

## مطالعه شونیت‌های کروماتی



نوشته :

دکتر عباس لاری لواسانی

استادیار دانشگاه تهران

در مقاله گذشته بمنظور مقایسه آنیونهای سولفات  $\text{SO}_4^{--}$  و فلوئوروبریلات  $\text{BeF}_4^{--}$  ، برخی از شونیت‌های سولفاتی و فلوئوروبریلاتی را مورد مطالعه قرار دادیم .  
در این مقاله پس از مطالعه شونیت‌های کروماتی و مقایسه آنها با شونیت‌های سولفاتی ، تغییرات ناشی از جانشینی آنیون سولفات توسط آنیون کرومات را بررسی می‌کنیم .

### ۱- مطالعه شونیت‌های کروماتی :

از کارهای انجام شده در مورد کروماتهای مضاعف ، می‌توان بررسی‌های GROGER<sup>(۱)</sup> ، BARKER<sup>(۲)</sup> و TUTTON<sup>(۳)</sup> را در گذشته‌ی نسبتاً دور و مطالعات FRANK<sup>(۴)</sup> ، SHANNON<sup>(۵)</sup> و GUILLEM<sup>(۶)</sup> را در سالهای اخیر نام برد .  
در سال ۱۹۷۰ ، Guillem پس از تهیه و مطالعه‌ی برخی از این ترکیبات ، روش تهیه و مطالعه کریستالوگرافیک و ترموگراویمتریکی  $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  را بشرح زیر ارائه نموده است :

### الف - روش تهیه :

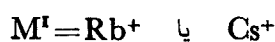
برای تهیه شونیت کروماتی منیزیم - سزیم ، کرومات منیزیم  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{MgCrO}_4$  و کلوروسزیم

را به نسبت مولکولی لارم در حداقل مقدار آب حل و محلول را بحال خود رها می‌کنیم. در اثر تغلیظ ملامبم و تدریجی محلول، نمک مضاعف جدا و ته‌نشین می‌شود.

در مورد شونیت کروماتی منیزیم-رویدیم که بلورهای آن بعلت ناپایداری در حرارت آزمایشگاه، آب‌زدست می‌دهد، محلول کرومات منیزیم و کلرور رویدیم را مطابق روش بالا تهیه و تا تشکیل بلورهای نمک مضاعف، در حرارت حدود صفر درجه سانتیگراد نگهداری می‌کنیم.

### ب - مطالعه کریستالوگرافیک :

بررسی‌های انجام شده توسط اشعه X نشان می‌دهد که این ترکیبات با شونیت‌های سولفات‌ی و فلئور و بریلاتی ایزومرف و دستگاه بلوری آنها سیستم منوکلینیک با ۲ موتیف در شبکه واحد ساختمان بلوری می‌باشد. مشخصات کریستالوگرافیک شونیت‌های ذکر شده را در جدول شماره ۱ خلاصه کرده‌ایم.

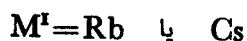
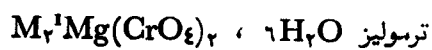


دستگاه بلوری - نوع تقارن	Z	$V_x A^{\circ 3}$	$\beta^\circ$	$c A^\circ$	$b A^\circ$	$a A^\circ$	پارامتر / $M^I$
منوکلینیک P2 <sub>1</sub> /C	۲	۷۲۷۹۳۷	۱۰۶۲۸	۹۵۳۶	۱۲۲۶۴۵	۶۲۲۸۹	Rb
		۷۶۳۳۷	۱۰۶۱۰	۹۶۱۱	۱۲۲۹۷۱	۶۳۳۷۶	Cs

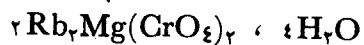
جدول شماره ۱

### ج - مطالعه ترموگراویمتریک :

وزن انتخاب شده در ترمولیز این اجسام یکهزارم مول از جسم، و افزایش درجه حرارت ۵۰۰ در ساعت بوده است. جدول شماره ۲ مراحل مختلف عمل را در شرایط تجربی ذکر شده نشان می‌دهد: مطالعه ترکیبات حاصل، توسط اشعه X نشان می‌دهد که کروماتهای مضاعف ع آبی و هم‌چنین نمکهای مضاعف بی‌آب، هر کدام باهم ایزومرف می‌باشند.



