтез 3. Комбинированный СВЧ-синтез фосфатов кальция.

1.2 План работы

1) Знакомство с литературой. Предварительные расчеты.

Синтез 1. Получение гидроксиапатита в растворе;

Синтез 2. Получение ион-модифицированного гидроксиапатита в растворе;

Синтез 3. Комбинированный СВЧ-синтез фосфатов кальция.

2) Прокаливание образцов – продуктов синтеза **1, 2, 3** – при температуре 600-900 °С.

3) Характеризация полученных образцов (непрокаленных и прокаленных) фосфатов кальция: определение фазового состава, степени кристалличности, геометрических измерений размеров частиц порошка различными методами (методом Шеррера; по СЭМ-фотографиям; по удельной поверхности).

4) Обсуждение результатов. Составление и оформление отчета по проделанной работе.

2 Теоретическая часть

Одной из важнейших задач современной неорганической химии и неорганического материаловедения является разработка новых методов синтеза веществ и материалов, позволяющих снизить энергозатраты и увеличить скорость образования конечных продуктов.

Дополнительная (термическая, механохимическая, магнитная, ультразвуковая или микроволновая) обработка реакционных смесей позволяет интенсифицировать процессы *in situ*, ускоряя в том числе и твердофазные реакции. Следует отметить, что физико-химические свойства веществ и материалов, синтезированных с использованием этих подходов, не только не уступают характеристикам веществ, синтезированных при помощи традиционных методик, но зачастую превосходят их.

К числу перспективных методов, позволяющих не только увеличить скорость химических процессов, но и добиться результатов, которые невозможно достичь при помощи других методов, относится микроволновая обработка реакционных смесей. Было обнаружено, что микроволновое излучение (МВИ) способно в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов, эффективно (быстро и полностью) удалять влагу из твердых, в том числе и высокопористых, препаратов, модифицировать свойства различных сорбентов.

Микроволновая обработка имеет ряд преимуществ перед обычными методами нагрева конденсированных сред (жидкостей, твердых веществ), к числу которых относятся быстрота и низкая инерционность нагрева, отсутствие контакта нагревателя с нагреваемым телом, равномерность нагрева материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия (50 % для печей с частотой излучения 2,45 ГГц и 85 % для печей с частотой излучения 9,5 МГц).

Микроволновая химия включает химические превращения с участием твердых материалов (диэлектриков, полупроводников) и жидкостей, связанные с использованием энергии микроволнового поля. Применение микроволновой обработки позволяет проводить такие важнейшие физико-химические процессы, как дегидратация, разложение солей и гидроксидов, синтез многокомпонентных соединений и спекание керамики, существенно снижая временные и энергетические затраты по сравнению с традиционными методиками реализации этих процессов. Использование микроволнового излучения при синтезе веществ является новым и перспективным способом управления их функциональными свойствами, в том числе при получении наноразмерных материалов.

Микроволновое нагревание является новым направлением в синтезе материалов, поэтому ещё нет обобщенной информации ни о процессах,

протекающих во время нагрева, ни об исходных материалах, используемых в синтезе, ни об оптимальных условиях проведения эксперимента.

2.1 Теоретические основы микроволнового нагрева. Особенности воздействия микроволнового излучения на вещество

Микроволновой областью спектра электромагнитного излучения называют диапазон частот 300 ГГц–300 МГц (длина волны от 1 мм до 1 м), который располагается в интервале между инфракрасными и радиочастотами (рис. 1).



Рис. 1. Спектр электромагнитного излучения

Термин «микроволны» был заимствован из зарубежной литературы и стал использоваться в последние десятилетия наряду с ранее употребляемым термином «сверхвысокая частота» или «СВЧ», так как у него самая большая частота в радиодиапазоне.

Микроволновое излучение представляет собой неионизирующее электромагнитное излучение с частотой от 300 МГц до 300 ГГц. Данный диапазон подразделяется на три полосы:

ультравысокочастотное излучение	300 МГц–3 ГГц,
сверхвысокочастотное излучение	3–30 ГГц,
и крайне высокочастотное излучение	30–300 ГГц.

От других видов электромагнитного излучения, таких как видимый свет, ИК- и УФ-излучения, микроволны отличаются большей длиной волны и более низкой энергией квантов излучения (рис. 1). Международным соглашением для использования в бытовой и промышленной нагревательной аппаратуре регламентирован ряд частот: 915, 2450, 5800, 22125 МГц. В промышленности и для научных исследований чаще всего используют две частоты: (915 ± 25) и (2450 ± 13) МГц. Эти частоты были установлены для применения в промышленности, науке и медицине Федеральной комиссией по связи (АСС) и соответствуют Международным правилам радиосвязи, принятым в 1959 г. в Женеве. Из этих частот

наиболее часто используется частота 2450 МГц и именно на этой частоте работают домашние микроволновые установки. Выходная мощность домашней микроволновой системы обычно составляет 600–700 Вт. Таким образом, в течение 5 мин в резонатор печи поступает энергия в 43800 кал (180 кДж), расходуемая на нагрев образца.

В настоящее время теория микроволнового нагревания достаточно хорошо разработана, при этом показано, что существуют два основных механизма трансформации веществом микроволнового поля в тепловую энергию: 1) выделение теплоты вследствие диэлектрических потерь при поляризации и 2) выделение Джоулевой теплоты при протекании в веществе наведенных токов. Рассмотрим вкратце оба этих механизма.

Известно, что при наложении внешнего электромагнитного поля в веществе происходит поляризация зарядов. Общую величину поляризации (P) можно выразить как сумму вкладов электронной (P_e), атомной (P_s), дипольной (P_d) и поверхностной поляризации (P_i), связанной с возникновением зарядов на поверхностях раздела:

$$P = P_e + P_s + P_d + P_i.$$

Поляризация определяет величины действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'',$$

где ϵ – комплексная диэлектрическая проницаемость вещества.

Мерой способности вещества трансформировать поглощенную за счет поляризации энергию электромагнитного поля в тепловую является величина тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$, представляющая собой тангенс угла между действительной и мнимой составляющими диэлектрической проницаемости. Фактически данная величина характеризует разность фаз между изменением напряженности прикладываемого электромагнитного поля и величиной поляризации вещества. Следует отметить, что величина диэлектрических потерь δ зависит от интенсивности и частоты электромагнитного поля, а также от температуры.

Электронная и атомная поляризация происходят с частотой, соответствующей видимой и инфракрасной части спектра соответственно. Таким образом, электроны и атомы реагируют слишком быстро и находятся в фазе с налагаемым микроволновым полем. В результате $\operatorname{tg} \delta$ равен нулю и выделения теплоты вследствие поляризации атомов и ионов микроволновым полем не происходит.

Основной вклад в микроволновое нагревание диэлектрических материалов вносят потери при поляризации диполей. Взаимодействие микро-

волнового поля с диполями диэлектрических материалов протекает по трем основным механизмам:

- искажение электронного облака отдельных атомов. В общем случае электронная оболочка атомов с большим количеством электронов (с высоким атомным номером) легче деформируется (атомы легче поляризуются);
- выстраивание вдоль силовых линий поля молекул или элементов структуры, имеющих постоянный дипольный момент;
- деформация (изменение углов и длин связей) молекул, как обладающих так и не обладающих дипольным моментом, под воздействием микроволнового поля.

2.2 Конструкция и принцип работы микроволновых устройств

Принципиальная схема микроволновой установки (рис. 2) включает генератор электромагнитного излучения (чаще всего магнетрон), волновод, камеру для нагрева или резонатор, системы вентиляции и охлаждения магнетрона, систему защиты от избыточного излучения, систему измерительных приборов и блок управления.

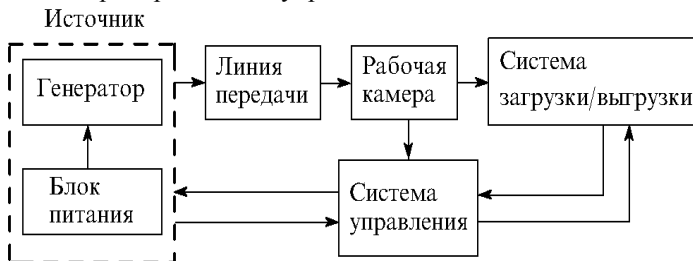


Рис. 2. Принципиальная схема устройства для микроволнового нагрева [2]

Переменные электрические токи возбуждают токи высокой частоты. Эти токи могут возникать в веществах, где присутствуют подвижные заряженные частицы. В микроволновых печах (МП) источником микроволнового излучения служит магнетрон (рис. 3).

Магнетрон (от греч. *magnetis* – магнит и электрон) – генераторный, вакуумный диод, в котором движение электронов происходит в скрещенных электрическом и магнитном полях. По мере нагрева катода происходит эмиссия электронов, которые движутся по сложной траектории между катодом и анодом. Анод состоит из четного количества резонаторов,

каждый из которых работает как настроенный в резонанс колебательный контур. Анод представляет собой последовательное соединение контуров, которые настраиваются на колебания определённой частоты или их гармоник. Сильное магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости траектории электронов. Двигаясь в нём, электроны проходят около щелей резонатора, индуцируя заряды в настроенном контуре, которые суммируются в колебания резонатора.

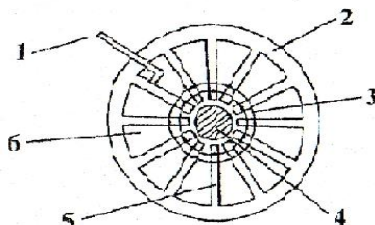


Рис. 3. Схема магнетрона:

1 – антенна, 2 – анод, 3 – подвижные крепительные планки, 4 – нить накала катода, 5 – анодная лопатка, 6 – резонатор

Этот процесс накопления энергии длится до тех пор, пока колебания не достигнут достаточно высокой амплитуды. Из потребляемой магнетроном энергии около половины расходуется на излучение, остальная часть энергии рассеивается в окружающую среду в виде тепла.

2.3 Микроволновые печи

Типичное микроволновое устройство, используемое для нагревания образцов (в том числе и бытовая микроволновая печь), состоит из четырех основных элементов: магнетрона, микроволнового резонатора, смесителя и волновода (рис. 4).

Микроволновое излучение генерируется магнетроном (8), передается в рабочее пространство (резонатор), в котором смеситель распределяет поступающее излучение по различным направлениям. При этом доля поступающей в резонатор энергии, поглощаемая веществом, зависит от размера образца и его диэлектрических характеристик.

Магнетрон представляет собой цилиндрический диод. На диод налагается магнитное поле, которое направлено вдоль катода. В аноде находится кольцо из взаимосвязанных объемных резонаторов, так что потенциал между анодом и катодом достигает нескольких тысяч вольт. Генера-

рируемые электроны в магнитном поле резонируют и передают энергию антенне, заключенной в вакуумную трубку и генерирующей микроволновое поле.

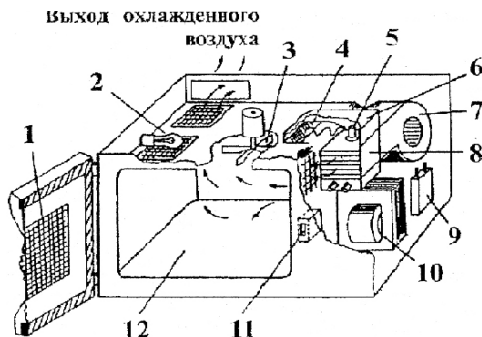


Рис. 4. Устройство бытовой микроволновой печи:

- 1 – защитная решётка, 2 – лампа, 3 – диссектор, 4 – ввод МВИ,
 5 – антенна магнетрона, 6 – волновод, 7 – вентилятор,
 8 – магнетрон, 9 – высоковольтный конденсатор,
 10 – трансформатор, 11 – блокировка дверцы, 12 – камера нагрева

В перестраиваемом магнетроне осцилляторы сконструированы таким образом, что излучают энергию определенной частоты. В большинстве бытовых микроволновых устройств используется перестраиваемый магнетрон с выходной частотой (2456 ± 13) МГц. Такой магнетрон потребляет из сети мощность примерно 1200 Вт, которые преобразуются в 600 Вт электромагнитной энергии. Остальная энергия превращается в теплоту, которая рассеивается с помощью воздушного охлаждения.

При оценке мощности бытовых микроволновых систем используется не полная выходная мощность магнетрона, а усредненная величина, которая реализуется в результате цикличности его работы. При этом используется понятие коэффициента заполнения магнетрона – отношение времени, в течение которого магнетрон включен (t_1), ко времени его развертки (t_p). Например, если $t_1 = 5$ с, а $t_p = 10$ с, коэффициент заполнения составляет 0,5. Таким образом, чтобы получить среднюю мощность излучения 300 Вт (половина выходной мощности магнетрона), магнетрон бытовой микроволновой печи должен быть включен в течение некоторого промежутка времени t_1 и выключен в течение того же промежутка t_2 . Бытовые микроволновые печи обычно имеют время развертки, равное $t_p = t_1 + t_2 = 10$ с. Столь продолжительное время развертки нежелательно при

микроволновой обработке веществ и материалов, поскольку при длительном отключении магнетрона (5 с при коэффициенте заполнения 0,5) потери теплоты могут быть достаточно велики.

Полная выходная мощность магнетронов бытовых микроволновых печей, как правило, составляет 600-700 Вт. Ее можно оценить косвенно, определяя температуру фиксированной массы воды, способной поглотить практически всю энергию, поступающую в резонатор. Обычно кажущуюся выходную мощность определяют, измеряя температуру 1 л воды, нагреваемого в течение 2 мин при полной мощности магнетрона.

