

ствует передаче энергии возбуждения от T -уровня лиганда иону Ln^{3+} .

Установлено, что для всех изученных комплексов лантанидов (в том числе, и с каликс[4]резорциаренами) $I_{\text{люм}}$ зависит от времени УФ-облучения. Для большинства комплексов разгорание люминесценции наблюдается при облучении в течение 15–25 мин. После прекращения облучения комплексов $I_{\text{люм}}$ постепенно снижается и достигает первоначального уровня через 4–5 ч. Наблюдаемое разгорание люминесценции в растворах и твердых комплексах можно объяснить тем, что энергия возбуждения аккумулируется фенольными группами лигандов.

Таким образом, проанализированы факторы, которые влияют на величину $4f$ -люминесценции Ln^{3+} в комплексах с каликсаренами. Установленные закономерности, очевидно, могут способствовать получению эффективных Ln -излучателей на основе каликсареновых комплексов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємозалежність між будовою різних каліксаренів і спектрально-люмінесцентними властивостями їх лантанідних комплексів, а також вплив різних факторів (природи комплексу, типу розчинника, температури) на спектроскопічні характеристики комплексів. Показано можливість використання $4f$ -люмінесценції іонів неодиму та ітербію для вивчення комплексів з калікс[4]резорциаренами, а люмінесценції у видимій області іонів європію та тербію — комплексів з n -трет-бутилкалікс[4]ареном і його похідними.

SUMMARY. Relationship between structure of different calixarenes and spectral-luminescence properties of their lanthanide complexes have been investigated. The influence of different factors (complex nature, solvent type, temperature) on spectroscopic characteristics of the complexes was studied. The possibility of using the IR luminescence of neodymium and ytterbium ions for investigation of complexes with calix[4]resorcinarenes, and luminescence in visible region of europium and terbium ions for complexes with n -tert-butylcalix[4]arene and its derivatives was demonstrated.

1. Alexander V. // Chem. Rev. -1995. -95, № 2. -P. 273—342.
2. Bunzli J.-C. G. // In Lanthanide Probes in Life, Medical, and Environmental Sciences. Ed. G. R. Choppin, J.-C. G. Bunzli. -Elsevier: Amsterdam, 1989.
3. Evans C. H. // Biochemistry of the Lanthanide. -New York: Plenum Press, 1990.
4. Shevchuk S. V., Rusakova N. V., Turianskaya A. M. et al. // Analyt. Commun. -1997. -34. -P. 201—203.
5. Shevchuk S. V., Alexeeva E. A., Rusakova N. V. et al. // Mendeleev Commun. -1998. -№ 3. -P. 112—113.
6. Shevchuk S. V., Rusakova N. V., Turianskaya A. M. et al. // J. Fluorescence. -1998. -8, № 3. -P. 225—228.
7. Crosby G. A., Kasha M. // Spectrochim. Acta. -1958. -10. -P. 377—382.
8. Мак-Глини С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. -М: Мир, 1972.
9. Haas Y., Stein G. // J. Phys. Chem. -1971. -75, № 24. -P. 3668—3677.
10. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Ефрюшина Н. П., Бельтюкова С. В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. -Киев: Наук. думка, 1989.

Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 27.11.98

УДК 546.428

Е. И. Гетьман, Ю. В. Каниюка, С. Н. Лобода, Р. А. Макарова

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ КАЛЬЦИЯ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЛАНТАНОМ В СИНТЕТИЧЕСКОМ ГИДРОКСИАПАТИТЕ

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучено изоморфное замещение кальция щелочными металлами и лантаном в синтетическом гидроксипатите состава $\text{Ca}_5 - 2x\text{M}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Li}$, $x = 0 - 2.2$ при 1373 К. Установлено, что замещение по схеме $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^+ + \text{La}^{3+}$ происходит в области до $x = 1.0$ ($\text{M} = \text{калий, литий}$). При больших значениях x образцы гетерогенны и, помимо фазы со структурой апатита, содержат в своем составе фазы со структурой $\text{KCaLa}(\text{PO}_4)_2$, LaPO_4 и неидентифицированные фазы. На основании анализа ИК-спектров высказано предположение, что замещение ионов по вышеприведенной схеме сопровождается замещением $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{Cl}$. В ранее описанных системах $\text{Ca}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и $\text{Sr}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ однофазные твердые растворы обнаруживаются до $x = 1.0$ и $x = 1.4$ соответственно.

