

Synthesis and Analysis of Inorganic Polymers of Ce (IV)-P Compounds.

Alemi, A., Shirazi, S.

Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Key Words : *Ion Exchanges, Inorganic Polymer, Fibrious Structure, Inorganic Ion Exchanges, Chromatographic Separation.*

Abstract: All of Ce(IV)-P¹⁰ compounds can be used as ion exchange. The solubility of these compounds in inorganic acids are very low and they can not be formed anionic complexes and can give amorph and crystalize phases under different conditions in which the phosphate groups was substituted with sulphate groups. The crystal and amorph form of inorganic polymers of Ce(IV)-P can be prepare from the reaction of orttrophosphoric acid in the presenc of Ce(IV)-S¹⁰ in H₂SO₄ at 80–100°C with stirring about 4h. The crystal form of Ce(IV)-P have fibrious structure and very similar with celeluse paper. The XRD elemental analysis, IR and FTIR and microscopic pictures of polymer under diffrent condition of preparations, and one of its use as chromatographic separation of inorganic cations was also studied.

پژوهشی

تهیه و مطالعه پلیمرهای معدنی سریوم(IV) فسفات

عبدالعلی عالمی و شهرناز شیرازی

دانشکده شیمی - دانشگاه تبریز

چکیده: ترکیبات Ce(IV)-P را می‌توان به عنوان مبادله کننده‌های یونی مورد استفاده قرار داد. این ترکیبات که در اسیدهای معدنی به سختی حل می‌شوند، قادر به ایجاد کمپلکس‌های آنیونی نیستند و تحت شرایط مناسب، افزون بر محصولات آمورف، فازهای متبلور و بسیار کاملی را تولید می‌کنند که در آنها گروههای فسفات جانشین گروههای سولفات شده‌اند. از واکنش Ce(IV)-S در محیط اسید سولفوریکی با غلظتها متناسب از اسید اورتوفسفریک در دمای ۸۰-۱۰۰°C ضمن بهم زدن مداوم، به مدت ۴ ساعت، فرمهای متفاوت بلوری و آمورف از پلی‌مر معدنی Ce(IV)-P تشکیل می‌شوند. شکل بلوری Ce(IV)-P دارای ساختار فیبری مشابه صفحات سلولزی است، که چنین صفحاتی با هیچیک از مبادله کننده‌های معدنی شناخته شده گزارش نشده است. در این پژوهش آنالیز طیفی به وسیله XRD و طیف IR و تصاویر میکروسکوپی شکل پذیرهای متفاوت پلی‌مر و نیز امکان استفاده از آن در جداسازی کروماتوگرافی کاتونهای معدنی به عنوان غشاء تعویض یون مطالعه شده است.

واژه‌های کلیدی: مبادله کننده‌های یونی، پلی‌مر معدنی، ساختار فیبری، مبادله کننده‌های معدنی، جداسازی کروماتوگرافی.

مقدمه

هر چند پلیمر در چند سال گذشته واژه‌ای تخصصی محسوب می‌شد، اما امروزه متداول است و بیشتر مردم جهان پلیمرها را به عنوان موادی مشتق شده از نفت مثل پلیتن و نایلون می‌شناسند. برای کسانی که با شیمی کربن آشنا بودند، پلیمر تداعی کننده موادی است که در آن ساختارهای کوچکی به نام مونومر به وسیله پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده، و ماکرولکولهای زنجیری طویلی ایجاد می‌کنند که ممکن است شامل اتصالهای عرضی هم باشد.

با اینکه پلیمرهای آلی فراوان ساخته شده بودند ولی نیازهای عملی زیادی، از قبیل تحمل گرمهای بالا و مقاومت در برابر اکسایش برآورده نشده بود. به ویژه رشد سریع صنعت هوایپیماسازی و فضانوردی از جنگ جهانی دوم به این طرف، ایجاد می‌کرد تا مواد جدیدی از یک ماده غیر فلزی، که بتواند خواص مکانیکی و الکتریکی را در دمای بالا حفظ کند و مقاومت از پلاستیکهای آلی باشد، تولید شود. این امر سبب شد تا عده‌ای از شیمیدانهای علاقه‌مند در سراسر جهان برای بررسی امکان تهیه پلیمرهای معدنی با خواص فیزیکی و شیمیایی مورد نیاز فعالیتی پی‌گیر و دامنه‌دار را آغاز کنند. این تلاشها در سه دهه اخیر به نتیجه رسید و سبب تهیه پلیمرهایی با زنجیرهای بلند از عناصر معدنی شده است.

پلیمرهای آلی دارای دو نقص عمده‌اند، قابلیت آتشگیری ذاتی، و محدودیت منابع فسیلی کربن که این پلیمرها از آنها تهیه می‌شوند. با توجه به اینکه مواد معدنی نهفته در خاک نسبت به منابع فسیلی فراوان‌ترند، تلاش در جهت تهیه و بررسی پلیمرهای معدنی با خواص ذکر شده قابل توجیه است [۱].