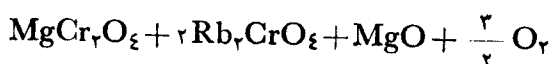
↓ ۲۰۰°C



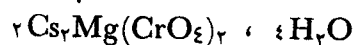
↓ ۵۰۰°C



↓ ۶۴۰°C



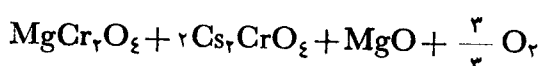
↓ ۴۵۰°C



↓ ۱۱۵۰°C



↓ ۷۳۰°C



جدول شماره ۲

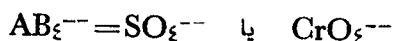
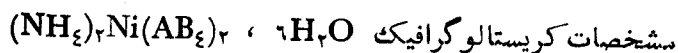
۲- مقایسه شونیت‌ها و تفسیر نتایج حاصل :

جانشین آنیون  $CrO_4^{--}$  بجای آنیون  $SO_4^{--}$  ، موجب تغییر حجم واحد شبکه ، تغییر پایداری حرارتی و برخی خواص دیگر شونیت‌ها می‌گردد.

چون این تغییرات علاوه بر جنس آنیون ، تابع حجم و نوع کاتیون‌ها نیز می‌باشد ، چگونگی تأثیر هریک از این عوامل را جداگانه بررسی می‌کنیم :

الف - تأثیر آنیون :

برای بررسی اثر آنیون در شبکه بلوری این اجسام ، دو ترکیب دارای کاتیونهای مشابه انتخاب و مشخصات کریستالوگرافیک آنها را مقایسه می‌کنیم (جدول شماره ۳).



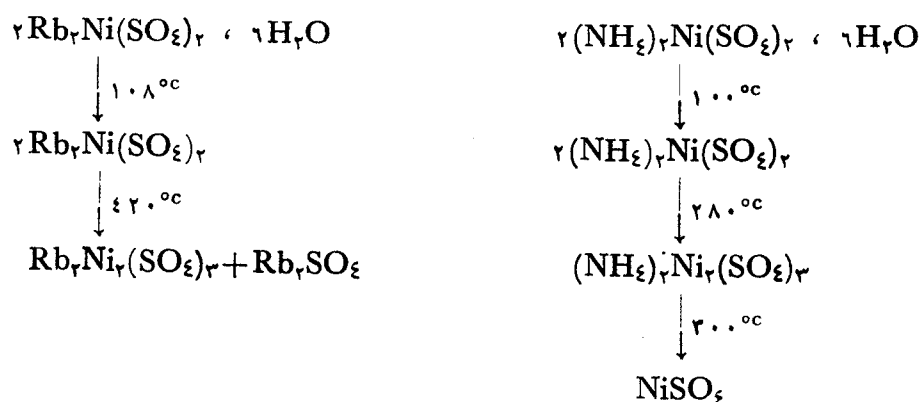
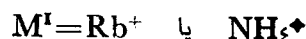
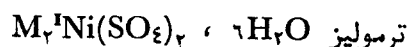
دستگاه بلوری نوع تقارن	Z	$V_x A^{o3}$	$\beta^o$	$c A^o$	$b A^o$	$a A^o$	پارامتر
							$AB_4^{--}$
منوکلینیک P2 <sub>1</sub> /C	۲	۶۸۷۷۵	۱۰۶۷۹۹	۹۲۰۰	۱۲۷۴۹۰	۶۷۲۵۶	$SO_4^{--}$
		۶۹۸۷۲	۱۰۵۷۲۸	۹۲۹۱	۱۲۷۵۳۳	۶۷۲۱۶	$CrO_4^{--}$

جدول شماره ۳

این مقایسه و نتایج حاصل از مطالعه ترموگراویمتریکی، ثابت می‌کند که جانشینی آنیون کرومات بجای آنیون سولفات، موجب افزایش حجم واحد شبکه و کاهش پایداری حرارتی شوئیت‌ها می‌گردد.

