

# مطالعه پنتافلوئوآنتیموناته‌های مضاعف سدیم و تغییرات شبکه بلورین آنها

نوشته:

نورالدین حبیبی      مرتضی مهرآئین

چکیده:

پنتافلوئوآنتیموناته‌های ساده یک سری ترکیبات با فلزات یک ظرفیتی تشکیل میدهند که فرمول کلی آنها  $M_7SbF_6$  میباشد و برای اولین مرتبه توسط Bystrom (۱) و همکارانش تهیه و مورد مطالعه قرار گرفته است. این محققین موفق به تهیه فلئوآنتیمونهای  $K^+$  و  $Rb^+$  و  $Cs^+$  و  $NH_4^+$  و  $Tl^+$  گردیده‌اند این اسلح همشکل بود و در سیستم اورتورومبیک متبلور میشوند.

هرواحد شبکه بلور از چهار موتیف تشکیل یافته است و گروه فضائی آن  $CmCm$  میباشد با مطالعات انجام شده از نظر کریستالوگرافی ابعاد شبکه هریک از بلورها چنین است.

فرمول جسم	a	b	c
$K_7SbF_6$	$672 \pm 0.01 A^\circ$	$13767 \pm 0.04 A^\circ$	$6749 \pm 0.01 A^\circ$
$Rb_7SbF_6$	674	13788	6774
$Cs_7SbF_6$	6765	14743	711
$(NH_4)_7SbF_6$	6749	14708	6775
$Tl_7SbF_6$	477	14705	6771

برای تهیه این اجسام از اختلاط  $SbF_5$  با کربنات یا اکسید فلزات و یا فلئورور آنها در محیط HF استفاده شده است ولسی در مورد نمک سدیم بروش نتیجه مثبتی نداد و مطالعات بعدی (۲) R Ryan و D. T. Croner نیز نتیجه مشابهی در بر داشته است در کارهای انجام شده توسط اینجانبان (۳ و ۴) با تغییر روش موفق به تهیه  $Na_7SbF_6$  گردید ایم و از مخلوط کرون  $SbF_5$  و NaF بمقدار زیاد و انحلال آنها در آب بلورهای  $Na_7SbF_6$  را بطور خالص تهیه و آنرا مورد بررسی قرار داده ایم و ابعاد شبکه

بلوری آن چنین است .

$$a = 87.082 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$b = 112.234 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$c = 84.51 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

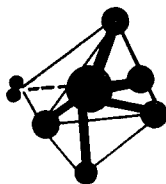
این جسم نیز مثل بقیه املاح پنتافلوئورور در سیستم اورتورومبیک متبلور شده و هر شبکه بلور دارای چهار موتیف میباشد.

تجزیه شیمیائی آنتیموان و فلورور در بلورهای بدست آمده نتایج زیر را داده است

تئوری	تجربی	جسم آزمایش شده
۴۶۳۴	۴۶۵	Sb <sup>۳+</sup> %
۳۶۱۵	۳۶۶	F <sup>-</sup> %

و فرمول  $\text{Na}_7\text{SbF}_6$  تایید گردیده است.

ایون  $\text{SbF}_6^{2-}$  در تمام حالات بصورت اکتائدری میباشد که بعلت وجود یک زوج الکترون آزاد در یکی از جهات هشت وجهی خود تغییر شکل داده است. مطالعات R. Ryan (۲) نیز مؤید این مطلب است و شکل هندسی این یون چنین است.



شکل ۱ - شکل هندسی

املاح مضاعف پنتافلوئورورها :

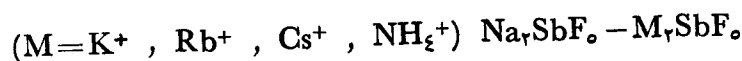
نتیجه کلی مطالعه بر روی  $M_7\text{SbF}_6 - M'_7\text{SbF}_6$  که در آن M و M' یکی از کانیهای قلیائی

ویا آمونیم میباشد در جدول زیر خلاصه شده است.

بطوریکه ملاحظه میشود برحسب نوع ترکیب و اندازه نسبی دو کاتیون که در حضور یکدیگر قرار دارند ممکن است املاح مضاعف ثیدراته و یا دوسری محلول جامد بایک دامنه غیرقابل انحلال در بین آنها و یا محلول جامد پیوسته تشکیل گردد. پنتافلوئورورهای  $\text{Cs}^+ - \text{NH}_4^+$  با پنتافلوئورور سدیم ملح مضاعف و یا محلول جامدی تشکیل نداده و همیشه مخلوط دوپنتافلوئورور توأمآ رسوب کرده است.

