

## فسفاتهای کلسیم

بررسی وجود یک رشته جامدات که دارای ترکیب متغیرند و با فسفاتهای

تری کلسیک راسب متناظر می‌باشند .

نوشته :

ترابعلی براتعلی

دانشیار دانشکده علوم

چکیده :

در اینجا وجود یک رشته جامدات که با نسبت  $\frac{Ca}{P} = \frac{3}{2}$  مشخص می‌شود ( فسفات تری کلسیک ) و

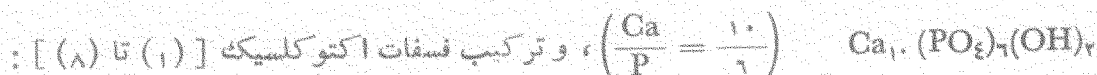
وجه استیاز ترکیب آنها وجود ایونهای  $HPO_4^{2-}$  و  $OH^-$  با نسبت  $\frac{1}{1}$  است، و ترکیب این فسفاتها را میتوان با فرمول زیر بیان کرد :



هنگامیکه  $x \geq 0.5$  است ساختمان آپاتیته بوجود میآید و با افزایش  $x$  بارزتری گردد . برای  $x < 0.5$  این جامدات (آمورف) بی شکل اند .

میدانند که : از تجزیه مضاعف بین محلولهای آبی یک اورتوفسفات و یک نمک کلسیم فازهای

جامد با ساختمان آپاتیته بوجود میآید ، که ترکیب شیمیایی آنها بین ترکیب هیدروکسی آپاتیت :

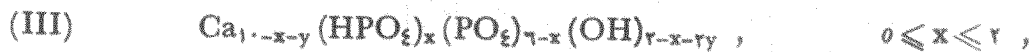


بعضی از محققین [ (1) تا (4) ] این ترکیبات را بصورت دورشته از محلولهای جامد با فرمولهای :



در نظر می گیرند .

از سوی دیگر کوهل و نبرگال [ (v) و (٦) و (٥) ] فقط یک رشته محلول جامد که با فرمول :



$$y \leq 1 - \frac{x}{2}$$

مشخص می کنند .

در این مقاله نشان میدهم که فسفات تری کلسیک راسب  $\left(\frac{Ca}{P} = \frac{2}{1}\right)$  دارای بی نهایت

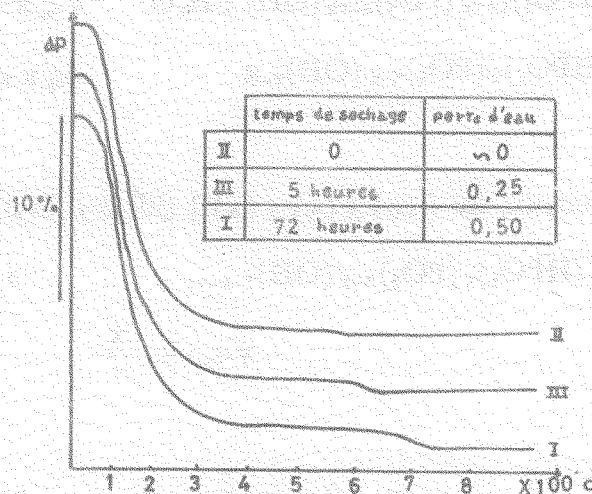
فاز با ترکیب های مختلف می باشند که با فرمول (III) (بازای  $x+y=1$ ) سازگارند .

رسوب حاصل بوسیله تفکیک مضاعف (١) را ، فوراً بوسیله صاف کردن و شست و شو با آب آمونیاکی جدا می نمایند . این عمل بمنظور احتراز از تغییر حالت احتمالی خواه هیدروکسی آپاتیت و خواه بسوی فسفات اکتو کلسیک انجام می گیرد . برای خشک کردن شرایطی را در نظر می گیرند که رسوب بتواند بطور کلی یا جزئی تغییر حالت یابد : بدین منظور عمل خشک کردن در هوا با فشار عادی و مدت متغیر ( تا ٧٢ ساعت ) انجام داده ، سپس آب باقیمانده را در حلال تبخیر می کنند : این عمل سریعاً موجب تشکیل یخ می گردد و بدین ترتیب مانع هرگونه تغییر حالت می شود . حذف آب بوسیله تصعید کند یخ انجام می گیرد .