پلیمرهای معدنی

واژه پلیمر با معانی مختلف به کار برده‌اند. به نظر اندرسون [۲] بیشتر شیمی معدنی در واقع شیمی پلیمرهای حجیم است، به این دلیل که بسیاری از ترکیبات معدنی موجود اطراف ما

فقط در حالت جامد، ساختار سه بعدی یا لایه‌ای دو بعدی دارند. با این تعریف تمام مواد جامدی که ما با آنها سروکار داریم، مثل فلزات در حالت جامدشان، بلورهای یونی، و نیز مواد ترکیبی مثل سرامیکها، پلیمر خوانده می‌شوند. بدیهی است که چنین تعریفی بسیار گسترده است و می‌تواند مفید باشد. اما جامعترین و مفیدترین تعریف را می‌تواند به صورت زیر بیان کرد. یک ماده با ترکیب پلیمر خیلی بزرگ دارای ساختاری است که اتمهای آن، غیر از کربن، با پیوندهای کووالانسی به صورت زنجیر به یکدیگر اتصال یافته‌اند^[۳]. این پلیمرها به خاطر داشتن چسبندگی بالایشان در حالت مذاب (10^5 NSm^{-2} در نزدیکی نقطه ذوب) و آنها بی که به حالت مذاب یامحلول در نمی‌آیند، به خاطر آهنگ کم شدن وزنشان در خلاء و دماهای ثابت، تشخیص داده می‌شوند. با این تعریف عناصری مثل گوگرد، سلنیم، تلوریم، فسفریک اکسید، بوریک اکسید، اکسیدهای شیشه‌ای، و اکثر سیلیکاتهای معدنی را، که در حالت مذاب چسبندگی بالایی دارند، به عنوان پلیمر می‌شناسیم، حتی اگر در حالت محلول چسبندگی بالایی نداشته باشند.

خواص ویژه پلیمرهای معدنی

برخی از خواص مکانیکی چند پلیمر معدنی و آلی در جدول ۱ آورده شده‌اند. وابستگی مستقیم بین ضریب یانگ (ضریب کشسانی) و تعداد پیوندها در واحد حجم یک شبکه به اثبات رسیده است. در یک پلیمر معدنی حجیم، که دارای شبکه ساختاری متقطع است، چگالی زیاد پیوندهای کووالانسی سختی پلیمرهای معدنی نسبت به پلیمرهای آلی خطی را توجیه می‌کند. وجود ضریب یانگ بالای 40 GNm^{-2} برای پلیمرهای معدنی و پائین‌تر از 15 GNm^{-2} برای پلیمرهای آلی موید این ویژگی است^[۱].

ماده شکننده ماده‌ای است که در اثر نیروی کوچکی بشکند. مثلاً اگر فشار شکستن کمتر از $2 - 1\%$ ضریب یانگ باشد، ماده شکننده است. مواد نرم و پلاستیکی مثل پلی‌اتیلن می‌توانند تافشار 20% یا بیشتر را تحمل کنند. در حالی که استیل و پنبه در $10 - 5\%$ و پنبه نوز در فشار کمتر از 1% می‌شکند.

جدول ۱ - خواص مکانیکی برخی از پلیمرهای معدنی و آلی

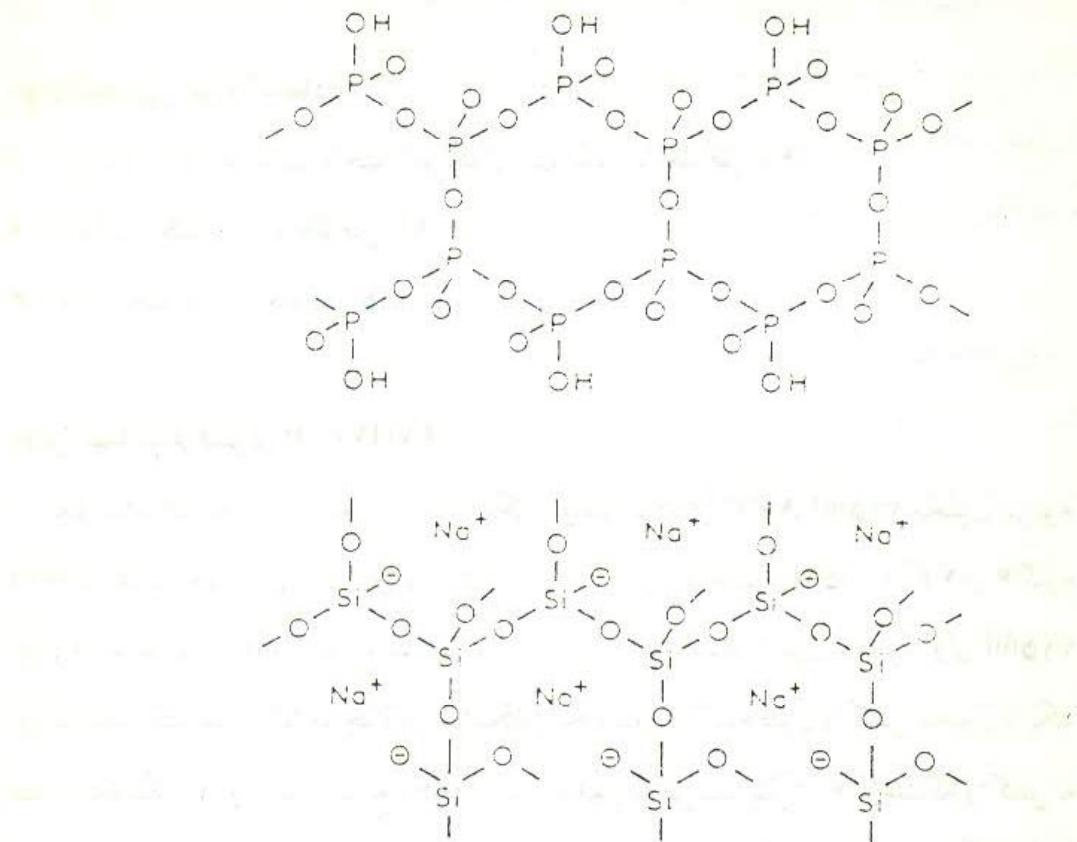
ماده	ضریب یانگ gem ^{-۲}	شکستگی ناتوانی کرنشی ^(۱) %	MNm ^{-۲}	GNm ^{-۲}
مواد معدنی (پلیمرهای آمورف)				
سیلیس مذاب				
۲ ر ۲	۵-۲	۳۵۰-۱۵۰۰	۷۰	
۲ ر ۵	۱-۲	۷۰۰-۱۲۰۰	۶۸	شیشه‌های بورسیلیکات
۲ ر ۹-۳۵	۱-۲	۳۵۰-۱۰۰۰	۴۰-۵۰	شیشه‌های بوروفسفات
(پلیمرهای بلوری)				
آربست				
۲ ر ۶-۳۴	۵-۱	۷۰۰-۳۰۰۰	۱۴۰-۱۷۵	
۲ ر ۵	۱	۱۰۰۰	۱۰۰	"سافیل" ^(۲) فیبرآلومینیم
۵ ر ۴	۰ ۷ ر	۷۰۰	۱۰۰	"سافیل" فیبرزیرکونیم
مواد آلی				
۱ ر ۵	۶-۷	۳۰۰-۸۰۰	۵-۱۱	پنبه
۱ ر ۳	۴-۵	۳۰۰-۶۰۰	۸-۱۳	ابریشم
۱ ر ۱	۴-۶	۳۸۰-۴۲۰	۶-۱۱	نایلن
۱ ر ۴	۶-۷	۷۵۰-۱۰۰۰	۱۲ ر ۱۵	تریلن