В общем виде уравнение, используемое при расчете кажущейся выходной мощности, имеет вид:

$$P = Kc_p\Delta Tm/t,$$

где P – кажущаяся мощность, поглощенная веществом (Вт); K – коэффициент пересчета термодинамических калорий/мин в Вт; c_p – удельная теплоемкость (кал/град); $\Delta T = T_2 - T_1$ (разность конечной и начальной температур); m – масса образца (г); t – время (мин). Если нагреваемым объектом является вода, это уравнение упрощается до вида:

$$P = 35\Delta Tm/t,$$

где числовой коэффициент включает коэффициент пересчета и теплоемкость воды. Правильность определения мощности зависит от местоположения образца внутри резонатора и от идентичности используемых контейнеров. Поскольку коэффициент рассеяния диэлектрика и потери в виде излучения зависят от температуры, следует использовать одну и ту же начальную температуру и приблизительно одинаковые ΔT . Определение мощности проводится наиболее точно, если в качестве начальной выбрана температура воды $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Волновод (рис. 3 (6)), представляющий собой полую металлическую трубку круглого или прямоугольного сечения, предназначен для передачи энергии от магнетрона к потребителю. Минимальная частота, с которой может распространяться электромагнитная энергия, зависит от размеров прямоугольной диагональной секции волновода:

$$c/\nu = 2d,$$

где c – скорость распространения волны, м/с; ν – частота электромагнитных колебаний, Гц; d – наибольший размер прямоугольной секции волновода, м.

Рабочую камеру микроволновой установки называют также резонатором. В простейшем случае резонатор может представлять собой часть волновода, ограниченного металлической поверхностью.

По характеру распределения электромагнитных волн резонаторы подразделяют на резонаторы с бегущей волной и резонаторы со стоячей волной.

2.4 Требования, предъявляемые к веществам и материалам в СВЧ-синтезе

Под воздействием микроволн можно проводить разложение многих соединений, но при проведении любых экспериментов необходимо учитывать следующие свойства обрабатываемого вещества:

1. *Электронная и ионная проводимость.* Вещества с высокой ионной проводимостью обладают высокой поглощающей способностью.

2. *Диэлектрическая проницаемость и фактор диэлектрических потерь.* Чем лучше вещество поглощает, тем меньший по размеру образец можно нагреть в микроволновом поле без образования в объеме образца температурных градиентов.

3. *Теплопроводность.* Для однородного нагрева микроволновым излучением необходимо, чтобы вещество обладало достаточно высокой теплопроводностью.

Таким образом, сформулированы основные критерии подбора химических систем для микроволнового нагрева:

1. Чтобы избежать неоднородного распределения температуры в объеме нагреваемого тела, обрабатываемые в микроволновом поле вещества должны обладать высокой теплопроводностью.

2. Вещества, которые можно нагреть при помощи микроволнового излучения, должны обладать либо высоким значением фактора диэлектрических потерь (т.е. они должны содержать подвижные диполи с достаточно большим дипольным моментом), либо электронной, дырочной или ионной проводимостью при температуре эксперимента.

Этим требованиям из неорганических соединений наиболее всего удовлетворяет вода. При синтезе веществ наибольший интерес представляет химически связанная вода, поскольку энергия ее отрыва от кристаллической решетки не высока (от 20 до 80 кДж на 1 моль H_2O в зависимости от числа удаленных из кристаллической структуры молекул воды), и зачастую подвод такой энергии приводит к разложению дегидратируемого вещества.

Эффективность микроволнового нагревания других веществ с различной проводимостью приведена в таблице 1.

Посуду для использования в микроволновой печи надо подбирать очень тщательно. Если на посуде есть отметка о возможности ее приме-

нения в микроволновой печи, беспокоиться не о чем. Самое идеальное – использовать прозрачную посуду, которая обеспечивает максимальный доступ микроволн к веществу.

Таблица 1

**Эффективность микроволнового нагрева веществ с различной проводимостью
(частота излучения 2,45 ГГц, мощность 880 Вт)**

Вещество	Удельное сопротивление, Ом/м	Температура, °C / время обработки, мин
Порошки металлов	10^{-8} - 10^{-6}	
Al		577 / 6
Co		667 / 3
Cu		228 / 7
Fe		768 / 7
Mg		120 / 7
Mo		666 / 4
Полупроводники	10^{-6} - 10^{-3}	
FeS ₂		1019 / 7
PbS		956 / 7
CuFeS ₂		920 / 1
Оксиды металлов со смешанными степенями окисления	10^{-4} - 10^{-2}	
Fe ₃ O ₄		1258 / 3
Co ₃ O ₄		1290 / 4
NiO _x		1305 / 6
Графит	~10	1300 / 4
Галогениды щелочных металлов	10^4 - 10^5	
KCl		31 / 3
KBr		46 / 1
NaCl		83 / 7
NaBr		40 / 4
LiCl		35 / 1/
Оксиды	10^4 - 10^{14}	
SiO ₂		79/7
Al ₂ O ₃		78/4
KAlSi ₃ O ₄		67/7
CaCO ₃		74/4

Фарфор и керамика – материалы, пригодные для использования в микроволновой печи, если они не имеют трещин и дефектов. Пластиковая посуда идеально подходит для использования в микроволновой печи потому, что хорошо пропускает энергию, но ее недостатком является низкая термостойкость. Металлическая посуда для использования в мик-

роволновой печи непригодна, так как металл отражает микроволновую энергию. Фольгой и емкостями из фольги для приготовления в микроволновой печи пользоваться не следует, так как она не пропускает микроволны и искрит в микроволновке.

В таблице 1 Приложения указаны виды посуды, а также возможность и варианты ее использования в МП.

2.5 Фосфаты кальция медицинского назначения

2.5.1 Классификация

Применение различных ортофосфатов кальция (ФК) в восстановительной медицине осуществляется уже на протяжении более 90 лет, тем не менее исследование способов получения ФК, вариантов их модифицирования, варьирования их физико-химическими, биохимическими, механическими и другими свойствами до сих пор остается актуальным. Это связано с тем, что ФК по своему составу и структуре являются ближайшими аналогами костной ткани человека.

Все ФК условно можно разделить на две категории [7]:

I. низкотемпературные ФК – синтезированные при относительно невысоких температурах, не подвергнутые термической обработке.

Осаждением из водных растворов при нормальном давлении можно выделить пять фосфатов кальция, имеющих различные рентгенограммы. К ним относятся

- 1) дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$;
- 2) моногидрат дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 3) гидрофосфат кальция CaHPO_4 ;
- 4) дигидрат гидрофосфата кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 5) кристаллический осадок переменного состава, имеющий рентгенограмму апатита, состав которого обычно выражают формулой $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (гидрок시아патит, ГА), хотя она не отражает ни различия состава, ни степени гидратации.

II. высокотемпературные ФК – окристаллизованные ФК, подвергнутые термической обработке [8-10]. Традиционные ФК, получаемые в ходе твердофазного синтеза и применяемые в медицине, в основном представляются следующим рядом: α , β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α , β -ТКФ), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и композиты типа β -ТКФ-ГА.

2.5.2 Способы получения фосфатов кальция

В последние годы значительное внимание уделяется созданию материалов медицинского назначения, предназначенных для использования при реконструкции дефектов костных тканей, образующихся в результате патологических изменений в организме, обширных хирургических вмешательств или травм. Использование материалов на основе фосфатов кальция (ФК), характеризующихся биологической совместимостью с тканями организма и активностью по отношению к соединению с костной тканью и формированию новой костной ткани (табл. 6 Приложения), предоставляет уникальные возможности в этом направлении.

Гидрок시아патит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ среди других ФК представляет особый интерес. Основными способами синтеза ФК и ГА являются: осаждение из растворов, твердофазный синтез, механический, гидротермальный, золь-гель, гидролиз. Наиболее популярным среди перечисленных способов синтеза является жидкофазный метод, но в этом случае следует тщательно контролировать все условия синтеза для хорошей воспроизводимости и высокой степени чистоты продукта.

Твердофазный синтез ГА является более длительным и энергоемким. Кроме того этим методом трудно достичь гомогенности конечного продукта.

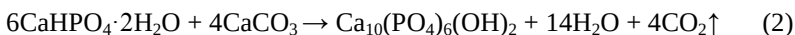
На свойства синтетического ГА оказывают влияние условия его синтеза. Исследование фазовой диаграммы тройной системы $\text{CaO-H}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ при разных температуре и давлении водяных паров показывает, что непременным условием получения однофазного ГА является строгое соблюдение стехиометрических соотношений исходных реагентов. Кроме того факторами, влияющими на морфологию синтезированных из раствора кристаллов ГА, являются начальная концентрация растворов, pH, температура синтеза, ионная сила раствора, концентрация примесного иона-модификатора. Установлено, что увеличение продолжительности сливания реагентов снижает содержание посторонних фаз; с увеличением концентрации исходных растворов уменьшается доля фазы ГА в порошке. При увеличении концентрации ионов магния наряду с образованием аморфного фосфата кальция происходит осаждение струвита; карбонат-ионы ухудшают кристалличность получаемого ГА, а их избыток приводит к образованию кальцита; оксалат-ионы оказывают незначительное влияние на состав твердой фазы ГА.

В настоящее время получение ГА осуществляется различными способами, основные из которых можно условно разделить на группы: жидко-

фазные (так называемые «мокрые»), твердофазные «сухие», гидротермальные и другие способы. Каждый из них имеет как свои преимущества, так и недостатки.

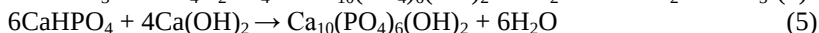
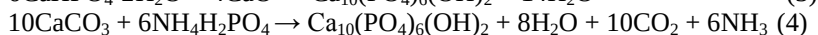
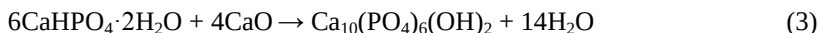
2.5.2.1 Твердофазный синтез

Твердофазные (сухие) способы предполагают получение ГА в результате твердофазных реакций, диффузионных процессов при прокаливании (1000-1300 °С) смесей соединений, содержащих ионы кальция и фосфат-ионы, в определенных количествах. В качестве источника OH^- -групп используют атмосферу паров воды. Одним из примеров сухого синтеза служит способ получения ГА из солей кальция и ортофосфорной кислоты. Другой пример твердофазного синтеза ГА – прокаливании смесей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaCO_3 ; $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и CaCO_3 ; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaO при 900-1300 °С в присутствии паров воды. Например:



Сухие методы считаются стандартными для образования ГА стехиометрического состава с соотношением $\text{Ca/P} = 1,67$, но они требуют много времени, высоких температур, энергоемки. Кроме того, этими методами трудно достичь гомогенности продуктов.

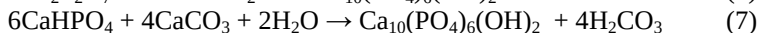
Среди всех процессов твердофазного синтеза отдельно можно выделить механохимические процессы [11-14] (иногда известные как механическое легирование), применяемые для получения различных материалов, таких как нанокристаллические сплавы и керамика. В отличие от простого твердофазного синтеза, где исходные реагенты изначально измельчаются, а затем помещаются в печь для термического воздействия, в механохимических методах материалы измельчают на планетарной мельнице при поддержании стехиометрическом соотношении соотношения между реагентами. Установлено, что частицы, полученные твердофазным методом, как правило неправильной формы, в отличие от механохимических методов, в результате использования которых частицы ГА получаются однородными по размерам и структуре. Ниже приведены уравнения реакций, которые чаще всего используются в механохимическом синтезе:



2.5.2.2 Гидротермальный синтез

Этот способ синтеза включает реакции, проходящие при высоких давлениях и температуре, и требующие дорогостоящей аппаратуры [15, 16]. В качестве исходных материалов применяют CaCO_3 с $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в водном растворе аммиака, а также пиррофосфат кальция с оксидом кальция и водой.

Например:



Введение в систему жидкого раствора аммиака увеличивает скорость реакции. Гидротермальный синтез проводят в золотых капсулах: количество исходных реагентов вместе с водой должно занимать 50-60 % объема автоклава (в зависимости от температуры, при которой проводится синтез). Гидроксипатит, полученный гидротермальным способом, как правило, является очень чистым и высокостехиометричным, но его получение требует высоких материальных затрат.

2.5.2.3 Жидкофазные методы синтеза

Жидкофазные (мокрые) способы синтеза ГА основаны на осаждении ГА при смешивании водных растворов соединений, содержащих ионы кальция и фосфат-ионы, при сохранении pH выше 7 и выдерживании осадка в соответствующих условиях [17, 18]. В качестве источников ионов кальция в большинстве случаев используют CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, иногда $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$; источников фосфат-ионов – H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, а также Na_3PO_4 и K_3PO_4 . Для регулирования pH часто применяют газообразный аммиак, растворы аммиака или гидроксида натрия.

При использовании мокрых способов характерно образование на начальной стадии осадка, несоответствующего составу ГА. При выдерживании первоначального осадка фосфата кальция в соответствующих условиях в нем возрастает величина соотношения Са/Р и происходит кристаллизация ГА. На скорость кристаллизации первичного осадка в ГА влияют очень многие факторы: концентрация исходных солей, скорость перемешивания, pH, температура реакции, время выдерживания и др. Поэтому для получения воспроизводимых результатов строгое соблюдение всех условий синтеза необходимо. Сложность одновременного контроля большого числа параметров синтеза ГА методом осаждения на

практике может привести к плохой воспроизводимости состава и морфологии получаемых частиц.

Среди множества мокрых методов можно выделить несколько классических, которые с теми или иными изменениями приводятся в 70 % зарубежных статей и патентов. Одним из них является метод, в котором в качестве источника ионов кальция используют $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и который основан на реакции:



С целью формирования микрокристаллического ГА и достижения $\text{Ca/P} \sim 1,67$ (близкого к биологическому) синтез проводят с применением комплексообразователя кальций-натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) [19]. Гомогенное осаждение с ЭДТА позволяет избежать локальных пересыщений раствора. Натриевая соль ЭДТА образует прочный комплекс с ионом Ca^{2+} в соотношении 1 : 1. Под действием осадителя из этого комплекса постепенно высвобождается кальций, образуя нерастворимый в воде осадок ГА.

