

فلوئو آنتیمو ناتهای فلزات دو ظرفیتی

نوشته:

نورالدین حبیبی

دانشکده فنی

چکیده:

تری فلوئورور آنتیموان با وجودیکه در روی باند ظرفیت خود دارای یک زوج الکترون آزاد است خاصیت بازی کمی دارد. ولی بالعکس قبول کننده خوبی برای ایون فلوئور را دارد.

برای اولین بار Byström و همکارانش سیستمهای $SbF_6 - MF$ را که در آنها M یک کاتیون قلیائی ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+$) است مطالعه کرده و چهار سری ترکیب مختلف بفرمولهای زیر تهیه کرده اند:

۱- $(M, SbF_6)_n$ - در این ترکیب آنیون SbF_6^- اکتاوردی است که بعلت وجود یک زوج الکترون آزاد تغییر شکل داده است.

۲- MSb_4F_{13} - این املاح در سیستم کوادراتیک متبلور شده و بوسیله چهار ملکول SbF_3 که با پند فلوئورور با یکدیگر متصل شده اند تشکیل شده است.

۳- MSb_4F_7 - املاح سدیم و پتاسیم آنها تهیه شده و هردو در سیستم کوادراتیک متبلور می شوند.

۴- MSb_7F_7 - نامبرگان فقط ترکیب $CsSb_7F_7$ را تهیه و بررسی کرده اند این آنیون از دوهرم مشابه شکل که بوسیله یک رأس یکدیگر متصل شده اند تشکیل شده است.

سری کامل املاح قلیائی این ترکیبات توسط اینجانب و همکاران بررسی شده (۴ و ۵) و املاح مضاعف موجود بین کاتیونهای قلیائی نیز بررسی و منتشر شده است (۶).

۵- Muller و Date در ضمن مطالعه فلوئو آنتیموناتها وجود نمک $[Ni(SbF_6)_6H_2O]$ را که از ترکیب فلوئورور آنتیموان و کربنات نیکل در محیط HF رقیق تهیه شده است اعلام داشته اند ولی خواص آن سورد بررسی قرار نگرفته است مطالعات اینجانب که بكمک پروفیسور ماشراپا استاد دانشگاه علم و صنعت مونت پلیه فرانسه انجام گرفته است شامل بررسی نمکهای مختلف فلوئو آنتیموناتهای فلزات دو ظرفیتی بخصوص عناصر ترانزیسیون میباشد. بیشتر این املاح تهیه شده و مورد مطالعه قرار گرفته و یا در جریان مطالعه است.

طرز تهیه:

برای تهیه این املاح نسبتها مختلفی از MF_2/SbF_3 مورد بررسی قرار گرفته و شش سری املاح با فرمولهای $M(Sb_2F_{13})_2$, $M(Sb_2F_{11})_2$, $M(Sb_2F_9)_2$, $M(Sb_2F_7)_2$, $M(Sb_2F_5)_2$ و بالاخره $M(Sb_2F_3)_2$ به ترتیب کاتیونهای Mn , Hg , Ni , Co , Cd , Zn , Cu بررسی شده است. املاح بدست آمده در جدول شماره ۱ خلاصه شده است.

SbF_3/MF_2	1 $MSbF_5$	$1/2M(SbF_4)_2$	$1/3M(Sb_3F_{11})$	$1/4M(Sb_2F_7)_2$	$1/6M(Sb_3F_{10})_2$	$1/8M(Sb_4F_{13})_2$
M						
Cu	-	+	+	+	+	+
Cd	+	+	-	+	+	-
Co	-	+	+	+	-	+
Ni	-	+	-	+	-	+
Zn	-	+	-	+	-	+
Hg	+	+	-	-	-	+
Mn	+	+	-	-	-	-

جدول شماره ۱

در این جدول املاح تهیه شده باعلامت (+) نشان داده شده است تمام ترکیبات بدست آمده بغيراز $HgSbF_6$ در محلول خود دارای آب تبلور بوده و تعداد مولکولهای آب تبلور در مورد املاح مختلف از یک تا ۷ تغییر میکند.

روش تهیه: برای تهیه املاح مقدار لازم اکسید آنتیموان را با اکسید یا کربنات فلز مورد نظر مخلوط و در اسید فلوریدریک ۰.۴٪ حل کرده و محلول حاصل خود گذاشته شده تا حلحل تبخیر و املاح متبلور شوند. انحلال ممکن است بكمک حرارت صورت گیرد. محیط کار بایستی طوری باشد که وجود گازهای سمی HF ایجاد ناراحتی و سمومیت نکند. ظروف نیز بایستی از جنس پلی اتیلن یا ترکیبات دیگری باشد که تحت تأثیر اسید فلوریدریک قرار نگیرد.

اندازه گیری: کلیه اندازه گیریها و آزمایشها انجام شده بروی بلورهای انجام شده است که از داخل محلول جدا و در هوای آزاد خشک شده است. در مورد تمام ترکیبات مقادیر آنتیموان، فلورور، عنصر فلزی و همچنین آب تبلور اندازه گیری شده و دانسیته جسم نیز تعیین گردیده است.

