

**الفصل الثامن**  
**البلمرة الأيونية**  
**Ionic Chain**  
**Growth Polymerization**

---

## الفصل الثامن

### البلمرة الأيونية

#### Ionic Chain Growth Polymerization

#### مقدمة

تتضمن البلمرة الأيونية تكوين مراكز فعالة (active centers) موجبة (كاتيونية) (cationic) أو سالبة (أنيونية) (anionic). وتسمى هذه الأيونات في الكيمياء العضوية بأيونات الكربونيوم (carbonium ions) وأيونات الكربونيون (carbonion) على التوالي.

وتشتمل مرحلة البدء في البلمرة الأيونية انتقال أيون أو مزدوج إلكتروني من أو إلى المونومر مكونة بذلك مزدوج أيوني (ion pair):

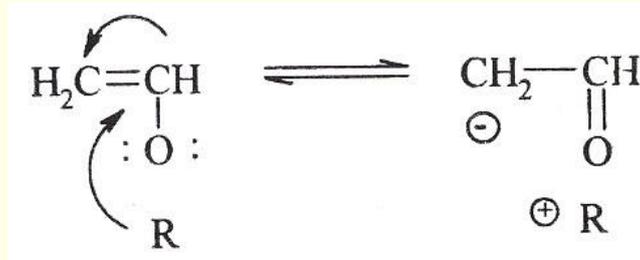
■ أحدهما يكون هو المركز الفعال أو الأيون النامي (growing ion)

■ ويسمى الآخر بالأيون المرافق (ion counter) الذي يبقى عادة بالقرب من الأيون النامي. وللأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية.

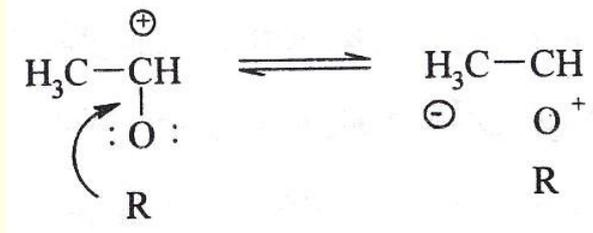
أما مرحلة التكاثر فنتضمن توغل المونومر (insertion) بين المزدوج الأيوني وإضافته إلى المركز الفعال النامي مكوناً مركزاً فعالاً جديداً. وتمتاز مرحلة التكاثر في هذه البلمرة بسرعتها الفائقة وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة في فترة قصيرة من الزمن، أما مرحلة الانتهاء هنا فلا تحدث إطلاقاً بطريقة ازدواج الأيونات (coupling) كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة.

