

تهیه و بررسی یک پراکسی آپاتیت فسفوکلسیک

نوشته:

ترابعلی براتعلی

دانشیار دانشکده علوم

چکیده:

در اینجا به بررسی یک نوع آپاتیت که در آن گروه‌های پراکسید O_2^{2-} در مواضعی روی محور سنرماریچی قرار دارند می‌پردازیم.

هرگاه یک هیدروکسی آپاتیت یا یک کریستال آپاتیت از نوع A را که نسبتاً استوکیومتریک باشد در خلاء حرارت داده و سپس آنرا سرد کنیم، اکسی-هیدروکسی آپاتیتی حاصل می‌شود که به اکسی-آپاتیت $Ca_{10}(PO_4)_6O$ نزدیک است و در حرارت معمولی و در هوا پایدار می‌باشد. اما اگر آزمایش بالا را در محیطی از اکسیژن خشک و فشار معمولی در حرارت $900^\circ C$ انجام دهیم آپاتیتی تشکیل می‌گردد که در آن مواضعی از محور سنرماریچی بوسیله ایونهای پراکسید اشغال شده است.

چنانکه در جدول زیر دیده می‌شود پارامترهای کریستالوگرافی این ترکیب از پارامترهای آپاتیت اولیه و همچنین از پارامترهای اکسی-هیدروکسی آپاتیت بالا کوچکترند.

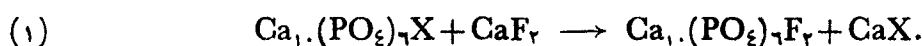
پارامترهای کریستالوگرافی		ترکیبات
c(A°)	a(A°)	
67883 ± 0.002	97421 ± 0.002	هیدروکسی آپاتیت
67876 ± 0.002	9706 ± 0.001	آپاتیت کریستال نوع A (تقریباً استوکیومتریک)
67883 ± 0.002	97402 ± 0.002	اکسی-هیدروکسی آپاتیت حاصل در خلاء
67801 ± 0.002	97369 ± 0.002	آپاتیت حاصل در محیط اکسیژن

طیف سنجی مادون قرمز نشان می‌دهد که حرارت در محیط اکسیژن موجب حذف تدریجی نوارهای مربوط به ایونهای کربنات از کربنات آپاتیت نوع A و همچنین حذف نوارهای مربوط به ایونهای هیدروکسیل از هیدروکسی آپاتیت می‌گردد و اطلاع دیگر بدست نمی‌دهد.

از طرف دیگر در طیف سنجی رامان یک نوار ضعیف در حدود 85 cm^{-1} مشاهده می‌گردد، که آنرا با توجه به نتایج شیمیایی مغناطیسی تعبیر خواهیم کرد.

بررسی گراویمتری آپاتیت‌های اولیه در طول عمل با اکسیژن نشان می‌دهد که اگر در آن از هیدروکسی آپاتیت استفاده کرده باشیم تغییر وزنی بوجود نمی‌آید و در مورد آپاتیت کربناته نوع A در حدود ۲/۵٪ کاهش وزن ایجاد می‌گردد. می‌توان این نتیجه را چنین تعبیر کرد که از دست دادن یک مولکول آب یا گاز کربنیک با تثبیت یک اتم اکسیژن جبران می‌گردد.

از طرف دیگر در واکنش این آپاتیت با فلورورورکسیم در حرارت 900°C کاهش وزن مشاهده می‌شود و چنانکه میدانیم در این واکنش بجای ایونهایی که روی محور سنرماریچی قرار دارند ایونهای فلورور مطابق واکنش زیر قرار می‌گیرند:



از اینجا می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب CaX در حرارت 900°C ناپایدار است، و بنابراین نمی‌تواند CaO باشد. اگر نتایج حاصل از اشعه X و طیف‌سنجی مادون قرمز را نیز مورد توجه قرار دهیم دیده می‌شود که آپاتیت حاصل در محیط اکسیژن با کربنات آپاتیت نوع A، هیدروکسی آپاتیت و اکسی آپاتیت از لحاظ فرار گرفتن ایونهای متمرکز روی محور سنرماریچی فرق دارد.

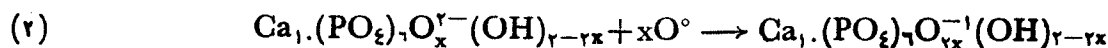
آنالیز شیمیایی این آپاتیت پس از حل کردن آن در محیط اسیدی وجود گروه‌های پراکسید O_2^{2-} را با نسبت 0.3 ± 0.03 / گروه در مولکول نشان می‌دهد. البته این مشاهده دلیل بر آنکه اکسیژن بدین صورت در شبکه آپاتیت موجود است نمی‌باشد.

برای روشن شدن این نکته بررسی مغناطیسی آپاتیت پراکسیده پرداختیم؛ زیرا با این بررسی می‌توان ایونهای O^- را که پارامنیٹیک‌اند از ایونهای O_2^{2-} که دیامنیٹیک‌اند تشخیص داد. بوسیله روش رزونانس پارامنیٹیک الکترونی در 300°K ایون O^- با غلظت کم در مونو کریستالهای فلورور آپاتیت که تحت تأثیر اشعه X نیز قرار گرفته بودند مشاهده شده است [(۲) و (۳)].

در این آزمایش مشاهده شد که آپاتیت پراکسیده دیامنیٹیک‌است؛ بدین ترتیب می‌توان فرضیه‌ای را که مطابق آن، اکسیژن در شبکه بصورت ایونهای O^- فرار دارد کرد. از اینرو پراکسی آپاتیت را می‌توان بصورت آپاتیتی در نظر گرفت که در آن مواضع روی محور سنرماریچی بطور جزئی بوسیله ایونهای O_2^{2-} اشغال شده‌اند و متناظر بهر ایون حفره‌ای موجود است. و نوار ضعیف موجود در طیف رامان را می‌توان به این ایونها نسبت داد. اما در طیف رامان نوارهای دیگری نیز مشاهده می‌شود که تعبیر آنها دشوارتر است.

است، و میتوان تصور کرد که ایونهای O^{2-} به اتمهای دیگر شبکه اتصال دارند و ترکیبات پیچیده تری بوجود میآورند.

تشکیل پراکسی آپاتیت را در این شرایط میتوان در اثر واکنش شدید اکسی-هیدروکسی آپاتیت که در اثر حرارت در خلاء از هیدروکسی آپاتیت یا کربنات آپاتیت نوع A دانست: ایونهای O^{2-} ممکن است، بوسیله اکسیداسیون و کاهش از ایونهای O^{2-} موجود در اکسی آپاتیت و اکسیژن محیط، مطابق واکنش زیر حاصل شوند.



تشکیل پراکسی آپاتیت در محیط اکسیژن موجب می گردد که نتایج پژوهشگرانی را که تصور می کنند از حرارت دادن هیدروکسی آپاتیت در مجاورت اکسیژن خشک اکسی آپاتیت بدست آورده اند مشکوک بدانیم ..

منابع و مأخذ

- (1) J. C. Trombe et G. Montel , Comptes rendus , 273 , série C, 1971, P. 462.
- (2) G. W. Ludwig et H.H. Woodbury, Phys. Rev. , 113, 1959, P. 1014.
- (3) H. H. Woodbury et G.W. Ludwig, Phys. Rev. , 117, 1960, P. 102.
- (4) W. Balz , Dissert. T.H. , Karlsruhe, 1961.