ب - اثر کاتیون یکظرفیتی  $M^I$  :

ترموگراویمتری شوئیت‌ها توسط <sup>(۶)</sup>GUILLEM ، <sup>(۷)</sup>KOHLER ، <sup>(۸)</sup>OZEROVA ، <sup>(۹)</sup>EGOROVA ، <sup>(۱۰)</sup>BENRATH و <sup>(۱۱)</sup>GRANIER مورد مطالعه قرار گرفته است، براساس نتایج بدست آمده پایداری حرارتی این ترکیبات تابع جنس آنیون و نوع کانیونها می‌باشد. بمنظور بررسی اثر کاتیون یکظرفیتی، شوئیت‌های سولفاتی روییدیم نیکل و آمونیم نیکل را انتخاب و ترمولیز آنها را مقایسه می‌کنیم (جدول شماره ۴).



جدول شماره ۴

چنانچه ملاحظه می‌شود، درجه حرارت آغاز آبدهی در حالت  $M^I = Rb^+$  بالاتر از حالت  $M^I = NH_4^+$  می‌باشد. این پدیده می‌رساند که ملکولهای آب در شبکه بلوری نمک مضاعف روییدیم نیکل، با نیروی اتصال بیشتری نگهداری می‌شود.

ج - اثر کاتیون دو ظرفیتی :

جنس کاتیون دو ظرفیتی نیز در پایداری حرارتی شوئیت‌ها تأثیر می‌گذارد، بعنوان مثال درجه حرارت آغاز آبدهی شوئیت‌های سولفاتی روییدیم نیکل، روییدیم کبالت و روییدیم - روی را مقایسه می‌کنیم (جدول شماره ۵).

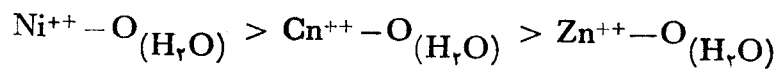
درجه حرارت آغاز آبدهي  $\text{Rb}_7\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{++}, \text{Co}^{++}, \text{Zn}^{++}$

Zn	Co	Ni	$\text{M}^{\text{II}}$
۸۰	۹۵	۱۰۸	$0^\circ\text{C}$

جدول شماره ۵

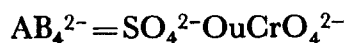
تفاوت پایداری حرارتی این ترکیبات را می توان معلول قدرت متفاوت اتصالات  $\text{Ni}^{++}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  ،  $\text{Co}^{++}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  و  $\text{Zn}^{++}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  دانست و رابطه زیر را میان آنها برقرار نمود.



### فهرست منابع

- ۱ - GRÖGER Z. Anorg Chem 58 , 412 . (1908) .
- ۲ - BARKER J, Chem. Soc. 99 (2) , 1328 (1911) .
- ۳ - TUTTON et PORTER Zeitschrift für Kristallographie 51 , 53 (1912) .
- ۴ - FRANK et KOHLER Anorg chem 331 , P27 (1964) .
- ۵ - SHANON et PREWITT Acta Cryst. B 25 P. 925 (1969) .
- ۶ - GUILLM - Thèse de Doctorat , Montpelier , FRANCE 1970 .
- ۷ - KOHLER et FRANK - Z Anorg Chem 331 , P 17 (1964) .
- ۸ - OZEROVA et IVANOVA , MOSKOV , Un , Ser II n°4 - 1960 .
- ۹ - OZEROVA et EGOROVA - Z Neorg. Kim. 6 - P. 966 (1961) .
- ۱۰ - BENRATH - Z Anorg - Chem 202 1931 - P. 161 .
- ۱۱ - GRANIER , Thèse de Doctorat , Montpellier , FRANCE 1969 .

## ETUDE COMPAREE DE QUELQUES SELS DOUBLES DE FORMULE



PAR : LARI - LAVASSANI - Abbasse

Les Schoenites Forment une Série de Composés isomorphes, ILS Cristallisent tous dans le - Système monoclinique  $P2_1/C$  avec deux motifs Par maille .

La Stabilité thermique des CHROMATES est toujours Plus faible que Celle des - Sulfates homoloques . le Comportement thermique est influencé Par la nature des ions monovalents ou divalents .

Dans une famille de Composés Comportant le même anion divalent ( $SO_4^{2-}$ ) , les resultats Obtenus Par analyse thermogravimétrique et diffraction X , nous Permettent de dire que la force de liaison  $Ni^{2+} - O_{(H_2O)}$  est Plus élevée que  $Co^{2+} - O_{(H_2O)}$  OU  $Zn^{2+} - O_{(H_2O)}$ .