

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 , Fibrinous Structure ,
Inorganic Ion Exchanges , Chromatographic Separation.*

Abstract: All of Ce(IV)–P⁽¹⁾ 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 orttophosphoric acid in the presenc of Ce(IV)–S⁽²⁾ in H₂SO₄ at 80–100°C with stirring about 4h. The crystal form of Ce(IV)–P have fibrinous 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 شهناز شیرازی

دانشکده شیمی - دانشگاه تبریز

چکیده: ترکیبات Ce(IV)-P را می‌توان به عنوان مبادله‌کننده‌های 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 غلظتهای مناسب از اسید اورتوفسفریک در دمای $80-100^\circ\text{C}$ 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 مبادله‌کننده‌های معدنی شناخته شده گزارش نشده است. در این پژوهش آنالیز طیفی به وسیله XRD و طیف IR و FTIR و تصاویر میکروسکوپی شکل‌پذیریهای متفاوت پلی‌مر و نیز امکان استفاده از آن در جداسازی کروماتوگرافی کاتیونهای معدنی به عنوان غشاء تعویض یون مطالعه شده است.

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

مقدمه

هر چند پلی مر در چند سال گذشته واژه‌ای تخصصی محسوب می‌شد، اما امروزه متداول است و بیشتر مردم جهان پلی مرها را به عنوان موادی مشتق شده از نفت مثل پلی تن و نایلون می‌شناسند. برای کسانی که با شیمی کربن آشنایی دارند، پلی مر تداعی‌کننده موادی است که در آن ساختارهای کوچکی به نام مونومر به وسیله پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده، و ماکرومولکولهای زنجیری طولی ایجاد می‌کنند که ممکن است شامل اتصالهای عرضی هم باشند.

با اینکه پلی مرهای آلی فراوان ساخته شده بودند ولی نیازهای عملی زیادی، از قبیل تحمل گرماهای بالا و مقاومت در برابر اکسایش برآورده نشده بود. به ویژه رشد سریع صنعت هواپیماسازی و فضاوردی از جنگ جهانی دوم به این طرف، ایجاب می‌کرد تا مواد جدیدی از یک ماده غیر فلزی، که بتواند خواص مکانیکی و الکتریکی را در دماهای بالا حفظ کند و مقاومتر از پلاستیکهای آلی باشد، تولید شود. این امر سبب شد تا عده‌ای از شیمیدانهای علاقه‌مند در سراسر جهان برای بررسی امکان تهیه پلی مرهای 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 پلی مرهایی با زنجیرهای بلند از عناصر معدنی شده است.

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

پلی مرهای معدنی

واژه پلی مر با معانی مختلف به کار برده‌اند. به نظر اندرسون [۲] بیشتر شیمی معدنی در واقع شیمی پلی مرهای 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 آنهایی که به حالت مذاب یا محلول در نمی‌آیند، به خاطر آهنگ کم شدن وزنشان در حلال و دماهای ثابت، تشخیص داده می‌شوند. با این تعریف عناصری مثل گوگرد، سلنیم، تلوریم، ففریک 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 متقاطع 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 مویید این ویژگی است [۱].

ماده شکننده ماده‌ای است که در اثر نیروی کوچکی بشکند. مثلاً اگر فشار شکستن کمتر از ۲ - ۱٪ ضریب یانگ باشد، ماده شکننده است. مواد نرم و پلاستیکی مثل پلی‌اتیلن می‌توانند تا فشار ۲۰٪ یا بیشتر را تحمل کنند. در حالی که استیل و پنبه در ۱۰ - ۵٪ و پنبه نسوز در فشار کمتر از ۱٪ می‌شکنند.