Поэтому в настоящее время все большее внимание уделяется методикам синтеза ГА при условии постоянного состава раствора. Основные факторы, определяющие размер и габитус кристаллов ГА, получаемых в водных растворах, – температура и наличие примеси [20]. При высоких температурах ($\sim 80^\circ\text{C}$) форма частиц в основном определяется совместным влиянием pH и начальных концентраций растворов. При высоких температурах водных растворов обычно получают игольчатые кристаллы ГА с размерами от нескольких нанометров до миллиметров. При синтезе ГА методом осаждения влияние факторов, в том числе и совместное, обусловлено ионными равновесиями в растворе, поскольку изменение температуры, pH, исходной концентрации приводит к изменению концентраций ионных форм.

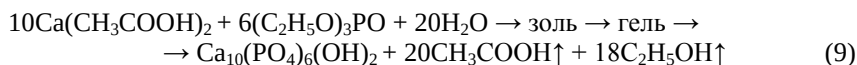
Помимо описанных выше методов получения гидроксиапатита, существуют так называемые комбинированные методы синтеза [20]. Использование комбинированных методик низко- и высокотемпературных синтезов находит широкое применение на практике.

С целью варьирования физико-химических свойств ГА в ходе синтеза применяются дополнительные способы воздействия на реакционную смесь: ультразвуковой и микроволновой методы [21–23]. Использование дополнительных физико-химических воздействий в ходе синтеза ГА поз-

воляет варьировать такие свойства продуктов синтеза, как фазовый состав, размер частиц, степень кристалличности и др.

2.5.2.4 Золь-гель методы

Золь-гель методы синтеза направлены на получение однородного продукта при относительно невысоких температурах синтеза 400-700 °С. Для получения требуемого продукта исходные реагенты переводят в коллоидный раствор, затем – в гель, сухую массу которого после удаления растворителя подвергают термическому разложению [24-28]. Основным недостатком данного подхода является относительно высокая стоимость исходных реагентов. При получении ГА в качестве прекурсоров берут этилат, ацетат или нитрат кальция и алкилфосфаты (или фосфиты, которые гидролизуются значительно быстрее), а в качестве растворителя используют водно-спиртовые смеси:

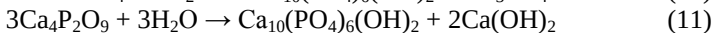
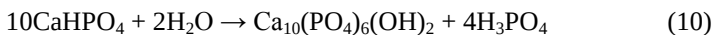


2.5.2.5 Получение гидроксипатита методом гидролиза

При получении ГА методом гидролиза (т.е. за счет взаимодействия реагента с водой) плохо растворимых ортофосфатов кальция CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha, \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, состав раствора можно считать квазиравновесным – он задан произведениями растворимости твердых фаз. Основные параметры, определяющие протекание процесса гидролиза [29-31], это:

- 1) отношение массы порошка к объему жидкости, г/л (при малом количестве воды получаются цементные системы);
- 2) температура синтеза (высокие температуры > 70 °С приводят к ускоренному росту игольчатых кристаллов ГА);
- 3) pH среды;
- 4) скорость перемешивания.

В зависимости от стехиометрии выбранного фосфата кальция, реакция гидролиза индивидуального соединения может приводить к подкислению (при $n(\text{Ca})/n(\text{P}) < 1,67$) или подщелачиванию (при $n(\text{Ca})/n(\text{P}) > 1,67$) исходного раствора:



Для обеспечения полноты протекания реакции гидролиза кислых фосфатов кальция, как правило, используют щелочные буферные растворы.

В работе [32] синтез наноразмерного ГА проводили в водном растворе желатина, что позволило получить порошок с размером частиц до 100 нм. Такие порошки могут быть использованы для доставки лекарственных препаратов в организм человека на клеточном уровне, а также для изготовления нанокристаллической керамики.

Поскольку проблема создания способа промышленного производства ГА остается, поиск новых методов его получения, отвечающих поставленным требованиям, продолжается.

2.5.3 Структура гидроксиапатита, возможности его модифицирования

Гидроксиапатит (рис. 5), по своим структурным характеристикам, относится к большому классу минералов – апатитам, имеющим общий состав $M_{10}(ZO_4)_6X_2$, где М – 1-3-валентные катионы (K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Th^{3+} , Ni^{2+} и др.); ZO_4 – 1-3-валентные анионы (PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , VO_4^{3-} и др.); X – 1-2-валентные анионы (F^- , Cl^- , OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-} и др.).

Также вместо указанных катионов в структуру апатита могут входить редкоземельные элементы и до половины всех элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, хотя большинство из них замещают основные лишь в следовых количествах [33]. В случаях замещений с изменением зарядности катиона-заместителя (гетеровалентном замещении) электрическая нейтральность вещества сохраняется путем компенсирующих анионных замещений или образования вакансий. Например, заместителями двухзарядного иона кальция часто являются однозарядные ионы натрия и калия, а заместителем трехзарядного иона ортофосфата при этом служит двухзарядный карбонат-ион. Способность к замещениям в анионной и катионной подрешетках апатита, происходящая при этом изменчивость структурных характеристик и физико-химических свойств, являются объектами многочисленных исследований.

Поскольку катионы в кристаллической решетке апатитов находятся в двух различных структурных позициях с разным ионным окружением, следовательно, и с разной способностью к замещениям, то часто общую формулу апатитов представляют в виде $Me(1)_4Me(2)_3(XO_4)_6Y_2$. В случае

присутствия ионов-заместителей с иными зарядами данная формула может принимать вид $\text{Me}(1)_4\text{Me}(2)_3(\text{XO}_5)_6\text{Y}_2$ или $\text{Me}(1)_4\text{Me}(2)_3(\text{XO}_3)_6\text{Y}_2$.

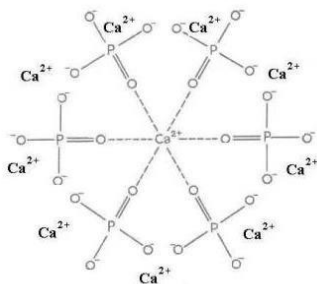


Рис. 5. Структурная формула элементарной ячейки ГА

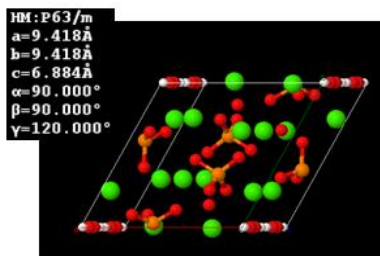


Рис. 6. Пространственное расположение атомов в структуре элементарной ячейки ГА

Кристаллы гидроксиапатита относятся к гексагональной сингонии с пространственной группой $P6_3/m$ и параметрами элементарной ячейки $a = 0,942$ нм, $c = 0,687$ нм (рис. 6).

Склонность апатита к изоморфным замещениям создала исключительное многообразие составов природных фосфатов с апатитовой структурой, для которых предложены многочисленные классификации: по их генезису, геологическому залеганию и ассоциации с вмещающими породами. Основными факторами, определяющими физико-химические свойства апатитов, принято считать принадлежность к определенной изоморфной разновидности, характер изомещений и дефектность структуры [33].

2.5.4 Характеризация образцов

2.5.4.1 Определение фазового состава и степени кристалличности порошков

С целью определения фазового состава фосфатов кальция, полученных в ходе СВЧ-синтеза, в первую очередь проводят рентгенофазовый анализ порошков, например, на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с использованием CuK_α -излучения (ср. длина волны $\lambda = 1,5406$ Å). Регистрация ведется в пошаговом режиме на интервале углов $2\Theta = 5\text{--}100^\circ$ с шагом по 2Θ $0,3^\circ$. Обработку данных РФА проводят с использованием базы данных JSPDS PDF 4+. Количественная оценка содержания фаз мо-

жет быть проведена с использованием программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5. Пример рентгенограммы смеси фосфатов кальция приведен на рисунке 7.

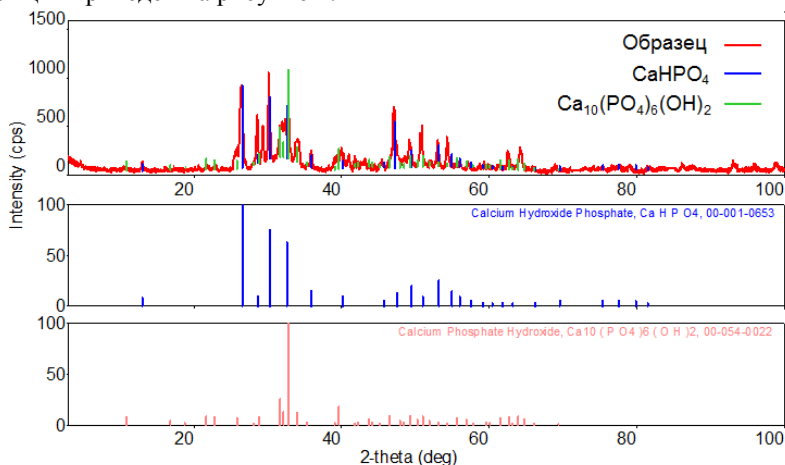


Рис. 7. Пример рентгенограммы смеси фосфатов кальция монетита CaHPO_4 и гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Следует помнить, что фазовый состав фосфатов кальция сильно зависит от температуры обжига. Так, например, при 200°C брусшит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переходит в монетит CaHPO_4 ; начиная с 1200°C , ГА разлагается с образованием среднего фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, причем переход α - и β -модификаций $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ осуществляется в интервале температур $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ и др.

По ширине рефлексов на дифрактограммах можно судить о размере кристаллитов (ОКР) и степени кристалличности, а по смещению пиков – об образовании твердых растворов (замещения, вычитания, внедрения) при получении ион-модифицированных образцов ГА.

Степень кристалличности, соответствующая кристаллической фазе, оценивается по формуле (12):

$$X_c \approx 1 - (V_{112/300}/I_{300}), \quad (12)$$

где I_{300} – интенсивность рефлекса (300), $V_{112/300}$ – интенсивность гало между рефлексами (112) и (300), которые полностью исчезают в некристаллических (аморфных) образцах фосфатов кальция [34].

2.5.4.2 Определение размеров частиц порошка различными методами

Метод Шеррера

Полученные в ходе РФА рентгенограммы позволяют рассчитать средний размер кристаллитов с применением метода Шеррера [35] по формуле (13):

$$\langle d \rangle_{(hkl)} = K\lambda/\beta \cos\theta_{(hkl)}, \quad (13)$$

где $\langle d \rangle$ – размер кристаллита, нм; K – постоянная Шеррера, зависящая от формы кристаллита ($K = 0,9$); λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ для CuK_α -излучения); β – физическое уширение на полувысоте дифракционного максимума (в единицах радиан); $\theta_{(hkl)}$ – положение дифракционного пика, °.

Метод Шеррера основан на том, что при уменьшении размеров кристаллитов растёт доля рентгеновского излучения, рассеянного с отклонением от закона дифракции Вульфа-Брэгга (14) в результате чего рентгеновские пики на рентгенограммах уширяются.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (14)$$

где d – расстояние между параллельными плоскостями кристаллической решетки, θ – угол рассеяния рентгеновских лучей, λ – длина волны рентгеновских лучей, а n – целое число (*порядок дифракции*). Это условие говорит нам, что при данных длинах волн рентгеновское излучение усиливается под определенными углами рассеяния, и по этим углам отклонения мы можем рассчитать расстояние между плоскостями кристаллической решетки.

По СЭМ-фотографиям

Изучение дисперсного состава исследуемой системы заключается в определении размеров, числа и формы частиц по микрофотографиям. Прежде чем проводить обработку результатов дисперсионного анализа, необходимо провести морфологическое описание, которое представляет собой краткую характеристику частиц материала, сопровождающую микрофотографию. Описание должно содержать сведения о форме частиц, строении их граней, пористости, особенностях структуры частиц. В данном описании также необходимо указать сведения о получении образца, а также об условиях подготовки пробы для анализа [36].

Измерения эффективных диаметров частиц вещества проводятся по микрофотографиям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении, позволяющем определить размер наименьших частиц вещества. Оценку дисперсности можно осуществлять с использованием программы «Adobe Photoshop» методом «секущей» [37]. Измерение линейных размеров a , b , c каждой частицы проводится по трем направлениям (рис. 8) с помощью инструмента «Линейка». Обработка полученных данных и построение гистограмм проводится в программах «Origin», либо «Microsoft Excel».

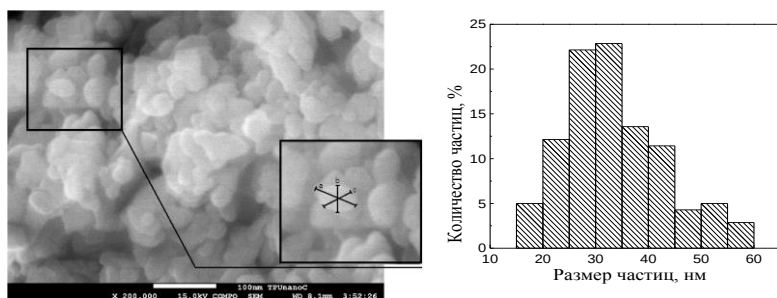


Рис. 8. Электронная микрофотография (увеличение 200 000) и гистограмма распределения частиц по размерам порошка гидроксиапатита

По удельной поверхности

В настоящее время наиболее распространенным методом измерения удельной поверхности является объемный сорбционный метод, проводящийся на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020) производства Micromeritics (США). Наиболее распространено измерение удельной поверхности по методу БЭТ по методу низкотемпературной сорбции паров азота. Удельная поверхность твердого вещества определенной массы обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц [38]. В идеальном случае, когда частицы одинакового размера имеют кубическую форму с длиной ребра l (мкм), удельная поверхность $S_{y\phi}$ (м²/г) определяется выражением (15):

$$S_{y\phi} = 6/\rho \cdot l, \quad (15)$$

где ρ – пикнометрическая плотность твердого вещества, г/см³.

Для реальных порошков, состоящих из частиц неправильной формы и различных размеров, это соотношение имеет более сложный вид, однако уравнение (15) дает возможность грубо оценить величину их поверхности.

3 Экспериментальная часть

3.1 Приборы, оборудование, вопросы техники безопасности

Лабораторные работы по курсу «Современный неорганический синтез» проводятся в специально оборудованной химической лаборатории.

