

بررسی تغییر ساختمان و خواص اورتوفسفات‌های

استرونیسیوم در اثر ایون Mg^{++}

نوشته :

ترابعلی براتعلی

دانشیار دانشکده علوم

چکیده :

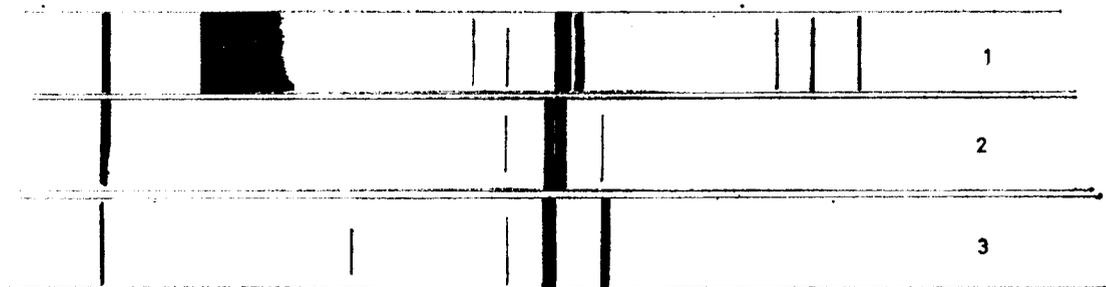
قابلیت انحلال ایونهای Mg^{++} در هنگام تشکیل رسوب فسفات‌های استرونیسیوم که دارای ساختمان آپاتیتی اند بسیار کم است. معمولاً در اثر رسوب، ترکیب معینی با فرمول $Mg_{18}S_{18}(PO_4)_6$ بوجود می‌آید، که قابلیت انحلال ایونهای S_{18}^{++} و Mg^{++} در آن قابل توجه است. در اینجا تغییرات این محلول‌های جامد را بر حسب درصد ایون Mg^{++} و حرارت بررسی می‌کنیم.

رسوب فسفات تری کلسیک که دارای ساختمان آپاتیتی است، محلول جامدی است که می‌تواند تا ۳۸٪ ایون منیزیم را بازای ۱۰۰٪ ایون فلزی ($Mg^{++} + Ca^{++}$) دارا باشد. هنگامیکه بوسیله حرارت این محلول‌های جامد را به فسفات β تبدیل کنیم، درجه حرارت تغییر شکل و همچنین مقدار آبی که از دست می‌دهد بستگی به مقدار ایون Mg^{++} موجود در آن دارد: اگر مقدار ایون Mg^{++} موجود در رسوب‌ها بین ۳۸ تا ۶۰٪ بازای ۱۰۰٪ ایون فلزی باشد، در اثر رسوب دادن محلول جامدی از فسفات تری کلسیک آپاتیتی که از لحاظ ایون Mg^{++} اشباع است، مخلوط با فسفات تری کلسیک انیدرید β (رسوب‌ندریک) تشکیل می‌گردد. و با افزایش این مقدار فقط فسفات β رسوب می‌کند [(۱) و (۲) و (۳) و (۴)].

در این مقاله ساختمان و ترکیب رسوب فسفات‌های استرونیسیوم را در اثر ایون Mg^{++} و تغییرات آنها را در اثر حرارت بررسی می‌کنیم.

فسفات‌ها را در محیط قلیائی، بروش تجزیه مضاعف، در حرارت معمولی، از اثر محلول‌های آمونیاکی اورتوفسفات‌های دی‌آمونیم برنیترات‌های استرونیسیوم و منیزیم به نسبت‌های گوناگون تهیه می‌کنیم: در هر حالت محلول‌های نیترات فلزی را به محلول‌های فسفات اضافه می‌نمائیم.

مشاهده میشود که فسفات راسب با ساختمان آپاتیتی فقط وقتی « تنها » تشکیل میگردد که درصد ایون Mg^{++} نسبت به ایون های فلزی ($Mg^{++} + Sr^{++}$) از یک کمتر باشد [شکل (۱) شماره ۱]. هنگامیکه این نسبت بین ۱ تا ۷ درصد است رسوبها مخلوطی از آپاتیت و یک فاز جدید تشکیل میشوند [شکل (۱) شماره ۲] که در این حالت با افزایش ایون Mg^{++} نسبت آپاتیت در رسوب کاهش می یابد. بالاخره هنگامیکه نسبت $\frac{Mg^{++}}{Mg^{++} + Sr^{++}}$ بین ۷ تا ۲۰ درصد است رسوبها فقط از فاز جدید تشکیل میگردند [شکل (۱) شماره ۳].