تجزیه شیمیایی نشان میدهد که ترکیب کلی همه این جامدها متناظر با فسفات تری کلسیک است . سذکک ، خواص و ساختمان فسفاتهای حاصل بستگی به شرایط خشک کردن دارد : در شکل ١ منحنیهای وزنی - حرارتی رسوبهای حاصل را با مدت متغیر خشک کردن در فشار عادی نشان میدهد .

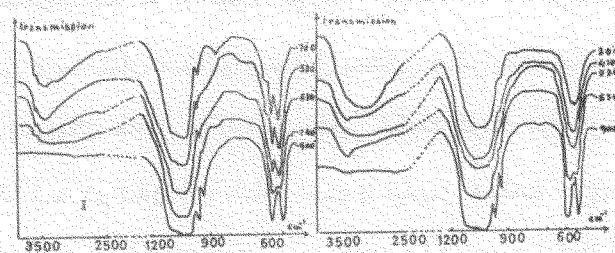
ملاحظه می شود که کم شدن آب متناظر است با تبدیل فسفات تری کلسیک راسب به فسفات تری کلسیک انیدر که بین ٦٠٠ تا ٧٠٠ °C بوجود می آید ، و اگر عمل خشک کردن فوراً در حلال انجام گیرد ، عملاً این مقدار صفر است ، و با افزایش مدت خشک کردن در حرارت معمولی ترقی می کند و به مقدار حدی ٥٠٠ مول بازای ٣ مول فسفات تری کلسیک  $Ca_3(PO_4)_2$  می رسد . بعلاوه ملاحظه می شود که هرچه بیشتر آب کم شود حرارت تغییر حالت فسفات تری کلسیک راسب به فسفات تری کلسیک انیدر افزایش می یابد .

هنگامیکه این جامدات را به درجات حرارت مختلف واقع در فاصله ٢٠ تا ٩٠٠ °C گرم نموده



شکل ۱ - منحنیهای وزنی - حرارتی جامدهای حاصل برحسب مدت خشک کردن در فشار عادی. کم شدن آب در  $500^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  انجام گرفته است (برحسب مولکول آب) نسبت به  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

باشیم تحول آنها را میتوان بوسیله طیف نگاری مادون قرمز بررسی کرد. در شکل ۲ مشاهده می شود (طیف I و II) که شدت نوارهای متناظر به دسته  $\text{OH}^-$  ( $3690\text{ cm}^{-1}$ ) و  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $1170\text{ cm}^{-1}$ ) با مدت خشک کردن در فشار عادی افزایش می یابد. از سوی دیگر اگر رسوب را بقدر کافی در فشار معمولی گذاشته باشیم (طیف I) شدت نوار  $\text{HPO}_4^{2-}$  با ترقی حرارت تا  $700^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته و شدت نوار دسته  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $720\text{ cm}^{-1}$ ) افزایش می یابد. در آنسوی این درجه حرارت نوارهای متناظر به دسته های  $\text{OH}^-$  و  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  تماماً محو می گردند.



شکل ۲ - طیف جذبی مادون قرمز

نتایج حاصل بوسیله طیف نگاری مادون قرمز بوسیله آنالیز شیمیایی تأیید گردیده است، و بهمین روش توانسته اند مقدار دسته های پیروفسفات و اورتوفسفات را معین کنند.

