

نشریه دانشکده علوم، جلد سوم، شماره ۴، دیماه ۱۳۵۰

ترمولیز آلن‌های سولفات و فلورور و بریلات کرم*

دکتر عباس لاری لوانسانی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران

خلاصه: آلن‌های سولفات و فلورور و بریلات کرم، در نخستین مرحله آب‌دهی، تولید نمک‌های مضاعف هگزاهیدراته و ایزوسرف میکند.

در دومین مرحله، هگزاهیدرات‌های مضاعف سولفات، با از دست دادن ۶ ملکول آب باقیمانده، نمک‌های مضاعف انیدری میدهد که در سیستم رومبوئدری و با یک جزء اصلی (motif) در سلول واحد متبلور میگردد.

هگزاهیدرات‌های مضاعف فلورور و بریلات به $CrF_3 \cdot 3H_2O$ ، فلورور کرم و $M^I Be_2 F_5$ پنتافلورودی بریلات کاتیون یک ظرفیتی تجزیه میگردد.

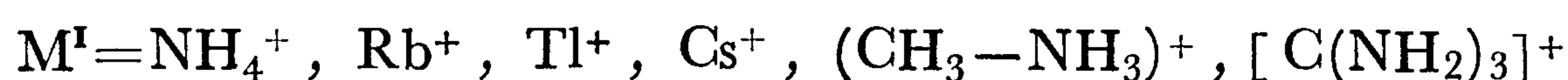
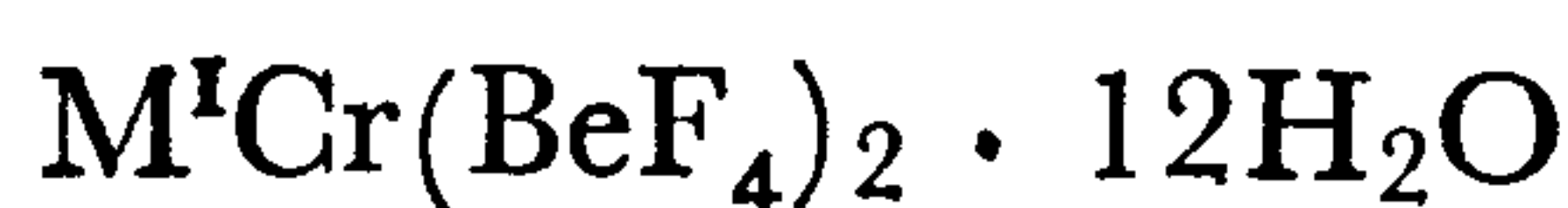
مقدمه:

آلنها ترکیباتی هستند بفرمول عمومی $M^I M^{III} (AB_4)_2 \cdot 12H_2O$ ، در این فرمول M^I یک کاتیون یک ظرفیتی و M^{III} یک کاتیون سه ظرفیتی و AB_4 یک آنیون چهار وجهی دو ظرفیتی مانند SO_4^{2-} سولفات را نشان میدهد.

ری (RAY) نخستین کسی است که وجود آنیون چهار وجهی فلورور و بریلات BeF_4^{2-} ، و تشابه آن را با آنیون سولفات اعلام نموده است. بر این اساس میتوان پیش بینی کرد که آلن‌های فلورور و بریلات، نظیر آلن‌های سولفات تشکیل گردد.

* این کار تحقیقی در مدت اقامت نویسنده در کشور فرانسه (سالهای ۷۰-۶۹-۱۹۶۸)، در دانشکده علوم مونته‌پلیه، آزمایشگاه شیمی معدنی، انجام شده است. قسمت ترمولیز آن تا کنون بصورت مقاله منتشر نشده و برای اولین بار در این نشریه به چاپ میرسد. برای بیبلیوگرافی به متن فرانسه مقاله مراجعه شود.