В общем пользование в лаборатории предоставляются теххимические и аналитические весы, электрические плитки, сушильные шкафы, муфельная печь, водяная баня, работа с которыми требует строго соблюдения правил и требований, изложенных в инструкциях к этим приборам.

За каждым работающим в лаборатории на время практикума закрепляется постоянное место на рабочем столе; каждому для индивидуального пользования выделяются необходимая посуда (химические стаканы, пробирки, пипетки, мерные цилиндры, колбы, тигли, выпарительные чашки, воронки, стеклянные палочки, др.) и лабораторные принадлежности (металлический штатив с набором лапок и колец, тигельные щипцы, асбестовая сетка, др.), которые по окончании практикума обязательно возвращаются и сдаются лаборанту в чистом и рабочем состоянии.

В процессе работы необходимо содержать рабочее место в чистоте и порядке и не загромождать его посторонними предметами (ненужной посудой, материалами, личными вещами, др.). В химической лаборатории следует особенно **строго соблюдать правила внутреннего распорядка и технику безопасности**, с которыми выполняющие практикум знакомятся в первый же день работы. Нарушение их может привести к несчастным случаям!

Синтез (в том числе с использованием МВИ) любого неорганического вещества невозможен без выполнения ряда обязательных в химической лаборатории операций, к которым относятся взвешивание, растворение, выпаривание, кристаллизация, фильтрование, высушивание, прокаливание веществ и др. Краткое описание некоторых из перечисленных операций, связанных с ними приборов, оборудования, правил техники безопасности приведены ниже.

1. Работа с химическими весами

Взвешивание исходных веществ – это практически всегда первая операция при выполнении многих лабораторных работ. Для проведения синтеза заданного вещества очень часто взвешивание исходных реагентов в необходимом, предварительно рассчитанном количестве, проводится с точностью до 0,01 г. Взвешивание с более высокой точностью производится на электронных платформенных (до 0,001 г) или аналитических (до 0,0001 г) весах (рис. 9 а, б). Эти весы следует использовать также при определении массы продукта синтеза для более точного расчета его выхода (в %) в сравнении с заданным и погрешностей (абсолютной и относительной) опыта.

В арсенале современных химических лабораторий имеются электронные лабораторные весы, позволяющие определять массу взвешиваемого образца вещества или предмета с различной точностью.

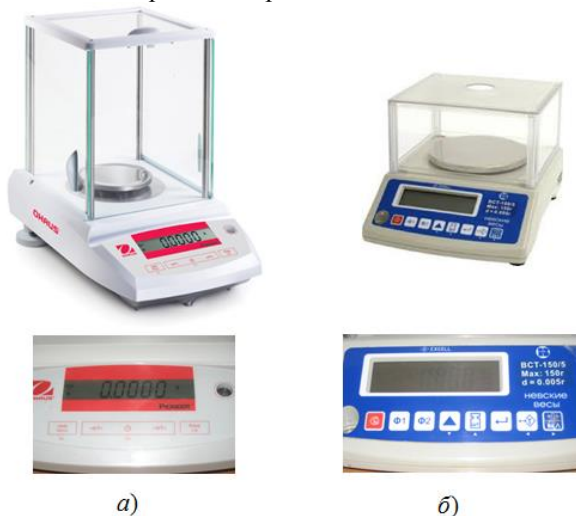


Рис. 9 – Лабораторные электронные платформенные весы
и вид лицевой панели управления:

а – весы аналитические OHAUS Pioneer PA214;

б – весы электронные BCT-1550/5

Аналитические весы OHAUS Pioneer PA214 (рис. 9 а) – весы базового уровня, позволяют брать навеску от 0,01 г до 210 г с точностью 0,1 мг.

Весы предназначены для выполнения ежедневных операций взвешивания в исследовательских, промышленных и учебных лабораториях.

Весы лабораторные ВСТ (рис. 9 б) – весы высокого класса точности, позволяют брать навеску от 0,2 г до 150 г с точностью 0,005 г. Весы предназначены для статических измерений массы различных веществ и материалов, могут применяться в учебных, научно-исследовательских и производственных лабораториях.

Прежде чем начинать работу с весами, внимательно ознакомьтесь с прилагаемыми к ним Руководствами по эксплуатации и, если потребуется, обратитесь за помощью к лаборанту или преподавателю.

Следует всегда помнить, что любые **весы требуют аккуратного и внимательного обращения с ними.**

В одном опыте или синтезе рекомендуется проводить взвешивание на одних и тех же весах в целях уменьшения систематической погрешности, вносимой прибором.

Важным физическим параметром веществ является их плотность, которую можно с высокой точностью определить методом взвешивания в пикнометре. Пикнометры (рис. 10) выполнены в виде маленьких мерных колб емкостью несколько миллилитров с очень узким горлом. Взвешивание с целью определения пикнометрической плотности жидкого или твердого вещества проводят на аналитических весах при известной температуре.



Рис. 10. Прибор для определения плотности веществ – пикнометр

2. Работа с электронагревательными приборами

Для нагревания воды, растворов и твердых веществ в лаборатории чаще всего используются электронагревательные приборы: электроплитки, бани, сушильные шкафы, муфельные печи. Применение для этих це-

лей газовых горелок разных типов в современных учебных лабораториях становится все более редким.

Способ применения электроплиток общеизвестен. При нагревании с их помощью реактивов в стеклянной или керамической посуде обязательно использование асбестированной металлической сетки (рис. 11).

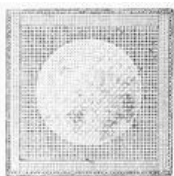


Рис. 11. Асбестированная сетка

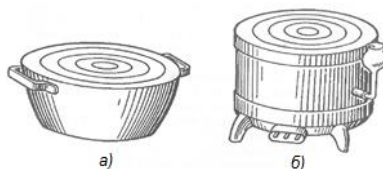


Рис. 12. Бани:
а – водяная; б – водяная с электрическим обогревом

Длительное осторожное нагревание (часто с целью выпаривания растворов) в определенных температурных интервалах проводится на водяных (до 100 °С) (рис. 12), песчаных (200-300 °С) или других банях. При этом достигается концентрирование раствора или полное удаление из него растворителя в виде пара. Для выпаривания на банях используют фарфоровые чашки (рис. 13 б),.

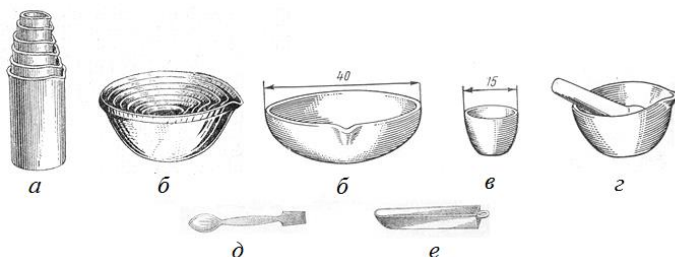


Рис. 13. Лабораторная фарфоровая посуда:
а – набор стаканов; б – набор выпарительных чашек; в – тигель; г – ступка с пестиком; д – ложка-шпатель; е – лодочка для прокаливания

В конце выпаривания следует избегать сильного перегрева, так как это может привести к разбрызгиванию или термическому разложению оставшегося в чашке вещества. Когда получается сиропообразная кашица с осадком, выпаривание следует прекратить и продолжить высушивание

вещества в сушильном шкафу (рис. 14) при температуре не выше 100-110 °С. При этой температуре в сушильном шкафу иногда сушат и химическую посуду. Температура высушивания веществ-кристаллогидратов должна быть ниже температуры их дегидратации, которую можно найти в справочной литературе.



Рис. 14. Лабораторные электрические сушильные шкафы

Вынимать нагретые в сушильном шкафу предметы следует осторожно при помощи специальных тигельных щипцов и ставить их на огнеупорные подставки или, дождавшись полного остывания.

Прокаливание веществ с целью термического разложения их и удаления летучих продуктов проводят в муфельных (рис. 15), тигельных или трубчатых печах.

Прокаливаемое в муфельной печи вещество, учитывая его химическую природу, помещают в фарфоровый, кварцевый или металлический тигель (рис. 13 *в*). При проведении реакции в трубчатой печи вещество помещается в фарфоровую, кварцевую или платиновую лодочку (рис. 13 *е*). Тигли и лодочки ставят в холодную муфельную или трубчатую печь, а затем, плотно закрыв её, включают в сеть. Прокаливание проводят при установленной температуре в течение нескольких часов. Вынимать тигель или лодочку с продуктом разложения следует тигельными щипцами только после полного остывания печи!

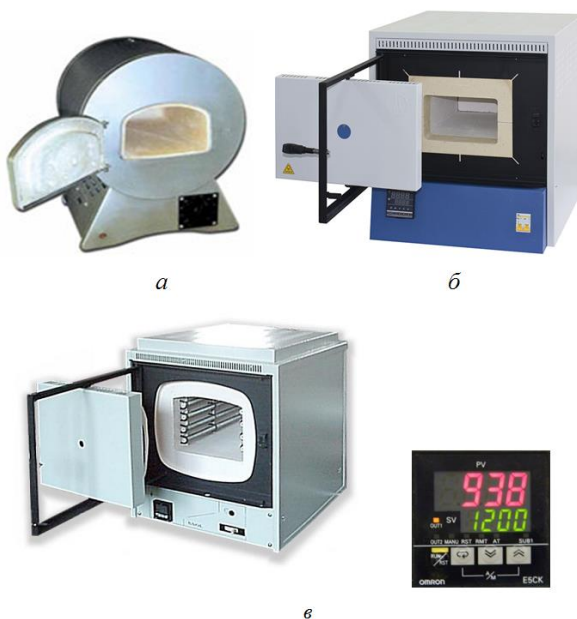


Рис. 15. Печи муфельные: а) ПМ-8; б) СНОЛ с электронным программированием; в) Snol 6,7/1300 и ее панель управления

Сушильный шкаф и муфельная печь располагаются в вытяжном шкафу или под вытяжным зонтом, которые должны быть включены перед началом работы с этими электрическими приборами.

При работе с электронагревательными приборами в лаборатории следует соблюдать осторожность: располагать их вдали от легковоспламеняющихся реактивов, не касаться руками нагретых частей этих приборов, в работе использовать приборы исключительно в исправном состоянии.

3. Работа с микроволновыми печами

Устройства для осуществления микроволнового облучения называют микроволновыми печами (рис. 16). Главное преимущество МП – прогрев вещества во времени по всему объему, а не только с поверхности. Микроволновое излучение, имея большую длину волны, глубже инфракрас-

ного проникает под поверхность продуктов. Внутри продуктов электромагнитные колебания возбуждают вращательные уровни молекул воды, движение которых в основном и вызывает нагрев вещества.

Перед началом работы нужно обязательно ознакомиться с «Руководством для пользователя микроволновой печи» и хранить его в надежном легко доступном месте, чтобы оно всегда было «под рукой». При работе с микроволновыми печами соблюдайте следующие правила и меры предосторожности:

- 1) используйте микроволновую печь только в целях, предусмотренных работой;
- 2) используйте посуду, предназначенную для применения в МП;
- 3) не касайтесь дверцы и других компонентов печи по время ее работы; не касайтесь сетевого шнура влажными руками;
- 4) не помещайте пальцы и посторонние предметы в воздуховоды и отверстия печи;
- 5) не используйте и не размещайте около печи ЛВЖ;
- 6) открывая дверцу, держитесь на расстоянии вытянутой руки от печи, так как выходящий пар или горячий воздух может вызвать ожоги; также во избежание ожогов всегда используйте «прихватку», вынимая реакционный сосуд из печи;
- 7) перед проведением нагрева в герметичном контейнере предварительно откройте его или используйте крышку с отверстиями в ней;
- 8) при нагревании реакционной смеси в растворе следите, чтобы жидкость заполняла сосуд не до верха – это позволит предотвратить переливание жидкости во время кипения;
- 9) при извлечении контейнеров с жидкостями желательно после разогрева оставить их примерно на 20 сек, чтобы температура снизилась;
- 10) помешивайте жидкость во время разогрева, если необходимо, и всегда – после;
- 11) не касайтесь внутренних стенок печи сразу после нагрева: после длительного или мощного нагревания они становятся горячими;
- 12) не отключайте печь путем отсоединения сетевого шнура от розетки.



Рис. 16. Микроволновые печи:

а – бытовая Samsung; *б* – лабораторная LAB-KITS с контролем температуры; *в* – полупромышленная микроволновая установка

При получении ожога необходимо оказать себе первую помощь, выполнив следующие действия:

- погрузить обожженный участок тела в холодную воду как минимум на 10 мин;
- перевязать рану чистым сухим бинтом (не смазывать кремом, маслом или лосьоном!);
- обратиться к врачу.

Во избежание травм замена сетевого шнура или лампы при их повреждении, удаление инородных предметов (иголок, булавок, др.) из устройства МП должны выполняться квалифицированным специалистом.

При эксплуатации и обслуживании МП нужно быть предельно внимательным, соблюдать осторожность и руководствоваться здравым смыслом! МП не предназначены для использования людьми с ограниченными физическими, сенсорными и умственными способностями, а также не имеющими соответствующего опыта или знаний. Исключения возможны при надлежащем надзоре за такими людьми или при их предварительном обучении лицами, ответственными за их безопасность.

4. Работа с мельницами и ситами

В практике химических лабораторий часто проводится измельчение веществ – для приготовления растворов, для отбора средней пробы или с какой-то иной целью. Измельчение можно проводить вручную, в специальных приборах или под воздействием, например, ультразвука.

Для ручного измельчения твердых материалов применяют различные ступки: фарфоровые (рис. 17 а), агатовые, стеклянные или металлические. Выбор ступки зависит от твердости вещества, которое нужно измельчить. Твердость материала, из которого изготовлена ступка, должна быть выше твердости измельчаемого вещества. Грубое предварительное дробление или измельчение больших кусков можно сделать в стальных ступках или даже ударами стального молотка.