الف - اندازه گیری آنتیموان بوسیله پرمنگنات بصورت تیتراسیون برگشتی در حضور ICl و تراکلوروکربن.

ب - فلورور - بروش پتانسیو متری با استفاده از از الکترود فلورور

ج - یون فلز، بوسیله E.D.T.A در حضور معرف مناسب

د - آب تبلور - بروش الکتروگرامتری - ترکیبات مختلفه آب خود را بین ۰.۹ تا ۰.۶ درجه سانتیگراد ازدست میدهند

در حرارت بیش از ۶۰ درجه اسکان تصحیح فلورور آنتیموان وجود دارد.

هـ دانسیتهـ بروش پیکنومتری با استفاده از تراکلور کربن و یاسیکلوهگزان.

فرمول شیمیایی بلورها پس از اندازهگیری مقدار اجسام تشکیل دهنده مشخص گردیده است. در زیر املاح بدست آمده

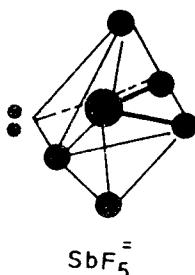
بطور سری بررسی میگردد.

۱- $M(SbF_6)$: در این سری املاح Mn , Hg , Cd جداشده است ترکیب جیوه بدون آب و بلورهای حاصل بصورت

فلسهای سبزرنگ میباشد ترکیب Cd دارای یک مولکول آب تبلور Mn دارای ۶ مولکول آب تبلور است. هردو ترکیب اخیر دارای حلالت Non Congruent میباشند و هنگام نرم کردن آنها برای بررسی RX در آب تبلور خود محل میشنوند و با توجه باینکه ملح جیوه نیز دارای تک بلور مناسب نیست مطالعه کریستالوگرافی این املاح کامل نشده است.

آنیون SbF_6^- از یک اکتائدر تشکیل شده است که بعلت وجود یک زوج الکترون آزاد کمی تغییر شکل داده است

شکل شماره ۱



شکل (۱)

۲- $M(SbF_4)_2$: تمام ترکیبات عنصر یادشده تهیه و مطالعه ترافلوئو آنتیمونهای Zn , Cu , Ni , Co

کامل و منتشر شده است (۴). ترکیبات جیوه و منگنز و کادمیوم نیز تهیه شده است. این ترکیبات با ۷ مولکول آب و در سیستم منوکلینیک متبلور میشنوند.

آنیون SdF_4^- بحسب موارد دارای فرمهای مختلفی است که در شکل شماره ۲ دیده میشود.

۳- $M(Sb_2F_7)_2$: در این سری برای جیوه و Mn ترکیب مشخصی بدست نیامده ولی برای سایر عنصر یاد شده

بلورهایی بدست آمده است. تمام ترکیبات حاصل ئیدراته بوده و دارای ۷ مولکول آب تبلور هستند. نتیجه تجزیه شیمیایی این سری در جدول شماره ۲ داده شده است

ساختمان آنیون $Sb_2F_7^-$ از چهار وجهی هائی تشکیل شده که بوسیله یک فلوئورور یکدیگر متصل میباشند و

در شکل شماره ۳ ترکیبات سزیم و پتاسیم مشخص گردیده و املاح دو ظرفیتی شباهت به ملح پتاسیم دارند.

۴- (۴-۱) $M(Sb_3F_{11})$: در این سری فقط برای Cu و Co بلورهای تهیه شده و عنصر دیگر بالاصلاً متبلور نیستند و یا

مخلوطی از سیستمهای دیگر رسب کرده است. دو ترکیب حاصل نیز دارای حلالت Non Congruent بوده و هنگام نرم کردن تجزیه میشوند و یا گرام RX پودرانها با نتایج حاصله از پارامتر هم آهنگی نشان نمیدهند.

۵- $M(Sb_3F_{11})_2$: در این سری فقط ترکیبات Cu و Cd بصورت متبلور جدا شده و بطور خالص تهیه شده است.

در مولکول این ترکیبات ۶ مولکول آب تبلور وجود دارد و مطالعه کریستالوگرافی آن کامل نشده است.