شکسته نبودن ساختار پلیمر باید به گونه‌ای باشد که بتواند از یک پیکربندی به دیگری درآید. در یک شبکه سه بعدی، تغییر پیکربندی نخست به صورت ناراستی و سپس با تشکیل دوباره پیوندهای کووالانسی انجام می‌گیرد، و این امر در دمای بالا، معمولاً نزدیک دمای گداز شیشه‌ای جسم، قابل حصول است. در دمای پایین فشار مورد نیاز جهت تغییر پیوند آن چنان بالاست که سبب تجزیه ماده می‌شود [۴]. دمای گداز شیشه‌ای یک پلیمر با ساختار شبکه‌ای و پیوندهای کووالانسی ضرورتاً بالاتر از پلیمرهای خطی است، بنابراین پلیمرهای معدنی در دمای معمولی شکسته‌اند.

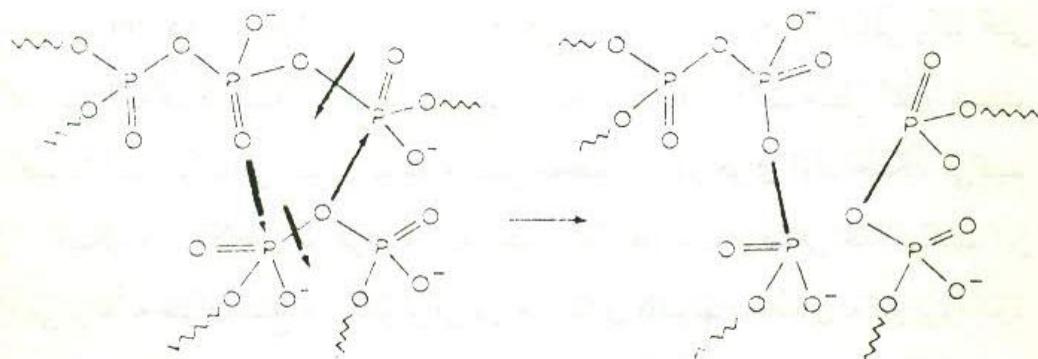
در پلیمرهای معدنی به علت وجود قطعات زنجیری کوتاه بین نقاط شبکه‌ای، انعطاف‌پذیری کافی در ساختار وجود ندارد تا مولکولهای حلال ورودی را پذیرفته و در خود جای دهند. در ضمن اکثر پلیمرهای معدنی از واحدهای تکراری کاملاً خطی ساخته شده‌اند، و مایعاتی که قطبیت و توانایی کافی برای حل کردن آنها را داشته باشند اکثراً به صورت شیمیایی با آنها ترکیب می‌شوند (شکل ۱). توانایی پلیمرهای معدنی در تغییر محل پیوندهایشان یکی از اساسی‌ترین تفاوت‌های موجود بین پلیمرهای آلی و معدنی است. این تغییر پیوند را می‌توان با فشارهای مکانیکی ایجاد کرد ۱۵ و ۱۶ شکل ۲.