С середины 70-х годов гидроксипатит (ГА) привлекает внимание исследователей в связи с тем, что данный материал обладает рядом замечательных свойств. Например, ГА является структурным аналогом неорганической составляющей

костной и зубной тканей организма, имеет тот же химический состав [1]. Очень важно и то, что это вещество обладает биологической совместимостью. Вследствие этого ГА широко применяется

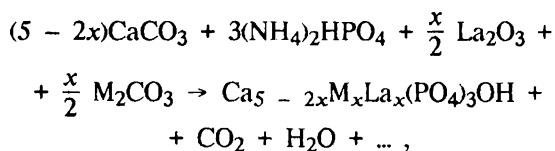
© Е. И. Гетьман, Ю. В. Каниюка, С. Н. Лобода, Р. А. Макарова, 2000

в медицине, в частности в хирургии, стоматологии, офтальмологии, косметике [2—4].

Большое внимание уделяется изучению возможностей изоморфного замещения в гидроксипатите. Для него характерен широкий спектр изовалентных и гетеровалентных замещений, благодаря чему создаются многочисленные искусственно полученные апатиты, обладающие флюоресценцией и люминесценцией [1]. Существует возможность включения радиоактивных отходов в состав апатита с целью последующего захоронения [5]. Хотя значительное число работ посвящено изучению изоморфизма, большинство авторов ограничиваются исследованием отдельных минералов и синтетических образцов в нешироком концентрационном интервале, например [6, 7]. Настоящее сообщение посвящено исследованию возможности замещения $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ и $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{La}^{3+}$ в широком интервале составов.

Исходными веществами для синтеза были взяты CaCO_3 квалификации “ос. ч.”, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — “х. ч.”, La_2O_3 — “ТУ 48-4-184-72 Л-2”, K_2CO_3 — “ч. д. а.”, Li_2CO_3 — “ч.”.

Образцы синтезировали, предполагая, что взаимодействие осуществляется по схеме:



где М — Li, K.

Величины x составляли: 0; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.4; 0.6; 0.7; 0.8; 1.0; 1.4; 1.8; 2.2.

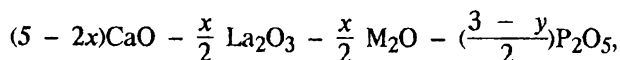
Смеси исходных веществ перетирали в агатовой ступке (навеска 2 г) 30 мин. Затем помещали в алуноводые тиглы и прокаливали при температуре 573 и 1073 К в течение 3 ч. Содержимое тиглей перетирали 10 мин и прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 5—6 мм. Давление прессования составляло 117 мПа. Таблетки подвергали отжигу при 1373 К в течение 7 ч с одним промежуточным перетиранием спека. Рентгено-фазовый анализ (РФА) выполняли на “ДРОН-2” с применением CuK_α -излучения. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке составляла 2°/мин. При съемке образцов для расчета параметров элементарных ячеек в интервале углов 10—27 °θ скорость понижали до 1°/мин. С целью уменьшения систематической ошибки съемку проводили с внутренним эталоном — кремнием. При расчетах вносили соответствующую поправку в результаты измерений. Ошибки определения межплоскостных расстоя-

ний составляли ± 0.1 % при достоверности 95 %. Параметры элементарных ячеек уточняли с помощью МНК.

Инфракрасные спектры снимали в интервале волновых чисел 400—4000 см^{-1} на спектрометре “Specord-IR”. Образцы готовили прессованием навески с KBr.

На рентгенограмме ГА, полученного в описанных выше условиях, отсутствуют линии примесных фаз. Параметры элементарной ячейки ($a = 9.406 \pm 0.005$; $c = 6.895 \pm 0.002$ Å) близки к литературным данным [1, 8]. На инфракрасном спектре помимо полос фундаментальных колебаний иона PO_4^{3-} присутствуют узкие полосы при 3572 и 631 см^{-1} , относящиеся, согласно [9—12], к валентным и либрационным колебаниям OH^- -ионов. По данным химического анализа содержание основных компонентов составляет: кальция найдено — 39.69 %, вычислено — 39.89 %; фосфора найдено — 18.59 %, вычислено — 18.49 %. Кальций определяли методом обратного титрования, используя растворы стандартного хлорида цинка и трилона Б при pH 10–11 с индикатором эриохром черный Т (ГОСТ 3204-76). Определение фосфора осуществлялось фотометрическим методом, основанным на образовании желтого фосфорнованадиево-молибденового комплекса и измерении его оптической плотности (ГОСТ 1953.4-79).

