

بعض خواص ذوبانية زجاج البزموت المرئي الحاوي على ١٥% مول من أوكسيد الزنك مع حامض الفسفوريك المركز.

حسين جاسم محمد*

تاريخ قبول النشر ٢٠٠٦/٤/٣

الخلاصة:

أجريت دراسة الظروف التجريبية لتفاعل زجاج البزموت المرئي الحاوي على ١٥% مول من ZnO مع حامض الفسفوريك المركز بدرجات حرارية مختلفة ومساحات مقطع معرضة للتفاعل مختلفة بطريقة القرص الدوار.

أعطى التفاعل راسب ابيض فوق سطوح الزجاج بهيئة BiPO₄ الحاوي على ١% من ZnO وقد تم حساب سرعة الذوبانية للرواسب المتكونة لمساحات مقاطع تفاعل مختلفة تراوحت بين (0.04-0.49 cm²) مع حامض الفسفوريك وبدرجات حرارية مختلفة، وتم عزل الراسب المتكون بالحالة الصلبة ودرست مكونات الراسب بواسطة تحاليل الأشعة السينية.

تم أيضاً حساب طاقة التنشيط المؤثرة لمساحات التفاعل المذكورة بدرجات حرارية مختلفة وتراوحت قيم ΔE بين 10 و 33 كيلوجول/مول.

المقدمة

من الملاحظ انه الدراسات الحديثة تركزت وتدفقت بشكل مستمر ودقيق من اجل الحصول على المتحسسات الكيميائية وكان لتلوث البيئة بالمواد الغازية والمواد الأخرى على اختلاف انواعها الاثر الكبير في أهمية هذه الدراسات.

لقد تعددت أنواع المتحسسات الكيميائية كلا حسب نوع الدراسة فمنها (الحرارية، الضوئية و التوصيل) والبصرية و الحيوية) وخصاصة التي تكون بشكل طبقة بهيئة راسب فوق سطوح المواد الخاملة الزجاجية والكرستال مثلاً [١،٢،٣]. ومن المعروف ان البزموت الثلاثي يمتلك قابلية على تكوين مركبات غير متجانسة بالاضافة الى كون أكاسيده Bi-O تتواجد باطوار Bi₂O₆، Bi₂O₃، وكذلك BiO ويعد الطور الاكثر استقرار هو Bi₂O₃ في الظروف الاعتيادية [٤،٥].

لقد وجد ان لبعض أنظمة الكرسنال الاحادية وأنظمة الزجاج الدور الكبير في تخليق بعض المتحسسات الكيميائية والتي تتحسس لبعض الغازات وضمن حدود الكشف التي تضاهي المحددة، حيث استخدمت أنظمة الكرسنال الاحادي Bi₄Ge₃O₁₂ ونظام Bi₁₂GeO₂₀ ونظام زجاج البزموت المرئي كمتحسسات لغازات H₂S، H₂O، NH₃ [٦]. بالاضافة الى هذا ايضاً اعتمدت الطبقات الرقيقة Thin film كمتحسسات ومنها المتحسسات الكهروكيميائية الحيوية للكشف عن الفينول [٧].

يتناول هذا البحث الحالي في الحصول على رواسب على سطوح زجاج البزموت المرئي الحاوي على ١٥% مول من ZnO الذي تم تخليقه بعد مفاعله مع حامض الفسفوريك المركز. حيث تم دراسة حركية هذه الرواسب وخواصها الفيزيوكيميائية من خلال ميكانيكية التفاعل الحاصلة بدرجات حرارية مختلفة وبأزمان مختلفة.

كما تم حساب طاقة التنشيط المؤثرة و دراسة فعالية الزجاج المخلوق باستخدام الأشعة فوق البنفسجية اضافة الى مكونات الراسب المتكون فوق سطوح الزجاج.

الجزء العملي Experimental

أ-الأجهزة المستعملة: Apparatus

- جهاز القرص الدوار لدراسة حركية التفاعل بين نماذج زجاج البزموت المرئي الحاوي ١٥% ZnO مع حامض H₃PO₄ المركز، شكل (١).