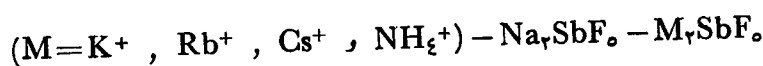
MM'SbF <sub>6</sub>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
K <sup>+</sup>	KNaSbF <sub>6</sub> و H <sub>2</sub> O			
Rb <sup>+</sup>	RbNaSbF <sub>6</sub> و H <sub>2</sub> O	محلول جامد پیوسته		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	غیرقابل انحلال	دارای دوسری محلول جامد	دارای دوسری محلول جامد	
Cs <sup>+</sup>	غیرقابل انحلال	دوسری محلول جامد	دوسری محلول جامد	دوسری محلول جامد

در این مقاله سیستمهای :



را مورد مطالعه قرار داده و سیستمهای دیگر را به بعد موکول مینمائیم.

مطالعه سیستمهای :

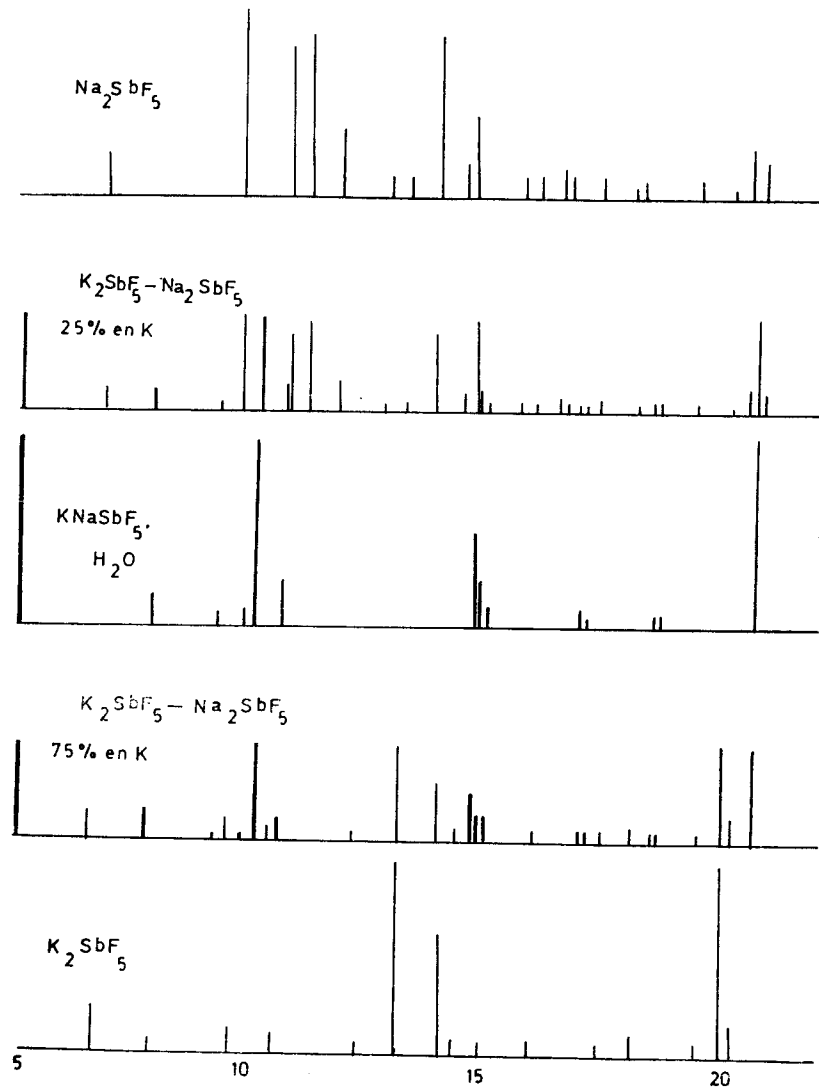


روش تهیه : برای مطالعه این سیستمها مقدار لازم دو نمک ساده یعنی Na<sub>7</sub>SbF<sub>6</sub> و M<sub>7</sub>SbF<sub>6</sub> را با نسبتهای مختلف در آب حل کرده و میگذارند متبلور گردد. مطالعه بر روی اولین بلورهای تشکیل شده انجام گرفته است.