در این کار تحقیقی، یون سه ظرفیتی «کاتیون Cr^{+++} » انتخاب گردیده و آنهای فلوئوروبریلات کرم، بفرسول زیر تهیه و مورد مطالعه قرار گرفته است.



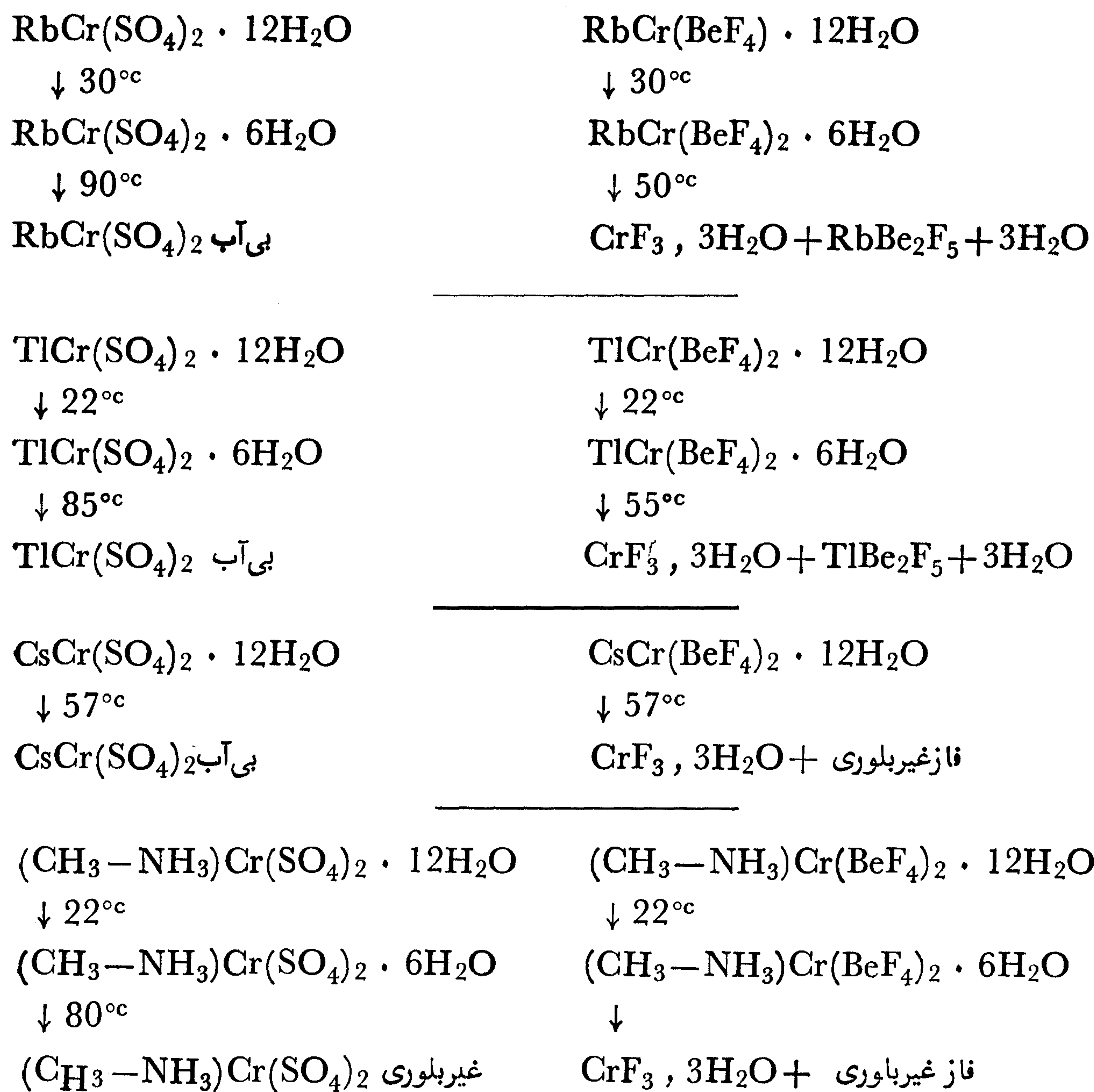
روش تهیه و تعیین پارامتر کریستالوگرافی این ترکیبات که در سیستم مکعبی (T_h^6 یا $Pa3$)، و با ۴ جزء اصلی در سلول واحد متبلور میشود، در دو گزارش قبلی 1 و 2 منتشر گردیده است. این مقاله حاوی اطلاعاتی در مورد چگونگی پایداری حرارتی و ترمولیز آنهای فلوئوروبریلات کرم است که بکمک روشهای آنالیز ترموگراویمتری-آنالیز ترمودیفرانسیل - آنالیز رادیو کریستالوگرافی و بالاخره اسپکتروسکوپی زیرقرمز بدست آمده است.