- U.V-Visible 160 double beam Spectrophotometer. (Japan)

- فرن الصهر الكهربائي. (تصنيع عراقي)

ب-المواد الكيميائية المستخدمة:- Materials

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في البحث كانت على درجة عالية من النقاوة والمجهزة من شركتي BDH و Fluke .
- أوكسيد البزموت Bi₂O₃

* د/ جامعة كربلاء - كلية العلوم للبنات - قسم الكيمياء

المغمور بالحامض وتم تنظيم درجة الحرارة عن طريق حمام مائي ومراقبة درجة الحرارة من خلال المحرار [٨].

بعد اجراء عملية الاذابة في حرارة والزمن اللازم تم اخراج النموذج من بيكر انتقاص داخل الحمام المائي ثم ترك كي يبرد وتم غسل النموذج بالماء الاعتيادي ثم تجري عملية تنزع لمادة اللاصقة بمساعدة الاسيتون ثم غسل النموذج بعدها ويترك كي يجف ثم يوزن بصورة مضبوطة.

النتائج والمناقشة

Results and discussion

أظهرت دراسة حركية ذوبانية زجاج نيزموث المرئي الحاوي على (١٥%) ZnO في حامض الفسفوريك بأن عملية تجانس تكون ترواسب فوق سطح نماذج الزجاج كانت باستخدام سرعة دوران للقرص (١٢٠) دورة/ثانية [٦].

كما دلت النتائج بأن عملية تكون الراسب وزنا فوق سطح النموذج تزداد بنسبة طردية مع زيادة زمن التفاعل عند كل درجة حرارة وكذلك نسبة الراسب وزنا عند زيادة درجة الحرارة وبنفس الفترة الزمنية المستخدمة للتفاعل.

فقد لوحظ انه عند استخدام المساحات الصغيرة ($0.09-0.04\text{cm}^2$) المتفاعلة عند زيادة زمن التفاعل تقل سرعة الذوبانية جدول (١)، شكل (٣-٢) وقد تم حساب سرعة الذوبانية باستخدام العلاقة:-

$$V_s = \frac{\Delta m \times 10^4}{S.t. \cdot \theta}$$

حيث :

Δm = الفقدان في وزن النموذج (gm).

S = مساحة المقطع المتفاعل (cm^2).

t = زمن اجراء التجربة لكل نموذج min.

θ = سمك زجاج البزموت المرئي (gm/cm^3).

V_s = سرعة الذوبانية $\mu\text{M/min}$

تم حساب RSD لنماذج التفاعل عدة مرات حيث بلغ ٠,٢.

- أوكسيد البورون B_2O_3

- أوكسيد الزنك ZnO

- حامض الفسفوريك المركز (H_3PO_4 ٨٦%).

- مادة لاصقة نوع (Fuo) China.

- الاستيون $CH_3CO\ CH_3$

ج- طريقة عمل النماذج: Procedure for preparation of Samples

تم تخليق النماذج الخاصة بالبحث المتمثلة بزجاج البزموت المرئي الحاوي على ١٥% مول ZnO وذلك بخلط (7gm) مزيج من اوكسيد البزموت مع اوكسيد البورون والزنك في وعاء خزفي ثم مزجها جيدا ثم نقلت الى بودقة بعدها نقلت البودقة الى فرن الصهر الكهربائي حيث كانت درجة حرارة الفرن محصورة بين ($950C-1000C$).

بعد مرور ساعتين من عملية الصهر تم اخراج الحفنة من الفرن الكهربائي واجريت عملية صب منصهر زجاج البزموت وبشكل سريع في وعاء خزفي عريض بحيث يتخذ النموذج شكل دائري بعد عملية سكيه. تترك النماذج كي تبرد لفترة نصف ساعة بعدها تصبح جاهزة لغرض الدراسة.

د - طريقة عمل حركية الذوبانية بواسطة القرص الدوار

Procedure of Kinetic Solubility by rotary disc.