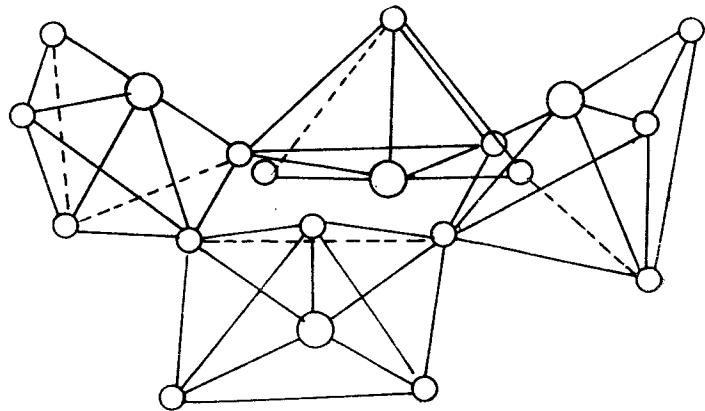
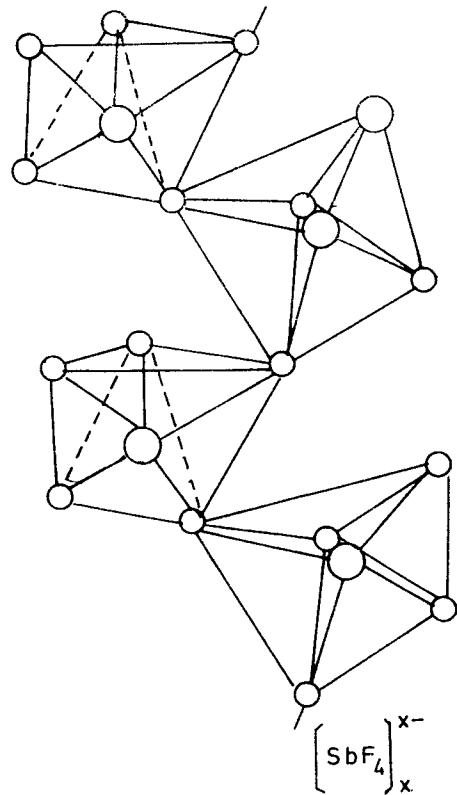
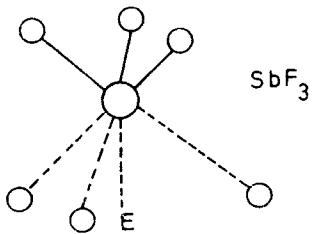
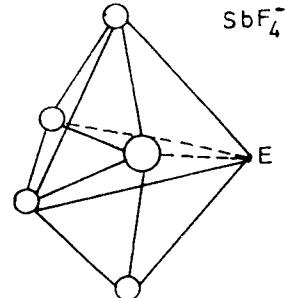
۶- $M(Sb_4F_{13})_2$: در این سری بغيراز کادمیوم و منگنز بقیه ترکیبات متبلور شده اند فرم ساختمانی آنیون سربوطه

در شکل شماره ۴ نشان داده شده است.

این ترکیبات با ۷ مولکول آب متبلور میشوند و دارای حللات Non Congruent هستند و مطالعه کریستالو-

گرافی آنها با شکالاتی مواجه است.

\circ F
 \bullet Sb

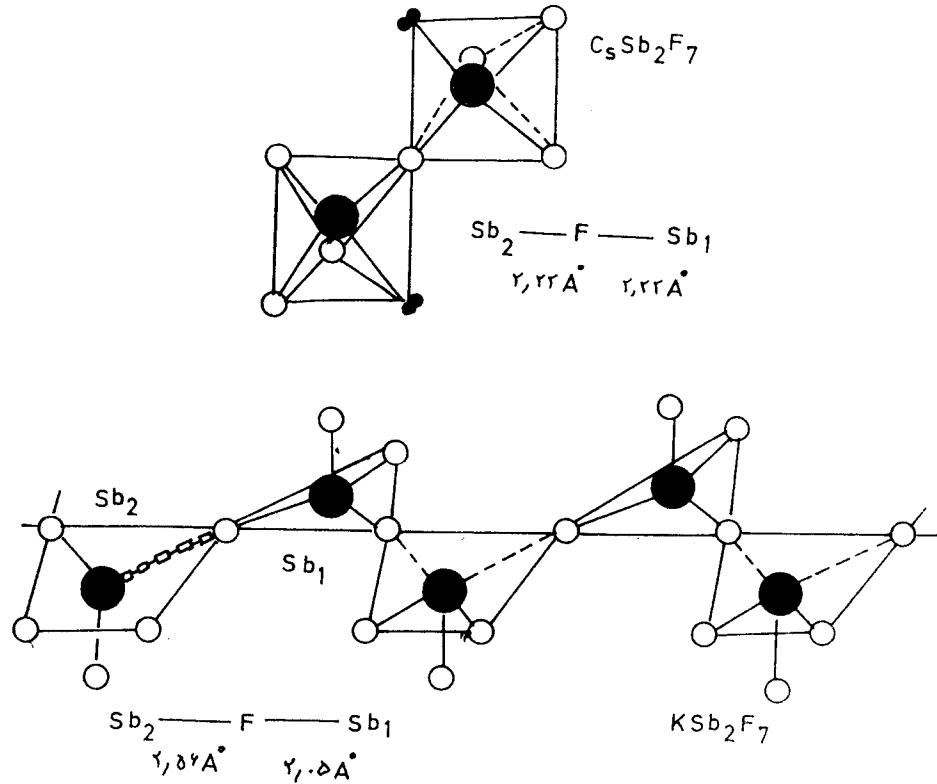


$Sb_4F_{16}^{4-}$

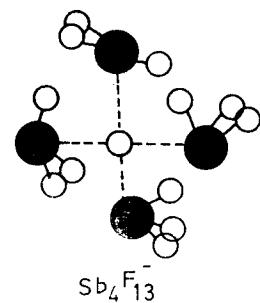
(7)