جدول ۱ - خواص مکانیکی برخی از پلی مرهای معدنی و آلی

ماده	ضریب یانگ GNm^{-2}	شکندگی MNm^{-2}	ناتوانی کرنشی ^(۱) %	چگالی gcm^{-3}
مواد معدنی				
(پلی مرهای آمورف)				
سیلیس مذاب	۷۰	۳۵۰-۱۵۰۰	۰.۵-۲	۲.۲
شیشه های بورسیلیکات	۶۸	۷۰۰-۱۲۰۰	۱-۲	۲.۵
شیشه های بوروفسفات	۴۰-۵۰	۳۵۰-۱۰۰۰	۱-۲	۲.۹-۳.۵
(پلی مرهای بلوری)				
آزبست	۱۴۰-۱۷۵	۷۰۰-۳۰۰۰	۰.۵-۱	۲.۶-۳.۴
"سافیل" ^(۲) فیبر آلومینیم	۱۰۰	۱۰۰۰	۱	۲.۵
"سافیل" فیبر زیرکونیم	۱۰۰	۷۰۰	۰.۷	۵.۴
مواد آلی				
پنبه	۵-۱۱	۳۰۰-۸۰۰	۶-۷	۱.۵
ابریشم	۸-۱۳	۳۰۰-۶۰۰	۴-۵	۱.۳
نایلن	۶-۱۱	۳۸۰-۴۲۰	۴-۶	۱.۱
تریلن	۱۲-۱۵	۷۵۰-۱۰۰۰	۶-۷	۱.۴

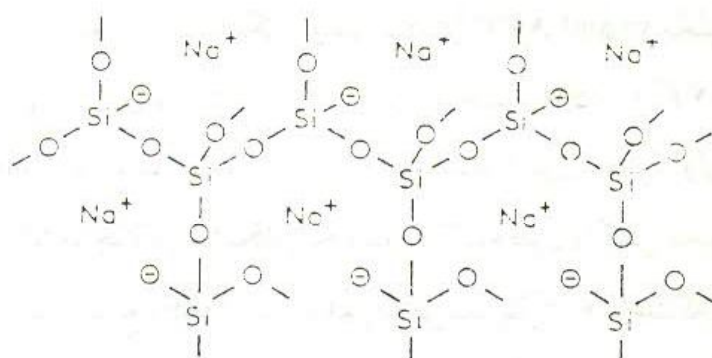
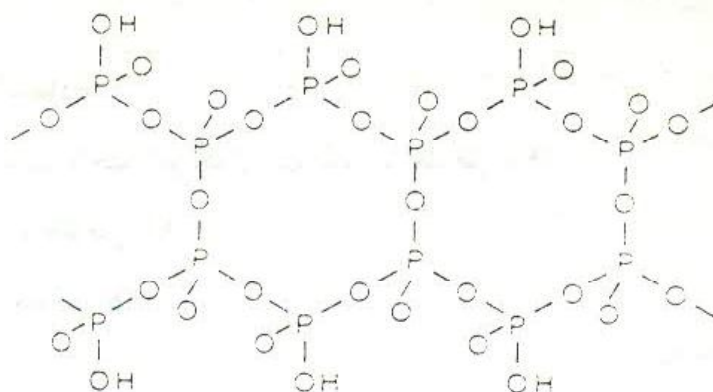
شکنده نبودن ساختار پلی مر باید به گونه ای باشد که بتواند از یک پیکربندی به پیکربندی دیگری درآید. در یک شبکه سه بعدی، تغییر پیکربندی نخست به صورت ناراستی و سپس با تشکیل دوباره پیوندهای کووالانسی انجام می گیرد، و این امر در دمای بالا، معمولاً نزدیک دمای گداز شیشه ای جسم، قابل حصول است. در دمای پایین فشار مورد نیاز جهت تغییر پیوند آن چنان بالاست که سبب تجزیه ماده می شود [۴]. دمای گداز شیشه ای یک پلی مر با ساختار شبکه ای و پیوندهای کووالانسی ضرورتاً بالاتر از پلی مرهای خطی است. بنابراین پلی مرهای معدنی در دمای معمولی شکنده اند.

در پلی مرهای 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 پلی مرهای 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 پلی مرهای معدنی در تغییر محل پیوندهایشان یکی از اساسی‌ترین تفاوت‌های موجود بین پلی مرهای آلی و معدنی است. این تغییر پیوند را می‌توان با فشارهای مکانیکی ایجاد کرد [۵ و ۶] شکل ۲.