تضمنت دراسة حركية ذوبانية نماذج الزجاج في حامض الفسفوريك المركز وذلك بتحديد مساحة مقطع تفاعل على كل نموذج حيث تراوحت هذه المساحات بين ($0.09-0.04\text{cm}^2$) كمساحات صغيرة ($0.49-0.25\text{cm}^2$) كمساحات كبيرة.

وزنت النماذج التي تم الحصول عليها بدقة بعد تحديد هذه المساحات تم تغطية النموذج الزجاجي بمادة لاصقة كيميائية عدا المساحة المذكورة وبحيث لا يسمح للجزء المغطى بالتفاعل مع حامض الفسفوريك المركز علما بان المادة الكيميائية اللاصقة تكون ثابتة عند ظروف التفاعل من درجات الحرارة والحامض المستخدم.

تركت النماذج بعد طلائها باللاصق للجفاف ولمدة (٢٠) دقيقة ثم نقلت النماذج الى بيكر حاوي على حامض الفسفوريك المركز. ثم بعد ذلك تنقل الى جهاز القرص الدوار (شكل ١) حيث يتم العمل بعد تحريك الحامض بواسطة القرص وكانت سرعة القرص المختارة في الدراسة ١٢٠ دورة/ثانية فوق سطح النموذج

جدول (٣) قيم طاقة التنشيط الفعالة (كيلو جول/مول) لزجاج البزموت المرئي الحاوي على ١٥% مول ZnO وبمساحات مختلفة.

t(min)	S=(0.04 cm ²)	S=(0.49cm ²)
10	31	15
15	33	17
20	30	12
25	29	11
30	30	10

يظهر انخفاض قيم طاقة التنشيط يظهر بشكل واضح والذي يعطي صورة عن عملية امتزاز - ابتزاز الذرات بين طبقة الراسب خلال عملية الإذابة .
علاوة على ذلك ان سرعة الذوبانية عند المساحات الكبيرة للتفاعل تكون اقل اذا ما قورنت مع المساحات الصغيرة جدول (١و٢) وأيضا تغير المنحني لسرعة الذوبانية مقابل الزمن Vs= f(t) شكل (٥-٤).

بالإضافة الى هذا تم دراسة سرعة الذوبانية (Vs) بالتفصيل مع مساحة المقطع المتفاعل (S) لزجاج البزموت المرئي. الحاوي على ١٥% مول ZnO وقد بينت النتائج التي تم الحصول عليها انه في حالة المساحات الصغيرة (0.09-0.04 cm²) ترتفع سرعة الذوبانية بحددة وهذا ما يميزها عن المساحات الكبيرة (0.49-0.25cm²) التي يكون قيمتها واطئة وقليلة التغير شكل(٦).

وهذا يعزى الى حركية التفاعل المذكورة بين المواد المتفاعلة [٩] .

أعطت دراسة للأشعة فوق البنفسجية U.V للنماذج الزجاجية في المنطقة البلورية انها تمتلك قمة امتصاص في هذه المنطقة وبالتالي اظهر الزجاج الذي تم تخليقه انه يمتص الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي 190nm.

من جهة أخرى أعطت الدراسة البحثية حول مكونات الراسب المكونة خلال عملية الإذابة للزجاج المرئي للزجاج مع حامض الفسفوريك المركز من خلال تحاليل الأشعة السينية بأن الراسب المتكون هو BiPO₄ (فوسفات البزموت) الحاوية على ١% أو أكسيد الزنك. كما أجريت دراسات تطبيقية أخرى لهذه الرواسب المكونة بعد مفاعلتها وتم استخدامها كمتحسسات حيث أثبتت فعاليتها الحساسة تجاه غازات كبريتيد الهيدروجين وبخار الماء .