با وجود انحلال قابل ملاحظه هریک از ترکیبات ذکر شده در آب ولی انحلال کامل آنها در مجاورت یکدیگر مقدار زیاد آب لازم دارد. در محلول شفاف مخلوط، بلورهای نمک مضاعف بصورت ورقه های نازکی تقریباً با اندازه ۱ mm<sup>2</sup> و در شروع تبخیر ظاهر میگردد. ملح مضاعف در مولکول خود دارای یک مولکول آب تبلور بوده و بصورت H<sub>2</sub>O و KNaSbF<sub>6</sub> میباشد در شکل شماره ۲ دیفراکتوگرام پودر بلور بدست آمده که با درصدهای مختلفی از پنتافلوئورور ساده تهیه شده با منحنی مربوط به خود اجسام ساده نشان داده شده است.

بطوریکه از منحنیها استنباط میگردد وقتی نسبت هریک از دو تشکیل دهنده ساده بیش از ۰.۵ باشد منحنی مخلوطی از نمک مضاعف و آن جسم ساده را نشان میدهد که تواما رسوب کرده است. اندازه گیری آنتیموان، فلورور و پتاسیم انجام شده و نتایج حاصله در جدول زیر داده شده است

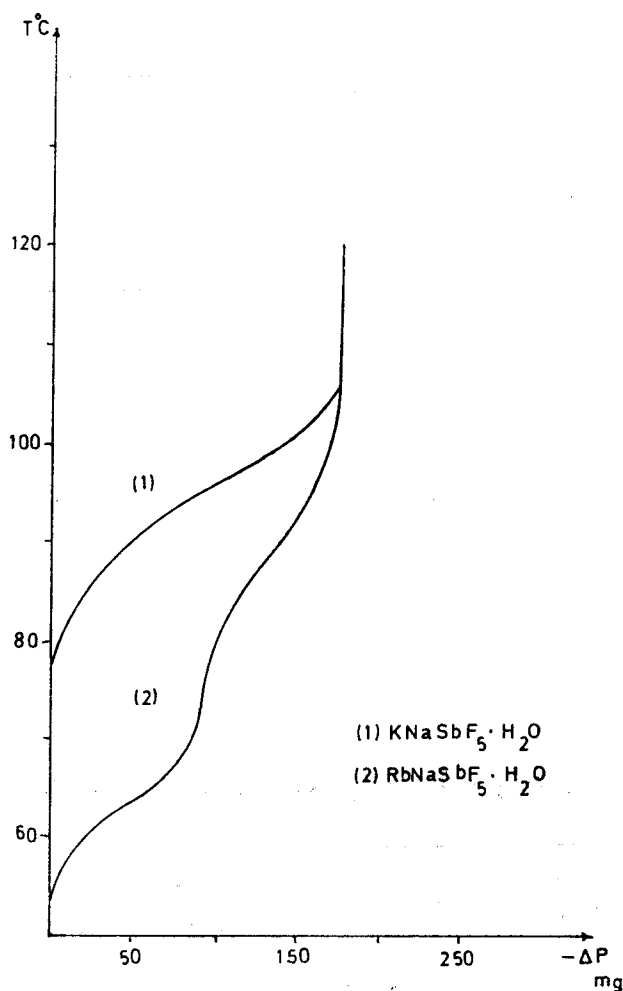
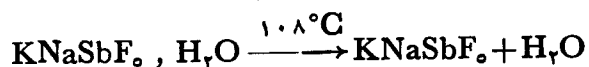


شکل ۲ - دیفراکسیون سیستم  $K_2SbF_5 - Na_2SbF_5$

نوع جسم	نتیجه آزمایش برحسب %	مقدار تئوری برحسب % برای $KNaSbF_6, H_2O$
$Sb^{3+}$	۴۰٫۹	۴۱٫۰۰
$F^-$	۳۲٫۲	۳۲٫۰۰
$K^+$	۱۲٫۹	۱۳٫۰۲

مطالعه ترموگراویمتری بر روی این جسم یک مولکول آب برای هر مولکول جسم مضاعف را تایید میکنند و منحنی مربوط در شکل شماره ۳ نشان داده شده است (منحنی ۱).  
 بطوریکه نتایج تجزیه و ترموگرام نشان میدهد فرمول این جسم  $H_2O$  و  $KNaSbF_6$  میباشد  
 تجزیه حرارتی پنتافلوئورور مضاعف سدیم و پتاسیم در اتمسفر آرگن مورد مطالعه قرار گرفته است تجزیه از

۷۰°C شروع شده و در ۱۰۸°C خاتمه پیدا میکند. افت وزن تثبیت شده معادل بایک مولکول آب برای هر مولکول جسم میباشد و خروج کامل آب بوسیله اسپکتر IR که بر روی جسم خشک بعد از عمل گراویمتری انجام شده تأیید گردیده است.