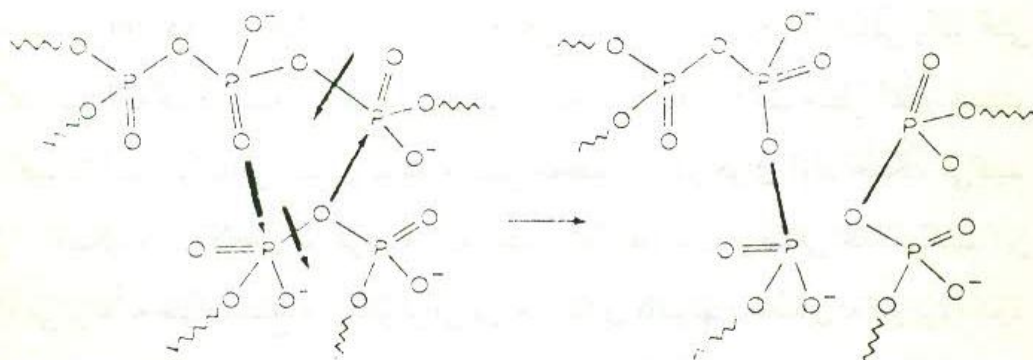
پلی مرهای معدنی در مقایسه با پلی مرهای آلی معمولاً سخت‌تر، شکننده‌تر، فاقد نرمی و حلالیت، کشسانی بالا و قابل تعدیل، و بی‌اثر از نظر شیمیایی در دماهای بالا بوده، و فقط در دماهای بسیار بالا نرم یا ذوب می‌شوند. تمامی این ویژگی‌ها ناشی از ساختار شبکه‌ای این پلی مرها با اتصالات متقاطع است. و به دلیل وجود چنین ویژگی‌هایی است که این مواد کاربردهایی در تولید بلوکهای پیش ساخته مواد عایق مناسب برای دستگاههای صوتی و گرمایی، تقویت پلاستیکها، فیلترهای میانی، و فیبرهای مقاومتری در برابر آتش دارند.

پلی مرهای معدنی نیز مانند پلی مرهای آلی می‌توانند به صورت فیبر کشیده شوند. قانون حاکم بر فرایند تشکیل این فیبرها مشکل‌تر از پلی مرهای آلی است، چون به دماهای بالایی نیاز دارند فیبرهایی که به این طریق به دست می‌آیند شکننده‌ترند. فیبرهای معدنی هم به صورت بلوری، و هم آمورف تهیه می‌شوند.

سریوم (IV) فسفات یکی از پلی مرهای معدنی است که دارای فرمهای متفاوت آمورف بلوری است، و اطلاعات زیادی در باره 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 برده می‌شود و در عمل یک غشای مبادله کننده یون است. دستیابی به آگاهیهای بیشتر در تهیه شکل‌های متفاوت این ماده پلی مری، انگیزه این پژوهش بوده است.



شکل ۱ از توفسفریک اسید به عنوان مثالی از پلی مر با اتصال سه تایی با چگالی متقاطع ۵ و سدیم سیلیکات به عنوان پلی مر با اتصال چهار تایی با چگالی اتصال متقاطع ۶۶۷ ر ۵.



شکل ۲ - تعویض 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 ، ۱۱۵ ml محلول سریوم (IV) سولفات چهار آبی در سولفوریک اسید دو نرمال به غلظت ۰.۵ M (۴.۰۴ گرم سریوم سولفات در ۲۰۰ ml سولفوریک اسید ۲ N) به وسیله آمپول برم بر روی ۱۱۵ ml اورتوفسفریک اسید ۶ M موجود در فلاسک ریخته شد. در تمام طول واکنش محلول با یک همزن مکانیکی با دور نسبتاً سریع و کاملاً ثابت به هم زده می شد. پس از ۴ ساعت که واکنش به پایان رسید، فلاسک را از گرم کن 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 ۲۵۰ میلی لیتر 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 ۱۴ cm صاف می کنیم. به ماده صاف شده دوباره ۲۵۰ ml آب اضافه کرده و پس از همگن کردن با دقت زیادی از صافی یکنواختی می گذرانیم. لایه همگن تشکیل شده روی صافی را سه بار با ۱۰۰ ml آب مقطر آنقدر شستشو می دهیم تا آب زیر صافی اسیدی نباشد و سپس محصول را در هوای آزاد خشک می کنیم. پس از خشک شدن، لایه ای پلی مری به مانند یک برگه کاغذ است از صافی جدا می کنیم. این ماده می تواند 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 غیر این صورت ماده حاصل به جای فیبر، به صورت بلورهای زرد رنگی در می آید که با ماده مورد نظر تفاوت اساسی دارد. بازده واکنش انجام شده ۸۱٪ است.