ترمولیز آنهای سولفات و فلوئوروبریلات کرم:

از کارهای انجام شده در این زمینه، میتوان مطالعات موره (Mauret) و ویکر (Vicaire) را در سال ۱۹۵۸ نام برد (3). در این مطالعات آبدهی آنهای $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ و $(NH_4)_2Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ در فاصله میان ۱۲ و ۶۰ درجه سانتیگراد مورد تحقیق قرار گرفته است. در سال ۱۹۶۵، (Henning, Kohler, Franke) (4,5)، همگزارهای مضاعف سولفات کرم و سزیم - سولفات کرم و روبیدیم - سولفات کرم و آمونیوم را از راه آبگیری در ۲۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ اتمسفر، تهیه نمودند ولی هیچیک از این ترکیبات را بتوسط اشعه X مورد مطالعه قرار ندادند. از اینرو بعلت کامل نبودن این مطالعات و بمنظور مقایسه بهتر ترکیبات دو دسته، ترمولیز آنهای سولفات کرم نیز به موازات آنهای فلوئوروبریلات و در تحت شرایط تجربی مشابهی، مورد بررسی قرار گرفته است. وزن انتخاب شده در هر یک از این اعمال ترمولیز در حدود یک هزارم سلکول گرم از جسم مورد نظر و افزایش درجه حرارت $5^\circ C$ و یا $10^\circ C$ در ساعت بوده است. جدول شماره ۱ مراحل مختلف ترمولیز این ترکیبات را نشان میدهد:

جدول شماره ۱

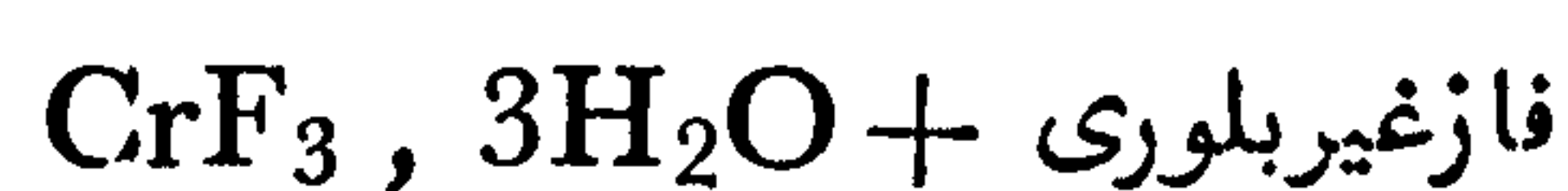
$(NH_4)_2Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$(NH_4)_2Cr(BeF_4)_2 \cdot 12H_2O$
↓ $28^\circ C$	↓ $25^\circ C$
$(NH_4)_2Cr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2Cr(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$
↓ $92^\circ C$	↓ $42^\circ C$
بی آب $(NH_4)_2Cr(SO_4)_2$	$CrF_3, 3H_2O + (NH_4)_2Be_2F_5 + 3H_2O$



↓ 22°C



↓ 107°C



باین ترتیب فازهای بدست آمده از ترمولیز آلنهای سولفات کرم شامل :

نمکهای مضاعف هگزاهیدراته و نمکهای مضاعف بی آب ، و در مورد آلنهای فلئوروبریلات

کرم نمکهای مضاعف هگزاهیدراته میباشد.