Необходимо отметить ряд особенностей, характерных для синтеза гидроксипатита и, видимо, твердых растворов на его основе. Это узкая область гомогенности немодифицированного гидроксипатита (при отклонении на ± 1 % (вес.) от стехиометрического на рентгенограмме наблюдаются линии CaO либо $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), близость стехиометрических составов $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (молярные соотношения Ca/P равны 62.5/37.5 и 60/40 соответственно) и образование в качестве промежуточного продукта реакции $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Это накладывает жесткие требования как к условиям термообработки, так и к поддержанию заданного состава при дозировке шихты и в процессе синтеза. Поэтому, помимо учета содержания основного вещества в компонентах, исключения его изменения в процессе приготовления образцов, нами также проводилась корректировка состава шихты по данным РФА предварительно исследованного разреза



где $x = 0.4$; $y = 0 - 0.14$.

Из результатов рентгенофазового анализа образцов следует, что замещение кальция на

калий и лантан по вышеприведенной схеме происходит в области до $x = 1.0$. При больших значениях x на рентгенограммах присутствуют линии фазы со структурой $\text{KCaLa}(\text{PO}_4)_2$ и неизвестной фазы, интенсивность которых возрастает по мере увеличения x в пределах 1.2 — 2.2. Об образовании твердого раствора в области до $x = 1.0$ свидетельствует и возрастание параметров элементарных ячеек фазы со структурой апатита (рис. 1), что обусловлено большим радиусом иона K^+ (1.52 Å) и La^{3+} (1.17 Å) по сравнению с Ca^{2+} (1.14 Å) [13]. Увеличение параметров ячейки в гетерогенной области (при $x > 1.0$) связано с тем, что изученная система является не истинно бинарным разрезом системы $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, а многокомпонентной системой. Ее можно представить как частную систему $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} - \text{K}_{2.5}\text{La}_{2.5}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, второй компонент которой как однофазный препарат не получен и он, как и область, прилегающая к нему, содержит несколько фаз. Замещение катионов в однофазной области системы со структурой апатита может происходить только по схеме $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$, так как при любой другой схеме (например $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ или $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$ и т. п.) неизбежно выделение других фаз, с иным отношением металл—фосфор, чем 5:3. В гетерогенной же области многокомпонентной системы, прилегающей к $\text{K}_{2.5}\text{La}_{2.5}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ замещение в структуре апатита может происходить и по другим схемам. В этом случае параметры ячеек апатита будут также возрастать, так как ионные радиусы K^+ и La^{3+} больше ионного радиуса Ca^{2+} .

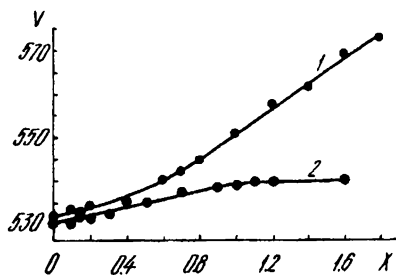


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки V от состава в твердых растворах со структурой апатита: 1 — Li; 2 — K.

Замещение по схеме $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{La}^{3+}$, по данным рентгенофазового анализа, также происходит в области до $x = 1.0$. При больших величинах x образцы становятся многофазными — на рентгенограммах обнаружены линии фазы со структурой LaPO_4 и неидентифицированной фазы, интенсивность которых увеличивается с

ростом x . Параметры элементарных ячеек фазы со структурой апатита с увеличением x возрастают (рис. 1). Это обусловлено тем, что их размеры определяются, главным образом, величиной радиуса большего по размеру катиона (La^{3+}).

Исследование методом ИК-спектроскопии проводилось только для образцов, находящихся в гомогенной области, так как интерпретация спектров не однофазных образцов вряд ли возможна с достаточной надежностью. Анализ ИК-спектров показал, что ни интенсивность, ни расположение полос фундаментальных колебаний иона PO_4^{3-} практически не изменяется с ростом x . Однако интенсивности полос либрационных (631) и валентных (3572 см^{-1}) колебаний иона OH^- в обеих системах уменьшается (рис. 2), причем наиболее существенные их изменения наблюдаются в области составов от x до 0.4, после чего их интенсивность становится незначительной.