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

آنالیز عنصری

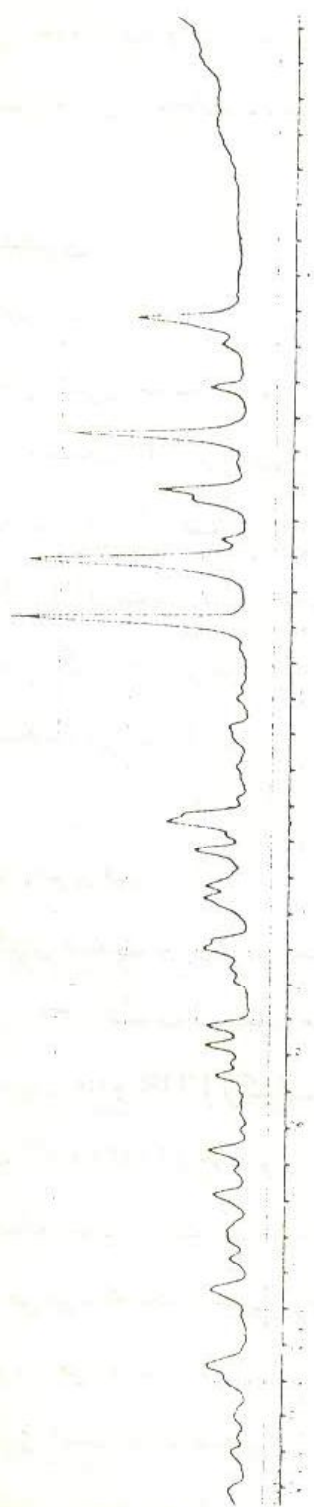
الف - اندازه‌گیری سریوم (IV)

برای اندازه‌گیری عناصر سریوم (IV) از عیار سنجی 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) سنجیده می‌شود [۷ و ۸].

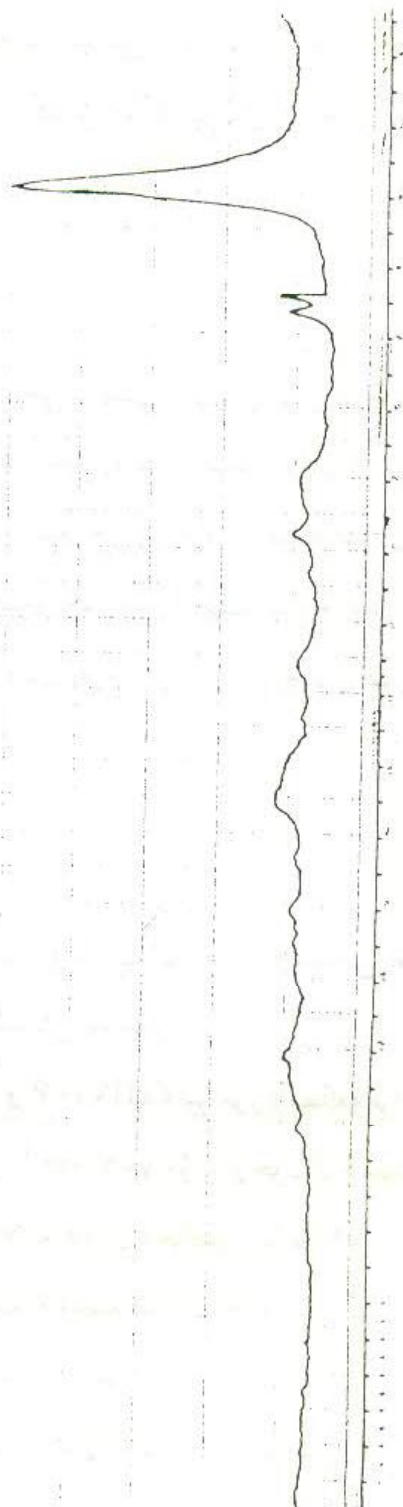
ب - اندازه‌گیری فسفات

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

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



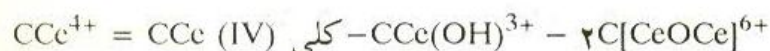
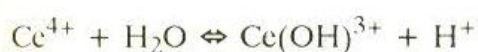
شکل ۳ الف پراش نگاشت ترکیب Ce(IV)-S