$Zn(Sb_2F_7)_2$	Sb	F	Zn	H_2O
پیدا شده	۵۱	۲۸	۷, ۷۸	۱۳, ۱
تُوری	۵۱, ۵	۲۸, ۱	۷, ۹۵	۱۳, ۳
$Ni(Sb_2F_7)_2$	Sb	F	Ni	H_2O
پیدا شده	۵۷, ۸	۲۹, ۹	۷, ۷	۷, ۴
تُوری	۵۷, ۲	۲۹, ۴	۷, ۴	۷, ۲۵
$Cu(Sb_2F_7)_2$	Sb	F	Cu	H_2O
پیدا شده	۵۷۷۵	۲۸, ۳	۷, ۹	۱۴
تُوری	۵۱, ۲	۲۸, ۱	۷, ۲۳	۱۳, ۴
$Cd(Sb_2F_7)_2$	Sb	F	Cd	H_2O
پیدا شده	۴۹, ۵	۲۷, ۴	۱۵, ۱	۱۵, ۷۱
تُوری	۴۹, ۱	۲۷, ۱۲	۱۱, ۳	۱۵, ۷۱
$Co(Sb_2F_7)_2$	Sb	F	Co	H_2O
پیدا شده	۵۰۰۳	۲۸, ۳۸	۷, ۲۲	۱۳, ۳
تُوری	۵۱	۲۸, ۳۵	۷, ۲۸	۱۳, ۴

جذب



شکل (۳۳)

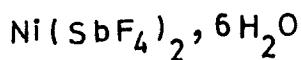


شکل (۳۴)

مطالعه رادیوکریستالوگرافی

الف - دیاگرام پودر RX - برای این منظور ویرای هرسی بلورهایی از داخل محلول برداشته شده و پس از خشک شدن در هاوون عقیق سائیده شده و منحنیهای دیفراکسیون RX مربوطه رسم شده است. برای اطمینان از خلوص بلورهای منحنیهای بدست آمده در مراحل مختلف و نیز با منحنیهای حاصل از سری های دیگر مطابقت داده شده است. پس از تعیین پارامترهای کریستالوگرافی (موضوع قسمت ب) که بكمک تک بلور محاسبه شده است با استفاده

از دستگاه اوردیناتور (I.B.M) محاسبه شده با θ بدست آمده مطابقت داده شده است و در جدول شماره ۳ این مقایسه در مورد تترافلوبنیومونات نیکل مشا هده میشود.



hkl	$\theta_{\text{Calc.}}$	$\theta_{\text{obs.}}$	$d_{\text{Calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I\%$
020	4, 888	4, 89	9, . 39	9, . 35	3.
-111	9, 35-	9, 34	4, 741	4, 749	4.
040	9, 813	9, 810	4, 520	4, 518	100
021	9, 805	9, 800	4, 500	4, 500	55
-121	10, 279	10, 25	4, 317	4, 315	4.
110	11, 155	11, 155	3, 981	3, 981	40
-131	11, 57-	11, 550	3, 808	3, 813	5
-122	12, 483	12, 450	3, 594	3, 545	10
002	13, 109	13, 13	3, 384	3, 383	40
130	13, 175	13, 19	3, 379	3, 376	90
051	13, 977	13, 950	3, 189	3, 193	12
022	14, -58	14, -55	3, 159	3, 172	20
-142	15, 173	15, 21	2, 943	2, 934	10
-151	15, 337	15, 345	2, 912	2, 908	20

جدول سه

ب- تعیین پارامتر بلور: پارامتر بلورها بکمک RX ویزنیرگ (الاطافک ویزنیرگ) بروش بلور چرخان و ویزنیرگ محاسبه شده است.

برای این منظور ابتدا بلورها را بکمک میکروسکوپ پلاریزاسیون بررسی و تک بلور کاملی که دارای سطوح مناسب باشد انتخاب و آنرا داخل لوله هائی قطر $2/2$ میلی متر (لوله های Lindemann) داخل کرده سپس بر روی نوک گونیومتر نصب و پس از تنظیم مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج بدست آمده در مورد بعضی از تترافلوبنیوموناتها در جدول شماره ۴ نشان داده شده است.

