

معرفی یک روش جهت تشخیص و شناسایی ایزومرهای کلرید بازی مس در آثار برنزی

حمید رضا بخشنده فرد

چکیده:

همانطور که می‌دانید یکی از گروه‌های مشکل ساز مواد معدنی که برای اشیاء برنزی ایجاد آسیب‌های جدی بر ساختار برنزهای تاریخی می‌گردد، گروه کلرید و کلریدهای بازی مس هستند در این مقاله یک روش سریع و ساده جهت شناسایی کلریدهای بازی بر روی اشیاء برنزی بررسی شده است.

۱. مقدمه

«بیماری برنز» نامند. مراحل خوردگی که منجر به تشکیل بیماری برنز می‌گردد را ارگان (۲) شرح داده است.

رایجترین روش برای تثبیت برنرها بر علیه خوردگی فعال یا بیشتر استفاده از بازدارنده‌های خوردگی مانند B.T.A (بنزو تری آزول) می‌باشد. اگرچه در بیشتر موارد این روش موثر است اما استفاده از آن همیشه نمی‌تواند برای جلوگیری از شیوع بیماری برنز موثر باشد. مضافاً آنکه مکانیسم بازدارندگی مس به وسیله B.T.A مورد مطالعه و بررسی است، اما کاملاً نحوه خوردگی اشیاء تاریخی برنزی ثابت نشده است.

برای انجام آزمایش نیاز به شبیه‌سازی خوردگی برنز و شناسایی محصولات نمکی و کریستالی و سپس شناسایی بازدارندگی B.T.A است. واضح است گزارش‌های چاپ شده در خصوص خاصیت کلرید مس بازی، حاوی نتایج ضد و نقیض است و شواهد سنتزهای آزمایشگاهی نیز مبین تنوع در فرم کلرید مس تولید شده است سنتز خصوصیات

سه ایزومر طبیعی کلرید مس بازی با فرمول $Cu_2(OH)_3Cl$ به نام‌های بوتالاکیست، پاراکامیت و آکاتامیت که به راحتی در واکنش کلرید مس با کربنات کلسیم و فلز مس با کلرید مس (I) و (II) حاصل می‌شود. این سه ایزومر به راحتی به کمک اسپکتروسکوپی مادون قرمز در ناحیه $1000 - 300 \text{ cm}^{-1}$ قابل شناسایی و تشخیص می‌باشد. این تکنیک یک روش سریع و ساده جهت شناسایی حضور یک مخلوط ایزومرهای مربوطه بر روی برنزهای تاریخی است.

طبیعت و حضور محصولات روی برنز تاریخی بسیار متفاوت بوده و نتیجه شرایط زیر خاکی و نگهداری شیء می‌باشد. سولفات‌ها، نیترات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها و اکسیدها و سولفیدهای مس به روش‌های خاصی قابل شناسایی هستند. اما حضور کلرید مس بازی $Cu_2(OH)_3Cl$ بیشتر نشان دهنده فعال بودن خوردگی است.

این ترکیب رنگ سبز کم‌رنگ و ظاهری پودری دارد، که عموماً ظهور این حالت را

این ترکیب کریستالی نشان‌دهنده این حقیقت است که ۵ ترکیب مشابه و غیر هم شکل وجود دارد.

در جدول (۱) نام و مشخصات ۵ ترکیب کلریدی و کلرید بازی معرفی شدند. همانطور که در جدول شماره (۱) مشخص گردیده این ایزومرها دارای یک فرمول شیمیایی هستند ولی از نظر ساختمان مولکولی با یکدیگر متفاوت اند.

گزارشهای شناسایی کلریدهای بازی مس به کمک XRD (تفرق اشعه X) در بعضی موارد نتایج ضد و نقیض داشته است.

در مطالعه رنگدانه های XRD آتاکامیت مشاهده و گزارش شده است. حضور کلرید مس بازی روی اشیاء برنزی در بسیاری از گزارشها آمده است و پاراتا کامیت در بین محصولات خوردگی برنزی قابل شناسایی است و بیش از آتاکامیت دیده می‌شود اما حضور بوتالاکیت روی اشیاء برنزی تاریخی بسیار کمتر است.