شکل ۳ ب پراش نگاشت پلیمر Ce(IV)-P

مطالعه حلالیت

آب و حلالهای آلی با ثابتهای دی الکتریک متفاوت از جمله الکل، اتر، استن، مخلوط 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 می ماند نوع فیبری $Ce(IV)-P$ در کلریدریک اسید $3N$ به میزان کمی قابلیت انحلال دارد. بررسیهای رسانش سنجی، انحلال بدون تخریب پلی مر را نشان می دهد. به طوری که رسانندگی حلال خالص 10×9.8 ms بود که پس از انحلال فیبر در آن که باید با گرمادهی باشد تغییری در رسانش محلول مشاهده نمی شود. انحلال در سولفوریک اسید $2N$ با گرمادهی، محلولی زلال و زرد رنگ تولید می کند که احتمالاً در آن پلی مر تخریب و $Ce(IV)-P$ آبدار ایجاد می شود. رسانش حلال خالص 6.1 ms بود که پس از انحلال فیبر در آن آهنگ رسانش افزایش می یابد و به شیمیایی 9.7×10 ms می رسد که دلیل بر تخریب پلی مر و افزایش گونه های شیمیایی یونی در محیط است. انحلال فیبر در نیتریک اسید $3N$ نیز محلولی زرد و زلال به دست می دهد که پس از مدتی را که ماندن رنگ زرد آن برطرف می شود. این بدان معنی است که نیتریک اسید موجب تخریب فیبر شده و سریوم (IV) در محلول نیترات، هیدرولیز، دی مریزاسیون و سپس به انجام کمپلکس با گروه نیترات کشیده می شود که نهایتاً باعث کاهش تعادل نادرست اجزاء Ce^{+4} خواهد شد [۱۸].



در پرکلریک اسید بر اثر همزدن شدید، فیبر شکل ژله ای بخود می گیرد و بدون اینکه حل شود به همان شکل باقی می ماند.

جدول ۲ - الف - نتايج پراش نگارى Ce(IV)-S

I(%)	d(Å)	θ°	I(%)	d(Å)	θ°
۲۵ر۰۰	۳ر۰۱۲۸	۱۴ر۸۰	۵۱ر۳۱	۶ر۶۷۶۳	۶ر۶۵
۲۱ر۰۵	۲ر۸۹۳۶	۱۵ر۴۰	۱۹ر۷۳	۶ر۳۷۷۰	۶ر۹۵
۱۴ر۴۷	۲ر۸۳۷۶	۱۵ر۷۵	۲۵ر۰۰	۵ر۸۰۴۹	۷ر۶۰
۱۳ر۱۵	۲ر۸۰۵۱	۱۵ر۹۵	۷۷ر۶۳	۵ر۳۶۷۹	۸ر۲۵
۲۳ر۶۸	۲ر۶۹۲۱	۱۶ر۶۰	۴۲ر۱۰	۴ر۸۹۰۱	۹ر۰۹
۲۳ر۶۸	۲ر۶۵۳۴	۱۶ر۹۰	۳۰ر۲۶	۴ر۸۲۴۱	۹ر۲۰
۱۴ر۴۷	۲ر۶۱۵۸	۱۷ر۱۵	۱۹ر۷۳	۵ر۵۷۷۳	۹ر۷۰
۱۹ر۷۳	۲ر۵۸۸۳	۱۷ر۳۰	۹۰ر۷۸	۴ر۲۲۶۷	۱۰ر۰۵
۲۱ر۰۵	۲ر۴۵۱۴	۱۸ر۳۰	۱۰۰ر۰۰	۴ر۰۵۹۵	۱۰ر۹۰
۱۱ر۸۳	۲ر۴۱۱۷	۱۸ر۶۰	۱۳ر۱۵	۳ر۶۸۵۸	۱۲ر۰۰
۱۹ر۷۳	۲ر۳۸۰۹	۱۸ر۹۰	۳۸ر۱۵	۳ر۲۵۵۱	۱۳ر۷۰
۱۳ر۱۵	۲ر۲۷۲۵	۱۹ر۸۰	۲۸ر۹۴	۳ر۱۵۶۲	۱۴ر۱۵
۲۱ر۰۵	۲ر۲۲۵۴	۲۰ر۲۵	۲۳ر۶۸	۳ر۰۵۰۶	۱۴ر۶۰