پلیمرهای معدنی در مقایسه با پلیمرهای آلی معمولاً سخت‌تر، شکسته‌تر، قادر نرمی و حلالت، کشسانی بالا و قابل تعديل، و بی‌اثر از نظر شیمیایی در دماهای بالا بوده، و فقط در دماهای بسیار بالا نرم یا ذوب می‌شوند. تمامی این ویژگیها ناشی از ساختار شبکه‌ای این پلیمرها با اتصالهای متقطع است. و به دلیل وجود چنین ویژگیهایی است که این مواد کاربردهایی در تولید بلوکهای پیش‌ساخته مواد عایق مناسب برای دستگاههای صوتی و گرمایی، تقویت پلاستیکها، فیلترهای میانی، و فیبرهای مقاومتی در برابر آتش دارند. پلیمرهای معدنی نیز مانند پلیمرهای آلی می‌توانند به صورت فیبر کشیده شوند. قانون حاکم بر فرایند تشکیل این فیبرها مشکل‌تر از پلیمرهای آلی است، چون به دماهای بالایی نیاز دارند فیبرهایی که به این طریق به دست می‌آیند شکسته‌ترند. فیبرهای معدنی هم به صورت بلوری، و هم آمورف تهیه می‌شوند.

سریوم (IV) فسفات یکی از پلیمرهای معدنی است که دارای فرمهای متفاوت آمورف بلوری است، و اطلاعات زیادی درباره خصوصیات و نحوه تهیه آن گزارش شده است. این ترکیب دارای ویژگیهای جالبی است، از جمله اینکه می‌تواند به صورت صفحاتی به شکل کاغذ در آید که خاصیت مبادله کنندگی یون داشته و برای جداسازی کروماتوگرافی کاتیونی معدنی بکار بردگ می‌شود و در عمل یک غشای مبادله کننده یون است. دستیابی به آگاهیهای بیشتر در تهیه شکل‌های متفاوت این ماده پلیمری، انگیزه این پژوهش بوده است.



شکل ۱ از تو فسفریک اسید به عنوان مثالی از پلی مر با اتصال سه تایی با چگالی متقاطع ۵۰° و سدیم سیلیکات به عنوان پلی مر با اتصال چهار تایی با چگالی اتصال متقاطع ۶۶۷.۵°.



شکل ۲ - تغییر پیوند در یک پلی فسفات با شبکه متقاطع

مواد شیمیایی مورد استفاده

- ۱ - سریوم (IV) سولفات با چهار مولکول آب تبلور با خلوص ۹۸٪
- ۲ - سولفوریک اسید با خلوص ۹۸٪
- ۳ - فسفریک اسید با خلوص ۸۵٪

روش تهیه نوع فیبری Ce(IV)-P

در یک فلاسک سه دهانه واقع در یک گرمکن روغنی با دمای 94°C ۱۱۵ml محلول سریوم (IV) سولفات چهار آبی در سولفوریک اسید دو نرمال به غلظت 5M را 40°C گرم سریوم سولفات در ۲۰۰ml سولفوریک اسید 2N به وسیله آمپول برم بر روی ۱۱۵ml اور تو فسفریک اسید 6M موجود در فلاسک ریخته شد. در تمام طول واکنش محلول با یک همزن مکاتیکی با دور نسبتاً سریع و کاملاً ثابت به هم زده می‌شد. پس از ۶ ساعت که واکنش به پایان رسید، فلاسک را از گرمکن جدا کرده، و محتوی آن را که امولسیون شیری رنگی بود تا رسیدن به دمای اتاق به هم زدیم. برای حذف سولفات اضافی، امولسیون در بشری محتوی 25 ml/L آب مقطر ریخته شد. برای اینکه این محلول به صورت همگن در آید، باید آن را تا چند دقیقه به هم زد، و سپس با یک قیف با قطر دهانه 14 cm صاف می‌کنیم. به ماده صاف شده دوباره 25 ml آب اضافه کرده و پس از همگن کردن با دقت زیادی از صافی یکنواختی می‌گذرانیم. لایه همگن تشکیل شده روی صافی را سه بار با 100 ml آب مقطر آنقدر شستشو می‌دهیم تا آب زیر صافی اسیدی نباشد و سپس محصول را در هوای آزاد خشک می‌کنیم. پس از خشک شدن، لایه‌ای پلیمری به مانند یک برگه کاغذ است از صافی جدا می‌کنیم. این ماده می‌تواند به عنوان سطح کروماتوگرافی در جداسازی کاتیونهای مفیدی به کار برده شود. باید توجه داشت که روی فسفریک اسید حتماً نمک سریک اضافه شود. در غیراین صورت ماده حاصل به جای فیبر، به صورت بلورهای زرد رنگی در می‌آید که با ماده مورد نظر تفاوت اساسی دارد. بازده واکنش انجام شده 81% است.

طیف XRD Ce(IV)-P و Ce(IV)-S: در شکل ۳ (الف و ب) نیز نتایج پراش نگار آن در جداولهای ۲ (الف و ب) دیده می‌شوند، تفاوت بین دو طیف نشان می‌دهد که واکنش انجام گرفته، و این آغازی است بر مطالعه بلورشناسی ترکیبات بالاکه تشخیص ساختار و شاخص‌گذاری صفحات پراشنه با استفاده از یک برنامه کامپیوتروی در حال انجام است.

