

مقایسه سولفات‌ها و فلوئوروبریلات‌ها

نوشته :

دکتر عباس لاری لواسانی

استادیار دانشکده علوم

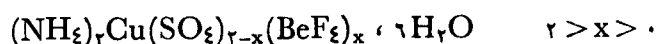
بار مشابه و ابعاد نزدیک بهم آنیونهای چهار وجهی سولفات SO_4^{--} و فلوئوروبریلات BeF_4^{--} ، موجب تشابهاتی (بخصوص از نظر ساختمانی) میان سولفات‌ها و فلوئوروبریلات‌های نظیر می‌گردد. بدیهی است بعضی خواص ترکیبات دو دسته بعلت اختلاف جنس اتمهای سازنده دو آنیون و نیروی متفاوت اتصالات مربوط، یکسان نخواهد بود.

هدف این مقاله، مقایسه سولفات‌ها و فلوئوروبریلات‌ها و معرفی بیشتر ترکیبات اخیر است که کمتر شناخته شده‌سی باشد. تهیه و مطالعه شوئینت‌ها (Schoenites) و زاج‌های (Aluns) سولفاتی و فلوئوروبریلاتی اطلاعات مفیدی در این زمینه فراهم نموده است.

الف - شوئینت‌های سولفاتی و فلوئوروبریلاتی :

شوئینت‌ها نمک‌های مضاعفی بفرمول عمومی $M^I_x M^{II}(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ، می‌باشند. در این فرمول M^I یک کاتیون یک‌ظرفیتی و M^{II} یک کاتیون دو ظرفیتی از سری اول عناصر ترانزیتیسیون و بالاخره X گوگرد و یا سلنیوم را نشان می‌دهد.

می‌توان فلوئوروبریلات‌های مضاعف بفرمول عمومی $M^I_x M^{II}(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$ را نیز به دسته شوئینت‌ها افزود. زیرا مطالعه کریستالوگرافی ترکیبات دو دسته و همچنین تشکیل و مطالعه کریستالوگرافی محلول‌های جامد استخلافی بفرمول :

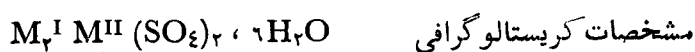


ایزوسرفیسم و تشابه ساختمانی موجود میان شوئینت‌های سولفات و فلوئوروبریلات را ثابت می‌کند.

برای تهیه ایندو دسته از نمکهای مضاعف ، دو نمک ساده مربوط را با نسبت های مولکولی لازم مخلوط و در حداقل مقدار آب حل می کنیم . افزایش مقدار کمی الکل بمحلول سبب رسوب نمک مضاعف به شکل « میکرو کریستال » ها خواهد شد . در صورتی که تهیه بلورهای بزرگ « منو کریستال » مورد نظر باشد ، محلول را در حرارت آزمایشگاه بصورت آرام و تدریجی تبخیر می کنیم .

مطالعه کریستالوگرافی :

کریستالوگرافی شوئینت های سولفات و فلئوروبریلات ، نشان می دهد که این ترکیبات در سیستم منوکلینیک (Monoclinique) و با ۲ موتیف در شبکه واحد متیلور می گردد . در جدول های شماره ۱ و ۲ مشخصات کریستالوگرافی برخی از این ترکیبات را خلاصه کرده ایم .



Zn		Ni		Co		M ^{II} پارامتر
Rb	NH ₄	Rb	NH ₄	Rb	NH ₄	
۶۷۲۴۰	۶۷۲۵۷	۶۷۲۲۹	۶۷۲۵۶	۶۷۲۴۰	۶۷۲۴۲	(A°) a
۱۲۷۴۴۸	۱۲۷۵۴۵	۱۲۷۴۲۱	۱۲۷۴۹۰	۱۲۷۴۵۳	۱۲۷۵۴۹	(A°) b
۹۷۱۸۶	۹۷۲۴۵	۹۷۱۳۶	۹۷۲۰۰	۹۷۱۹۰	۹۷۲۵۵	(A°) c
۱۰۵۷۹۲	۱۰۶۷۸۵	۱۰۶۷۰۲	۱۰۶۷۹۹	۱۰۵۷۹۹	۱۰۶۷۹۸	(o) β
۶۸۴۷۴	۶۹۵۷۱	۶۷۹۷۵	۶۸۷۷۵	۶۸۶۷۵	۶۹۳۷۳	(A°) Vx
۲۷۵۹۷	۱۷۹۱۸	۲۷۵۸۹	۱۷۹۰۸	۲۷۵۹۴	۱۷۸۹۲	g/C _m ^r dx
۲						Z
P2 ₁ /C منوکلینیک						سیستم بلوری و تقارن

جدول شماره ۱

مقایسه جدول های شماره ۱ و ۲ نشان می دهد که حجم شبکه واحد شوئینت های فلئوروبریلات کمی کوچکتر از حجم شبکه واحد شوئینت های سولفات نظیر است .