شکل ۳- ترموگرام اصلاح مضاعف سدیم با پتاسیم و روییدیم

مطالعه رادیو کریستالوگرافی - این جسم در سیستم کوادراتیک متبلور شده و پارامترهای مربوطه

بقرار زیر است :

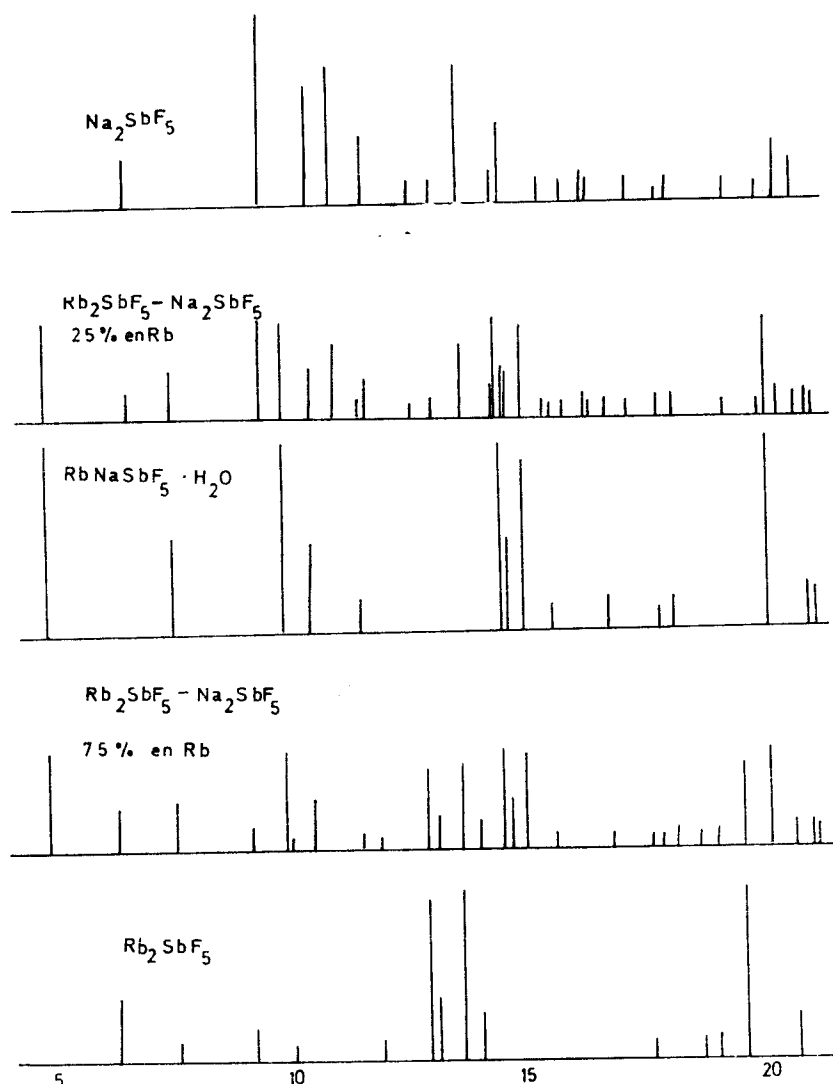
$$a = b = 170.45 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$c = 177.69 \pm 0.11 \text{ \AA}$$

۲ - سیستم  $\text{Na}_2\text{SbF}_5 - \text{Rb}_2\text{SbF}_5$  :

روش تهیه = روش تهیه با آنچه در مورد ملح مضاعف سدیم و پتاسیم ذکر شد مشابه می باشد و بایستی تعداد لازم  $\text{Na}_2\text{SbF}_5$  و  $\text{Rb}_2\text{SbF}_5$  را با یکدیگر مخلوط و در آب حل کرد. نمک مضاعف هیدراته بتدریج متبلور و ته نشین میگردد.

دیفراکتوگرام مربوطه در شکل شماره ۴ نشان داده شده است. بطوریکه از این منحنیها استنباط میگردد وقتی نسبت دوپنتافلورور در مخلوط هریک به ٪ ۵۰ برسد نمک مضاعف هیدراته با فرمول  $\text{RbNaSbF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ته نشین میگردد و برای سایر نسبتها مخلوطی از نمک مضاعف و پنتافلوروری که نسبت آن بیشتر میباشد رسوب میکند.

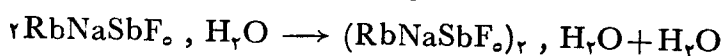


شکل ۴ - منحنی دیفراکسیون سیستم  $\text{Na}_2\text{SbF}_5 - \text{Rb}_2\text{SbF}_5$

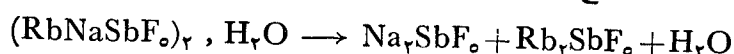
نتایج اندازه گیری آنتمومان، فلورور و روییدیم در بلور حاصل چنین است .