شکل ۱ - نمودار دیفرآکسیون اشعه X رسوب های خشک شده در $80^{\circ}C$ بمدت ۲۴ ساعت

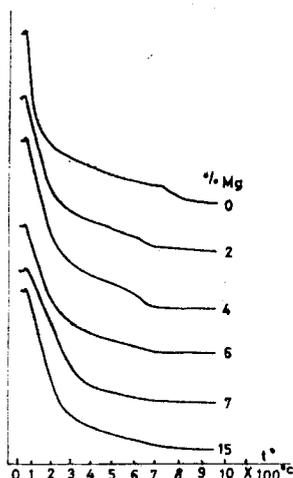
(۱) رسوب فسفات تری استرونیوم ؛

(۲) رسوبی که حاوی ۴٪ ایون Mg^{++} است ؛

(۳) رسوبی که حاوی ۷٪ ایون Mg^{++} است ؛

از تجزیه فاز جدید معلوم میگردد که این رسوب از یک فسفات مضاعف منیزیم و استرونیوم تشکیل شده است ، و پارامترهای کریستالوگرافی این فسفات بستگی به نسبت ایون Mg^{++} موجود در آن دارد ؛ در نتیجه ترکیب آن دارای دامنه تغییرات وسیعی میباشد .

بررسی ترموگراویمتری (سنجش تغییر وزن بر حسب حرارت) رسوب های مختلف نشان میدهد که آپاتیت موجود در آنها ، محلول جامدی است که اشباع از ایونهای Mg^{++} میباشد ، و هنگامیکه نسبت ایونهای Mg^{++} از ۱٪ بیشتر باشد. منحنی های ترموگراویمتری (وزن - حرارت) این رسوب (شکل ۲) نشان میدهد که آپاتیت موجود در آنها در درجه حرارت ثابت $60^{\circ}C$ به فسفات استرونیوم β تبدیل میگردد، که از درجه حرارت تبدیل فسفات استرونیوم آپاتیتی خالص $100^{\circ}C$ کمتر است .
بعلاوه در هنگام این تبدیل مقدار آبی که یک مول آپاتیت از دست میدهد نیز ثابت ، و از مقدار آبی که یک مول فسفات تری استرونیوم خالص از دست میدهد کمتر است (جدول ۱).



شکل ۲ - منحنی تجزیه ترموگراویمتری رسوبها برحسب افزایش یون Mg^{++}

جدول ۱

$\% \frac{Mg^{++}}{Mg^{++} + Sr^{++}}$	تعداد تجربی مولکولهای آب جدا شده در $700^{\circ}C$	تعداد نظری مولکولهای آب جدا شده در $700^{\circ}C$
۰	۰٫۵۴	۰٫۵
۱	۰٫۳۷	۰٫۴۳
۲	۰٫۳۲	۰٫۳۶
۳	۰٫۲۵	۰٫۲۸
۴	۰٫۲۲	۰٫۲۱
۵	۰٫۱۴	۰٫۱۴
۶	۰٫۰۸	۰٫۰۷
۷	۰	۰

اگر رسوب‌هایی را که حاوی ۱ تا ۱۱٪ یون Mg^{++} میباشند تا $900^{\circ}C$ حرارت دهیم، مخلوط‌هایی از فسفات تری استرونیسیوم انیدرید β و فسفات منیزیوم و استرونیسیوم تولید میگردند که ساختمان آنها مشابه ساختمان فاز جدید است [شکل (۲) شماره ۲ و ۳] .

پارامترهای کریستالوگرافی فسفات تری استرونیسیوم انیدرید β رسوب‌ندریک که در این مخلوطها

وجود دارد :

هنگامیکه این نسبت بین ۷ تا ۱۱٪ است، رسوبها از محلولهای جامد ایون Sr^{++} در $MgSr_8(PO_4)_6$ تشکیل میگردند که ترکیب آنها متغیر است.

اگر این محلولهای جامد گوناگون تا $900^\circ C$ گرم شوند، تولید مخلوطهایی با نسبتهای مختلف از فسفات تری استرونیوم انیدرید β خالص و ترکیب معین $MgSr_8(PO_4)_6$ مینمایند.