Агатовые и фарфоровые ступки, наиболее распространенные в химических лабораториях, бывают разных размеров и рассчитаны на измельчение от нескольких долей грамма до нескольких граммов вещества. Перед работой ступку тщательно моют. Вещество, подлежащее измельчению, насыпают с таким расчетом, чтобы ступка была заполнена не более чем на 1/3 ее объема. Осторожными ударами пестика разбивают крупные куски вещества, доводя их до размеров не больше горошины, а затем медленно растирают круговыми движениями, не очень сильно прижимая пестик к стенкам ступки. По мере измельчения скорость движения пестика можно увеличить, но так, чтобы частицы вещества не

выбрасывались из ступки. Во время измельчения вещество периодически счищают шпателем с пестика и со стенок ступки, собирают к центру ступки и продолжают измельчение до нужной дисперсности. После этого вещество также счищают вначале с пестика, затем с внутренней стенки ступки и пересыпают в заранее подготовленную банку или используют для намеченной работы. Использованные ступку и пестик нужно хорошо очистить и вымыть.



Рис.17. Лабораторные средства измельчения веществ и просеивания порошков: *а* – фарфоровая и агатовая ступки с пестиками; *б* – электрические мельницы; *в* – набор сит

При измельчении сильно пылящих или вредных веществ работу следует проводить в вытяжном шкафу. В таких случаях ступку прикрывают специальным чехлом из легкого пыленепроницаемого материала или применяют специальные ступки.

Тонкое измельчение твердых веществ достигается при использовании различных мельниц: шаровых, стержневых, коллоидных, кофейных (рис 17 *б*) и др., работающих от электричества.

В мельницу нельзя загружать слишком много вещества, но и очень малое количество измельчаемого вещества брать нецелесообразно. При работе с электрическими мельницами следует соблюдать все меры предосторожности, необходимые при использовании электроприборов. Перед началом работы обязательно ознакомиться с «Инструкцией по эксплуатации» и хранить его в надежном легко доступном месте.

Для отбора фракции с определенным размером частиц часто проводится просеивание измельченного веществ с использованием различных сит (рис. 17 в). Сита классифицируются по диаметру ячеек, по материалу, из которого они изготовлены, по диаметру ободка. Сита должны быть всегда в чистом состоянии.

5. Работа с растворами кислот, со щелочами

Использование растворов кислот и щелочей в процессе проведения синтеза неизбежно. Они необходимы для растворения, окисления, осаждения веществ, а также для создания нужной среды (кислой или щелочной) в реакционном объеме. Кислоты и щелочи – одни из самых опасных веществ, об этом нужно всегда помнить и строго соблюдать правила обращения с ними и с их растворами! Эти вещества, попав в желудок или в легкие в виде паров, в определенных концентрациях вызывают тяжелейшее отравление. Кислоты, особенно серная и азотная, а также щелочи, пероксид водорода вызывают ожоги кожи. Не допускать попадания их на кожу и на одежду!

Если на кожу попала концентрированная кислота, то ее следует тотчас же смыть большим количеством воды из крана, после чего обработать пораженное место 5 %-ным раствором пищевой соды или разбавленным раствором аммиака; при попадании на кожу щелочи тщательно промыть водой, а затем – разбавленным раствором борной или уксусной кислоты.

Лучшей мерой предосторожности является работа с малыми количествами этих опасных реактивов.

6. Работа с летучими, ядовитыми веществами

Прокаливание веществ, разлагающихся с образованием ядовитых газов (аммиака, моно- и диоксида углерода, сернистого газа, оксидов азота, др.), работы с хлором, бромом, йодом и галогеноводородами проводить только под тягой!

7. Работа с легко воспламеняющимися веществами

Огнеопасные вещества, такие как спирты, эфиры, бензин, толуол и другие, надо держать подальше от огня.

Не рекомендуется в работе использовать эфир для промывания и высушивания осадков, так как его пары могут вспыхнуть на расстоянии нескольких метров от открытого огня, включенной электроплитки или электропечи.

Каждый работающий в лаборатории должен знать, где в ней находятся простейшие средства огнетушения: вода, песок, кошма (асбестовое одеяло), огнетушитель, а также уметь ими пользоваться.

8. Работа со стеклянной посудой

Стекло – очень хрупкий материал, из которого изготавливаются многие предметы химической посуды: пробирки, воронки, стаканы, колбы, пикнометры, мерные цилиндры, мерные пипетки, бюретки, стеклянные палочки и многое другое. Поэтому при обращении со стеклянной посудой следует избегать резких ударов, падения, других действий, приводящих к ее поломке. Не прилагать чрезмерных усилий при перемешивании исходных веществ в стакане с целью их скорейшего растворения и при смешивании реагентов стеклянной палочкой. Нельзя ставить стеклянные стаканы и колбы на разогретую поверхность электроплитки: от резкого перепада температур эти предметы могут треснуть.

Не использовать в работе поломанные стеклянные палочки, колбы и стаканы с трещинами и острыми краями, так как при этом возникает опасность получить царапину или порез.

В работе использовать только чистую стеклянную посуду, а по окончании работы тщательно вымыть её. Это должно стать правилом каждого работающего в лаборатории!

9. Общие правила работы в лаборатории

При выполнении синтеза каждый студент должен понимать, что все работы в химической лаборатории потенциально опасны для здоровья человека, но при полном понимании происходящих химических и физических процессов, при точном выполнении отдельных операций и принятии мер предосторожности проведение работ не представляет никакой опасности. Необходимо также хорошо знать физические, химические свойства исходных, промежуточных и конечных веществ, их токсичность.

Каждому работающему в лаборатории следует строго соблюдать следующие общие правила работы:

1. Перед выполнением каждой конкретной работы хорошо изучить относящийся к ней теоретический материал, составить план действий, провести необходимые расчеты, найти нужные справочные данные. Тогда лабораторные занятия будут более полезными и продуктивными.
2. Проводить синтез, внимательно ознакомившись с методикой и техникой его выполнения. Все отступления от методики синтеза должны согласовываться с преподавателем.
3. Составить краткий перечень мероприятий по технике безопасности, о чем в рабочем журнале сделать соответствующие записи. Пренебрежение техникой безопасности недопустимо!
4. В лаборатории должна быть медицинская аптечка, содержащая мазь от ожогов, стерильные вату и бинт, растворы йода, борной кислоты, бикарбоната натрия, перманганата калия. Студенты и лаборанты должны владеть приемами первой медицинской помощи и уметь ее оказывать в случае необходимости.
5. Лабораторную работу выполнять индивидуально, но обязательно в присутствии других студентов, лаборанта или преподавателя. Работать только в халате.
6. Использовать химические реактивы в необходимых и достаточных для синтеза количествах. Неизрасходованные реактивы сдавать лаборанту.
7. Не загромождать рабочее место. Запрещается класть на рабочий стол книги, портфели, еду, одежду и т.п.
8. Не уносить реактивы, приборы и аппараты общего пользования на свое рабочее место. Принять за правило: каждый реактив или предмет возвращать на место немедленно после использования.
9. Концентрированные растворы кислот и щелочей, отработанную хромовую смесь сливать в специально отведенные для них склянки с соответствующими надписями. Бумагу и отходы безопасных твердых веществ выбрасывать в урну.
10. Все работы с вредными веществами и легко-воспламеняющимися жидкостями проводить под тягой в шкафу. Под тягой наливать концентрированные растворы кислот, щелочей, аммиака, галогенов и не переносить их на свое рабочее место.

11. Каждую склянку закрывать предназначенной только для неё пробкой или крышкой. Объём каждого раствора отмерять предназначенными только для него пипеткой или мерным цилиндром.
12. Горячие приборы и посуду ставить на специальные подставки из огнеупорной керамики или асбеста.
13. Соблюдать в лаборатории тишину и рабочий порядок. **Внимательная и аккуратная работа предохранит от пореза рук стеклом, ожогов горячими предметами и концентрированными растворами кислот и щелочей!**
14. По окончании работы тщательно вымыть использованную химическую посуду и поместить в предназначенное для её хранения место, вытереть поверхность рабочего стола влажной тряпкой, выключить электрические приборы, вытяжные шкафы, воду.
15. Всегда вести запись осуществляемых действий, расчетов и наблюдаемых эффектов в лабораторном журнале. Не переходить к следующей лабораторной работе, не оформив письменно уже выполненную.

3.2 Основное и необходимое содержание отчета по синтезу

- номер и название работы (синтеза);
- цель работы (синтеза);
- формулировка задач к синтезу;
- перечень необходимых реактивов, посуды и оборудования;
- термодинамическое обоснование возможности синтеза заданного соединения (термодинамические расчеты);
- кинетические и структурные принципы синтеза заданного соединения;
- выбор условий синтеза (среда, температура, мощность и время СВЧ-воздействия, др.);
- предварительные расчеты для выполнения поставленной задачи (количества и навески веществ, объемы растворов, воды, др.) с использованием справочных и др. данных;
- методика выполнения (по прописи и на столе);
- требования техники безопасности при выполнении синтеза;
- очистка (в том числе высушивание) полученного вещества; (результаты взвешивания – в виде таблицы);
- прокаливание продукта синтеза при выбранной температуре (600-900 °C) по необходимости;

- определение выхода вещества (в % по массе от заданного);
- описание физических и химических свойств полученного вещества;
- результаты РФА, СЭМ (РЭМ), ИКС, др. методов исследования и идентификации полученного вещества;
- обсуждение результатов, выводы;
- список использованной литературы.

Образец оформления **титального листа отчета** по синтезу заданного вещества в соответствии с требованиями образовательного стандарта НИ ТГУ приведен в Приложениях (стр. 54).

Форма отчета по работе (синтезу): письменно + защита.

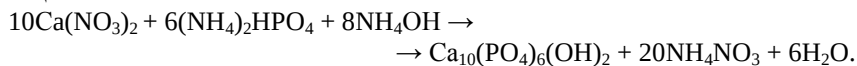
3.3. Синтезы под воздействием микроволнового излучения (СВЧ-синтезы)

3.3.1 Синтез 1. Получение гидроксиапатита жидкофазным методом

Применение микроволновой (СВЧ) обработки реакционной смеси позволяет проводить синтез многих соединений, существенно снижая временные и энергетические затраты по сравнению с традиционными методиками осуществления этих процессов. Кроме того, использование микроволнового воздействия в синтезе часто позволяет добиться результатов, которые невозможно получить при помощи других методов.

Одной из перспективных областей применения микроволнового излучения является получение керамических материалов, которому сопутствуют такие энергоемкие процессы, как сушка, обжиг, спекание, плавление и др.

Взаимодействие реагентов протекает в соответствии с уравнением реакции:



Цель работы: получение порошка гидроксиапатита в водном растворе под воздействием СВЧ-излучения

Задачи: 1) составить таблицу с краткой характеристикой реагентов и продуктов синтеза (см. ниже);

- 2) провести термодинамические расчеты в соответствии с уравнением химической реакции, лежащей в основе жидкофазного синтеза гидроксиапатита;
- 3) сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции в обычных условиях;
- 4) обосновать предлагаемые в методике условия (время и мощность) СВЧ-синтеза гидроксиапатита;
- 5) провести предварительный расчет масс каждого из реагентов в соответствии с заданной массой продукта синтеза;
- 6) осуществить СВЧ-синтез гидроксиапатита с последующим выделением его в чистом виде;
- 7) идентифицировать выделенное вещество, осуществив РФА, СЭМ и дополнительные исследования;
- 8) составить письменный отчет по проведенному СВЧ-синтезу.

Примерное содержание таблицы «Краткая характеристика реагентов и продуктов синтеза»:

Вещество	Цвет, агрегатное состояние	М, г/моль	$\Delta H^0_{f, 298}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{f, 298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	Растворимость, в г на 100 г H_2O

Синтез гидроксиапатита проводится в растворе при микроволновом воздействии в печи Samsung (выходная мощность $\sim 2,4$ кВт, частота $\sim 2,45$ ГГц) по следующей методике: в химический стакан объемом 300-350 мл вносят растворы нитрата кальция и гидрофосфата аммония, содержащие такое количество этих солей, чтобы сохранялось необходимое для получения гидроксиапатита соотношение $Ca/P = 5/3$, и добавляют концентрированный ($\rho = 0,9$ г/мл) раствор аммиака до значения pH в растворе 10-11.

Для этого готовят исходные растворы нитрата кальция с $C (Ca(NO_3)_2) = 0,5$ моль/л и $C ((NH_4)_2HPO_4) = 0,3$ моль/л и отмеряют их необходимые объемы.

Стакан с реакционной смесью помещают в микроволновую печь, дверцу которой после этого плотно закрывают, устанавливают рабочую мощность 100-150 Вт и включают нагрев. Микроволновое воздействие проводится до момента вскипания реакционной смеси. В ходе СВЧ-

синтеза необходимо периодическое перемешивание содержимого реакционного сосуда с целью избежания локального перегрева. После этого стакан с его содержимым вынимается и оставляется при комнатной температуре для формирования фазы гидроксиапатита на 48 часов.

Выпавший в осадок продукт отфильтровывают, промывают водой, этиловым спиртом и высушивают при 90 °С до постоянной массы. Определяют выход продукта (в % от теоретически возможного).

Высушенный порошок прокаливают в муфельной печи при Т 600-900 °С в течение 1 ч, после чего измельчают в ступке или с помощью мельницы и просеивают через сито с d = 40 мкм.

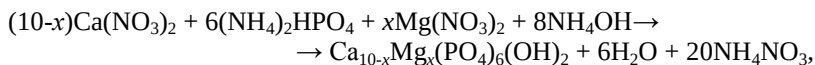
Измеряют пикнометрическую плотность (в г/см³) полученного гидроксиапатита. Для этого точную навеску образца помещают в предварительно взвешенный пикнометр или мерную колбочку на 5 мл. Заливают образец дистиллированной водой до метки, точно измеряя объем приливаемой воды бюреткой. Зная массу и объем образца, рассчитывают его плотность.

Для характеристики полученного образца гидроксиапатита проводят рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, определяют удельную поверхность ($S_{уд}$) порошка. По данным РФА, СЭМ, $S_{уд}$ оценивают размер частиц (d_i) порошка.

