

بررسی آباتیت‌های فسفوکلسیک که در آنها اکسیژن دارای درجه‌های اکسیداسیون مختلف است

نوشته :

ترابعلی براتعلی

دانشیار دانشکده علوم

چکیده:

در این بررسی نشان می‌دهیم که اکسیژن در تونل شبکه بعضی از آباتیت‌های فسفوکلسیک دارای درجه‌های اکسیداسیون مختلف I، II و O می‌باشد، این نوع آباتیت‌ها از هیدرولیز فسفات تری کلسیک β در محلولهای آبی آب اکسیژنه بدست می‌آیند.

در مقاله پیش (۱) وجود نوعی آباتیت فسفوکلسیک را بررسی کردیم که در آن ایونهای پراکسید O_2^{2-} مواضعی روی محور درجه شش مارپیچی شبکه را اشغال کرده‌اند و از هیدروکسی آباتیت و یا آباتیت کربناته نوع A در محیط اکسیژن خشک و در $900^\circ C$ حرارت تهیه می‌شود (۱). از واکنش فسفات تری کلسیک β با آب اکسیژنه ۱۱۰ حجمی جوشان نیز یک آباتیت فسفوکلسیک میتوان تهیه کرد. هنگامیکه این آباتیت در محیط اسیدی حل شود یا اثر ایش از $580^\circ C$ حرارت دهیم اکسیژن آزاد می‌کند. مقدار اکسیژنی که بدین ترتیب آزاد می‌گردد ۲۱٪ آباتیت است (۳۹۲).

در اینجا نتایجی را که از بررسی طرز تهیه، مشخصات و خواص این آباتیت بدست می‌آید باختصار بیان می‌کنیم.

در بررسی شرایط تهیه معلوم شد که میتوان یک فاز آباتیتی بوسیله محلولهای آب اکسیژنه با - عیاری کمتر از ۱۱۰ حجمی بدست آورد.

همه آباتیت‌هایی که در این شرایط تهیه می‌شوند غیر استوکیومتریک‌اند و نسبت Ca/P تقریباً

۱/۰۹ است.

در جدول ۱ پارامترهای کریستالوگرافی آپاتیت‌های حاصل از محلول‌های آب اکسیژنه با عیار ۰/۵ تا ۱۱۰ حجمی مندرج است

جدول I

پارامتری‌های کریستالوگرافی		عیار محلول آب اکسیژنه
$C \pm 0.002 (A^\circ)$	$a \pm 0.002 (A^\circ)$	
۶۸۷۰	۹۴۵۲	۰.۵
۶۸۷۰	۹۴۶۴	۱
۶۸۷۲	۹۴۸۶	۵
۶۸۷۲	۹۴۹۰	۱۰
۶۸۷۳	۹۴۹۳	۲۰
۶۸۷۳	۹۴۹۴	۳۰
۶۸۷۴	۹۴۹۶	۴۰
۵۸۷۳	۹۴۹۷	۵۰
۵۸۷۵	۹۴۹۸	۶۰
۶۸۷۴	۹۴۹۸	۷۰
۶۸۷۵	۹۵۱۴	۱۱۰
۶۸۷۵	۹۵۰۰	۱۱۰ (نتیجه سامپسون)
67888 ± 0.003	9402 ± 0.003	اکسی‌آپاتیت که کمی هیدروکسیله شده است ^۴
67801 ± 0.002	9369 ± 0.003	پراکسی‌آپاتیت ^۱
67883 ± 0.002	9421 ± 0.002	هیدروکسی‌آپاتیت محسوماً استو-کیومتریکیک

دیده می‌شود که این پارامترها با پارامترهای هیدروکسی‌آپاتیت و اکسی‌آپاتیت که کمی هیدروکسیله شده‌است و همچنین با پارامترهای پراکسی‌آپاتیت^(۱) فرق دارند. علاوه بر این دیده می‌شود که پارامتر کریستالوگرافی برحسب عیار محلول آب اکسیژنه دارای تغییرات قابل ملاحظه است: هنگامیکه عیار بین ۰/۵ و ۱ حجم باشد این پارامتر بسرعت افزایش می‌یابد اما بازای عیار بین ۲ تا ۷۰ حجم ثابت می‌ماند.

باتوجه به ستون ۳ جدول ۲ ملاحظه می‌گردد که تغییر پارامترهای کریستالوگرافی این آپاتیت‌ها بویژه با تغییر مقدار اکسیژنی که در اثر اسید آزاد می‌گردد همراه است. و بالاخره دسته‌های پراکسیدی در محلول حاصل از اثر اسید مشاهده می‌شود.

نتایج اندازه‌گیری اکسیژن آزاد شده و پراکسیدهای حاصل در جدول ۲ درج گردیده‌اند: تغییر ترکیب بویژه اگر عیار آب اکسیژنه کمتر از ۲۰ حجم باشد قابل توجه است. معذالک

جدول ۲

عیار محلول آب اکسیژنه (حجمی)	O _۲ ⁻ (درصد وزنی)	O _۲ (درصد وزنی)
۰٫۵	۰٫۵۵	۰٫۱۱
۱	۰٫۶۳	۰٫۴۹
۵	۰٫۹۳	۰٫۹۴
۱۰	۰٫۹۷	۱٫۱۲
۳۰	۱٫۱۰	۱٫۵۶
۷۰	۱٫۰۹	۱٫۶۲
۱۱۰	۱٫۰۰	۱٫۶۸