بالاخره هنگامیکه در رسوبها بین ۱۱ تا ۲۰٪ ایون Mg^{++} وجود داشته باشد، این رسوبها از محلولهای جامد ایون Mg^{++} در ترکیب $MgSr_8(PO_4)_6$ تشکیل شده اند که ساختمان آنها در حرارت $900^\circ C$ تغییر نمیکند.

منابع

- 1—L. ANDRES, J. IRAGNE et Y. BERQUIN, Comptes rendus, 234, 1952, P. 2285.
- 2—E. HAYEK et H. NEWESELY, Mh. Chem., 89, 1958, P. 88.
- 3—T. BARATALI et G. MONTEL, Comptes rendus, 256, 1963 P. 1312.
- 4—T. BARATALI, Thèse, Paris, 1963.
- 5—W. H. ZACHARIASEN, Acta Cryst., 1, 1948, P. 263.
- 6—BADDIEL et BERRY, Spectrochimica Acta, 1966, 22, 1407.

La nature et les propriétés des orthophosphates de strontium contenant des ions magnésium.

Par :

T. Baratali

Resumé

La solubilité des ions Mg^{++} dans le phosphate tristrontique précipité de structure apatitique est très faible. Il se forme en général par précipitation, un composé défini de formule $MgSr_8(PO_4)_6$, dans lequel la solubilité des ions Sr^{++} et Mg^{++} est importante. On étudie l'évolution de ces diverses solutions solides par chauffage.

Conclustions

Une étude systématique de la nature et des propriétés des phosphates de strontium précipités en présence d'ions Mg^{++} a montré que :

1) La nature des phosphates de strontium obtenus par précipitation dépend de la quantité d'ions Mg^{++} fixés dans les précipités.

— Quand la proportion $\frac{Mg^{++}}{Mg^{++} + Sr^{++}}$ est inférieure à 1%, il se forme une phase constituée par une solution solide d'ions magnésium dans le phosphate tristrontique précipité.

— Quand la proportion $\frac{Mg^{++}}{Mg^{++} + Sr^{++}}$ est comprise entre 1 et 7%, il se forme un mélange de deux phases : une phase constituée par du phosphate tristrontique saturé en ions magnésium et une phase constiuée par une solution solide d'ions strontium dans un composé défini de formule $MgSr_8(PO_4)_6$.

La proportion des deux phases dans le mélange varie en fonction de la teneur en ions Mg^{++} .

— Quand la quantité d'ions Mg^{++} est comprise entre 7 et 11%, il se forme une solution solide d'ions strontium dans le composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$.

— Quand la quantité d'ions Mg^{++} est comprise entre 11 et 20%, il se forme une solution solide d'ions magnésium dans le composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$.

2) La solution solide de phosphate tristrontique précipité, saturée en ions magnésium, contient entre 0 et 1%, de cet élément. L'introduction des ions magnésium dans le réseau du phosphate tristrontique précipité provoque une légère diminution du nombre de moles d'eau perdues de façon irréversible, vers 700°C au cours de la transformation du phosphate tristrontique précipité en phosphate tristrontique anhydre β . En outre, ils provoquent un abaissement de la température (environ 100°C) correspondant à ce phénomène.

3) La nature des produits obtenus par calcination à 900°C des précipités dépend de la quantité d'ions Mg^{++} introduits dans le milieu réactionnel.

— Quand la quantité d'ions Mg^{++} est comprise entre 1 et 11%, on obtient un mélange de phosphate tristrontique anhydre β exempt de magnésium, et de composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$. La proportion des deux phases dans le mélange, varie en fonction de la teneur en ions Mg^{++} .

— Quand la quantité d'ions Mg^{++} est égale à 11%, on obtient le composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$ pur. Ce composé défini, qui n'a jamais été décrit dans la littérature, est caractérisé par un diagramme de diffraction de rayons X dont l'interprétation n'a pas été faite.

— Quand la quantité d'ions Mg^{++} est comprise entre 11 et 20%, il se forme une solution solide d'ions magnésium dans le composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$.

4) Lorsqu'on chauffe la solution solide d'ions strontium dans le composé défini, obtenue à basse température, elle se décompose entre 600 et 800°C pour donner un mélange de phosphate tristrontique anhydre β exempt de magnésium et de composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$: la solubilité du strontium dans le composé défini est importante à basse température et nulle à 900°C.

Par contre, les solutions solides d'ions magnésium dans le composé défini $MgSr_8(PO_4)_6$ ne sont pas détruites par chauffage.