جسم	$\text{Co}(\text{SbF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{SbF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{SbF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{SbF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
شکل بودر	فلسای قرمز	فلسای سبز	فلسای آبی	فلسای بیگنیت
سیستم تبلور	متاکلینیت	متاکلینیت	متاکلینیت	متاکلینیت
a	$4,901 \pm 0.100 \text{ \AA}^\circ$	$4,920 \pm 0.100 \text{ \AA}^\circ$	$4,912 \pm 0.100 \text{ \AA}^\circ$	$4,931 \pm 0.100 \text{ \AA}^\circ$
b	$18,24 \pm 0.10 \text{ \AA}^\circ$	$18,15 \pm 0.10 \text{ \AA}^\circ$	$18,12 \pm 0.10 \text{ \AA}^\circ$	$18,19 \pm 0.10 \text{ \AA}^\circ$
c	$8,135 \pm 0.100 \text{ \AA}^\circ$	$8,157 \pm 0.100 \text{ \AA}^\circ$	$8,139 \pm 0.100 \text{ \AA}^\circ$	$8,118 \pm 0.100 \text{ \AA}^\circ$
β	$123,78 \pm 0.10 \text{ \AA}^\circ$	$123,90 \pm 0.10 \text{ \AA}^\circ$	$123,93 \pm 0.10 \text{ \AA}^\circ$	$123,88 \pm 0.10 \text{ \AA}^\circ$
v	$50.4, 42 \text{ \AA}^\circ$	$50.1, 98 \text{ \AA}^\circ$	$50.1, 15 \text{ \AA}^\circ$	$50.1, 15 \text{ \AA}^\circ$
اندازه بیری شده	۳،۰۳	۳،۰۵	۳،۰۸	۳،۰۹
محاسبه شده	۳،۰۹	۳،۱۰	۳،۱۳۲	۳،۱۳۳
Z	۲	۲	۲	۲
مرده فضی	P 21/c	P 21/c	P 21/c	P 21/c

جدول ۴۰

مطالعه اسپکتروسکوپی و پیراسیون

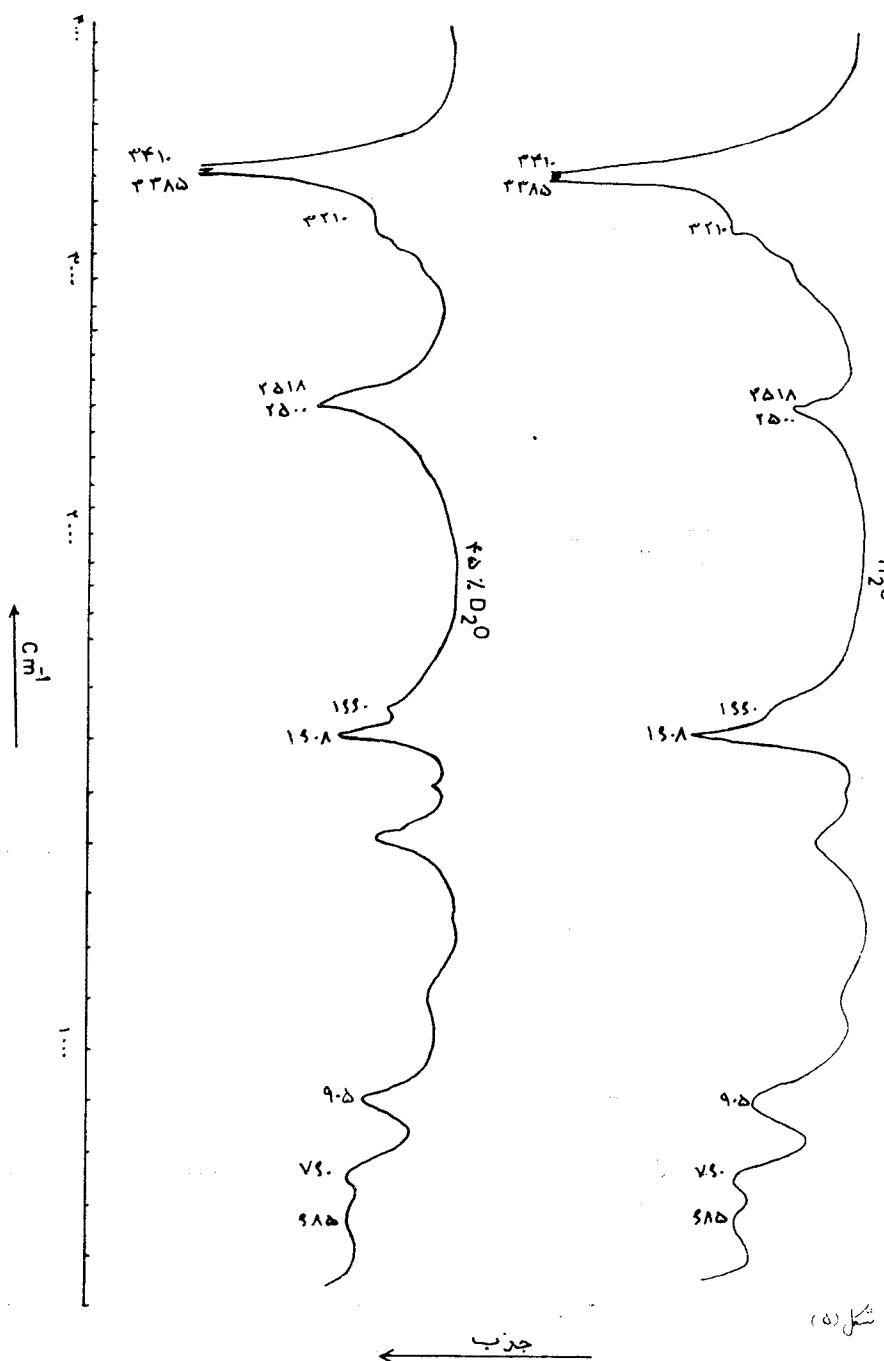
برای رسم منحنیهای I.R نمونه خوب سائیده شده و با پودر یدور سزیم یا برمورسزیم و یا کلور پتاسیم و یا پودر پلی اتیلن خوب مخلوط و تحت فشار بصورت قرص درآورده شده است و در بعضی از موارد از تعليق پودر جسم در نوزول استفاده شده است.