### أولاً : البلمرة الكاتيونية Cationic Polymerization

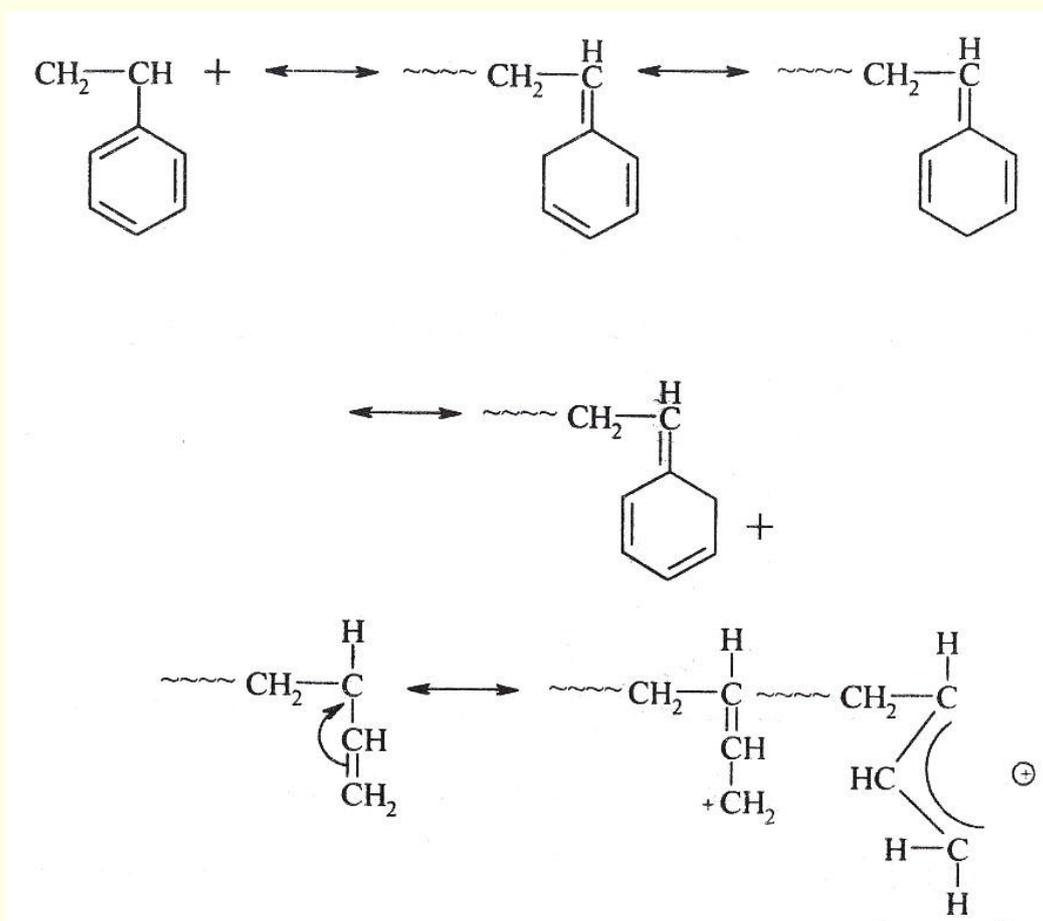
يجب أن تكون المونومرات المستعملة في البلمرة الكاتيونية لها قابلية على تكوين أيون الكربونيوم الثابت، ويتطلب ذلك وجود مجموعة أو مجاميع واهبة للإلكترونات في موقع ملائم من الجزيئة بحيث تقلل من شحنة الأيون الموجب. ويأتي ثبات الأيون الموجب عن طريق الحث، وكذلك عن طريق التراكيب الرنينية كما يلي :



إضافة بروتون كبادئ :



ويلاحظ أن ثبات أيون الكربونيوم هنا ناتج عن انتشار الشحنة الموجبة (delocalization) على الجزيئة وهذا يؤدي إلى زيادة استقرار الكاتيون، ففي حالة غياب المجاميع المعوضة في المونومر كالأينيلين مثلاً فإن الشحنة الموجبة تبقى مركزة على ذرة كربون واحدة، ولكن وجود مجموعة الكوكسي (alkoxy (-OR) ستؤدي إلى استقرار أيون الكربونيوم بانتشار الشحنة الموجبة على ذرتي الكربون والأكسجين. ويستقر أيون الكربونيوم كذلك بواسطة انتشار الشحنة بسبب الرنين في حالة وجود مجاميع معوضة أخرى مثل الفينيل (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) والفينيل (-CH<sub>2</sub>-CH) ومجموعة الألكيل (-R) كما يلي :



## البادئات المستخدمة في البلمرة الكاتيونية

تستخدم لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية أنواع مختلفة من البادئات (initiators) القادرة على بلمرة المونومرات المحتوية على مجاميع معوضة واهبة للإلكترونات وهي كما يلي :

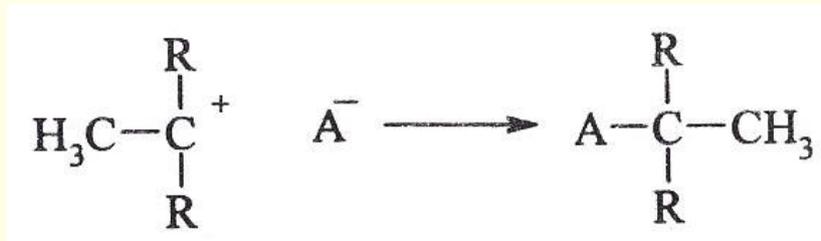
### 1) الأحماض البروتونية Protonic Acids