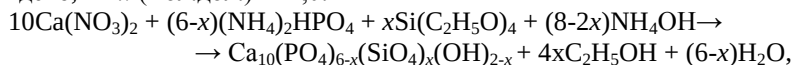
3.3.2 Синтез 2. Получение ион-модифицированного гидроксиапатита жидкофазным методом

С целью повышения биоактивности и улучшения процессов биоминерализации в области костных дефектов, что имеет значение для медицинской практики, в структуру гидроксиапатита вводят модифицирующие ионы Mg^{2+} и SiO_4^{4-} . В качестве источников ионов магния используется нитрат или хлорид магния, а силикат-ионов – тетраэтоксисилан (ТЭОС). Введение в состав фосфатов кальция модифицирующих добавок приводит к изменению степени кристалличности, размеров частиц, их структуры, морфологии и др. Так как эти свойства гидроксиапатита зависят от количества модифицирующих ионов, то их содержание выбирается в связи с поставленной задачей.

Жидкофазный СВЧ-синтез порошков модифицированного гидроксиапатита проводят в соответствии с уравнениями реакций:



где $0,1 < x$ (мол.дол.) $< 1,0$.



где $0,1 < x$ (мол.дол.) $< 2,0$.

Цель работы: получение порошка 1) магний-модифицированного гидроксиапатита в растворе под воздействием СВЧ-излучения; 2) кремний-модифицированного гидроксиапатита в растворе под воздействием СВЧ-излучения с различным содержанием модифицирующих ионов.

Задачи: 1) составить таблицу с краткой характеристикой реагентов и продуктов синтеза (см. ниже);

2) обосновать предлагаемое в методике СВЧ-синтеза содержание модифицирующих ионов;

3) провести предварительный расчет масс каждого из реагентов в соответствии с заданной массой продукта синтеза;

4) приготовить исходный раствор ТЭОС в этиловом спирте в объемном соотношении 1:1;

5) осуществить СВЧ-синтез модифицированного гидроксиапатита с последующим выделением его в чистом виде;

6) идентифицировать выделенное вещество, осуществив РФА, СЭМ и дополнительные исследования;

7) составить письменный отчет по проведенному СВЧ-синтезу.

«Краткая характеристика реагентов и продуктов синтеза»:

Вещество	Цвет, агрегатное состояние	М, г/моль	$\Delta H^0_{f, 298}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{f, 298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	Растворимость, в г на 100 г H_2O

Синтез ион-модифицированного гидроксиапатита проводится в растворе при микроволновом воздействии в печи Samsung (выходная мощность $\sim 2,4$ кВт, частота $\sim 2,45$ ГГц). Для сохранения стехиометрического состава продукта синтеза следует строго соблюдать предложенный ниже порядок сливания растворов реагентов.

а) Методика синтеза магний-модифицированного гидроксиапатита: в химический стакан объемом 300-350 мл вносят растворы нитрата кальция [$C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л], в котором растворяют рассчитанную навеску нитрата магния, и гидрофосфата аммония [$C((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 0,3$ моль/л]. Для этого берутся такие объемы исходных растворов, чтобы сохранялось

необходимое для получения гидроксиапатита соотношение $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P} = 5/3$. В растворе pH 10-11 поддерживается добавлением концентрированного ($\rho = 0,9$ г/мл) раствора аммиака.

б) Методика синтеза кремний-модифицированного гидроксиапатита: предварительно приготовленный спиртовой раствор ТЭОС (в соотношении 1:1) вносится в рассчитанный объем раствора гидрофосфата аммония [$C((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 0,3$ моль/л], после чего он смешивается в химическом стакане объемом 300-350 мл с раствором нитрата кальция [$C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л]. Объемы исходных растворов берутся в таком количестве, чтобы в полученном гидроксиапатите сохранялось соотношение $\text{Ca}/(\text{P}+\text{Si}) = 5/3$. В растворе pH 10-11 поддерживается добавлением концентрированного ($\rho = 0,9$ г/мл) раствора аммиака.

В случаях а) и б) стакан с реакционной смесью помещают в микроволновую печь, дверцу которой после этого плотно закрывают, устанавливают рабочую мощность 100-150 Вт и включают нагрев. Микроволновое воздействие проводится до момента вскипания реакционной смеси. В ходе СВЧ-синтеза необходимо периодическое перемешивание содержимого реакционного сосуда с целью избежания локального перегрева. После этого стакан с его содержимым вынимается и оставляется при комнатной температуре для формирования фазы гидроксиапатита на 48 часов.

Продукт отфильтровывают, промывают водой, этиловым спиртом и высушивают при 90°C до постоянной массы. Определяют выход продукта (в % от теоретически возможного).

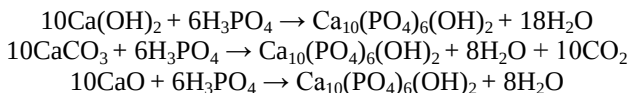
Высушенный продукт прокаливается в муфельной печи при T 600-900 $^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, после чего измельчают в ступке или с помощью мельницы и просеивают через сито с $d = 40$ мкм.

Измеряют пикнометрическую плотность (в $\text{г}/\text{см}^3$) полученного гидроксиапатита. Для этого точную навеску предварительно измельченного в ступке или на мельнице образца помещают в предварительно взвешенный пикнометр или мерную колбочку на 5 мл. Заливают образец дистиллированной водой до метки, точно измеряя объем приливаемой воды бюреткой. Зная массу и объем образца, рассчитывают его плотность.

Для характеристики полученного образца гидроксиапатита проводят рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, определяют удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) порошка. По данным РФА, СЭМ, $S_{\text{уд}}$ оценивают размер частиц (d_i) порошка.

3.3.3 Синтез 3. Комбинированный СВЧ-синтез фосфатов кальция

Для улучшения свойств конечного продукта и возможности варьирования фазовым составом продуктов синтеза две и более отдельных методики могут быть объединены в одну. Такие способы синтеза принято называть комбинированными, когда, например, осуществление синтеза фосфатов кальция в микроволновом поле обеспечивается наличием небольшого количества воды в реакционной смеси. В таком случае увеличивается гомогенность системы и однородность свойств конечного продукта, выделяемого в твердом виде. В результате поиска условий синтеза гидроксиапатита установлено, что фазовый состав зависит от исходных веществ, содержания растворителя (вода) и от мощности СВЧ-воздействия. Поэтому рационально в качестве исходных веществ использовать $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 или CaO и H_3PO_4 , что позволит избежать наличия побочных продуктов синтеза. Поскольку содержание фазы гидроксиапатита в конечном продукте увеличивается с возрастанием мощности микроволнового воздействия, то в зависимости от целевого продукта комбинированный синтез фосфатов кальция можно проводить при мощности СВЧ-излучения 100-700 Вт. В зависимости от исходных веществ взаимодействие их может протекать по одному из следующих уравнений:



Цель работы: получение порошка фосфатов кальция комбинированным методом под воздействием СВЧ-излучения

Задачи: 1) составить таблицу с краткой характеристикой реагентов и продуктов синтеза (см. ниже);
2) провести термодинамические расчеты в соответствии с уравнением химической реакции, лежащей в основе комбинированного СВЧ-синтеза гидроксиапатита;
3) сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции в обычных условиях;
4) провести предварительный расчет масс каждого из реагентов в соответствии с выбранными исходными веществами и с заданной массой продукта синтеза;

- 5) осуществить синтез фосфатов кальция при различных мощностях (100-700 Вт) в течение необходимого времени СВЧ-воздействия (10-40 мин);
- 6) идентифицировать выделенное вещество, осуществив РФА, СЭМ и дополнительные исследования;
- 7) составить письменный отчет по проведенному СВЧ-синтезу.

«Краткая характеристика реагентов и продуктов синтеза»:

Веще- ще- ство	Цвет, агре- гатное состояние	М, г/моль	ρ , г/см ³	$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{f, 298}^0$, кДж/моль	$S_{f, 298}^0$, Дж/ моль·К	Раствори- мость, в г на 100 г H ₂ O

Комбинированный синтез фосфатов кальция проводится при микро-волновом воздействии на смесь гидроксида кальция и фосфорной кислоты, взятых в стехиометрических соотношениях, в печи Samsung (выходная мощность ~ 2,4 кВт, частота ~ 2,45 ГГц).

В фарфоровый тигель объемом 50-70 мл помещают навеску $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вносят достаточное по стехиометрии количество 60-80 %-ого раствора ($\rho = 1.609$ г/мл) H_3PO_4 и ~ 1-5 мл дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешивают до полной однородности, тигель помещают в СВЧ-печь, закрывают плотно дверцу, устанавливают рабочую мощность 100-700 Вт в соответствии с задачей синтеза и включают нагрев. В процессе комбинированного синтеза следует контролировать нагрев, не допуская вынос реакционной смеси, что наиболее вероятно в первые минуты синтеза. Во избежание локального перегрева необходимо периодическое перемешивание смеси с определенным временным интервалом (через 1-2 мин) в зависимости от мощности СВЧ-воздействия. После этого тигель с его содержимым осторожно вынимается и помещается в эксикатор до полного остывания. Полученный продукт прокаливается в муфельной печи при T 600-900 °С в течение 1 ч.

Для характеристики полученного образца гидроксипатита проводят рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, определяют удельную поверхность ($S_{уд}$) порошка. По данным РФА, СЭМ, $S_{уд}$ оценивают размер частиц (d_i) порошка.

4 Контрольные вопросы

1. Что такое микроволновое излучение?
2. Назовите основные особенности микроволнового нагрева по сравнению с обычным термическим нагреванием.
3. Каковы основные механизмы трансформации веществом энергии микроволнового поля в тепловую энергию?
4. Почему электронная и ионная поляризации не вносят вклад в нагревание вещества микроволновым излучением?
5. Что такое глубина проникновения микроволнового поля в вещество? От чего она зависит?
6. От каких параметров зависит средняя мощность нагрева микроволновым полем?
7. Чем определяется эффективность взаимодействия вещества с микроволновым полем?
8. Перечислите принципиальные элементы конструкции устройства для микроволнового нагрева.
9. Как устроен магнетрон?
10. Каким образом можно определить кажущуюся выходную мощность устройства для микроволнового нагрева?
11. Каким образом можно защитить магнетрон от попадания отраженного излучения?
12. Почему затруднительно использовать контактные методы измерения температуры образца при микроволновом нагревании?
13. Каким образом возможно измерение температуры образца в процессе микроволнового нагрева?
14. С какой целью производится помол порошков перед проведением спекания?
15. Опишите конструкцию бокса для проведения спекания при микроволновом воздействии.
16. Каковы особенности процессов спекания при микроволновом воздействии?
17. Рассчитать значение ОКР для порошков чистого (ГА) и кремний-замещенного (SiГА) гидроксиапатитов, если известно, что для ГА ширина рефлекса (002) при $2\Theta = 26,5^\circ$ на полувысоте составляет $0,30^\circ$, а для SiГА при $2\Theta = 26,0^\circ - 0,34^\circ$. Анодом в рентгеновской трубке служит металлическая пластина из меди. Сделать вывод о влиянии SiO_4^{4-} -ионов на степень кристалличности порошка гидроксиапатита.

18. Рассчитать размер частиц гидроксиапатита (предполагая сферичность их формы), если известно, что объем 5 граммов порошка составляет 1,96 мл, а удельная поверхность $105 \text{ м}^2/\text{г}$.

5 Используемая литература

1. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов : учеб. пособие / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М. : Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006. – 400 с.
2. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А.С. Ванецев, Ю.Д. Третьяков. Успехи химии, 76 (5), 2007. С. 435-453.
3. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др.; Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.
4. Константы неорганических веществ: Справочник / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1977. – 376 с.
6. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1969. – 718 с.
7. Bohner M. Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements / M. Bohner // Injury. – 2000. – Vol. 31, № 4. – P. 37–47.
8. Хэнч Л. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей / Л. Хэнч, Р. Джонс; пер. с англ. под ред. Ю. Цвирко, А. Лушниковой. – Москва: Техносфера, 2007. – 304 с.
9. Баринов С.М. Опыт создания материалов на основе фосфатов кальция для замещения и восстановления костных тканей / С.М. Баринов, В.С. Комлев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 12/3. – С. 8–13.
10. Keskinler B. Kinetics of phosphoric acid production by decomposition of monocalcium phosphate in ethanol / B. Keskinler, M. Bayramoğlu // Int.J. Mineral Processing. – 1992. – Vol. 36. – P. 259–271.
11. Леонтьев В.К. Биологически активные синтетические кальцийфосфатсодержащие материалы для стоматологии // Стоматология. – 1996. – №5

12. Mochalesa C. Dry mechanochemical synthesis of hydroxyapatites from DCPD and CaO: influence of instrumental parameters on the reaction kinetics / C. Mochalesa, H. E. Briak-BenAbdeslamb, M. Ginebraa // *Biomaterials*. – 2004. – Vol. 25. – P. 1151–1158
13. Yeong K.C.B. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄ / K.C.B. Yeong, J. Wang, S.C. Ng // *Biomaterials*. – 2001. – Vol. 22. – P. 2705–2712
14. Shua C. Synthesis of carbonated hydroxyapatite nanofibers by mechanochemical methods / C. Shua, W. Yanweia, L. Hong et al // *Ceramics International*. – 2005. – Vol. 31. – P. 135–138
15. Zhanga X. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite rods / X. Zhanga, K. S. Vecchio // *J. of Cryst. Growth*. – 2007. – Vol. 308. – P. 133–140
16. Hao L. The growth process of hierarchical porous hydroxyapatite microspheres precipitated by propionamide and citrate through hydrothermal synthesis / L. Hao, H. Yang, S.Du et al // *J. Mater. Lett.* – 2014. – Vol. 131. – P. 252–254
17. Kramer E. Control of hydroxyapatite nanoparticle morphology using wet synthesis techniques: Reactant addition rate effects / E. Kramer, J. Podurgiel, M. Wei // *J. Mater. Lett.* – 2014. – Vol. 131. – P. 145–147
18. Abidi S.A. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction / S.A. Abidi, Q. Murtaza // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 30. – P. 307–310
19. Л. А. Леонова, Т.И. Гузеева, В.В. Гузеев. Изучение процесса синтеза гидроксиапатита // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – № 18. – С. 107–110
20. А. Г. Вересов, В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // *Ж. Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева*. – 2004. – № 4. – С. 52–64.
21. Demirtas T.T. Bone-like hydroxyapatite precipitated from 10×SBF-like solution by microwave irradiation / T.T. Demirtas, G. Kaynak, M. Gümüşdere-lioglu // *Mater. Sci. and Eng.* – 2015. – Vol. 49. – P. 713–719
22. Mishraa V.K. Effect of annealing on nanoparticles of hydroxyapatite synthesized via microwave irradiation: Structural and spectroscopic studies / V.K. Mishraa, S.B. Raia, B.P. Asthanaa et al // *Ceram. Int.* – 2014. – Vol. 40. – P. 11319–11328
23. Gopia D. Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles by a novel ultrasonic assisted with mixed hollow sphere template method / D. Gopia, J. Indiraa, L. Kavitha et al // *Spectrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 93. – P. 131– 134