منحنیهای رسم شده برای تمام این املاح دارای دو منطقه میباشد.

۱- بین 4000 cm^{-1} تا 600 cm^{-1} : در این نقطه فقط پیراسیون مولکولهای آب وجود دارد. در بعضی از نمونه ها H_2O استخلاف شده و در این مرد اختلاف قابل ملاحظه ای در خطوط طیقی مشاهده نشده است. بعضی از منحنیها در 180°C - رسم شده است. در شکل ۹ این منحنیها نشان داده شده است.

طول موجهای 3380 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} مربوط به پیراسیون والنس وجود مولکولهای آب غیر متقابن را نشان میدهد که اتصال $\text{H}-\text{O}-\text{D}$ در آن مختلف میباشد. پیراسیون تغییر شکل در 1608 cm^{-1} قرار دارد. پیراسیون مربوط به چرخش سطحی مولکولهای آب در 1760 cm^{-1} و پیراسیون های تعادلی (Balance) در 1776 cm^{-1} قرار دارد.

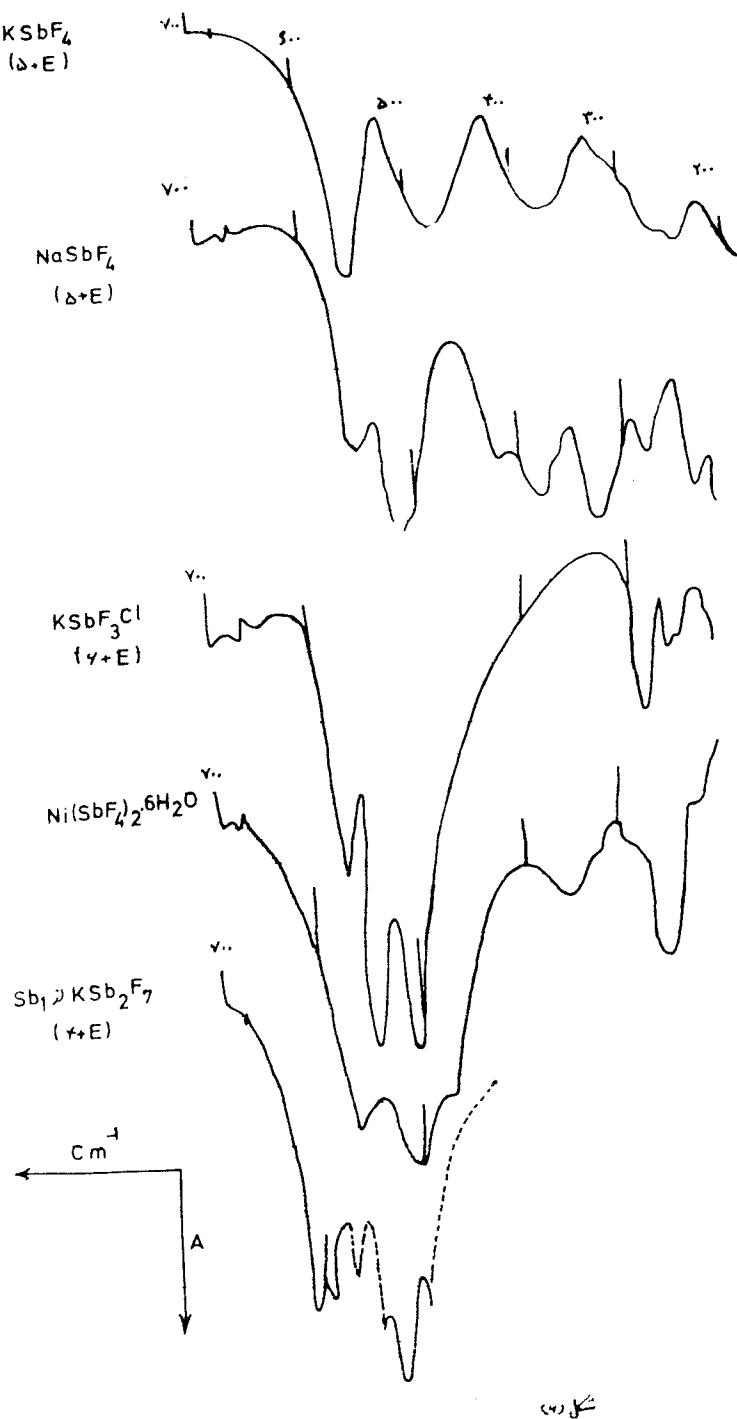
۲- بین 600 cm^{-1} تا 180 cm^{-1} : برای هرگروه آنیون وضع ارتعاشات اختلاف دارد ولی این املاح با مشابه قلیائی خود قابل مقایسه میباشند. در مورد تترافلوئوآنتیموناتها بطوریکه دیدیم آنیون تترافلوئوانتیمونات ممکن است بصورت SbF_6^- E