آنالیز عنصری

الف - اندازه‌گیری سریوم (IV)

برای اندازه‌گیری عناصر سریوم (IV) از عیار سنگی برگشتی اکسیدیمتری سریوم (IV) در حضور آرسنیک (III) و فروئین به عنوان معرف استفاده شده است. روش به این صورت است که سریوم (IV) فسفات را در سولفوریک اسید حل کرده و با اضافه کردن محلول آرسنیک (III) استاندارد در حضور OSO_4 و فسفریک اسید (جهت تسریع عمل انحلال)، مازاد آرسنیک (III) موجود در محیط را با افزودن معرف فروئین به محلول عیار سریوم (IV) سنجدیده می‌شود [۷ و ۸].

ب - اندازه‌گیری فسفات

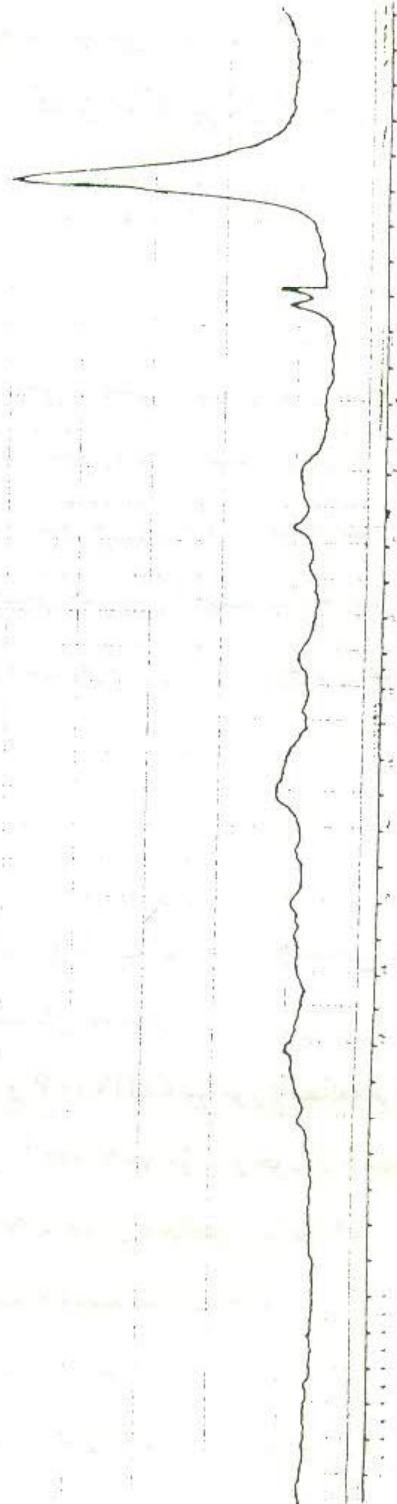
اندازه‌گیری فسفات به روش نورسنگی مولیبدات - و ارادات انجام شد، و منحنی تعیین عیار آن وجود ۳۸٪ فسفات در نمونه مورد نظر را به نمایش گذاشت.

طیف IR و FTIR ترکیبات Ce(IV)-P و Ce(IV)-S نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

در طیف P-Ce(IV) وجود نوار جذبی قوی در 1060 cm^{-1} مؤید وجود گروههای PO_4^{3-} بود، که شانه سمت راست آن نماینده وجود SO_4^{2-} به عنوان ناخالصی است [۹ و ۱۰]. چنین استنباط می‌شود که بخش عمده گروههای سولفات به وسیله فسفات جایگزین شده‌اند. چهار وجهی بودن هر دو گروه SO_4^{2-} و PO_4^{3-} می‌تواند عامل موثری در امر جابجایی باشد. لازم به یادآوری است که ناخالصی SO_4^{2-} با افزایش زمان شستشوی محصول در مرحله رسوب‌گذاری حذف می‌شود.



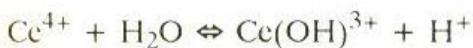
شکل ۳الف پراس گاشت ترکیب Ce(IV)-S



شکل ۳ب پراس گاشت بلمر Ce(IV)-P

مطالعه حلالت

آب و حلالهای آلی با ثابتگاهی دیالکتریک متفاوت از جمله الکل، اتر، استن، محلول دی بر متیل سولفوکسید (DMSO)، و دی متیل فرم آمید (DMF) پلی فیبری به دست آمده بی اثر است، و سریوم (IV) فسفات در آنها بدون هیچگونه تغییر شکلی نامحلول باقی می‌ماند. نوع فیبری $\text{Ce}(\text{IV})-\text{P}$ در کلریدریک اسید H_3N به میزان کمی قابلیت اتحال دارد. بررسیهای رسانش سنجی، اتحال بدون تخریب پلی مر راشان می‌دهد. به طوری که رسانندگی حلal خالص $10 \times 10 \text{ ms}$ بود که پس از اتحال فیبر در آن که باید باگرماده باشد تغییری در رسانش محلول مشاهده نمی‌شود. اتحال در سولفوریک اسید H_2S باگرماده، محلولی زلال و زرد رنگ تولید می‌کند که احتمالاً در آن پلی مر تخریب و $\text{Ce}(\text{IV})-\text{P}$ آبدار ایجاد می‌شود. رسانش حلal خالص 11 ms بود که پس از اتحال فیبر در آن آهنگ رسانش افزایش می‌یابد و به شیمیایی $10 \times 10 \text{ ms}$ می‌رسد که دلیل بر تخریب پلی مر و افزایش گونه‌های شیمیایی یونی در محیط است. اتحال فیبر در نیتریک اسید HNO_3 محلولی زرد و زلال به دست می‌دهد که پس از مدتی راکد ماندن رنگ زرد آن برطرف می‌شود. این بدان معنی است که نیتریک اسید موجب تخریب فیبر شده و سریوم (IV) در محلول نیترات، هیدرولیز، دی مربیزاسیون و سپس به انجام کمپلکس باگروه نیترات کشیده می‌شود که نهایتاً باعث کاهش تعادل نادرست اجزاء Ce^{+4} خواهد شد [۱۱].