تستخدم بعض الأحماض البروتونية لبدء قسم من تفاعلات البلمرة الكاتيونية وذلك بإضافة بروتون إلى جزيئة الأولفين ويجب أن يكون الحامض المستخدم قوياً كالأحماض المعدنية مثلاً. ويجب أن يكون الأيون السالب المرافق للبروتون في جزيئة الحامض نيوكلوفيل ضعيف (weak nucleophile)، وسيؤدي الأيون السالب المرافق إلى إنهاء تفاعل البلمرة بارتباطه مع المركز النامي برابطة تساهمية قوية كما يلي :



مزدوج أيوني Ion pair

فإذا كان الأيون السالب ( $A^-$ ) باحث قوي عن النواة فيحصل التفاعل التالي :



ولذا فيستبعد استخدام الأحماض الهالوجينية لهذا الغرض، وذلك لميل الهاليد السالب الذي يعتبر قوياً في البحث عن النواة. ومن الأحماض المستخدمة لهذا الغرض حامض فوق كلوريك (perchloric acid) وحامض الكبريتيك (sulphuric acid) وحامض الفوسفوريك (phosphoric acid) إلا أن الوزن الجزيئي الناتج باستخدام هذه البادئات يكون منخفضاً نسبياً ومفيدة في بعض التطبيقات الصناعية المحدودة كمضافات للجازولين وفي وقود الديزل وكمواد طلائية وأصماغ.

## ٢) أحماض لويس Lewis Acids

تستخدم أحماض لويس المختلفة لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية واهم هذه البادئات هي :

(١) كلوريد الألومينيوم اللامائي ( $\text{AlCl}_3$ )

(٢) ثالث فلوريد البورون  $\text{BF}_3$

٣) كلوريد القصدير  $\text{SnCl}_4$

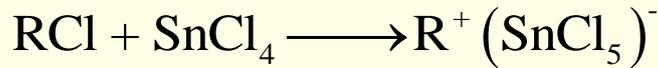
٤) كلوريد الخارصين  $\text{ZnCl}_2$

٥) بروميد التيليريوم  $\text{TiBr}_4$

إن هذه البادئات فعالة لبلمرة العديد من المونومرات في درجات حرارة منخفضة، وتساعد على تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية ومن البوليمرات الصناعية المهمة التي تحضر بهذه البادئات المطاط البيوتيلي (butyl rubber) والبولي أيزوبرين (polyisoprene).

### ٣) العوامل المساعدة الأخرى

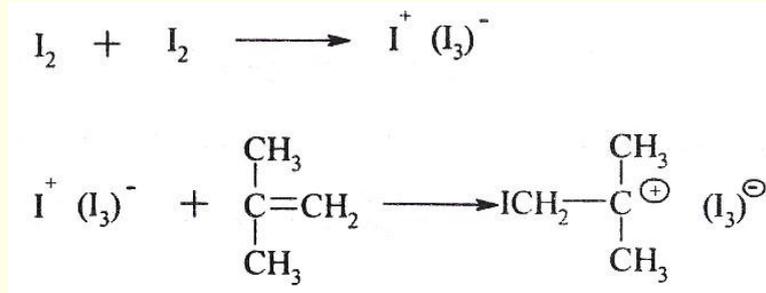
وجد أن أيون الكربونيوم (carbonium ion) الناتج من تفاعل بعض هاليدات الألكيل مع العوامل المساعدة المستخدمة في تفاعل فريدل كرافت قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :



وقد أثبتت التجارب فعالية العديد من العوامل المساعدة الأخرى مثل اليود ( $\text{I}_2$ ) وأيون النحاسيك ( $\text{Cu}^{2+}$ ) وأيون الأوكسونيوم (oxonium ion) وبعض الإشعاعات ذات الطاقة العالية

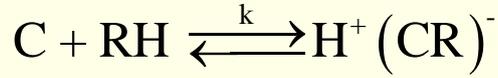
(high energy radiation). إن جزيئات اليود تبديء تفاعل

البلمرة الكاتيونية كما يلي :

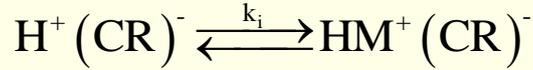


## حركية البلمرة الكاتيونية

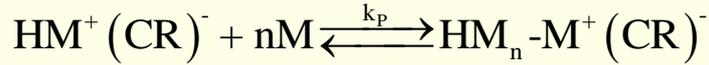
لنفرض أن الرمز C للعامل المساعد والرمز (RH) للعامل المشترك للعامل المساعد. أما المونومر فنرمز له بالرمز (M). وعلى هذا الأساس يمكن التعبير عن المراحل الثلاث للبلمرة على النحو التالي :