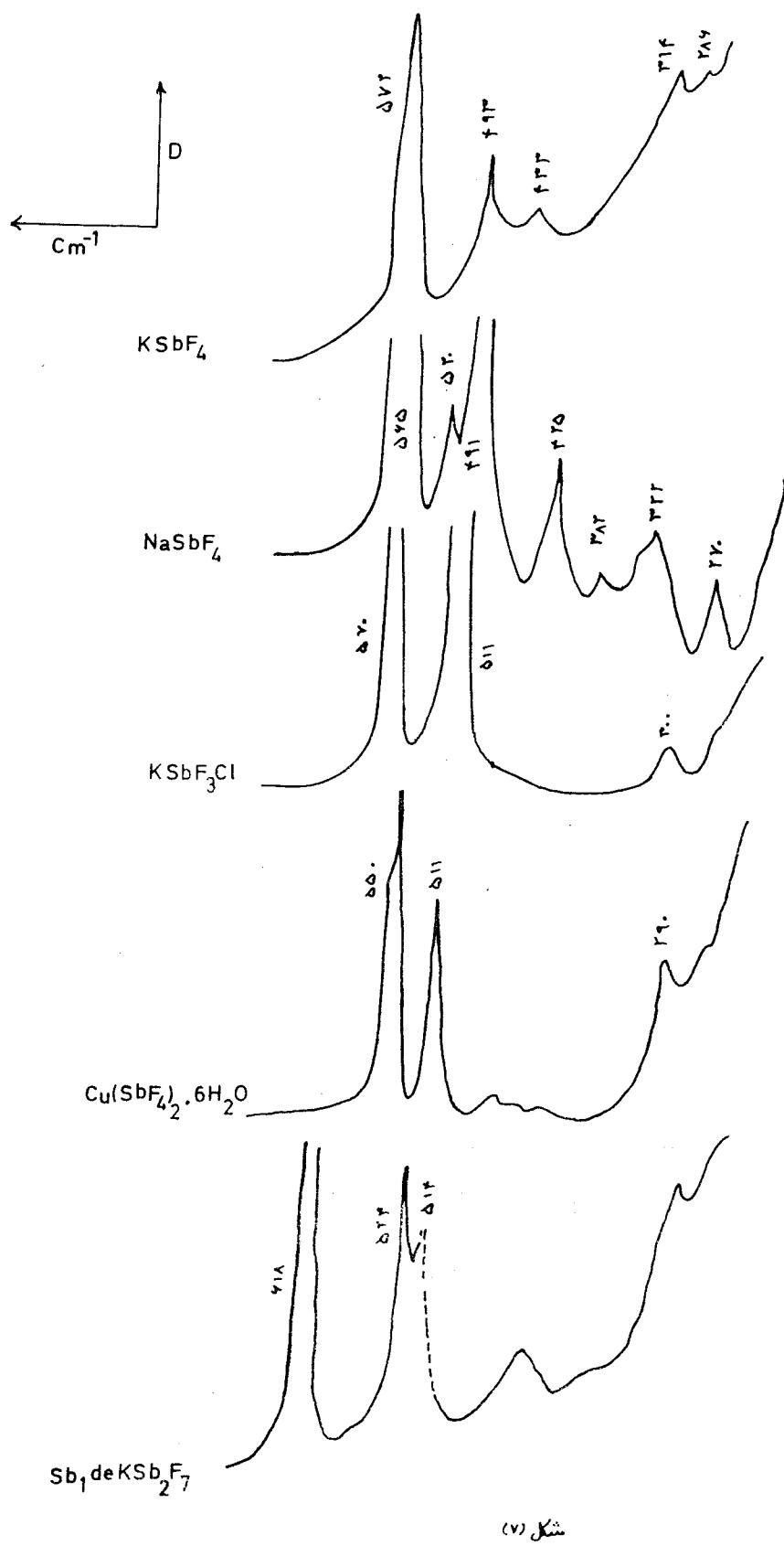


باشد که در آن آنتیموان دارای کوئوردینانس ه است (زوج الکترون بحساب آمده است) و بعلت وجود یک زوج الکترون تغییر شکل داده است و یا با کوئوردینانس ۶ در SbF_6E^- باشد که در بلور تکرار میشود. در مورد $KSbF_6Cl$ آنتیموان بصورت $(E + 2Cl + 2F)AX_6E$ باشکل تبلور اکتائدری می باشد. این نوع کوئوردیناسیون در مورد SbF_6 باسه اتصال کوتاه و سه اتصال بلند $Sb - F$ وجود دارد. مقایسه این منحنیها نشان میدهد که بینان SbF_6 در ترافلوئانتیموناتها ترکیبات دوظرفیتی وجود دارد و فرکانسهای آن نزدیک به ترکیب $KSbF_6Cl$ است برای کوئوردیناسیون ۷ نقطه ویراسیون گروپمان پیرامیدال SbF_6E^- دیده میشود در صورتیکه در مورد کوئوردیناسیون ۶ بحالات فوق ویراسیون

افزوده میشود. در شکل های ν و γ منحنیهای R. رامان تترافلوئوانتیموناتهای پتاسیم سدیم و $K\text{SbF}_4\text{Cl}$ و $K\text{Sb}_2\text{F}_7$ و همچنین $Ni(\text{SbF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ نشان داده شده است.