در پرکلریک اسید بر اثر همزدن شدید، فیبر شکل ژله‌ای بخود می‌گیرد و بدون اینکه حل شود به همان شکل باقی می‌ماند.

جدول ۲ - الف - نتایج پراش نگاری Ce(IV)-S

I(%)	d(Å)	θ°	I(%)	d(Å)	θ°
۲۵۰۰	۳ر۰۱۲۸	۱۴ر۸۰	۵۱ر۳۱	۶ر۶۷۶۳	۶ر۶۵
۲۱۰۵	۲ر۸۹۳۶	۱۵ر۴۰	۱۹ر۷۳	۶ر۳۷۷۰	۶ر۹۵
۱۴ر۴۷	۲ر۸۳۷۶	۱۵ر۷۵	۲۵۰۰	۵ر۸۰۴۹	۷ر۶۰
۱۳ر۱۵	۲ر۸۰۵۱	۱۵ر۹۵	۷۷ر۶۲	۵ر۳۶۷۹	۸ر۲۵
۲۳ر۶۸	۲ر۶۹۲۱	۱۶ر۶۰	۴۲ر۱۰	۴ر۸۹۰۱	۹ر۰۹
۲۳ر۶۸	۲ر۶۵۲۴	۱۶ر۹۰	۳۰ر۲۶	۴ر۸۲۴۱	۹ر۲۰
۱۴ر۴۷	۲ر۶۱۵۸	۱۷ر۱۵	۱۹ر۷۳	۵ر۵۷۷۳	۹ر۷۰
۱۹ر۷۳	۲ر۵۸۸۳	۱۷ر۳۰	۹۰ر۷۸	۴ر۲۲۶۷	۱۰ر۰۵
۲۱۰۵	۲ر۴۵۱۴	۱۸ر۳۰	۱۰۰ر۰۰	۴ر۰۵۹۵	۱۰ر۹۰
۱۱ر۸۳	۲ر۴۱۱۷	۱۸ر۶۰	۱۳ر۱۵	۳ر۶۸۵۸	۱۲ر۰۰
۱۹ر۷۳	۲ر۳۸۰۹	۱۸ر۹۰	۳۸ر۱۵	۳ر۲۵۵۱	۱۳ر۷۰
۱۳ر۱۵	۲ر۲۷۲۵	۱۹ر۸۰	۲۸ر۹۴	۳ر۱۵۶۲	۱۴ر۱۵
۲۱۰۵	۲ر۲۲۵۴	۲۰ر۲۵	۲۳ر۶۸	۳ر۰۵۰۶	۱۴ر۶۰

جدول ۲ ب - نتایج پراش نگاری نوع فیبری Ce(IV)-P

I(%)	d(Å)	θ°
۱۰۰ر۰۰	۹ر۰۶۳۷	۴ر۸۵
۲۵	۶ر۹۳۷۰	۶ر۴۰
۲۳	۶ر۶۷۶۳	۶ر۶۵
۲۱	۴ر۵۴۸۳	۹ر۷۵
۱۹	۳ر۸۲۲۵	۱۱۶
۲۵	۳ر۲۸۴۵	۱۳ر۵۵
۲۰	۲ر۵۴۸۳	۱۷۱

پایداری گرمایی

بررسی تأثیر گرما در خلاء تا دمای 95°C نشانی است بر پایداری ترکیب، که هیچ نوع تغییری در حالت پلیمری به وجود نمی‌آید.

رسانندگی الکتریکی پلیمر

اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی پلیمر به روش four-probe رقم $10^{-6}\text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ را نشان داد که دلیل بر رسانندگی کم در پلیمر است. رسانندگی الکتریکی در پلیمرهای رسانا نتیجه بارهای آزاد است که در اثر آلایش حاصل می‌شود. عوامل متفاوتی مثل میزان آلایش، سمتگیری و صفت آرایی زنجیرهای پلیمر، طول زنجیرها، و خلوص پلیمرا در میزان رسانندگی پلیمرا رسانا تأثیر می‌گذارند. میزان آلایش عامل مهمی است که باید دقیقاً کنترل شود. در پلیمرا ناخالصیها از طریق ایجاد نقصهایی که مانع عبور الکترونها در طول زنجیر می‌شوند رسانندگی را کاهش می‌دهند. زنجیرهایی کوتاه نیز با ایجاد نقصهای بیشتر در پلیمر میزان رسانندگی را کاهش خواهند داد. با اعمال ناخالصی بر نمونه پلیمری (قرار دادن نمونه به مدت ۲۴ ساعت در محیط بسته تحت تأثیر بخار ید) تغییری در میزان رسانندگی دیده نشد که این دلیل عدم وجود ساختارهای آر مزدوج در پلیمر است.