جدول ۲ ب - نتايج پراش نگارى نوع فيبرى Ce(IV)-P

I(%)	d(Å)	θ°
۱۰۰ر۰۰	۹ر۰۶۳۷	۴ر۸۵
۲۵	۶ر۹۳۷۰	۶ر۴۰
۲۳	۶ر۶۷۶۳	۶ر۶۵
۲۱	۴ر۵۴۸۳	۹ر۷۵
۱۹	۳ر۸۲۲۵	۱۱ر۶
۲۵	۳ر۲۸۴۵	۱۳ر۵۵
۲۰	۲ر۵۴۸۳	۱۷ر۱

پایداری گرمایی

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

رسانندگی الکتریکی پلی مر

اندازه گیری رسانندگی الکتریکی پلی مر به روش four-Probe رقم $3.15 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ s}$ را نشان داد که دلیل بر رسانندگی کم در پلی مر است. رسانندگی الکتریکی در پلی مرهای رسانا نتیجه بارهای آزاد است که در اثر آلاش حاصل می شود. عوامل متفاوتی مثل میزان آلاش، سمگیری و صف آرایی زنجیرهای پلی مر، طول زنجیرها، و خلوص پلی مرها در میزان رسانندگی پلی مرهای رسانا تأثیر می گذارند. میزان آلاش عامل مهمی است که باید دقیقاً کنترل شود. در پلی مرها ناخالصیها از طریق ایجاد نقص هایی که مانع عبور الکترونها در طول زنجیر می شوند رسانندگی را کاهش می دهند. زنجیرهایی کوتاه نیز با ایجاد نقصهای بیشتر در پلی مر میزان رسانندگی را کاهش خواهند داد. با اعمال ناخالصی بر نمونه پلی مری (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 π مزدوج در پلی مر است.

کاربرد فیبر Ce(IV)-P

Ce(IV)-P دارای ساختار فیبری است و می توان 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 از این سلولز در مطالعات کروماتوگرافی یا الکترسیسته 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 Ce(IV)-P نباید از معرفهای کمپلکس کننده قوی مثل سولفوریک اسید غلیظ استفاده کرد.

۳ - از کاهندههایی که بتواند Ce(IV)-P را به Ce(III) تبدیل کنند نباید استفاده کرد. بنابراین نباید از محلولهای قلیایی - معرفهای کمپلکس کننده یا کاهش دهنده استفاده کرد و به همین دلیل غلظتهای 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 Ce(IV)-P به صورت کاغذهای کروماتوگرافی 3×11 بریده شد و نمکهای هیدروکسید چهار فلز - سرب، نیکل، کبالت، مس - در حلال شوینده ۱۰٪ مول HClO_4 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 Na_2S آشکار سازی شدند.

$\text{RF}_{\text{Cu}} : 0.85$ ، $\text{RF}_{\text{Pb}} : 0.0$ ، $\text{RF}_{\text{Ni}} : 0.85$ ، $\text{RF}_{\text{Co}} : 0.80$

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 می دهد. مقادیر RF مشاهده شده برای Ce(IV)-P سلولز بیشتر از Ce(IV)-P خالص و برای Ce(IV)-P خالص بیش از کاغذ واتمن شماره ۱ است. مقادیر نشان داده شده مبین این واقعیت است که ظرفیت مبادله یون در صفحات سلولز Ce(IV)-P ۵۰٪ بیش از صفحات Ce-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 می شود. سرعت فرایند کروماتوگرافی در صفحات سلولز Ce-P بیشتر است. به طوری که

جدول ۳ - مقادیر RF کاتیونهای معدنی روی کاغذ واتمن شماره ۱ و صفحات Cc(IV)-P

حلال: غلظتهای متفاوت HClO_4 از ۱M تا ۴M.