این نتایج نشان میدهد فسفاتهایی که در شرایط مختلف خشک شده اند بوسیله ایونهای  $\text{OH}^-$  و  $\text{HPO}_4^{2-}$  موجود در شبکه بلورین آنها از یکدیگر متمایز می گردند؛ فسفاتهایی که در هنگام خشک کردن

تغییر حالت نیافته اند مقدار بسیار کمی از این ایونها را شامل می باشند ، در صورتیکه فسفاتهایی که مدتی دراز در فشار معمولی نگاهداشته شده اند حاوی مقدار بسیار زیادی از این ایونها می باشند .

I - جامدهای حاصل پس از ۷۲ ساعت خشک شدن در فشار عادی و حرارتهای مختلف .

II - جامدهای حاصل که زمان خشک کردن آنها صفر بوده است ، در فشار عادی و حرارتهای

مختلف .

این نتایج را میتوان با توجه به آنکه اساساً این رسوبها در ابتدا از ایونهای  $Ca^{2+}$  و  $PO_4^{3-}$  تشکیل

یافته اند ، و در هنگام خشک شدن ایونهای اخیر میتوانند هیدرولیز گردند :



تعبیر کرد .

در ضمن ادامه این هیدرولیز یک رشته ترکیبات با فرمول :



تشکیل می گردد .

هنگامیکه تا  $0.00^\circ C$  حرارت دهیم ایونهای  $HPO_4^{2-}$  موجود متراکم می گردند و تشکیل گروههای

پیروفسفات میدهند که در شبکه بلورین جامد ابقاء می شوند . از  $0.00^\circ C$  تا  $70.00^\circ C$  گروههای پیروفسفات و

هیدروکسیل مطابق فرمول زیر برهم اثر می کنند :



این تعبیر با نظریه ویناند Winand (۳) و بری Berry (۱) و (۲) و (۴) مطابقت دارد . اما

مؤلفین مزبور برای فسفات تری کلسیک یک ترکیب معین را پذیرفته بودند [ فرمول (II) ،  $x=1$  ] ،

در صورتیکه در این بررسی معلوم گردید که این فسفات با مجموعه ای از جامدهای حاوی ایونهای  $OH^-$  و

$HPO_4^{2-}$  با نسبت های متغیر متناظر است .

از بررسی رسوبهای حاصل بوسیله اشعه X معلوم شد هنگامیکه مقدار ایونهای  $OH^-$  موجود در

آنها کم باشد ( $x < 0.05$ ) بی شکل اند ( آسرف ) ، و با افزایش این ایونها ( $x > 0.05$ ) وضع تبلور آنها

بهبود می یابد .

و چون حرارت تخریب شبکه آپاتیتی با افزایش ایونهای  $OH^-$  ترقی می کند ( شکل I ) ، میتوان

تصور کرد که پایداری شبکه فسفاتهای تری کلسیک آپاتیتی ، بخصوص به وجود این ایونها روی محور

هلیکوییدی بستگی دارد .

## منابع

- 1—E.E. BERRY, J. inorg. nucl. chem., 29, 1967, P. 1585.
- 2—E.E. BERRY, Bull. Soc. chim. Fr., 1968, P. 1765.
- 3—L. WINAND, Ann. chim., 6, 1361, P. 341.
- 4—E.E. BERRY, J. inorg. nucl. chem., 29, 1967, P. 317.
- 5—W.H. NEBERGALL et G. KÜHL, Naturwissenschaften, 47, 1960, P. 254.
- 6—G. KÜHL et W.H. NEBERGALL, Z. anorg. allgem. chem., 324, 1963, P. 313.
- 7—G. KÜHL, J. inorg. nucl. chem., 29, 1967, P. 212 7.
- 8—W.E. BROWN, J. P. SMITH, Nature, 196, 1962, P. 1050.
- 9—W.E. BROWN, Nature, 196, 1962, P. 1048.
- 10—J.C. HEUGHEBAERT et G. MONTEL, Bull. Soc. chim. Fr. 8, 1970, P. 2923.