رابطه ساده‌ای بین اکسیژن مولکولی و ایونهای پراکسید موجود در آپاتیت به نظر نمی‌رسد. ویدین نتیجه می‌رساند که ایونهای O_۲⁻ و مولکولهای اکسیژن از تجزیه سوپراکسید حاصل نمی‌شوند. زیرا تجزیه این ایونها با رابطه زیر بیان می‌گردد:



و در نتیجه باید نسبت ثابتی بین ایونهای پراکسید و اکسیژن مولکولی وجود داشته باشد. هنگامیکه یک آپاتیت تهیه شده در آب اکسیژنه را حرارت دهیم از ۲۰۰°C به بعد کاهش مهمی در مقدار ایونهای پراکسید و همزمان افزایش اکسیژن مولکولی آن مشاهده می‌گردد (جدول ۳).

جدول ۳

حرارت (°C)	O _۲ ⁻ (درصد وزنی) (آپاتیت حاصل در آب اکسیژنه ۳۰ حجمی)	O _۲ (درصد وزنی) (آپاتیت حاصل در آب اکسیژنه ۳۰ حجمی)
۲۵	۱٫۱۰	۱٫۵۶
۲۰۰	۰٫۸۴	۱٫۵۸
۴۰۰	۰٫۱۵	۱٫۹۲
۶۰۰	۰٫۱۴	۱٫۹۰

این تغییرات بطور رضایت بخشی با واکنش تبدیل ایونهای پراکسید بصورت رابطه



مطابقت دارند.

هر اکسیژن مولکولی که از این تبدیل بوجود می‌آید تا ۶۰۰°C حرارت در شبکه باقی می‌ماند. با توجه به این نکات میتوان تصور کرد که اکسیژن موجود در آپاتیتی که سامپسون معین کرده است (۳) شامل اکسیژن مولکولی موجود در شبکه و اکسیژن مولکولی حاصل از تجزیه ایونهای پراکسید می‌باشد.

هنگامیکه آپاتیت را بیش از 600°C حرارت دهیم اکسیژن مولکولی آزاد میگردد. اگر حرارت را تا 900°C درخلاء ادامه دهیم مخلوطی از فسفات تری کلسیک β و اکسی آپاتیت هیدروکسیله بدست میآید. وجود این آپاتیت بوسیله طیفسنجی جذب مادون قرمز به ثبوت رسید: طیف آن دارای باندهای مشخصه اکسی هیدروکسی آپاتیت می باشد (ع). تشکیل این آپاتیت و بخصوص پدید آمدن ایونهای O^{2-} مؤید مکانیسم تبدیل ایونهای پراکسید که بیان کردیم می باشد (رابطه II). چند منشاء برای ایونهای OH^- در این آپاتیت وجود دارد:

از یک سو آپاتیت اولیه دارای ایونهای OH^- می باشد و از سوی دیگر ایونهای O^{2-} که از تجزیه پراکسیدها بوجود میآیند میتوانند در طی پیدایش خود بوسیله آب موجود در آپاتیت از نو هیدراته شوند. اگر حرارت دادن را در مجاورت هوا انجام دهیم هیدروکسی لاسیون کامل انجام می گیرد و مخلوطی از هیدروکسی آپاتیت و فسفات تری کلسیک β بدست می آید.

تجزیه آپاتیت اکسیژنه در مخلوطی از آپاتیت و فسفات تری کلسیک در حرارت 900°C را - میتوان بوسیله ترکیب شیمیایی آن توجیه کرد: نسبت $\text{Ca/P} = 1.09$ که با آن متناظر است بین این - نسبت در هیدروکسی آپاتیت ($\text{Ca/P} = 1.17$) و در فسفات تری کلسیک ($\text{Ca/P} = 1.00$) قرار - دارد.

بالاخره وجود اکسیژن مولکولی در شبکه آپاتیت موجب پیدایش پارامنیسیسم می گردد در صورتی که آپاتیت معمولا دیامنیتیکیک اند. با استفاده از اندازه گیری های حساسیت مغناطیسی آپاتیت اکسیژنه میتوان نشان داد که پارامنیسیسم در اثر مولکولهای اکسیژن بوجود میآید:

انحراف بین تأثیر پذیری مغناطیسی ویژه که بر اساس این فرض برای یک آپاتیت دارای 0.99% اکسیژن محاسبه شود ($1.7 \times 10^{-6} \text{ u. é. m. C. G. S}$) و تأثیر پذیری مغناطیسی اندازه گیری شده ($1.3 \times 10^{-6} \text{ u. é. m. C. G. S}$) در حدود خطاهای تجربی و خطاهای محاسبه می باشد.

علاوه بر مشاهدات بالا میتوان متذکر شد که آپاتیت های اکسیژنه رنگی می باشند و از حرارت - معمولی به بالا بدون تشعشع هستند و طیف رزونانس پارامنیتیکیک الکترونی از خود نشان میدهند بطوری که این طیف را نمیتوان به هیچیک از انواع دیگر که بروش شیمیایی مشخص گردیده اند نسبت داد.

منابع و مأخذ

۱- تراپلی براتعلی نشریه دانشکده فنی (زیر چاپ)

2- J. C. TROMBE, Comptes rendus, 273, série C, 1971, P. 972.

3- D. R. SIMPSON, Amer. Miner., 54, 1969, P. 560.

4- J. C. TROMBE et G. Montel, Comptes rendvs, 273, série C, 1971, P. 462.