مقایسه سولفات‌ها و فلوئوروبریلات‌ها

نوشته :

دکتر عباس لاری لواسانی

استادیار دانشکده علوم

بار مشابه وابعادنزدیک بهم آنیونهای چهار وجهی سولفات SO_4^{--} و فلوئوروبریلات BeF_4^{--}، موجب تشابهاتی (بخصوص ازنظر ساختمانی) میان سولفاتها و فلوئوروبریلاتهای نظیر می گردد. 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 شناخته‌شده‌می‌باشد. تهیه ومطالعه‌شوئینت‌ها (Schoenites) وزاج های (Aluns) سولفاتی و فلوئوروبریلاتی اطلاعات مفیدی در این زمینه فراهم نموده است.

الف ـ شوئینت های سولفاتی و فلوئوروبریلاتی :

شوئینت ها نمکهای مضاعفی بفرمول عمومی $M^I_2M^{II}(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$ می باشند. در این فرمول M^I یک کاتیون یکظرفیتی و M^{II} یک کاتیون دوظرفیتی از سری اول عناصر ترانزیسیون و بالاخره X گوگرد و یا سلنیوم را نشان می دهد.

می توان فلوئوروبریلاتهای مضاعف بفرمول عمومی $M^I_2 M^{II}(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$ را نیز به دسته شوئینت ها افزود. زیرا مطالعه کریستالوگرافی ترکیبات دو دسته و همچنین تشکیل ومطالعه کریستالوگرافی محلولهای جامد استخلافی بفرمول :

$$(NH_4)_2Cu(SO_4)_{2-x}(BeF_4)_x \cdot 6H_2O \qquad 2 > x > 0$$

ایزومرفیسم و تشابه ساختمانی موجودمیان شوئینت های سولفات وفلوئوروبریلات را ثابت می کند.

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

مطالعه کریستالوگرافی :

کریستالوگرافی شوئینت‌های سولفات و فلوئوروبریلات ، نشان می‌دهد که این ترکیبات درسیستم منوکلینیک (Monoclinique) و با ۲ موتیف در شبکه‌واحد متبلور می گردد . درجدول‌های شماره ۱ و۲ مشخصات کریستالوگرافی برخی از این ترکیبات را خلاصه کرده‌ایم .

مشخصات کریستالوگرافی $M_2^I M^{II} (SO_4)_2 , 6H_2O$

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

M^{II} / پارامتر M^I	Co		Ni		Zn	
	NH_4	Rb	NH_4	Rb	NH_4	Rb
(A°) a	۶٫۲۴۲	۶٫۲۴۰	۶٫۲۵۶	۶٫۲۲۹	۶٫۲۵۷	۶٫۲۴۰
(A°) b	۱۲٫۵۴۹	۱۲٫۴۵۳	۱۲٫۴۹۰	۱۲٫۴۲۱	۱۲٫۵۴۵	۱۲٫۴۴۸
(A°) c	۹٫۲۵۵	۹٫۱۹۰	۹٫۲۰۰	۹٫۱۳۶	۹٫۲۴۵	۹٫۱۸۶
(o) β	۱۰۶٫۹۸	۱۰۵٫۹۹	۱۰۶٫۹۹	۱۰۶٫۰۲	۱۰۶٫۸۵	۱۰۵٫۹۲
(A°³) Vx	۶۹۳٫۳	۶۸۶٫۵	۶۸۷٫۵	۶۷۹٫۵	۶۹۵٫۱	۶۸۴٫۴
$g/C_m^3 dx$	۱٫۸۹۲	۲٫۵۹۴	۱٫۹۰۸	۲٫۵۸۹	۱٫۹۱۸	۲٫۵۹۷
Z	۲					
سیستم بلوری‌وتقارن	منوکلینیک $P2_1/C$					

جدول شماره ۱

مقایسه جدول‌های شماره ۱ و ۲ نشان می‌دهد که حجم شبکه واحد شوئینت‌های فلوئوروبریلات کمی کوچکتر از حجم شبکه واحد شوئینت‌های سولفات نظیر است .