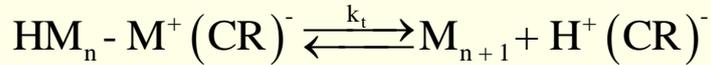
### مرحلة البدء :



### مرحلة التكاثر :



### مرحلة الإنتهاء :



يعبر عن سرع التفاعلات للمراحل الثلاث بنفس الطريقة التي ذكرت بالنسبة للبلمرة بواسطة الجذور الحرة وهي كما يلي :

$$R_i = k[M][H^+(CR)^-]$$

وبالتعبير عن قيمة  $[H^+(CR)^-]$  نجد أن :

$$R_i = k k_i [C][RH][M]$$

حيث أن :

$k$  : يمثل ثابت الإتزان

$[HM^+(CR)^-]$  : التركيز الكلي لجميع المزدوجات الأيونية

(ion pair) التي تسلك كمراكز فعالة.

وعند الاستقرار (steady state) تصبح سرعة تفاعل البدء

والانتهاء متساويتان، أي أن تركيز الفعالة النامية يبقى ثابتاً أي

أنه :

$$R_i = R_t$$

$$k_t [HM^+(CR)^-] = k k_i [C][RH][M]$$

$$[HM^+(CR)^-] = \frac{k k_i}{k_t} [C][RH][M]$$

وبالتعويض عن قيمة  $[HM^+(CR)^-]$  تحصل على :

$$R_p = \frac{k k_i k_p}{k_t} [C][RH][M]^2$$

أما درجة البلمرة ( $\bar{D}_p$ ) فيمكن التعبير عنها كما يأتي :

$$\bar{D}_p = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p}{k_t} [M]$$

يلاحظ أن سرعة البلمرة ( $R_p = \frac{k_i k_p}{k_t} [C][RH][M]^2$ ) تعتمد على

مربع تركيز المونومر  $[M]^2$  وعلى تركيز المونومر وعلى تركيز

العامل المساعد  $[C]$  والعامل المشارك للعامل المساعد  $[RH]$ .

أما درجة البلمرة ( $\bar{D}_p = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p}{k_t} [M]$ ) فتعتمد على تركيز

المونومر  $[M]$  ولا تعتمد على تركيز العامل المساعد  $[C]$ .

### بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بالبلمرة الكاتيونية

إن أهم البوليمرات التي تحضر بواسطة البلمرة الكاتيونية على

النطاق الصناعي هي :

■ البولي أيزوبرين (polyisoprene)، المعروف باسم مطاط

الأيزوبرين

■ البولي أيزوبيوتين المعروف تجارياً باسم المطاط البيوتيلي

(butyl rubber).

تتم بلمرة الأيزوبيوتين (*isobutene*) بوجود عوامل مساعدة من النوع المستخدم في تفاعل فريدل كرافت مثل كلوريد الألومينيوم  $AlCl_3$ . ويعتمد الوزن الجزيئي الناتج للبوليمر في البلمرة الكاتيونية على درجة حرارة البوليمر :

- ففي درجات الحرارة العالية تحدث تفاعلات انتقال السلسلة النامية الى المونومر بنسبة عالية لذلك يتكون بوليمر له وزن جزيئي منخفض نسبياً. فعند إجراء بلمرة الأيزوبيوتين باستخدام كلوريد الألومينيوم أو ثالث كلوريد البورون كعوامل مساعدة عند درجة حرارة تتراوح بين ( $0 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) يكون الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج بحدود (3000) ويكون مادة زيتية لزجة تضاف الى زيوت التشحيم أو الى وقود الديزل.
- وعند إجراء البلمرة في درجات حرارية منخفضة حوالي ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  -) فإن معدل سرعة تفاعلات انتقال السلسلة تكون أبطأ من تفاعلات مرحلة التكاثر ولذلك فيتكون بوليمر ذو وزن جزيئي عال جداً يصل إلى مئات الآلاف.

**ثانياً : البلمرة الأيونية****Anionic Polymerization**

عندما تكون المراكز الفعالة أيونات تسمى البلمرة عندئذ بالبلمرة الأيونية. وهي تشترك مع البلمرة الكاتيونية في العديد من الخواص .