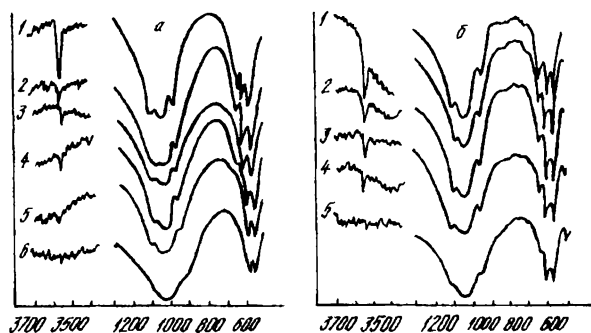


Рис. 2. ИК-спектры гидроксиапатита и твердых растворов на его основе. а — Li: 1 — $x = 0$; 2 — 0.1; 3 — 0.15; 4 — 0.2; 5 — 0.3; 6 — 0.5; б — K: 1 — $x = 0$; 2 — 0.1; 3 — 0.15; 4 — 0.2; 5 — 0.4.

Из результатов рентгенофазового анализа обеих систем следует, что в области, прилежащей к гидроксиапатиту, происходит замещение по схеме $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ (\text{K}^+) + \text{La}^{3+}$. Об этом свидетельствует однофазность образцов и закономерное изменение параметров элементарных ячеек. По данным ИК-спектроскопии в этой же области составов с увеличением x происходит также уменьшение интенсивности полос валентных и либрационных колебаний ионов OH^- , что может быть вызвано удалением их из структуры апатита вследствие реакции $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{O}^{2-}$, чему соответствует замещение по схеме $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2+} + \text{P}$.

Аналогичное замещение происходит при переходе гидроксиапатит—оксоапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_x(\text{OH})_2 - 2x\text{P}_x$, которое может быть реализовано в вакууме при 1073 — 1273 К [14]. В нашем случае вакуум не применялся и уменьшение содержания

ОН⁻ груп может быть связано только с заменой ионов кальция ионами щелочного металла и лантана. Следовательно, состав твердого раствора может быть описан формулой $\text{Ca}_5 - 2x\text{M}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_1 - z\text{O}_z/2\text{P}_z/2$.

Таким образом, однофазные твердые растворы в системах $\text{Ca}_5 - 2x\text{Li}(\text{K})_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ простираются до $x = 1.0$, что существенно больше, чем в ранее описанных нами системах $\text{Ca}(\text{Sr})_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [15, 16], изучение которых проводилось без корректировки состава шихты по результатам РФА. Повторение исследования замещения Ca (Sr) на Na и La с незначительной корректировкой состава шихты показало, что однофазный твердый раствор простирается до $x = 1.0$ и 1.4 при замещении Ca и Sr соответственно.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено ізоморфне заміщення кальцію лужними металами і лантаном у синтетичному гідроксиапатиті складу $\text{Ca}_5 - 2x\text{M}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, де $\text{M} = \text{K}, \text{Li}$, $x = 0 - 2.2$ при 1373 К. Визначено, що заміщення по схемі $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^+ + \text{La}^{3+}$ відбувається в області до $x = 1.0$ ($\text{M} = \text{калій, літій}$). При більших значеннях x зразки гетерогенні і, окрім фази зі структурою апатиту, містять у своєму складі фази зі структурою $\text{KCaLa}(\text{PO}_4)_2$, LaPO_4 та фази, що не ідентифіковано. На підставі аналізу ІЧ-спектрів висловлене припущення, що заміщення іонів по наведений вище схемі супроводжується заміщенням $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{P}$ у раніше описаних системах $\text{Ca}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ та $\text{Sr}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ однофазні тверді розчини виявляються до $x = 1.0$ та $x = 1.4$ відповідно.