جسم اندازه گیری شده	نتیجه آزمایش برحسب درصد	مقدار تئوری برحسب درصد برای $RbNaSbF_6, H_2O$
Sb	۳۵٫۳	۳۵٫۴۷
F	۲۷٫۶	۲۷٫۷۰
Rb	۲۴٫۷	۲۴٫۹۰

**مطالعه ترموگراویمتری - منحنی تجزیه حرارتی این جسم در شکل ۲ (منحنی ۳) نشان داده شده است.** تجزیه از  $۵۰^{\circ}C$  شروع شده و در  $۱۸۰^{\circ}C$  خاتمه پیدا می‌کند و وزن ثابت شده معادل بایک مولکول آب برای هر مولکول جسم انیدر می‌باشد. این جسم برعکس نمک مضاعف سدیم و پتاسیم در دو مرحله تجزیه می‌گردد و جسم انیدر حاصل نیز مخلوطی از دو نمک ساده می‌باشد و ملح مضاعف انیدر برای آن وجود ندارد مرحله اول تجزیه حرارتی که از  $۵۰^{\circ}C$  شروع می‌شود مطابق فرمول زیر است.



مرحله دیگر تجزیه از  $۷۵^{\circ}C$  شروع شده و در  $۱۰۸^{\circ}C$  خاتمه می‌یابد و عمل بر طبق فرمول زیر انجام می‌شود



بطوریکه ملاحظه می‌شود تجزیه شیمیائی و تجزیه حرارتی فرمول  $RbNaSbF_6$  و  $H_2O$  را تأیید مینماید.

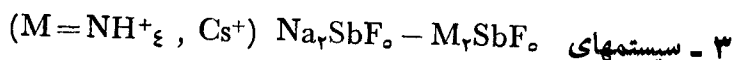
**مطالعات رادیو کریستالوگرافی :** مطالعه بر روی منو کریستال انجام شد. و نتایج آن چنین است:

این جسم در سیستم کوادراتیک متبلور شده و در هر واحد شبکه بلور چهار موتیف وجود دارد و پارامترهای آن چنین است :

$$a = b = ۶۷۰۹۹ \pm ۰۰۰۱ \text{ \AA}$$

$$c = ۱۷۷۹۵۸ \pm ۰۰۰۵ \text{ \AA}$$

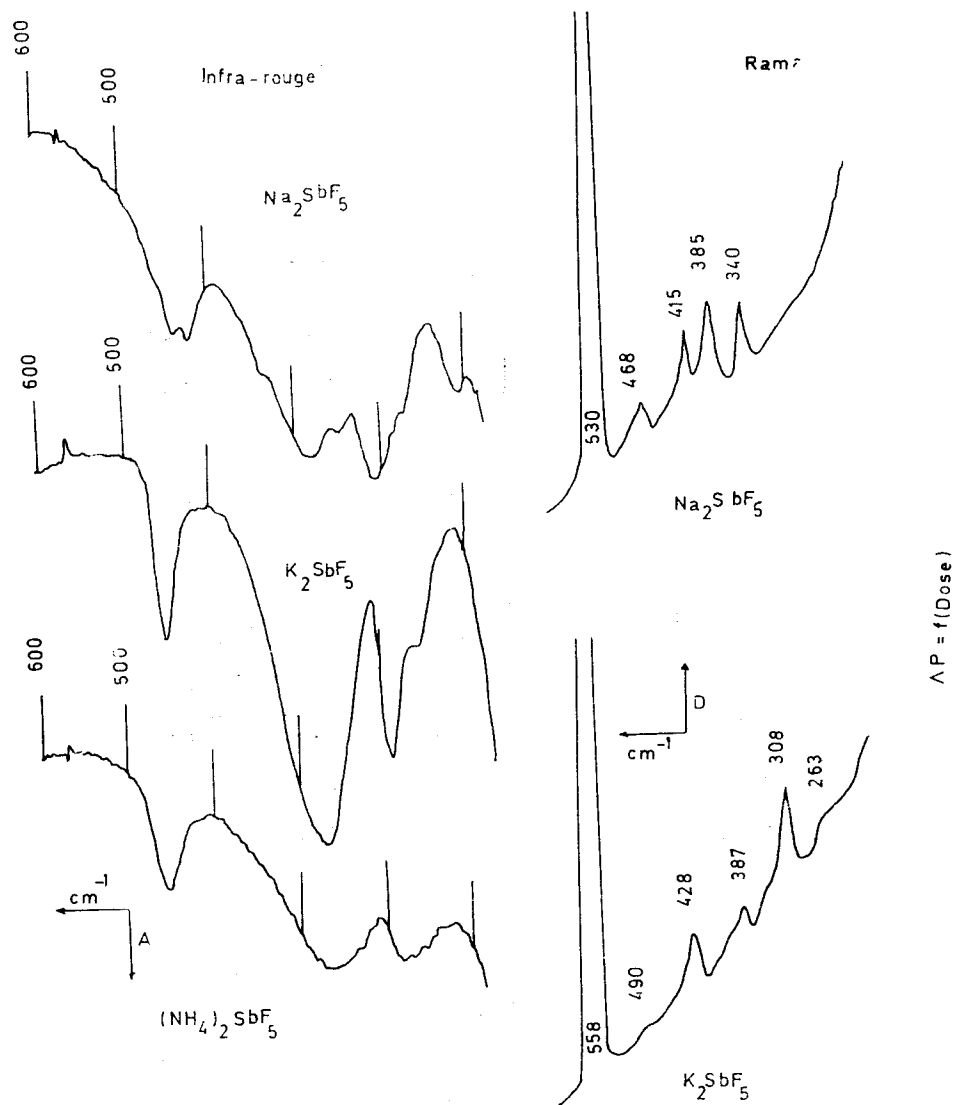
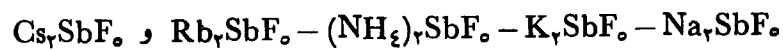
مطالعات اسپکتروسکوپی IR و رامان این ترکیبات بوسیله اینجانبان (۲) انجام و منتشر شده است.