**الخواص المشتركة بين البلمرة الأيونية والبلمرة الكاتيونية**

- ١) طبيعة المركز الفعال الذي يكون مزدوج أيوني (ion pair) في معظم الحالات واعتماد سرعة البلمرة اعتماداً كبيراً على مدى تقارب جزيئي المزدوج الأيوني من بعضها.
- ٢) ظروف البلمرة وتقنياتها متشابهة فالبلمرة الأيونية تجري في المحاليل أو في المونومر ذاته (بلمرة الكتلة) كما في البلمرة الكاتيونية.
- ٣) سرعة التفاعل العالية جداً.

**المونومرات المناسبة للبلمرة الأيونية**

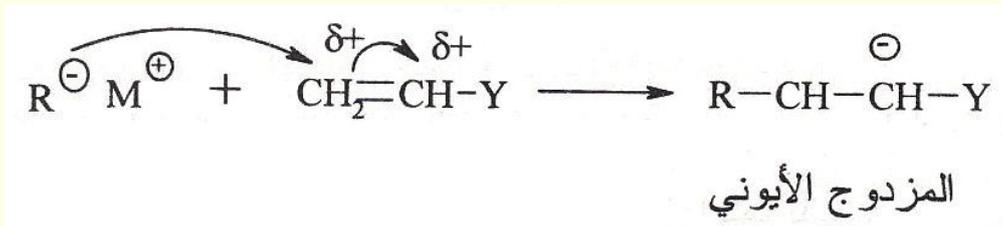
يجب أن تكون مونومرات الفينيل القابلة للبلمرة الأيونية تحوي على مجاميع معوضة وساحبة للإلكترونات في المواقع المناسبة من الجزيء، بحيث أنها تقلل من الكثافة الإلكترونية للشحنة

السالبة المتكونة على الكربون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث (induction) وعن طريق الرنين، ومن ناحية أخرى فإنها تساهم في تسهيل هجوم الكاشف النيوكليوفيلي أي الباحث عن النواة وتكوين المزدوج الأيوني وذلك بسبب الاستقطاب الذي يحدث في جزيئة الفينيل. ومن المجاميع الساحبة للإلكترونات هي :

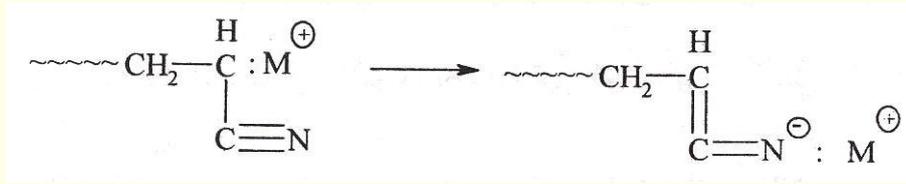
■ مجموعة النيتريل (CN)

■ مجموعة الكربونيل  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array} \right)$  الموجودة في جزيئات الألدهيدات أو الكيتونات أو الأسترات أو الأحماض الكربوكسيلية أو الأميدات.

ويمكن أن تكون الجزيئة المعوضة كما يلي :



فلو فرضنا أن المونومر هو أكريلونتريل (CN-CH<sub>2</sub>=CH) فإن السلسلة النامية للبوليمر ستكون كما يلي :



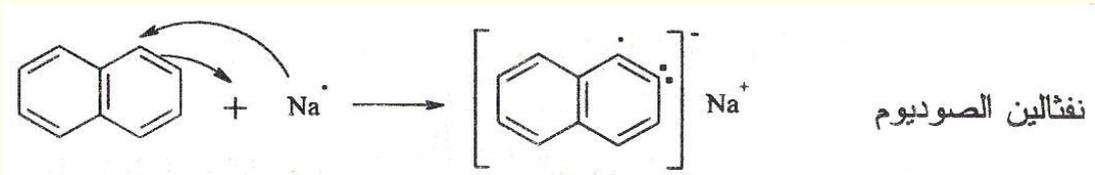
**البادئات المستخدمة في البلمرة الأيونية****Anionic Initiators****أولاً : الفلزات القلوية Alkali Metals**

تستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القلوية كالصوديوم (Na) مثلاً.