نتایج حاصله در جدول شماره ۶ خلاصه شده است





I.R.	منسوب به	I.R.	منسوب به
۳۴۱. } ۳۳۸۰ }	$\nu_{\text{O}} \text{H}$	۵۵۵(۵۵.*) ۵۰۵(۵۱*)	$\nu_d \text{ SbF}_3 \text{ A}'$ $\nu_s \text{ SbFSbA}'$
۳۲۱.	δHOH	۴۷۲	$\nu_d \text{ SbF}_3 \text{ A}''$
۱۹۵.	$\nu_r + \delta\omega$	۳۷.	$\nu_{as} \text{ SbFSbA}''$
۹.۵	ν_r	۲۸.(۲۹.*)	$\delta_s \text{ SbF}_3 \text{ A}'$
۱۵. } ۳۸۰ }	ν_{ω}	۲۵. } ۲۰. }	$\delta_d \text{ SbF}_3 \text{ E}''$

جدول شماره ۲۰

منابع

- 1- A. BYSTRÖM, S. BACKLLIND et K. A WILHELM, ArK. Kemi 1953, 6, 77
- 2- A. BYSTRÖM, S. BACKLLIND et k. a. wilhelmi ark, kemi 1952, 4, 175.
- 3- N. HABIBI , B.DUCOURANT , R.FOURCADE et G. MASCHERPA Bull de la Soci. Chim de France 1974 no 11, p 2320
- 4- N-HABIBI, B. Ducourant, R. Fourcade et Maseherpa Bull de Soci Chim . de France 1974 n1-2 p, 21
- 5- نورالدین حبیبی - مرتضی مهرآئین
- مطالعه و بررسی سیستم‌های دو گانه پنتافلورورهای پتاسیم - رویدیم و سزیم با سایر پنتافلورورهای قلیائی - نشریه دانشکده فنی . شماره ۲۴
- 6- N-HABIBI.B.Ducourant.J.F Herzog et R.Fourcade Buel de la Soci. chim de France 1976 nol-2 p.77
- 7- M.MEHRAIN, B.Ducourant, R.Fourcabe et. G. Mascherpa. Bull. Soei chim de France 1674. P. 257
- 8- R. MULLER et C. Dathe, Zanorg. allg. chem 1967. 359.131

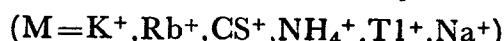
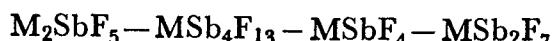
Les fluoroantimontes III des cations divalents

Par N-HABIBI

Faculté Technique de l'Université de Téhéran

Le trifluorure d'antimoine a des propriétés basiques faibles malgré la présence d'un doublet électronique libre sur sa couche de valence, par contre il est un bon accepteur d'ions, fluorure.

Dans le système SbF_3 -MF BYSTROM et ses collaborateurs ont isolé puis étudié des sels alcalins correspondant à quatre stoechiométries différentes :



Pour chaque série ils ont isolé seulement quelques composés alcalins. Muller et Date ont signalé l'existence du composé $Ni(H_2O)_6(SbF_4)_2$ préparé par dissolution des quantités adéquates de trifluorure d'antimoine et de carbonate de Nickel en milieu fluorhydrique dilué.

Cette méthode appliquée à un certain nombre de cations divalents a conduit après évaporation lente de la solution à température ambiante à l'obtention de cristaux en forme de plaquettes colorées pour Co, Ni, Cu, Mn et incolores avec Zn, Cd, et Hg.

Les différents stoechiométries sont citées sur le tableau suivant:

SbF_3/MF_2	1	$1/2$	$1/3$	$1/4$	$1/6$	$1/8$
M	$MSbF_5$	$M(SbF_4)_2$	$M(Sb_3F_{11})$	$M(Sb_2F_7)_2$	$M(Sb_3F_{10})_2$	$M(Sb_4F_{13})_2$
Cu	-	+	+	+	+	+
Cd	+	+	-	+	+	-
Co	-	+	+	+	-	+
Ni	-	+	-	+	-	+
Zn	-	+	-	+	-	+
Hg	+	+	-	-	-	+
Mn	+	+	-	-	-	-

جذل جد

Tous ces composés sont hydratés sauf $Hg Sb F_5$.

Les sels obtenus ont été analysés par dosage de l'antimoine, du fluor et de l'élément de transition par complexiométrie et dosage de l'eau par l'analyse thermogravimétrique.

L'étude par diffraction de rayons X sur monocristal a permis de déterminer les constantes cristallographiques de certains sels et pour les autres les expériences sont en cours.

Pour certains sels les spectres de vibration infrarouge et Raman sont enregistrés et discutés en fonction des données structurales des fluoantimonates déjà connus.