جدول (١) قيم سرعة ذوبانية زجاج البزموت المرئي الحاوي على ١٥% مول من ZnO في H₃PO₄ المركز باستخدام مساحة تفاعل (0.04-0.09cm²)

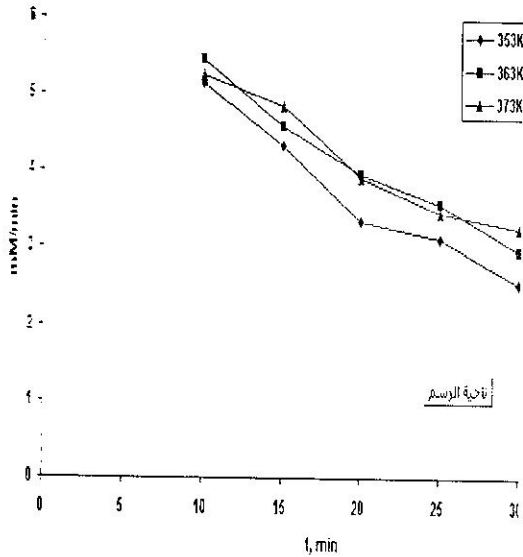
T(mi n)	Vs For S=(0.04cm ²)			Vs For S=(0.09cm ²)		
	363k	373k	353k	363k	373k	
10	6.11	6.35	6.63	5.13	5.45	5.252
15	5.21	5.38	5.98	4.32	4.56	4.85
20	4.12	4.8	5.08	3.35	3.95	3.92
25	3.2	3.85	4.12	3.12	3.56	3.45
30	2.85	3.21	3.5	2.55	2.95	3.25

كما تم ملاحظة ان طبقة الراسب المتكونة في مساحات مقطع التفاعل الصغيرة تتزايد بحيث ان الخطوة المحددة لعملية الذوبانية وتكوين الراسب هي عملية الانتشار عبر طبقة الراسب المتكونة [٦].

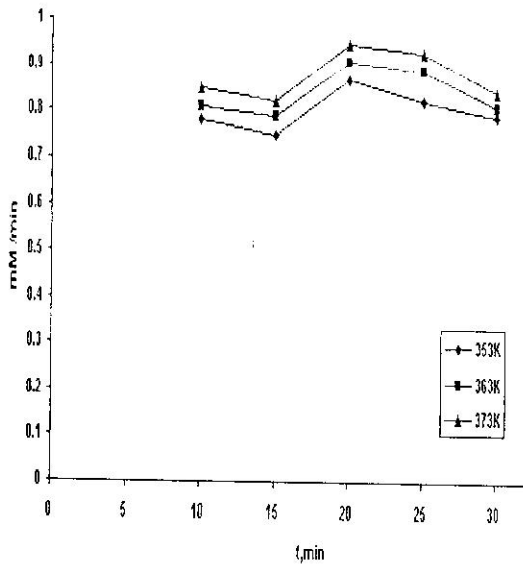
من جهة أخرى دلت حسابات طاقة التنشيط المؤثرة ΔE والمحسوبة من معادلة اربنوس جدول (٣) انها قليلة التغير عمليا بمرور الزمن خلال حرارة التفاعل المستخدمة اما عند التفاعل باستخدام مساحات المقاطع الكبيرة لزجاج البزموت المرئي الحاوية على ١٥% ZnO مع حامض الفسفوريك المركز يلاحظ انه بزيادة زمن التفاعل تقل سرعة الذوبانية بينما عند زمن (٢٠) دقيقة يلاحظ انها ترتفع جدول (٢).
أما قيم طاقة التنشيط الفعالة ΔE تقل عند زيادة زمن التفاعل جدول (٣).

جدول (٢) قيم سرعة ذوبان زجاج البزموت المرئي الحاوي على ١٥% مول من ZnO في H₃PO₄ باستخدام مساحة تفاعل (0.25-0.49cm²)