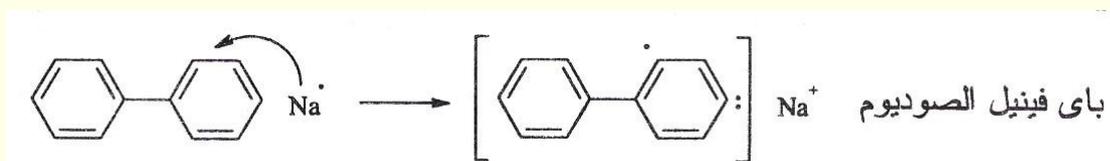
تبدأ البلمرة الأيونية بانتقال الإلكترون من الفلز القلوي إلى المونومر وبوجود بعض المركبات الأروماتية المتعددة الحلقات كالنفتالين أو الأنتراسين أو البايفينيل (biphenyl) وغيرها، حيث ينتقل الإلكترون في البداية من الفلز القلوي إلى المركب الأروماتي مكوناً الأنيون والجذر الحر في نفس الجزيئة (aromatic free radical anion)، مثل :

- نفتالين الصوديوم (sodium naphthalene) (تفاعل ١)
- بايفينيل الصوديوم (sodium biphenyl) (تفاعل ٢).

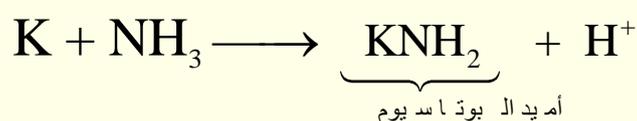
(١)



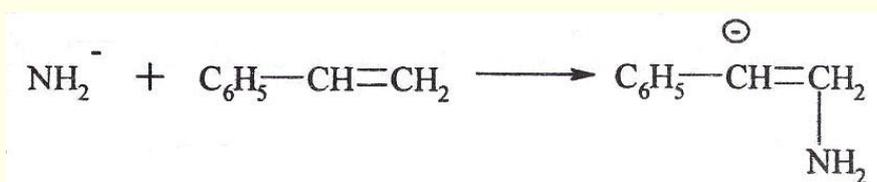
(٢)



وكثيراً ما تستخدم الفلزات القلوية كبادئات ولكن بعد إذابتها في الأمونيا المسال، فالبوتاسيوم مثلاً يتفاعل مع الأمونيا كما يلي :



وأيون الأميد ( $\text{NH}_2^-$ ) المذاب في الأمونيا يضاف الى المونومر كما يلي :



إن لأيون المتكون (الكربانيون) يقوم بالتكاثف وذلك بإضافة مونومرات أخرى بنفس الطريقة.

### ثانياً : الكيلات الفلزات Metal Alkyls

يمكن استخدام عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية لبدء تفاعلات البلمرة الأيونية، وأكثر هذه المركبات استعمالاً هي الألكيلات الفلزية مثل بيوتيل الليثيوم (butyl lithium) وتراي فينيل ميثيل الصوديوم (triphenylmethyl sodium).

### ثالثاً : أميدات الفلزات Metals Amides

إن أميدات الفلزات من أكثر العوامل المساعدة استعمالاً للبلمرة الأيونية ومن أهم الأميدات المستعملة هي أميد الصوديوم (sodium amide) وأميد البوتاسيوم في الأمونيا المسال (liquid ammonia).

**حركية البلمرة الأيونية****Kinetic of Anionic Polymerization**

تستخدم في الصناعات أميدات الفلزات كعوامل بادئة في البلمرة الأيونية وذلك لكونها البلمرة الأيونية الوحيدة التي يكون المركز الفعال فيها أيوناً طليقاً (free ion) وليس مزدوجاً أيونياً وذلك بسبب القطبية العالية للأمونيا المسال. ولذا فإن سائل الأمونيا يستطيع عزل الأيونين المزدوجين بعضهما عن البعض الآخر وترك الأيون السالب (الأنيون) حراً للتفاعل مع المونومر.