الف- نمکهای مضاعف هگزاهیدراته سولفات و فلئوروبریلات کرم

۱- درحالاتی که یون M^I (کاتیون یک ظرفیتی) ، یکی از کاتیون های NH_4^+ و Rb^+

$(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)^+, \text{Ti}^+$ باشد. نمکهای مضاعف هگزا هیدراته، همگی بنفش رنگ است و بر اساس دیا گرامهای دو بای شرر (Debye - Scherrer) مربوط (6) ایزومرف هستند.

۲ - در حالت $M^I = \text{Cs}^+$ ، آلنهای سولفات و فلوئوروبریلات کرم که پایدارترین ترکیبات در دودسته مذکور است ؛ از آغاز آبدهی برنگ سبز متمایل میگردد و نمونه ای از آنها با کاهش وزن سلکولی معادل با ۶ مولکول گرم آب ، کاملاً سبز رنگ است و از نظر اشعه X بکلی غیر بلوری میباشد. این پدیده میسراند که کوئوردیناسیون Cr^{+++} با شرکت اکسیژنهای گروههای سولفات انجام گرفته است.

۳ - وجود هگزا هیدرات $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3)\text{Cr}(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بعلت آنکه این جسم بخوبی تبلور پیدا نمی کند مشکوک بنظر میرسد.

۴ - در حالت $M^I = [\text{C}(\text{NH}_2)_3]$ ، هگزا هیدراتهای سولفات و فلوئوروبریلاته در سیستم روسپوندری و با ۳ جزء اصلی در سلول واحد متبلور میگردد.

ب - نمکهای مضاعف بی آب

۱ - در شرائط انتخاب شده ، از دو گروه نمک مورد مطالعه ، فقط نمکهای مضاعف سولفات ، بصورت بی آب بدست میآید. اگر این ترکیبات را بروش ایزوترم و در درجات حرارت پائین تری نسبت بآنچه که در جدول زیر داده شده است تهیه کنیم ، مشاهده خواهد شد که اجسام حاصل بصورت غیر بلوری است. و اگر بتدریج درجه حرارت بالاتر برده شود بحالت بلوری در میآید. در جدول شماره ۳ بهترین دماهای ممکن برای تبلور این اجسام داده شده است.

جدول شماره ۳ $M^I\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$

Cs^+	Ti^+	Rb^+	NH_4^+	M^I
400	430	460	430	$t^\circ\text{C}$

جدول شماره (۴) نوع سیستم و ثابت های کریستالوگرافی سولفاتهای مضاعف بی آب کرم را که

همگی سبز رنگ میباشد نشان میدهد :

جدول شماره ۴ $M^I Cr (SO_4)_2$

Cs^+	Tl^+	Rb^+	NH_4^+	M^I
P321	(D_3^2)	رومبوئدري		دستگاه بلوری نوع تقارن
8.812	4.776	4.775	4.775	$a \pm 0.003$ $\frac{a}{b}$
8.833	8.401	8.360	8.290	$c \pm 0.004$ $\frac{c}{b}$
1				Z

در مورد همگزائیدراتهای مضاعف فلوئوروبریلات کرم باید ذکر نمود که این ترکیبات قبل از تشکیل نمکهای مضاعف بی‌آب، مطابق فرمول زیر به فلوئوروکرم و پنتافلوئورو دی بریلات کاتیون یک ظرفیتی تجزیه میگردد. این مخلوط که هر دو قسمت آن بلوری میباشد بتوسط اشعه X بخوبی تشخیص داده میشود*.