این سیستمها بانسبتهای مختلفی مخلوط و حل شده و نتیجه مطالعات نشان می‌دهد که در تمام موارد دامنه غیر انحلال وجود دارد و همیشه مخلوطی از  $Na_2SbF_6$  و  $Cs_2SbF_6$  یا  $(NH_4)_2SbF_6$  برحسب اختلاط آنها رسوب می‌کند.

علت عدم تشکیل ملح مضاعف و یا محلول جامد را در مورد سزیم میتوان چنین توجیه کرد که به علت اختلاف قابل ملاحظه شعاع ایونی سدیم با سزیم، استخلاف یک ایون بوسیله دیگری در شبکه بلور مقدور نمی‌باشد و در مورد اصلاح آمونیوم با وجودیکه شعاع ایونی  $NH_4^+$  به  $Rb^+$  نزدیک می‌باشد ولی بعلت وجود ایون ئیدرژن در آمونیوم و تشکیل اتصال ئیدرژن در شبکه بلوری آن دخول مولکولهای آب و یا استخلاف ممکن نمی‌باشد و ملح مضاعف تشکیل نمی‌گردد.

۴ - مطالعه اسپکتروسکوپی: مطالعات مربوط به اسپکتروسکوپی IR و رامان پنتافلوربورهای



شکل ه - منحنیهای IR پنتافلوربور سدیم - پتاسیم و آمونیم

درشکلهای (ه) و (و) نشان داده شده است

نتایج حاصله درجدول زیرخلاصه شده است وبا کارهای Adams و Downs (ه) قابل مقایسه

میباشد.