وبملاحظة الصورة العامة لتفاعلات المراحل الثالثة فيمكن التعبير عن سرعة التفاعلات لهذه المراحل كما يلي :

**سرعة تفاعل البدء :**

$$R_i = k_i [H_2N:] [M]$$

وبالتعويض عن قيمة  $([H_2N:])$  نحصل على :

$$R_i = k_i k \frac{[KNH_2][M]}{[K^+]}$$

**سرعة تفاعل مرحلة التكاثر :**

$$R_p = k_p [M^-][M]$$

**سرعة تفاعل الإنتهاء :**

$$R_t = k_{tr.s} [M^-][NH_3]$$

وعند وصول التفاعل حالة الاتزان أو الاستقرار (steady state) تكون :

$$\therefore R_i = k_i k \frac{[KNH_2][M]}{[K^+]}$$

$$\therefore R_t = k_{tr.s} [M^-][NH_3]$$

$$\therefore R_i = R_t \quad \text{at steady state}$$

$$k_i k \frac{[KNH_2][M]}{[K^+]} = k_{tr.s} [M^-][NH_3]$$

$$[M^-] = \frac{k_i k [KNH_2][M]}{k_{tr.s} [NH_3][K^+]}$$

$$\Rightarrow [M^-] = \frac{k_i k [KNH_2][M]}{k_{tr.s} [NH_3][K^+]}$$

وبالتعويض عن قيمة  $[M^-]$  من المعادلة ( $R_p = k_p [M^-][M]$ )

نحصل على :

$$\therefore R_p = k_p [M^-][M]$$

$$\Rightarrow [M^-] = \frac{R_p}{k_p [M]}$$

$$\therefore [M^-] = \frac{k_i k [KNH_2][M]}{k_{tr.s} [NH_3][K^+]}$$

$$\frac{R_p}{k_p [M]} = \frac{k_i k [KNH_2][M]}{k_{tr.s} [NH_3][K^+]}$$

$$R_p = \frac{k_i k k_p [KNH_2][M]^2}{k_{tr.s} [NH_3][K^+]}$$

$$\Rightarrow R_p = \frac{k_i k [KNH_2][M]}{k_{tr.s} [NH_3][K^+]}$$

أما درجة البلمرة فيمكن التعبير عنها كما يلي :

$$\therefore R_p = k_p [M^-][M]$$

$$\therefore R_t = k_{tr.s} [M^-][NH_3]$$

$$\bar{D}p = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M^-][M]}{k_{tr.s} [M^-][NH_3]}$$

$$\Rightarrow \bar{D}p = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_{tr.s} [NH_3]}$$

$$\Rightarrow \bar{D}p = \frac{[M]}{C_s [NH_3]}$$

يلاحظ أن سرعة البلمرة تعتمد على مربع تركيز المونومر وتركيز العامل البادئ وتتناسب عكسياً مع تركيز

$$\text{المذيب} \cdot \left( \frac{1}{[\text{NH}_3]} \right)$$

### بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الأيونية

تستخدم هذه الطريقة في تحضير العديد من البوليمرات المهمة صناعياً منها

- البولي (بيوتاديين)
- والبولي أيزوبرين (polyisoprene)
- ومركبات كربونيل خاصة
- وكذلك راتنج الأسيتال (acetal resin) والذي لاقى رواجاً تجارياً كبيراً تحت أسماء كثيرة مثل الدلرين (dilrine) والسيلكون (celcon). ولهذا الراتنج صفات ميكانيكية ممتازة ولذا أخذ يحل محل العديد من المعادن في الكثير من الإستخدامات الهندسية ولذا تعرف باسم البلاستيكات الهندسية (engineering plastics).

وتنتج راتنجات الأسيتال من بلمرة الفورمالدهيد (formaldehyde) أو الثلاثي أوكسان (trioxane) وهو

مركب حلقي متكون من ارتباطات ثلاثة جزيئات من الفورمالدهيد. ويمكن بلمرة الفورمالدهيد بواسطة أحد العوامل الباحثة عن النواة أي نيوكليوفيلية (nucleophilic) مثل الكيالات الفلزات والكوكسيدات والأمينات الأليفاتية الثالثة (tertiary aliphatic amines) والفوسفينات (phosphines) والأرسينات (arsines) وغيرها.

### العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية

#### Factors Affecting Anionic Polymerization

بسبب طبيعة البلمرة الأيونية يلاحظ وجود بعض العوامل التي لها التأثير الكبير على سرعة البلمرة ( $R_p$ ) وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر :

#### أ) تأثير درجة الحرارة The Effect of Temperature

تجرى البلمرة الأيونية سواء أنيونية أو كاتيونية بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة جداً تحت الصفر المئوي. ومما يسهل البلمرة في درجات الحرارة المنخفضة أن معظم طاقات التنشيط (activation energy) لمثل هذه التفاعلات الأيونية منخفضة، وفي بعض الحالات تكون لها طاقات تنشيط سالبة.

- وأيضاً فإن ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة تفاعلات الإنهاء أي أنها تتفوق على سرعة تفاعلات التكاثر وبالتالي يتكون بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض. ولقد ثبت أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة تفاعلات انتقال السلسلة النامية الى المونومر أو إلى المذيب وبالتالي تقلل الوزن الجزيئي للبوليمر.
- وجد أن لدرجة الحرارة تأثير كبير على التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج، فكلما انخفضت درجة الحرارة كلما كان البوليمر أكثر انتظاماً فراغياً (stereo regularity).

### ب) تأثير المذيب The Effect of Solvent

إن لقطبية المذيب المستخدم في البلمرة الأيونية تأثير كبير على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج، ويعود سبب ذلك الى طبيعة المراكز الفعالة في البلمرة الأيونية، لأن المراكز الفعالة في أغلب الأحيان تكون مزدوجات أيونية (ion pair)، وهذه المزدوجات الأيونية لا تكون فعالة في البلمرة الأيونية ما لم ينفصلا عن بعضهما. ويتم ذلك بواسطة جزيئات المذيب.

## ج) تأثير الأيون المرافق the Effect of Counter Ion

للأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية :

- فكما ازدادت قوة ارتباطه مع الأيون النامي كلما قلت سرعة التكاثر، فعند البلمرة الكاتيونية مثلاً للستيرين باستخدام اليود كباديء تارة وحامض اليبيركلوريك تارة أخرى وذلك باستعمال المذيب ١ ، ٢ - داي كلورو إيثنان (1,2 - dichloroethane) عند (25 °C) في الحالتين، وجد أن قيمة ثابت سرعة البلمرة هي 0.003 و 17 على التوالي.

### تفسير هذه النتائج :

يفسر ذلك على أساس أن الأيون المرافق في الحالة الأولى هو  $I_3$  الذي يكون مرتبطاً ارتباطاً وثيقاً بالكاتيون النامي، وهذا يعرقل توغل جزيئات الستيرين ووصولها الى المركز النامي لغرض تفاعلها معه. ومن العوامل الأخرى التي يسببها الأيون المرافق تركيز الشحنة الكهربائية عليه وغيرها من العوامل.

- ومن جهة أخرى يلاحظ السرعة العالية للبلمرة عند وجود أيون طلي. ويبين الجدول (١) تأثير حجم الأيون المرافق في

البلمرة الأيونية للستيرين عند (25 °C) في الفيوران المهدرج (THF) المعروف بتتراهايدرو فيوران.

يبدو أن ثابت سرعة البلمرة  $k_p$  يزداد بازدياد ثابت تفكك المزدوج الأيوني (dissociation constant) فإن تذاوب (solvation) أيون الليثيوم (Li) أسهل بكثير من تذاوب أيون السيزيوم (Cs) بسبب صغر حجم الليثيوم فيلاحظ أن سرعة البلمرة تزداد من السيزيوم إلى الليثيوم عندما تكون كاتيونات مرافقة. وبتعبير آخر تكون سرعة البلمرة في حالة الليثيوم أكبر ما يمكن بينما في حالة السيزيوم أقل ما يمكن.

جدول (1) : تأثير حجم الأيون المرافق في البلمرة الأيونية للستيرين عند 25 °C في الفيوران المهدرج (THF) المعروف بتتراهايدرو فيوران.

ثابت سرعة البلمرة للمزدوج الأيوني ( $k_p$ )	ثابت تفكك المزدوج الأيوني $k \times 10^7$	الأيون المرافق Counterion
160	2.2	Li <sup>+</sup>
80	1.5	Na <sup>+</sup>
60 – 80	0.8	K <sup>+</sup>
50 – 80	0.1	Rb <sup>+</sup>
22	0.02	Cs <sup>+</sup>