24. Химич Н.Н., Эллер Н.Д., Данилови Д.М. и др. Золь-гель синтез на основе фосфата кальция // Ж. Прикладной химии. – 2010. – Т.83, вып.12. – С. 1965–1971.
25. Natarajan U.V. Influence of calcium precursors on the morphology and crystallinity of sol-gel-derived hydroxyapatite nanoparticles / U.V. Natarajan, S. Rajeswari // J. of Cryst. Growth. – 2008. – Vol. 310. – P. 4601–4611
26. Liua D.-M. Aging effect on the phase evolution of water-based sol-gel hydroxyapatite / D.-M. Liua, T. Troczynskia, W. J. Tsengb // Biomaterials. – 2002. – Vol. 123. – P. 1227–1236
27. Bakan F. A novel low temperature sol-gel synthesis process for thermally stable nano crystalline hydroxyapatite / F. Bakan, O. Lacin, H. Sarac // Powder Technology. – 2013. – Vol. 233. – P. 295–302
28. Hsieh M.-F. Phase purity of sol-gel-derived hydroxyapatite ceramic / M.-F. Hsieh, L.-H. Perng, T.-S. Chin et al // Biomaterials. – 2001. – Vol. 22. – P. 2601–2607
29. Wanga M.-C. Crystalline size, microstructure and biocompatibility of hydroxyapatite nanopowders by hydrolysis of calcium hydrogen phosphate dehydrate (DCPD) / M.-C. Wanga, H.-T. Chen, W.-J. Shih et al // Ceram. Int. – 2015. – Vol. 41. – P. 2999–3008
30. Mechay A. Nanocrystalline hydroxyapatite ceramics prepared by hydrolysis in polyol medium / A. Mechay, H.E. Feki, F. Schoenstein et al // Chem. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 541. – P. 75–80
31. Shih W.-J. A study on the phase transformation of the nanosized hydroxyapatite synthesized by hydrolysis using in situ high temperature X-ray diffraction / W.-J. Shih, J.-W. Wang, M.-C. Wang et al // Mater. Sci. and Eng. – 2006. – Vol. 26. – P. 1434 – 1438
32. 64. Фомин А.С., Комлев В.С., Баринов С.М. и др. Синтез нанопорошков гидроксиапатита для медицинских применений // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 51–54
33. Данильченко С.Н. Структура и свойства фосфатов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения / С.Н. Данильченко // Вісник СумДУ. Серія Фізика. Математика. 56 механіка. – 2007. – № 2. – С. 103–110.
34. Landi E. Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites / E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti et al // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – V.20. – P. 2377–2387
35. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 604 с.

36. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 52 с.
37. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография : Стереология металлических материалов : Учеб. пособие для вузов / С. А. Салтыков. – Москва: Металлургия, 1976. – 271 с.
38. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ., 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
39. Keskinler B. Kinetics of phosphoric acid production by decomposition of monocalcium phosphate in ethanol / B. Keskinler, M. Bayramoğlu // Int.J. Mineral Processing. – 1992. – Vol. 36. – P. 259–271.
40. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. Пособие для вузов 3-е изд., испр. / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия, 2000. 480 с.
41. Sánchez-Enríquez J. Obtaining $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monocalcium phosphate monohydrate, via monetite from brushite by using sonication / J. Sánchez-Enríquez, J. Reyes-Gasga // J. Ultrasonics Sonochemistry – 2013. – Vol. 20. – P. 948–954.
42. Jinawath S. Hydrothermal synthesis of monetite and hydroxyapatite from monocalcium phosphate monohydrate / S. Jinawath, D. Pungkao, W. Suchanek et al // Int. J. Inorg. Mater. – 2001. – Vol. 3. – P. 997–1001.
43. Boonchom B. The morphology and thermal behavior of calcium dihydrogen phosphate monohydrate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtained by a rapid precipitation route at ambient temperature in different media / B. Boonchom, C. Danvirutai // J. of Optoelectr. and Biomed. Mater. – 2009. – Vol. 1, № 1. – P. 115–123
44. Sawamura T. Setting time and formability of calcium phosphate cements prepared using modified dicalcium phosphate anhydrous powders / T. Sawamura, Y. Mizutani, M. Okuyama et al // J Mater Sci: Mater. Med. – 2014. – Vol. 25. – P. 1631–1636
45. Сафронова Т.В. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы / Т.В. Сафронова, В.И. Путляев // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2013. – Т. 4, № 1. – С. 24–47
46. Zhan J. Biomimetic formation of hydroxyapatite nanorods by a single-crystal-to-single-crystal transformation / J. Zhan, Y.-H. Tseng, J.C. Chan et al // Adv. Funct. Mater. – 2005. – Vol. 15. – P. 2005–2010

47. Layrolle P. Sol-gel synthesis of amorphous calcium phosphate and sintering into microporous hydroxyapatite bioceramics / P. Layrolle, A. Ito, T. Tateish // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 81, № 6. – P. 1421–1428
48. Koc N. Fabrication and characterization of porous tricalcium phosphate ceramics / N. Koc, M. Timuc, F. Korkusuz et al // Ceramics International. – 2004. – Vol. 30. – P. 205–211
49. Sadat-Shojai M. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures / M. Sadat-Shojai, M.-T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi et al // Acta Biomaterialia. – 2014. – Vol. 9. – P. 7591–7621.

5.1 Основная литература по неорганическому синтезу

50. Неорганическая химия: в 3 т. /Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. Высш. Учеб. Заведений – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 240 с.
51. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г.Брауэра. В 6-ти томах. – М.: Мир. 1985.
52. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2. Химия непереходных элементов. Учебник для студ. Высш. Учеб. Заведений / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 368 с.
53. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие / Под ред. В.П. Зломанова – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 320 с.
54. Синтезы неорганических соединений / Под ред. У. Джолли. В 3 т. – М.: Мир. 1990. – 278 с.
55. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. – М.: Просвещение. 1983. – 304 с.
56. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. – М.: Мир. 1985. 328с.
57. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия. 1978.

5.2 Дополнительная литература

5.2.1 Литература по синтезу фосфатов кальция

58. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
59. А. Г. Вересов, В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // Ж. Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева. – 2004. – № 4. – С. 52–64.

60. Jinawath S. Hydrothermal synthesis of monetite and hydroxyapatite from monocalcium phosphate monohydrate / S. Jinawath, D. Pungkao, W. Suchanek et al // *Int. J. Inorg. Mater.* – 2001. – Vol. 3. – P. 997–1001.
61. Legeros R.Z. Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications / R.Z. Legeros, S. Lin, R. Rohanizadeh et al // *J. Mater. Sci: Mater. Med.* – 2003. – Vol. 14. – P. 201–209

5.2.2 Литература по СВЧ-синтезу

62. Microwave processing of materials (D.E. Stein) – Washington D.C.: National Academy Press. 1994. 150 p.
63. Thostenson E.T., Choo T.-W. Microwave processing: Fundamentals and Applications // *Composites: Part A* 30, 1999, P. 1055-1071.
64. Кингстон Г.М., Джесси Л.Б. Пробоподготовка в микроволновых печах. – М.: Мир. 1991. с.
65. Ванцев А.С. Микроволновой синтез простых и сложных металлооксидов из солевых прекурсоров // Канд. дисс. Москва. 2004. 142 с.
66. Bykov Yu.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. High-temperature microwave processing of materials // *J. Phys.D: Appl. Phys.* V.34. 2000. P. R55-R75.

Приложение

Образец оформления титульного листа отчета по синтезу

Стандарт НИ ТГУ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАР-
СТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет

Кафедра неорганической химии

Отчет по Синтезу № ____

Тема: « _____ »

Работу проверил преподаватель:

доцент, к.х.н. _____ Коротченко Н.М.
подпись

Работу выполнил(а)

_____ Фамилия Имя
подпись

Томск 2016

Таблица 1

Виды посуды, возможность и варианты ее использования в микроволновой печи

Тип посуды	Совместимость с МП	Примечания
Металлическая	запрещено	возможно искрение или возгорание
Стекланная	рекомендуется	подходит для использования, если отсутствуют металлические элементы
Кварцевая	допускается	подходит для использования
Фарфоровая	рекомендуется	подходит для использования, если отсутствуют металлические элементы
Пластиковая	рекомендуется	подходит для использования только жаростойкий термопластик

Таблица 2

Физические свойства неорганических веществ

Вещество	Цвет, агрегатное состояние	Плотность, d , г/см ³	Температура плавления, $t_{пл}$, °С	Температура кипения, $t_{кип}$, °С	Фазовые переходы
1	2	3	4	5	6
(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	бесцвет. ж.	0,9334	-82,5	166,5	—
CO ₂	бесцв., газ	1,977·10 ⁻³	-56,6 ^{5,2 атм}	Возг. ^{-78,5}	—
CaCO ₃	бесцв., трог.	2,72	1339 ^{100 атм}	Разлаг.	1150 → CaO
CaCl ₂	бесцв.распл.	2,512	775	1957	—
CaCl ₂ ·2H ₂ O	бесцв.	2,15			-1H ₂ O, 175.9
CaCl ₂ ·6H ₂ O	бесцв.распл.	1,68	29,92	—	-(2-4)H ₂ O, 30.9 -6H ₂ O, 200
Ca(NO ₃) ₂	бесцв., куб.	2,36	561 (p)	—	450 → Ca(NO ₂) ₂
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	бесцв., мнкл.	1,86	42,7	—	-4H ₂ O, 100
CaO	бесцв., куб.	3,37	2627	2850	—
Ca(OH) ₂	бесцв., гекс.	2,34	-H ₂ O ⁵⁸⁰	Разлаг.	580 → CaO
CaHPO ₄	бесцв.	2,89	—	—	>900 → Ca ₂ P ₂ O ₇
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	бесцв., мнкл.	2,306	-H ₂ O ^{109 (вак)}	—	>360 → Ca ₂ P ₂ O ₇
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	бесцв.		-H ₂ O ¹⁰⁹	Разлаг.	—
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	бесцв.распл.	2,22		—	—
Ca ₂ P ₂ O ₇	бесцв.	3,09	1355,0	Разл. 1500	—
Ca ₂ P ₂ O ₇ ·4H ₂ O	бесцв.	2,25			-H ₂ O, ~300
Ca ₃ (PO ₄) ₂	бесцв.	3,067	1777		—
α -Ca ₃ (PO ₄) ₂					возг. -78,476
β -Ca ₃ (PO ₄) ₂					
Ca ₄ P ₂ O ₉					
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH					
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂					

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
H ₂ O _(кр.)	бесцв. крист.	0,92	0,00	100,0	0 → H ₂ O _(ж)
H ₂ O _(ж)	бесцвет. ж.	1,00	—	100,0	100 → H ₂ O _(r)
H ₂ O _(r)	бесцвет. газ	0,804·10 ⁻³	—	—	—
H ₃ PO ₄	бесцв.распл.	1,83	42,35	Разлаг. ²¹³	213 → H ₄ P ₂ O ₇
MgCl ₂	бесцв., гекс.	2,325	708	1412,0	—
MgCl ₂ ·6H ₂ O	бесцв. крист.	1,56	117	—	— H ₂ O, 100-200
Mg(NO ₃) ₂	бесцв. крист.	—	426 (p)	—	>300 → MgO
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	бесцв. крист.	1,46	89,9	—	240 → MgO
MgO	белый, куб.	3,58	2827	3600	—
NH ₃	бесцвет. газ	0,771·10 ⁻³	-77,75	-33,42	—
NH ₃ ·H ₂ O	бесцв., крист.	—	-77,0	Разлаг.	→ NH ₃ + H ₂ O
NH ₄ H ₂ PO ₄	бесцв. крист.	1,803	192 (p)	Разлаг. ¹⁴⁰	> 140 → (NH ₄) ₂ H ₂ P ₃ O ₁₀
(NH ₄) ₂ HPO ₄	бесцв. крист.	1,619	Разлаг. ⁷⁰	—	>190 → NH ₄ PO ₃
NH ₄ Cl	бесцвет. куб.	1,53	Возг. ^{337,8}	—	70 → NH ₃ + + NH ₄ H ₂ PO ₄
NH ₄ NO ₃	бесцв. ромб.	1,72	169,6	Разлаг. ^{210,0}	337,8 → NH ₃ 210 → N ₂ O