منحنیهای I.R مربوط به ترکیبات مضاعف درشکل (و) نشان داده شده است و نتایج حاصله

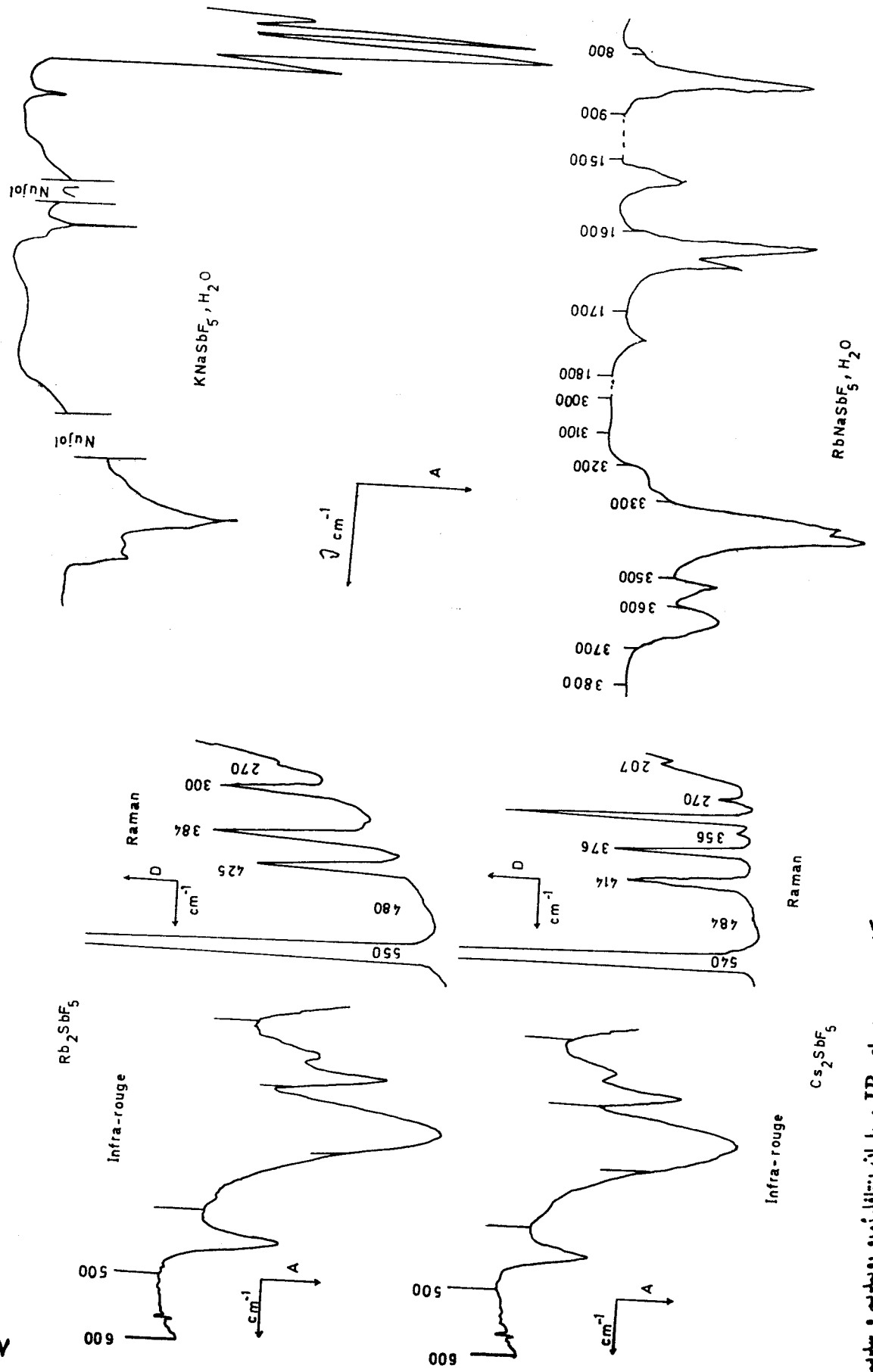
ازمورد  $\text{KNaSbF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  چنین است.



	Na <sub>7</sub> SbF <sub>6</sub>		Cs <sub>7</sub> SbF <sub>6</sub>	
	رامان	مادون قرمز I—R	رامان	مادون قرمز
$\gamma_1 A_1$	۵۳۰	{ ۵۴۰ ۵۲۲	۵۴۰	۵۳۶
$\gamma_2 B_1$	۴۶۸		۴۸۴	
$\gamma_3 A_1$	۴۱۵	۴۳۵	۴۱۴	
$\gamma_4 E$	{ ۳۸۵ ۳۴۰	{ ۳۹۰ ۳۸۰ ۳۵۳	{ ۳۷۶ ۳۵۶ ۳۰۸	۳۵۲ ۲۸۱
$\gamma_5 E$				
$\gamma_6 A$		{ ۲۸۰ ۲۳۰	۳۷۰	۲۵۰
$\gamma_7 B_7$		{ ۲۱۸ ۲۱۰	۲۰۷	۲۲۶
		K <sub>7</sub> SbF <sub>6</sub>	Rb <sub>7</sub> SbF <sub>6</sub>	
$\gamma_1 A_1$	۵۵۶	۵۴۸	۵۵۰	۵۴۰
$\gamma_2 B_1$	۴۹۰		۴۸۰	
$\gamma_3 A_1$	۴۲۸		۴۲۵	
$\gamma_4 E$	۳۸۷	۳۶۷	۳۸۴	۳۶۷
$\gamma_5 E$	۳۰۸	{ ۲۹۵ ۲۸۹	۳۰۰	{ ۲۹۹ ۲۸۹
$\gamma_6 A_1$	۲۶۳	۲۶۵	۲۷۰	۲۶۰
$\gamma_7 B_7$	۲۳۰	۲۰۰	—	۲۳۰