کاربرد فیبر Ce(IV)-P

Ce(IV)-P دارای ساختار فیبری است و می‌توان آن را به صورت صفحاتی مشابه سلولز درآورد [۱۲]. این صفحات با داشتن خلل و فرج فراوان دارای توانایی خوب مکانیکی و شیمیایی، ظرفیت مبادله یون، و چسبندگی بالا هستند. این ویژگیها موجب شده است تا این سلولز در مطالعات کروماتوگرافی یا الکتریسیته سازی یونهای معدنی مورد استفاده قرار دهند.

چند نکته در انتخاب حلال شوینده در کروماتوگرافی با استفاده از صفحات Ce(IV)-P

۱ - به علت احتمال کاهش گروههای فسفات در اثر هیدرولیز نباید در PH های بیش از ۱۰

از این صفحات استفاده کرد.

۲ - به علت احتمال حل شدن صفحات P-Ce(IV) نباید از معرفهای کمپلکس کننده قوی

مثل سولفوریک اسید غلیظ استفاده کرد.

۳ - از کاهندهایی که بتواند P-Ce(IV) را به Ce(III) تبدیل کنند نباید استفاده کرد.

بنابراین نباید از محلوئهای قلیایی - معرفهای کمپلکس کننده یا کاهش دهنده استفاده کرد و به

همین دلیل غلطتهای متفاوت پرکلریک اسید به عنوان حلال شوینده مورد استفاده قرار

گرفت. باید توجه داشت که فیبر پلی مری در این اسید قابل حل نیست.

نوارهایی از فیبر P-Ce(IV) به صورت کاغذهای کروماتوگرافی ۱۱×۳ برشده شد و

نمکهای هیدرولکسید چهار فلز - سرب، نیکل، کبالت، مس - در حلال شوینده ۱۰ مول

HClO₄ تهیه و عمل کدگذاری در فاصله ۲ cm از پائین صفحه انجام گرفت. صفحات فیبری

در حلال شوینده در مخزن کروماتوگرافی قرار گرفتند. پس از ۴ ساعت کروماتوگرامها از

حلال خارج و در فضای آزاد خشک شدند. لکه‌های کبالت و نیکل به وسیله محلول دی متیل

گلی اکسیم ۱٪ در اتانول و مس و سرب به وسیله محلول Na₂S آشکارسازی شدند.

$$RF_{Cu} : RF_{Pb} : RF_{Ni} : RF_{Co} = 80 : 85 : 80 : 85$$

جدولهای ۳ و ۴ مقادیر RF را در روی صفحات Ce(IV)-P خالص و

Ce(IV)-P سلولزی و کاغذ واتمن شماره ۱ را نشان می‌دهد. مقادیر RF مشاهده شده برای

Ce(IV)-P خالص و برای Ce(IV)-P خالص بیش از کاغذ واتمن شماره ۱

سلولز بیشتر از ۵۰٪ است. مقادیر نشان داده شده مبین این واقعیت است که ظرفیت مبادله یون در صفحات سلولز

۵۰٪ بیش از صفحات Ce(IV)-P خالص است.

هر چه سرعت تعادل مبادله یون کمتر باشد سرعت گسترش کروماتوگرام کمتر و هر

چه یونهای مبادله شونده بزرگتر باشند این امر سبب کشیده شدن لکه شسته شده به صورت نوار

می‌شود. سرعت فرایند کروماتوگرافی در صفحات سلولز Ce-P بیشتر است. به طوری که

جدول ۳ - مقادیر RF کاتیونهای معدنی روی کاغذ و اتمن شماره ۱ و صفحات P

حلال: غلظت‌های متفاوت ۰.۴M از HClO_4 تا ۱M

یونها	RF مقادیر					
	کاغذ و اتمن شماره ۱			صفحه Ce(IV)-P		
	۰.۱M	۰.۴M	۰.۱M	۰.۱M	۰.۲M	۰.۴M
Li(I)	۹۵%	---	۸۰%	۹۰%	۹۵%	۹۵%
Na(I)	۹۵%	---	۱۵%	۵%	۷%	۹۵%
K(I)	۹۰%	۹۵%	۰%	۱۰%	۱۰%	۰%
Rb(I)	۹۰%	۹۵%	۰%	۵۰%	۰%	نوار طویل ۱۰%
CS(I)	۹۰%	۹۵%	۰%	۱۰%	۲۰%	نوار طویل ۲۰%
Ag(I)	۹۰%	۹۵%	۰%	۱۵۰%	۲۰%	۴۰%
Tl(I)	۸۰%	۹۰%	۰%	۰%	۱۰%	۳۰%
Fe(II)	۹۵%	۹۵%	۰%	۲۰%	۳۰%	۵۰%
Co(II)	۹۵%	۹۵%	۸۵٪	---	---	۹۵%
Ni(II)	۹۵%	۹۵%	۹۵٪	---	---	۹۵%
Cu(II)	۹۰%	۹۵%	۹۰%	---	---	۹۵%
Zn(II)	۹۰%	۹۵%	۸۰%	---	---	۹۵%
Sr(II)	۹۰%	۹۵%	۵۰%	۹۰%	---	۹۵%
Pb(II)	۹۰%	۹۵%	۰%	۱۰%	۲۰%	۹۰%
Eu(III)	۹۰%	۹۵%	۲۰٪	۸۵٪	---	۹۵%
Bi(III)	۸۰%	۹۵%	۰%	۰%	۲۰%	۶۰%
Zr(IV)	نوار طویل	---	۰%	۰%	۱۰%	۱۰%
Th(IV)	۹۰%	---	۰%	۵۰٪	۳۰٪	---
UO ₂ (II)	۹۰%	۹۵%	۲۰٪	نوار طویل	---	نوار طویل