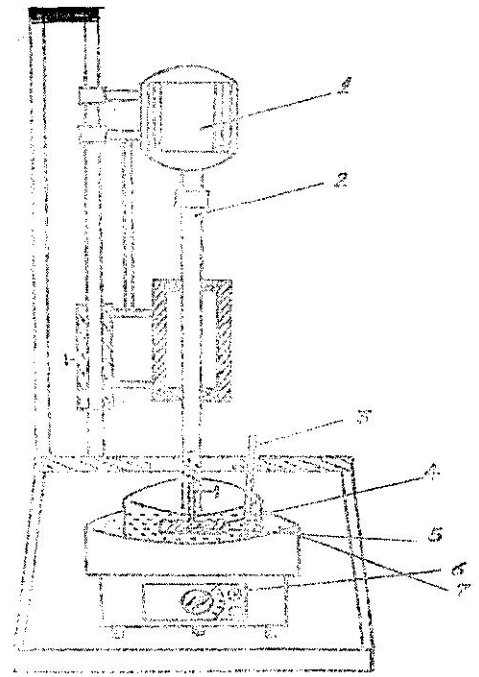
t(min)	Vs For S=(0.25cm ²)			Vs For S=(0.49cm ²)		
	353k	3٦3k	373k	353k	363k	373k
10	0.78	0.81	0.85	0.75	0.8	0.83
15	0.75	0.79	0.82	0.71	0.76	0.78
20	0.87	0.91	0.95	0.81	0.84	0.85
25	0.82	0.89	0.93	0.78	0.8	0.82
30	0.79	0.81	0.84	0.7	0.75	0.72



شكل (٣): العلاقة بين سرعة الذوبانية والزمن
لزجاج البزموت المرني الحاوي على ١٥%
اوكسيد الزنك وبدرجات حرارية مختلفة و
 $S=0.09\text{Cm}^2$

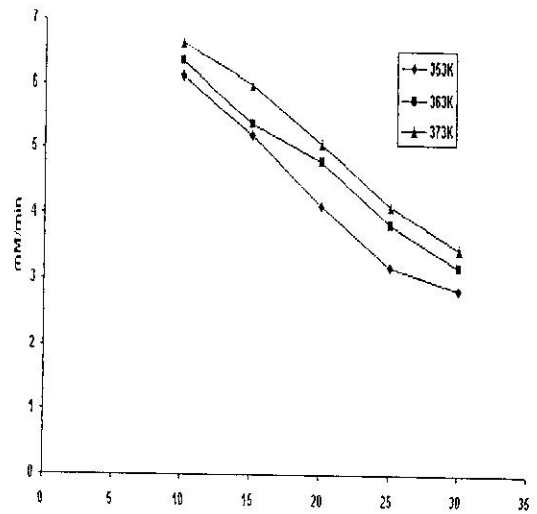


شكل (٤): العلاقة بين سرعة الذوبانية والزمن
لزجاج البزموت المرني الحاوي على ١٥%
مول اوكسيد الزنك وبدرجات حرارية مختلفة
باستخدام $S=0.25\text{ cm}^2$