نوع ارتعاش	KNaSbF <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> O
νOH	۳۶۲۲
	۳۵۲۵
	۳۳۶۷
	۳۳۴۰
	۳۲۱۸
δ(HOH)	۱۶۱۲
	۱۶۳۵

W



شکل ۶ - منحنیهای IR و راسان پنتاfluوریدیم و سدیم

شکل ۷ - منحنیهای IR نمکهای مضاعف سدیم با پتاسیم ویا روییدیم

درخاتمه بر خود لازم میدانیم از آقای پروفیسور Mascherpa مسئول آزمایشگاه اسیدهای معدنی دانشگاه علوم و صنعت موت پلپیه که در کارهای فوق ما را با صمیمیت هدایت و راهنمایی کرده اند صمیمانه تشکر نمائیم.

### بیوگرافی

- 1—A. BYSTRÖM et S. BACKLYD et K. A. WILHELM—Arkiv Kemi 4, 175 (1951)
- 2—R. R. RAYAN et D. T. CRONER—Jnory. Chem. 11 (10) 2322 (1972)
- 3—MORTEZA. MEHRAN These presentie á l'universite des Sciences et Techniques du Languedoe Juillet 1973
- 4—N—HABIBI. Pucourant, R Foureade et G MASCHERPA. Bull di la Soci. Chim. di Fr n° 1—2 p21 (1974)
- 5—C. J. ADAMS et A. J. DNWNS. J. Chem. Sac (A). 1534 (1971)

**Etude des penta fluo-antimonates III de sodium  
et les sels doubles de sodium avec les elements  
mono valents**

Par:

N. Habiai      M. Mehraïn

Le trifluorure d'antimoine a faible propriétés basiques malgré la présence d'un doublet électronique libre sur sa couche de valence, par Contre il est un bon accepteur d'ion fluorures.

Dans les systèmes  $SbF_3 - MF$  Byström et ses collaborateurs<sup>(1)</sup> ont isolé, puis étudié des sels alcalins correspondant à quatre stoechiometries différentes.

La serie de  $M_2 SbF_5$  soit  $SbF_3, 2MF$  ( $M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$  et  $Tl^+$ ) où l'ion  $SbF_5^-$  et un octaèdre déformé par la présence d'un doublet électronique libre (Fig. 1).

Tous ses sels sont isotypes et, Cristallisent avec quatre motifs par maille dans le système orthorhombique, groupe d'espace  $Cmcm$ .

Dans cette serie le sel de sodium n'a fait l'objet d'aucune étude, mais nous avons cherché à le préparer afin de Comparer ses propriétés à celles des autres composés de la serie  $M_2SbF_5$ .

**Préparation:** Ce composé a été obtenu en utilisant mélange de  $SbF_3$  et  $NaF$  dans l'eau avec un excès de  $NaF$ .

Par Cristallisation à température ambiante des monocristaux parfaitement transparents apparaissent qui Cristallisent dans le système orthorhombique.

Les valeurs des paramètres affinés sont:

$$a = 8,083 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$b = 11,234 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 5,451 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

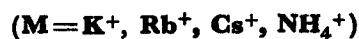
Le diffractogramme de poudre est représenté sur la figure No. 2.

Le sel de sodium n'est donc pas isotype des autres composés  $M_2SbF_5$ . Ceci sera confirmé par les spectres infrarouge et Raman de tous ces pentafluorures d'antimoine (fig. 5 et 6).

#### Les systèmes $M_2SbF_4 - M_2SbF_5$

Nous avons étudié les systèmes  $M_2SbF_5 - M_2'SbF_5$ . L'ensemble des résultats obtenus est représenté sur les tableaux correspondants. Selon la nature et la taille relative des deux cations en présence on observe: soit un sel hydraté, soit deux solutions solides terminales avec une lacune de miscibilité plus ou moins étendue. Soit encore une solution solide continue dans tout le domaine de concentration.

#### Les systèmes $Na_2SbF_5 - M_2SbF_5$



Une étude systématique des systèmes  $Na_2SbF_5 - M_2SbF_5$  ( $M = \text{alcalins et } NH_4^+$ ) a permis de mettre en évidence deux sels doubles hydratés avec le sodium:



Les données radiocristallographiques de ces composés ont été précisées et leurs spectres de vibration ont permis de montrer l'importance de l'influence de l'eau dans la formation de ces sels doubles.

Dans le cas de  $Cs^+$  à cause de la petite taille de  $Na^+$  associé à un beaucoup plus gros ( $Cs^+$ ) la lacune de miscibilité envahit toute l'étendue du diagramme.