جدول ۳ - مقادیر RF کاتیونهای معدنی روی صفحه سلولز Ce(IV)-P

حال: غلظت‌های متفاوت HClO_4

یونها	RF مقادیر			
	۱M	۱M	۲M	۴M
Na(I)	۷۰	۷۵	۹۰	۹۵
K(I)	۵۰	۱۰	۲۵	۴۰
Rb(I)	۵۰	۱۰	۱۰	۲۵
CS(I)	۰	۰۲	۰۳	۰۵
Ag(I)	۱۵	۰۲	۰۳	۰۴
Tl(I)	۵۰	۱۰	۰۲	۰۳
Eu(III)	۱۵	---	---	---
Zr(IV)	۰	۰	۰	۰۵
Th(IV)	۱۰	۰۱۵	---	---

زمان لازم برای گسترش کروماتوگرام به طول ۱۲cm در روی صفحات Ce-P خالص چهار ساعت و صفحه سلولز Ce-P دو ساعت است. بنابراین، صفحات سلولز Ce-P می‌توانند در جداسازی سریع مورد استفاده قرار گیرند [۱۳].

نتیجه و بحث

بر اثر اضافه کردن محلول سریوم (IV) سولفات در سولفوریک اسید به اورتوفسفریک اسید با نسبت $\text{PO}_4 / \text{Ce} = 81$ در دمای 94°C و مدت ۴ ساعت، فیبری به دست می‌آید که پس از شستشوی کامل مازاد سولفات را می‌توان به عنوان سطح کروماتوگرافی در جداسازی کاتیونهای معدنی، به طور انتخابی مورد استفاده قرار داد. مشخصات فیزیکی فیبرهای به دست آمده، کارآیی آنها در کروماتوگرافی معدنی که مطابقت کاملی با مقادیر موجود در منابع مختلف دارد، و بالاخره وجود ۳۸٪ فسفات در ساختار فیبر و ظهور نوار جذبی قوی

1060cm^{-1} در طيف فروسرخ می تواند دليل بر تشکيل پلی مر سریوم (IV) فسفات به فرمول $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_{2-x}(\text{SO}_4)_x$ باشد.

هنگام مصرف مواد اوليه با نسبت $5/\text{Ce} = \text{PO}_4$ محصول حاصل بلورهای تک میل کامل و زرد رنگی هستند که طيف فروسرخ در آنها وجود گروههای سولفات و فسفات را تأیید می کند که دارای ۱۰٪ فسفات در ساختارشان بوده، و طيف XRD تشکيل شبکه بلورین جدید به غیر از ماده اولیه را به اثبات می رساند. این ماده دارای بلورهای ریز بوده و می تواند به صورت سطحی با استحکام بالا در روی شیشه به صورت لایه نازک کشیده شود.

پیشنهادات

با تغییر نسبت‌های مصرف فسفات و سریوم (IV) و تغییر شرایط آزمایش می توان شکلهای متفاوتی از سریوم (IV) فسفات را به دست آورد که شکل بندیهای متفاوت فیبری-بلوری و دانه‌بندی شده داشته و می تواند دارای کاربردهای متفاوتی باشد. اندازه دانه‌بندی را می توان در ستونهای با قطر مناسب به عنوان رزین مبادله کننده یون مورد استفاده قرار داد که جزئیات مربوط به آن به وضوح شرح داده نشده است و می تواند زمینه پژوهشی جالبی برای علاقه‌مندان در تهیه ترکیبات معدنی و شیمی تجزیه باشد.

مراجع

- 1 – Ray, N.H.(1978) *Inorganic Polymers* Academic Press, London.
- 2 – Anderson, J.S.(1961) *Introductory Lecture given at an International symposium on Inorganic polymers*, Nottingham Chemical Society, London.
- 3 – Hsieh, J.T.T.(1949) M.S Thesis Wayne State Univ. Detroit.
- 4 – Hillig, W.B.(1962) *Modern Aspects of The Vitreous State* (Ed.Mackenzie, J.D), vol 2, P.152, Butten Worths. London.
- 5 – Eisenberg, A.(1976) *Inorg. Macromol Rev.* 1, 75.

- 6 - Rag, N.H, and Lewis, C.J.(1972) *J. Materials Sci.* **7**, 47.
- 7 - Konig, K.H., Megn, E., and Eckstien, G.(1968) *Chem . Acta* **42**, 54O.
- 8 - Gleu, k.(1933) *Z.Anal.Chem.* **95**, 303.
- 9 - Ferraro, J.R.(1961) *J. Chem . Educ.* **38**,201.
- 10 - Ebsworth, E. A. V.(1963) *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Ed. by Mansel Davies. Elsvier Amsterdam.
- 11 - Wadsworth, E.,Duke, F.R., and Goetz, C.A (1957) *Anal.Chem.* **29**, 1824.
- 12 - Italian Patent Pending No. 36739 A167.
- 13 - Alberti, G., Massucci, M.A., and Torracca, E.(1967) *J. Chromatoy*, **30** , 579.