یونها	مقادیر RF					
	کاغذ واتمن شماره ۱			صفحه Cc(IV)-P		
	۱M	۴M	۱M	۱M	۲M	۴M
Li(I)	۰٫۹۵	---	۰٫۸	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۹۵
Na(I)	۰٫۹۵	---	۰٫۱۵	۰٫۵	۰٫۷	۰٫۹۵
K(I)	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۰	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۰
Rb(I)	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۰	۰٫۰۵	۰٫۱	نوار طویل
CS(I)	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۰	۰٫۱	۰٫۲	نوار طویل
Ag(I)	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۰	۰٫۱۵	۰٫۲	۰٫۴
Tl(I)	۰٫۸	۰٫۹۰	۰٫۰	۰٫۰	۰٫۱	۰٫۳
Fe(II)	۰٫۹۵	۰٫۹۵	۰٫۰	۰٫۲	۰٫۳	۰٫۵
Co(II)	۰٫۹۵	۰٫۹۵	۰٫۸۵	---	---	۰٫۹۵
Ni(II)	۰٫۹۵	۰٫۹۵	۰٫۹۵	---	---	۰٫۹۵
Cu(II)	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۹	---	---	۰٫۹۵
Zn(II)	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۸	---	---	۰٫۹۵
Sr(II)	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۵	۰٫۹	---	۰٫۹۵
Pb(II)	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۰	۰٫۱	۰٫۲	۰٫۹
Eu(III)	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۲	۰٫۸۵	---	۰٫۹۵
Bi(III)	۰٫۸	۰٫۹۵	۰٫۰	۰٫۰	۰٫۲	۰٫۶
Zr(IV)	نوار طویل	---	۰٫۰	۰٫۰	۰٫۱	۰٫۱
Th(IV)	۰٫۹	---	۰٫۰	۰٫۰۵	۰٫۳	---
UO ₂ (II)	۰٫۹	۰٫۹۵	۰٫۲	نوار طویل	---	نوار طویل

جدول ۴ - مقادیر RF کاتیونهای معدنی روی صفحه سلولز Ce(IV)-P

حلال: غلظتهای متفاوت HClO_4

یونها	مقادیر RF			
	۱M	۲M	۴M	۱M
Na(I)	۰٫۷	۰٫۷۵	۰٫۹	۰٫۹۵
K(I)	۰٫۰۵	۰٫۱	۰٫۲۵	۰٫۴
Rb(I)	۰٫۰۵	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۲۵
CS(I)	۰٫۰	۰٫۲	۰٫۳	۰٫۵
Ag(I)	۰٫۱۵	۰٫۲	۰٫۳	۰٫۴
Tl(I)	۰٫۰۵	۰٫۱	۰٫۲	۰٫۳
Eu(III)	۰٫۱۵	---	---	---
Zr(IV)	۰٫۰	۰٫۰	۰٫۰	۰٫۰۵
Th(IV)	۰٫۱	۰٫۱۵	---	---

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 می توانند 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 $\text{PO}_4 / \text{Ce} = ۸۱$ در دمای ۹۴°C و مدت ۴ ساعت، فیبری به دست می آید که پس از شستشوی کامل مازاد سولفات را می توان 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

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

هنگام مصرف مواد اولیه با نسبت $\text{PO}_4 / \text{Ce} = 1.5$ محصول حاصل بلورهای تک میل کامل و زرد رنگی هستند که طیف فروسرخ در آنها وجود گروههای سولفات و فسفات را تأیید می کند که دارای ۱۰٪ فسفات در ساختارشان بوده، و طیف XRD تشکیل 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.

پیشنهادهات

با تغییر نسبتهای مصرف فسفات و سربوم (IV) و تغییر شرایط آزمایش می توان شکلهای متفاوتی از سربوم (IV) فسفات را به دست آورد که شکل بندیهای متفاوت فیبری-بلوری و دانه بندی شده داشته و می تواند دارای کاربردهای متفاوتی باشد. اندازه دانه بندی 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 علاقه مندان 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, Bitten 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**, 540.
- 8 – Gleu, k.(1933) *Z.Anal.Chem.* **95**, 303.
- 9 – Ferraro, J.R.(1961) *J. Chem . Educ.***38**,201.
- 10 – Ehsworth, E. A. V.(1963) *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*,
Ed. by Mansel Davies. Elsevier 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.