Таблица 3

Термодинамические константы некоторых веществ и ионов

Вещество	Состояние	$\Delta H_{f, /298}^{\circ}$, кДж/моль	$S_{f, /298}^{\circ}$, Дж/моль·К	$\Delta G_{f, /298}^{\circ}$, кДж/моль	C_p° , Дж/моль·К
1	2	3	4	5	6
(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	жидкость	-1381,0	—	—	—
CO ₂	газ	-393,8	213,8	-394,6	37,11
Ca ²⁺ _{aq}	раствор	-543,0	-55,2	-553,0	—
CaCO ₃	тв., ромбич.	-1207,7	88,0	-1127,0	81,25
CaCl ₂	тв., тригон.	-1207,7	91,6	-1128,0	81,88
CaCl ₂ ·2H ₂ O	тв., ромбич.	-794,0	114,0	-749,0	72,63
CaCl ₂ ·6H ₂ O	тв.	-1389,0	—	—	—
Ca(NO ₃) ₂	тв., тригон.	-2599,6	285,1	-2198,9	—
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	тв., кубич.	-937,2	193,3	-743,0	149,33
Ca(OH) ₂	тв., монокл.	-2131,2	339,0	-1700,8	—
CaO	тв., кубич.	-635,5	39,7	-604,2	42,76
Ca(OH) ₂	тв., гексагон.	-986,6	76,1	-896,8	84,44
CaHPO ₄	тв., триклин.	-1815,6	111,5	-1682,4	—
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	тв., монокл.	-2405,2	189,6	-2156,2	—
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	тв.	-3115,0	190,0	-2812,0	—
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	тв., триклин.	-3410,0	260,0	-3059,0	—
CaOH ⁺ _{aq}	раствор	-764,0	-15,0	-717,0	—
Ca ₂ P ₂ O ₇	тв., тетрагон.	-3333,0	189,0	-3126,0	—
α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	тв., монокл.	-4105,0	241,0	-3870,0	231,36

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	тв., тригон.	-4123,6	236,0	-3887,6	227,60
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$					
Cl^-_{aq}	раствор	-167,2	56,5	-131,4	
H^+_{aq}	раствор	0,00	0,00	0,00	
H_2O	тв. гексагон.	-291,8	39,0	-234,0	75,299
H_2O	ж. бесцвет.	-285,8	70,1	-237,2	
H_2O	газ, бесцвет.	-241,8	188,7	-228,6	33,58
$\text{HPO}_4^{2-}_{\text{aq}}$	раствор	-1298,7	-36,8	-1094,1	
$\text{H}_2\text{PO}_4^-_{\text{aq}}$	раствор	-1302,5	90,37	-1135,1	
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}_{\text{aq}}$	раствор	-2278,6	175,7	-2015,0	
H_3PO_4	ж. бесцвет.	-1267,0	201,0	-1134,0	
H_3PO_4	тв., монокл.	-1279,0	110,5	-1119,1	106,10
$\text{Mg}^{2+}_{\text{aq}}$	раствор	-467,0	138,0	-455,1	
MgCl_2	тв. гексагон.	-641,1	89,8	-591,6	71,09
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	тв., монокл.	-2500,0	366,0	-2115,0	315,00
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	тв.	-790,0	164,0	-589,0	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	тв.	-1409,0	—	—	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	тв., монокл.	-2499,6	366,0	-2115,6	
MgO	тв., кубич.	-601,8	26,9	-569,6	37,80
NH_3	газ, бесцвет.	-46,2	192,6	-16,7	
$\text{NH}_4^+_{\text{aq}}$	раствор	-132,4	114,4	-79,5	
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	раствор	-366,0	179,0	-263,0	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	тв., тетрагон.	-1446,0	152,0	-1211,0	
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	тв., монокл.	-1566,0	—	—	
NH_4Cl	тв., кубич. (α)	-314,2	95,8	-203,2	
NH_4NO_3	тв., ромбич.	-365,4	151,0	-183,8	
$\text{NO}_3^-_{\text{aq}}$	раствор	-207,5	147,3	-111,7	
OH^-_{aq}	раствор	-230,2	-10,8	-157,4	
$\text{PO}_4^{3-}_{\text{aq}}$	раствор	-1277,0	-220,0	-1019,0	

Таблица 4

Растворимость веществ в воде (k, г вещества в 100 г воды)

Вещество	k, г/100 г H ₂ O		Вещество	k, г/100 г H ₂ O	
	20 °C	80 °C		20 °C	80 °C
1	2	3	1	2	3
CaCl_2	74,5 / 6	147,0 / 2	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	73,3 / 6	110,1 / 6
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	129,3 / 4	358,7 / 0	MgSO_4	35,1 / 7	54,8 / 1
H_3PO_4	548,0 / 0		NH_4Cl	37,2 / 0	65,6 / 0
MgCl_2	54,8 / 6	65,8 / 6	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	35,3 / 0	118,3 / 0
MgHPO_4	0,15* / 3	0,09 / 3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	69,0 / 0	106,0 ⁷⁰ / 0
MgNH_4PO_4	0,03 / 6	0,011 / 6	NH_4NO_3	192,0 / 0	580,0 / 0

* – в знаменателе указано число молекул воды в составе возможного кристаллогидрата;

** – иная (не 80 °C) температура

Таблица 5

Произведение растворимости (ПР) и растворимость некоторых малорастворимых соединений при 25 °С

Соединение	ПР	Растворимость		Соединение	ПР	Растворимость	
		моль/л	г/л			моль/л	г/л
CaCO ₃	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-25}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
CaHPO ₄	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	Ca ₂ SiO ₄	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	14,74	MgCO ₃	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,24
CaMg(CO ₃) ₂	$3,6 \cdot 10^{-16}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$
Ca(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,86	Mg(OH) ₂	$6,8 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$
Ca ₂ P ₂ O ₇	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$3,9 \cdot 10^{-26}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$

Таблица 6

Показатели молярных соотношений Са/Р, химические формулы, основные реакции получения ортофосфатов кальция и их растворимость при 25 °С

Фосфат кальция (формула, название)	Соотношение Са/Р	Интервал стабильности рН (25 °С)	рПР (25 °С)	Основные реакции получения	Лите- ратура
1	2	3	4	5	6
Монокальциевый фосфат Са(Н ₂ РО ₄) ₂	0,50	< 1 ^а	1,14	$2\text{CaHPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $2\text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4\text{CaSO}_4 \downarrow$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \downarrow$	[39, 40]
Монокальциевый фосфат моногидрат Са(Н ₂ РО ₄) ₂ ·2Н ₂ О	0,50	0–2	1,14	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[41- 43]
Дикальциевый фос- фат дигидрат Са- НРО ₄ ·2Н ₂ О	1,00	2–6	6,59	$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $+ 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[42, 59]
Дикальциевый фос- фат СаНРО ₄	1,00	а	6,90	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{насыщ.}) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CaHPO}_4 \downarrow + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4$	[44]

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6
Октакальцевый фосфат $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	5,5–7,0	96,6	$8\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \downarrow +$ $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \downarrow$ $+ \text{Ca}(\text{OH})_2$	[45, 46]
Гидроксипатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1,67	9,5–12,0	58,4	$10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 +$ $8\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 +$ $+ 20\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $10\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 12\text{NH}_3 +$ $18\text{H}_2\text{O}$ $10\text{CaCl}_2 + 6\text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 12\text{KCl} +$ 6HCl $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	[49]
Аморфный фосфат кальция $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$	1,20–2,20	> 5	25,7–32,7	$x\text{Ca}^{2+} + y\text{HPO}_4^{2-} + y\text{OH}^- +$ $(n-y)\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow$	[47]
Нестехиометрический осажженный гидроксипатит (кальцийдефицитный) $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$	1,50–1,67	6,5–9,5	~ 85,1	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)\text{OH} +$ $(3n-1)\text{H}_2\text{O}$ $3\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)\text{OH}$	[61]

Таблица 7

Свойства водных растворов ортофосфорной кислоты и аммиака при 20 °С

Плотность, г/см ³	H ₃ PO ₄			Плотность, г/см ³	NH ₃		
	ω, %	C, моль/л	C _m , г/л		ω, %	C, моль/л	C _m , г/л
1	2	3	4	1	2	3	4
1,000	0,296	0,030	2,96	0,998	0,0465	0,0273	0,46
1,005	1,222	0,1253	12,28	0,996	0,512	0,299	5,10
1,010	2,148	0,2214	21,69	0,994	0,977	0,570	9,70
1,015	3,074	0,3184	31,20	0,992	1,430	0,834	14,20
1,020	4,000	0,4164	40,80	0,990	1,890	1,100	18,70
1,025	4,926	0,5152	50,49	0,988	2,350	1,360	23,30
1,030	5,836	0,6134	60,11	0,986	2,820	1,631	27,80

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7	8
1,035	6,745	0,7124	69,81	0,984	3,300	1,910	32,50
1,040	7,643	0,8110	79,49	0,982	3,780	2,180	37,10
1,045	8,536	0,9110	89,20	0,980	4,270	2,460	41,80
1,050	9,429	1,010	99,00	0,978	4,760	2,730	46,40
1,055	10,32	1,111	108,9	0,976	5,250	3,010	51,20
1,060	11,19	1,210	118,6	0,974	5,750	3,290	55,90
1,065	12,06	1,311	128,4	0,972	6,250	3,570	60,70
1,070	12,92	1,411	138,2	0,970	6,750	3,840	65,30
1,075	13,76	1,510	147,9	0,968	7,260	4,120	70,00
1,080	14,60	1,609	157,7	0,966	7,770	4,410	75,10
1,085	15,43	1,708	167,4	0,964	8,290	4,690	79,90
1,090	16,26	1,807	177,2	0,962	8,820	4,980	84,70
1,095	17,07	1,906	186,9	0,960	9,340	5,270	89,60
1,100	17,87	2,005	196,6	0,958	9,870	5,550	94,40
1,110	19,46	2,204	216,0	0,956	10,40	5,840	99,30
1,120	21,03	2,403	235,5	0,954	10,950	6,130	104,2
1,130	22,56	2,602	254,9	0,952	11,490	6,420	109,1
1,140	24,07	2,800	274,4	0,950	12,030	6,710	114,1
1,150	25,57	3,000	294,1	0,948	12,580	7,000	119,0
1,160	27,05	3,203	313,8	0,946	13,140	7,290	124,0
1,170	28,51	3,404	333,6	0,944	13,710	7,600	129,2
1,180	29,94	3,606	353,3	0,942	14,290	7,910	134,5
1,190	31,35	3,806	373,1	0,940	14,880	8,210	139,6
1,200	32,75	4,010	393,0	0,938	15,470	8,520	144,8
1,210	34,13	4,215	413,0	0,936	16,060	8,830	150,1
1,220	35,50	4,420	433,1	0,934	16,550	9,130	155,2
1,230	36,84	4,624	453,1	0,932	17,240	9,440	160,5
1,240	38,17	4,829	473,3	0,930	17,850	9,750	165,8
1,250	39,49	5,036	493,6	0,928	18,450	10,06	171,0
1,260	40,79	5,245	514,0	0,926	19,060	10,37	176,3
1,270	42,09	5,454	534,5	0,924	19,670	10,67	181,4
1,280	43,37	5,655	555,1	0,922	20,270	10,97	186,5
1,290	44,63	5,875	575,7	0,920	20,880	11,28	191,8
1,300	45,88	6,087	596,4	0,918	21,500	11,59	197,0
1,310	47,10	6,296	617,0	0,916	22,120	11,90	202,3
1,320	48,30	6,506	637,6	0,914	22,750	12,21	207,6
1,330	49,48	6,716	658,1	0,912	23,390	12,52	212,8
1,340	50,66	6,928	678,8	0,910	24,030	12,84	218,3
1,350	51,84	7,141	699,8	0,908	24,680	13,16	223,7
1,360	53,00	7,355	720,8	0,906	25,330	13,48	229,2
1,370	54,14	7,570	741,7	0,904	26,000	13,80	234,6
1,380	55,28	7,784	762,8	0,902	26,670	14,12	240,0
1,390	56,42	8,004	784,2	0,900	27,330	14,44	245,5
1,400	57,54	8,221	805,6	0,898	28,000	14,76	250,9
1,410	58,64	8,437	826,8	0,896	28,670	15,08	256,4

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7	8
1,420	59,74	8,658	848,3	0,894	29,330	15,40	261,8
1,430	60,84	8,878	870,0	0,892	30,000	15,71	267,1
1,440	61,92	9,099	891,6	0,890	30,680	16,04	272,7
1,450	62,98	9,322	913,2	0,888	31,370	16,36	278,1
1,460	64,03	9,541	934,8	0,886	32,090	16,69	283,7
1,470	65,07	9,761	913,2	0,884	32,840	17,05	289,9
1,480	66,09	9,982	978,1	0,882	33,590	17,40	295,8
1,490	67,10	10,21	999,8	0,880	34,350	17,75	302,0
1,500	68,10	10,42	1011				
1,510	69,09	10,64	1043				
1,520	70,07	10,86	1065				
1,530	71,04	11,09	1087				
1,540	72,00	11,32	1109				
1,550	72,95	11,53	1131				
1,560	73,89	11,76	1153				
1,570	74,83	11,99	1175				
1,580	75,76	12,22	1197				
1,590	76,68	12,45	1219				
1,600	77,60	12,67	1242				
1,610	78,50	12,90	1264				
1,620	79,40	13,12	1286				
1,630	80,30	13,36	1309				
1,640	81,20	13,59	1332				
1,650	82,08	13,82	1354				
1,660	82,96	14,06	1377				
1,670	83,82	14,29	1400				
1,680	84,68	14,52	1423				
1,690	85,54	14,75	1446				
1,700	86,38	14,98	1468				
1,710	87,22	15,22	1491				
1,720	88,06	15,45	1515				
1,730	88,90	15,70	1538				
1,740	89,72	15,93	1561				
1,750	90,54	16,16	1584				
1,760	91,36	16,41	1608				
1,770	92,17	16,65	1631				
1,780	92,97	16,89	1655				
1,790	93,77	17,13	1678				
1,800	94,57	17,37	1702				
1,810	95,37	17,62	1726				
1,820	96,15	17,85	1750				
1,830	96,93	18,10	1774				
1,840	97,71	18,34	1798				
1,850	98,48	18,60	1822				
1,860	99,24	18,84	1846				
1,870	100,0	19,08	1870				

Издание подготовлено в авторской редакции

Отпечатано на участке цифровой печати
Издательского Дома Томского государственного университета

Заказ № 1305 от «29» сентября 2015 г. Тираж 100 экз.