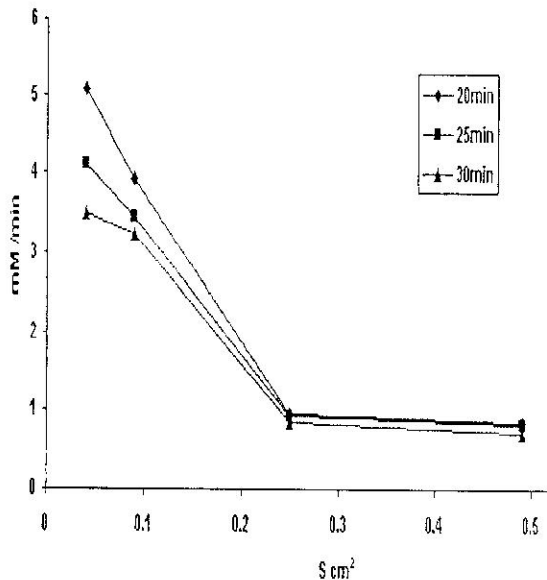


شكل (١): جهاز القرص الدوار المستعمل في
الدراسة الحركية للذوبانية

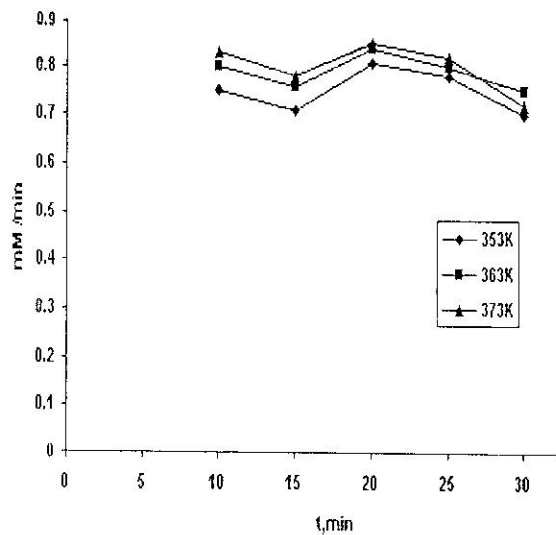
١. محرك كهربائي
٢. عمود زجاجي
٣. محرار
٤. قطعة تثبيت القرص
٥. قرص مفلور
٦. منظم حراري
٧. حمام مائي



شكل (٢): العلاقة بين سرعة الذوبانية والزمن
لزجاج البزموت المرني الحاوي على ١٥%
مول اوكسيد الزنك بدرجات حرارية مختلفة
و $S=0.04\text{ cm}^2$



شكل (٦): العلاقة بين سرعة الذوبانية ومساحات مقطع تفاعل مختلفة لزجاج البزموت الحاوي على ١٥% مول أوكسيد الزنك بأزمان مختلفة



شكل (٥): العلاقة بين سرعة الذوبانية والزمن لزجاج البزموت المرني (١٥% مول أوكسيد الزنك بدرجات حرارية مختلفة و مساحة مقطع $S=0.49\text{Cm}^2$

References

- 1-Bruton, T.M ;Hill, O. F; Whiffin P. A. 1976, The growth of some gamma bismuth oxide crystals , J .Cryst. Growth . 32: 90- 95 ..
- 2-Greid, T; Confland, P; Novogrock, B; Thomas, D. 1986 ,Stability range and crystal structure of oxygen deficient solid solution Cd_xO (1.5- $x/2$). J . Solid .State .Chem. 63: 160 .
- 3-Robokcen, A. E; Belasova, G.V. 1991. Materials of crystal; synthesis, structures, properties , 99 (in Russian).
- 4-Levin, E.M,Roth, R.S. 1964. Polimorphism of sesqin oxide Effect of oxide addition on the Polimorphism of Bi_2O_3 . J.research Nat. Bur. Stan 68:No2, 197.
- 5-Sillen, I.G; 1937. X-ray studies on bismuth trioxide Ark. Kemi mineral. Geol. 12:NO 18, 1-15.
- 6-Katritski, V.A;Mohammed, H.J. 2000.Formation of surface layers on the surface bismuth containing glass with purpose of using them as chemical sensors. Collection of the scientific wock of the 6th conference "Analysis of siberia and far east" Novosibirsk 36: 2000.
- 7-Tissot, P; Lartique, H. 1988. Investigation system $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Thermo. Chim . Acta , 127: 377-383.
- 8-Atovema, L.O; Eroffava, L.N; Korosteleva, A.E; Shtenberg, V.G . 1984. Physical chemistry . 3.:1518-1529.
- 9-Mohammed, H.J;Sabih,.M.J.2003. الخواص الفيزيائية لبلورة الكادميوم الاحادية وزجاج البزموت المرني الحاوي على ٥% و ١٠% أوكسيد الكادميوم. accepted for publication .Iraqi . J.of chemistry . 29: No (4), 2003.

Some of solubility properties of the visible bismuth glass containing 15% mole of ZnO with concentrated H_3PO_4

*Hussain Jassem Mohammed

* University of Karbala

Abstract

The conditions for reaction of visible bismuth glass containing 15% mole of ZnO with phosphoric acid at different temperatures were studied by the rotary disc method.

The reaction gave a white precipitate on the visible bismuth glass surface.

The white precipitate was isolated and characterized by (X-ray) analysis. Some physico-chemical properties were studied such as the velocity of precipitate formation by the above method at the reaction area ($0.04-0.49\text{cm}^2$) of different temperatures also the effective activation energy was determined and it was found to be between 10 and 33kJ/mole .