۲. آزمایش‌ها

نمونه های معلوم از پاراتا کامیت و آتاکامیت به وسیله بخش تاریخ طبیعی موزه گلاسکو و گالری هنر تهیه شد و مطالعات فوق اشعه X (XRD) به وسیله دکتر لیونینگتون از گروه زمین شناسی موزه رویال اسکاتلند و طیف IR (مادون قرمز) به وسیله خانم لاورپو از گروه شیمی دانشگاه گلاسکو به وسیله اسپکتروفتو مترالمر مدل ۵۸۰ با استفاده از مقدار یک میلی گرم از نمونه‌ها انجام شد. نتایج آزمایشهای مربوطه نشان می‌دهد که روشهای قابل اطمینان آزمایشگاهی برای تهیه هریک از این ایزومرها وجود دارد نتیجه حایز اهمیت آن است که محصول واکنش کلرید کوپریک با رطوبت سبب ایجاد واکنش بازی روی برنزه‌های تاریخی شده و آتاکامیت حاصل می‌شود، درحالی که برخلاف آن واکنش برنز یا ورق مس با کلرید کوپریک و آب

ممکن است سبب تشکیل پاراتا کامیت و وقوع پدیده «بیماری برنز» شود.

۳. سنتز کلرید مس بازی

بوتالاکیت: کربنات کلسیم ۲۲/۲ مول به محلول ۰/۱۳ مولار کلرید مس (۱۰۰۰ میلی لیتر) اضافه میشود سوسپانسیون را بدون هم زدن به مدت یک روز به حال خود گذاشته محصول پودر سبز کمرنگ از صافی عبور داده شده و با آب شسته می‌شود و پس از خشک شدن به عنوان بوتالاکیت خالص توسط اسپکتروسکوپی مادون قرمز شناسایی می‌شود.

آتاکامیت: کلرید مس نرم، بر روی صافی مرطوب پاشیده شده و سپس به مدت سه روز در معرض هوا قرار داده می‌شود. محصول سبزخاکستری کمرنگ با آب شسته شده و خشک می‌شود و به عنوان آتاکامیت خالص طیف نگاری می‌شود.

روشهای متعدد سنتز آزمایشگاهی بوتالاکیت، پاراتا کامیت و آتاکامیت گزارش شده است

الف: بوتالاکیت:

(۱) با واکنش پروچانیت $\text{CuSO}_4(\text{OH})_6$ با محلول کلرید سدیم در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت بدون همزدن محلول.

(۲) بوسیله واکنش محلول هیدروکسید سدیم با کلرید کوپریک و باقیماندن قلیا به میزان زیاد.

ب: پاراتا کامیت:

(۱) بوسیله اسپری با آب دریا روی ورق مس یا برنج در دمای ۸۵ درجه فارنهایت.

(۲) بوسیله در معرض قرار دادن کلرید مس در هوای مرطوب و یا پاشیدن آن روی کاغذ صافی مرطوب.

(۳) بوسیله پیچاندن ورق مس بر روی کاغذ صافی آغشته به اسید هیدروکلریدریک رقیق به مدت زیاد.

«سبب بروز بیماری برنز روی اشیاء گردیده و پاراتا کامیت حاصل میشود»

هدف اولیه این تحقیق این نیست که در خصوص فاکتورهای کنترل کننده که تولید ایزومر روی برنز می کنند، بررسی نمود.

پر واضح است به هر حال وقتی نسبت به فاکتورهای موثر بر واکنش درک بهتری داشته باشیم می تواند در مطالعات زیبا شناختی و ارتباط بین کلرید مس های بازی حاضر بر روی شیء برنزی و اصلی بودن آن اظهار نظر و قضاوت نمود. به صراحت می توان گفت بوتالاکیت در مقایسه با آتاکامیت و پاراتا کامیت ناپایدارتر است.

این ویژگی میتواند، توضیحی و تفسیری برای تصدیق مشاهدات بوتالاکیت روی برنزه های تاریخی باشد و میتوان گفت: پاراتا کامیت نیز از آتاکامیت مقاوم تر است. به لحاظ این تنوع، نیاز به شناخت بوتالاکیت، پاراتا کامیت و آتاکامیت حس می شود XRD از جمله دستگاه های آنالیزی است که برای شناسایی نمونه های معدنی مورد استفاده قرار می گیرد.