SUMMARY. The substitution of alkaline metal and lanthanum for calcium in synthetic hydroxyapatite $\text{Ca}_5 - 2x\text{M}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ($\text{M} = \text{K}$ or Li) at $x = 0 - 2.2$ and sintering temperature of 1373 K has been investigated by IR spectroscopy

and X-ray powder diffraction. Substitution mechanism $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^+ + \text{La}^{3+}$ was found to be realized in the range of x from 0 to 1.0 ($\text{M} = \text{K}, \text{Li}$). The subsequent increase of x value results in the formation not only calcium apatite phase but additional phases with $\text{KCaLa}(\text{PO}_4)_2$, LaPO_4 structures and unidentified phases. From IR spectra examination it was concluded that the M^+ and La^{3+} substitution for Ca^{2+} should be proceed together with the substitution of O^{2-} for OH^- by the following mechanism: $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{P}$. In the recently investigated $\text{Ca}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ and $\text{Sr}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ systems single phase solid solution exist in the range of $x = 0 - 1.4$ respectively.

1. *Минералогическая энциклопедия* / Под ред. К. Фрея: Пер. с англ. -Л.: Недра, 1985.
2. *Янсон Х. А., Саулгозис Ю. Ж.* // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. -1985. -30, № 4. -С. 428.
3. *Соловьев М. М., Ивасенко И. Н., Алежава Т. М. и др.* // *Стоматология*. -1992, № 3-6. -С. 8—11.
4. *Орловский В. П., Суханова Г. Е., Ежова Ж. А., Родичева Г. В.* // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. -1991. -№ 6. -С. 683—687.
5. *Крюкова А. И., Артемьева Г. Ю., Демарин В. Т., Хомякова А. О.* // *Радиохимия*. -1992. -№ 3. -С. 194—197.
6. *Борисов С. В., Клевицова Р. Д.* // Журн. структур. химии. -1963. -4, № 4. -С. 629—632.
7. *Roeder P. L., Mc Arcthur D., Ma X. P. et al.* // *Amer. Mineral.* -1987. -72. -P. 801—803.
8. *Арсенев П. А., Евдокимов А. А., Смирнов С. А. и др.* // Журн. неорган. химии. -1992. -37, № 12. -С. 2649—2653.
9. *Плюсина И. И.* *Инфракрасные спектры минералов.* -М.: МГУ, 1977.
10. *Кнубовец Г., Кисловский Л. Д.* // М.: Наука, 1975. -С. 212—217.
11. *Young R. A., Van Der Lugt W., Elliot J. C.* // *Nature*. -1969. -223. -P. 729—732.
12. *Reisner J., Klee W. E.* // *Spectrochim. Acta.* -1982. -38A, № 8. -P. 899—901.
13. *Shannon R.* // *Acta cryst.* -1976. -32, № 5. -P. 751—753.
14. *Trombe J. S.* // *Ann. Chim.* -1973. -8, Serie 14. -P. 251—254.
15. *Гетьман Е. И., Канюка Ю. В., Лобода С. Н.* // Журн. неорган. химии. -1998. -43, № 5. -С. 768—772.
16. *Мочалина Е. В., Гетьман Е. И., Лобода С. Н. и др.* // *Укр. хим. журн.* -1997. -63, № 11. -С. 13—16.

Донецкий государственный университет

Поступила 27.11.98

УДК 541.28.13

В. М. Жизневський, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан, С. В. Майкова

КАТАЛИТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Fe—Te—Mo—O КАТАЛИЗАТОРА, ПРОМОТОВАНОГО БАРИЄМ, У РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ І ОКИСЛЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ СУМІШІ ОЛЕФІНІВ C₄

В імпульсній хроматографічній установці досліджено процес сумісного окислення ізобутилену в метакролеїн, його окислювального амонолізу в метакрилонітрил та окислювального дегідрування бутену-1 в дивініл у присутності Fe—Te—Mo—O каталізатора, промотованого добавками барію. Визначено оптимальну за виходом метакрилонітрилу, дивінілу та метакролеїну концентрацію Ba в каталізаторі та оптимальні умови проведення процесу.

У процесах піролізу вуглеводневої сировини в етилен та каталітичного крекінгу побічним продуктом є фракція C₄ вуглеводнів, яка на заводах України поки що не переробляється.

Розділення цієї фракції на окремі вуглеводні є складним та енергоємним процесом. На нашу думку, більш раціонально переробляти її методом окислення без розділення на окремі компоненти

© В. М. Жизневський, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан, С. В. Майкова, 2000