مشخصات کریستالوگرافی $M_2^I M^{II} (BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$

$M^I = NH_4^+$, Rb^+ $M^{II} = Co^{++}$, Ni^{++} , Zn^{++}

Zn		Ni		Co		M ^{II} پارامتر
Rb	NH ₄	Rb	NH ₄	Rb	NH ₄	
۶۲۰۲	۶۱۶۱	۶۱۸۹	۶۱۵۶	۶۲۰۷	۶۱۳۸	(A°) a
۱۲۳۲۱	۱۲۵۷۵	۱۲۲۹۹	۱۲۵۱۷	۱۲۳۰۸	۱۲۵۵۲	(A°) b
۹۱۴۹	۹۲۷۲	۹۱۱۵	۹۲۱۵	۹۱۸۱	۹۲۷۶	(A°) c
۱۰۵۲۲	۱۰۶۵۶	۱۰۵۵۰	۱۰۶۷۶	۱۰۵۳۷	۱۰۶۷۸	(o) β
۶۷۴۶	۶۸۸۵	۶۶۸۵	۶۷۹۸	۶۷۶۹	۶۸۴۳	(A°r) Vx
۲۵۳۴	۱۷۸۳۰	۲۵۲۴	۱۷۸۲۱	۲۴۹۲	۱۷۸۱۰	g/C _m ^r dx
۲						Z
P2 ₁ /C				متوکلینیک		سیستم بلوری و تقارن

جدول شماره ۲

ب - زاج های سولفاتی و فلئوروبریلاتی:

زاج ها 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 چهاروجهی دو ظرفیتی مانند

SO_4^{--} و یا BeF_4^{--} می باشد.

مطالعه کریستالوگرافی زاج های سولفاتی و فلئوروبریلاتی کرم نیز ضمن اثبات ایزومرفیسم موجود

میان ترکیبات دو دسته ، کوچکتر بودن حجم شبکه واحد زاج های فلئوروبریلات را نسبت به زاج های

سولفات نظیر تأیید می کند.

تفسیر نتایج :

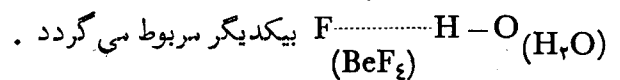
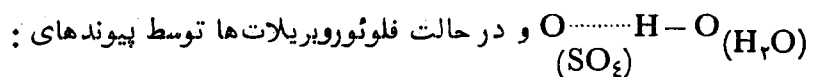
۱ - با توجه به حجم تر بودن آنیون فلئوروبریلات نسبت به آنیون سولفات ، کوچکتر بودن حجم

شبکه واحد ترکیبات فلئوروبریلاتی نسبت به سولفاتهای نظیر قابل دقت و مطالعه می باشد. زیرا قرار

گرفتن آنیون فلوئوروبریلات به جای آنیون سولفات ، انقباضی در شبکه واحد مربوطه بوجود آورده است . از سوی دیگر مطابق نتایج تجربی ، درجه حرارت آغاز بی آب شدن شوئیت های فلوئوروبریلات بالاتر از شوئیت های سولفات نظیر می باشد .

این دو پدیده را می توان معلول چگونگی ساختمانی این ترکیبات دانست :
 ساختمان شوئیت های سولفاتی و فلوئوروبریلاتی متشکل از چهار وجهی های آنیون مربوطه و هشت وجهی های $M^{II}(\text{OH})_6$ و بالاخره یونهای M^I می باشد که در فواصل میان مجموعه های فوق قرار دارد .

دو مجموعه چهار وجهی و هشت وجهی در حالت سولفاتها توسط پیوندهای :



دو پدیده ذکر شده را می توان نتیجه اختلاف انرژی این دونوع پیوند دانست :

- کوتاه تر بودن پیوندهای $\text{F} \cdots \cdots \text{H} - \text{O}$ نسبت به پیوندهای $\text{O} \cdots \cdots \text{H} - \text{O}$ سبب انقباض

شبکه واحد در حالت فلوئوروبریلاتها می گردد .

- پیوندهای $\text{F} \cdots \cdots \text{H} - \text{O}$ نسبت به پیوندهای $\text{O} \cdots \cdots \text{H} - \text{O}$ قوی تر بوده و همین امر موجب

بالاتر بودن درجه حرارت آغاز بی آب شدن برای فلوئوروبریلاتها می شود .

۲ - در شوئیت های سولفاتی و فلوئوروبریلاتی نظیر ، حجم شبکه واحد وقتی کاتیون یکظرفیتی

NH_4^+ است ، بزرگتر از موقعی است که Rb^+ باشد .

با توجه به نزدیکی بسیار زیاد شعاعهای یونی NH_4^+ و Rb^+ ، میتوان این اختلاف را ناشی

از اثر پیوندهای هیدروژنی موجود در اطراف یون NH_4^+ دانست . از آنجائیکه این پیوندها در حالت مربوط

به فلوئور قوی تر از حالت مربوط به اکسیژن می باشد ، اختلاف حجم حاصل در حالت فلوئوروبریلاتها بیشتر

است .

فهرست مأخذ :

- 1) Tedenac , Avinens , Cot et Maurin C. R. Acad. Sc. Paris , t 268 1969 P. 240
- 2) Lari - Lavassani , Avinens et Cot C. R. Acad. Sc. Paris, t 268 , P (1782 - 1784)
(19 mai 1969)
- 3) Lari - Lavassani , Avinens et Cot C. R. Acad. Sc. Paris, t 270 P (1973 - 1975)
15 Juin 1970
- 4) Tedenac Thèse de Doctorat 1969 Montpellier France
- 5) Granier Thèse de Doctorat 1969 Montpellier. France
- 6) Lari - Lavassani Thèse de Doctorat 1970 Montpellier France