حسن این دستگاه آن است، که نمونه های مورد نیاز برای آنالیز بسیار اندک است. اما دستگاه گران قیمت و کار کردن با آن در مورد مواردی که به هم شبیه هستند، قدری مشکل است. اسپکتروسکوپی مادون قرمز، دستگاهی است که به طور گسترده ای برای شناسایی نمونه های معدنی مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین از این دستگاه برای شناسایی موارد آلی نیز استفاده کرده و متداول بودن آن در همه جا از مزایای عملی این دستگاه است.

نمونه هایی از بوتالاکیت، پاراتا کامیت و آتاکامیت که قبلا به وسیله XRD شناسایی گردیده است و فرکانس های باندهای جذب اصلی استخراجی

(۴) بوسیله معلق کردن ورق مس در محلول کلرید سدیم با کلرید مس و همزدن آن در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت.

(۵) بوسیله ته نشینی مستقیم محلول کلرید کوپریک با هیدروکسید سدیم.

(۶) بوسیله غوطه وری مس با اکسید مس یک ظرفیتی (Cu_2O) و یا کلرید مس یک ظرفیتی ($CuCl$) در محلول کلرید سدیم با هر غلظتی و یا محلول رقیقتر از ۰/۰۲۵ مولار و قرار دادن مخلوط به حال خود در معرض هوا.

ج: آتاکامیت:

(۱) بوسیله اضافه کردن کربنات کلسیم به محلول کلرید مس (I) و همزدن آن به مدت ۲ تا ۴ ساعت.

(۲) بوسیله جداسازی آرام، بخار آمونیاک از کلرید مس یک مولار حاوی هیدروکسید آمونیوم به میزان زیاد.

(۳) بوسیله غوطه وری کریستال های مگنیت کلسیت و جوهر توآشیر در کلرید کوپریک رقیق برای مدت طولانی.

بسیاری از این واکنش ها در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفتند که نتایج متفاوت حاصل شده اند. در بعضی موارد ایزومر تولید شده غیر قابل تشخیص است، در حالی که در بقیه مخلوط ایزومرها شکل گرفته است.

هنگامیکه ترکیب، هم خورده می شود آتاکامیت تولید می شود. ولی چنانچه محلول همزده شود پاراتا کامیت حاصل می شود.

نتیجه حایز اهمیت آن است که:

«محصول واکنش کلرید مس با رطوبت سبب ایجاد واکنش بازی روی برنزه های تاریخی و ایجاد آتاکامیت می شود» در حالیکه بر خلاف آن واکنش برنز یا ورق مس با کلرید مس و آب ممکن است:

از طیف در ناحیه بازتاب ارتعاشات مولکولی مواد ثبت شده است .

باند های طیف از ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ cm می باشد . طیف پاراتا کامیت و آتا کامیت به یکدیگر بسیار شبیه هستند . ولی نمونه های خالص به راحتی قابل تشخیص هستند . حضور مخلوط آنها به وسیله مقایسه دقیق موقعیت طیف ها قابل شناسایی هستند . مزیت دیگر این دستگاه امکان آنالیز نمونه های آلی است و از این بابت می توان در مطالعه بازدارنده های

خوردگی مانند **BTA** (بنزو تری آزول) و تشکیل کمپلکسهای یکپارچه سطح فلز با محصولات خوردگی آن را مورد استفاده قرار دهند . نکته قابل توجه در مطالعات بر روی بازدارنده ها نشان می دهد کمپلکس **BTA** آتا کامیت بعد از ۷۲ ساعت در حضور واکنش رخ می دهد و این مسئله میتواند موضوع خوبی برای تحقیق در آینده باشد .

نام معدنی	فرمول	فرم هندسی	رنگ	سختی
نانتوکیت	CuCl	کوبیک	سبز روشن	۲/۵
آتا کامیت	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	اورتورمبیک	سبز	۳-۳/۵
پاراتا کامیت	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	رومبو هیدرال	سبز روشن	۳
کلینو آتا کامیت	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	منو کلینیک	سبز روشن	۳
بوتا لاکیت	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	منو کلینیک	سبز آبی کمرنگ	۳
آتا راکیت	-----	رومبو هیدرال	سبز روشن	۳

جدول (۱)

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

منابع

1. Scott , David,A; *Copper and Bronze in Art (Corrosion, colorants , conservation)* 2002, Getty publication
2. Tennent N.H , Antonio K.M
Bronze Disease synthesis and characherisation of Botallakite , Paratacamite and Atacamite by infra red spectroscopy ICOM preprints 6th triennial Meeting OTTAWA 1981