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

$M^I = NH_4^+ , Rb^+$ $M^{II} = Co^{++} , N_i^{++} , Z_n^{++}$

M^{II} / پارامتر M^I	Co		Ni		Zn	
	NH_4	Rb	NH_4	Rb	NH_4	Rb
(A°) a	۶٫۱۳۸	۶٫۲۰۷	۶٫۱۵۶	۶٫۱۸۹	۶٫۱۶۱	۶٫۲۰۲
(A°) b	۱۲٫۵۵۲	۱۲٫۳۰۸	۱۲٫۵۱۷	۱۲٫۲۹۹	۱۲٫۵۷۵	۱۲٫۳۲۱
(A°) c	۹٫۲۷۶	۹٫۱۸۱	۹٫۲۱۵	۹٫۱۱۵	۹٫۲۷۲	۹٫۱۴۹
(o) β	۱۰۶٫۷۸	۱۰۵٫۳۷	۱۰۶٫۷۶	۱۰۵٫۵۰	۱۰۶٫۵۶	۱۰۵٫۲۲
$(A^{\circ 3})Vx$	۶۸۴٫۳	۶۷۶٫۹	۶۷۹٫۸	۶۶۸٫۵	۶۸۸٫۵	۶۷۴٫۶
$g/C^3_m dx$	۱٫۸۱۰	۲٫۴۹۲	۱٫۸۲۱	۲٫۵۲۴	۱٫۸۳۰	۲٫۵۳۴
Z	۲					
سیستم بلوری وتقارن	منوکلینیک		$P2_1/C$			

جدول شماره ۲

ب ـ زاج های سولفاتی وفلوئوروبریلاتی:

زاج ها ترکیباتی هستند بفرمول عمومی $M^I M^{III}(AB_4)_2 , 12H_2O$ دراین 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^{--} ویا BeF_4^{--} می‌باشد.

مطالعه کریستالوگرافی زاج های سولفاتی و فلوئوروبریلاتی کرم نیز ضمن اثبات ایزومرفیسم موجود میان ترکیبات دو دسته ، کوچکتر بودن حجم شبکه واحد زاج های فلوئوروبریلات را نسبت به زاج های سولفات نظیر تائید می کند.

تفسیر نتایج :

۱ ـ با توجه به حجیم‌تر بودن آنیون فلوئوروبریلات نسبت به آنیون سولفات ، کوچکتربودن حجم شبکه واحد ترکیبات فلوئوئوروبریلاتی نسبت به سولفاتهای نظیر قابل دقت و مطالعه می‌باشد. زیرا قرار

گرفتن آنیون فلوئوروبریلات بجای آنیون سولفات ، انقباضی درشبکه واحد مربوطه بوجود آورده است . از سوی دیگر مطابق نتائج تجربی ، درجه حرارت آغـاز بی آب شدن شوئنیت های فلوئوروبریلات بالاتـرازشوئنیت های سولفات نظیر می‌باشد .

این دوپدیده را می‌توان معلول چگونگی ساختمانی این ترکیبات دانست :

ساختمان شوئنیت های سولفاتی و فلوئوروبریلاتی متشکل از چهار وجهی های آنیون مربوطه وهشت وجهی‌های $M^{II}(OH_2)_6$ و بالاخره یونهای M^{I} می‌باشد کـه درفواصل میان مجموعه های فوق قرار دارد .

دو مجموعه چهار وجهی وهشت وجهی در حالت سولفاتها توسط پیوندهای :

$$O\cdots\cdots H-O_{(H_2O)}$$
$$(SO_4)$$

و در حالت فلوئوروبریلات‌ها توسط پیوندهای :

$$F\cdots\cdots H-O_{(H_2O)}$$
$$(BeF_4)$$

بیکدیگر مربوط می گردد .

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

ـ کوتاه‌تر بودن پیوندهای $F\cdots\cdots H-O$ نسبت بـه پیوندهای $O\cdots\cdots H-O$ سبب انقباض شبکه واحد درحالت فلوئوروبریلاتها می گردد .

ـ پیوندهای $F\cdots\cdots H-O$ نسبت به‌پیونه های $O\cdots\cdots H-O$ قوی‌تر بوده وهمین امرموجب بالاتر بودن درجه حرارت آغاز بی‌آب شدن برای فلوئوروبریلاتها می‌شود .

۲ ـ درشوئینت های سولفاتی و فلوئوروبریـلاتی 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 هیدرژنی‌موجود در اطراف یون NH_4^+ دانست . ازآنجائیکه این پیوندها درحالت مربوط به فلوئور قوی‌تر ازحالت مربوط به اکسیژن می‌باشد ، اختلاف حجم حاصل در حالت فلوئوروبریلاتها بیشتر است .

فهرست مأخذ :

1) Tedenac , Avinens , Cot et Maurn C. R· Acad. Sc. Paris , t 268 1969 P. 240

2) Lari – Lavassani , Avinenset Cot C. R. Acd . 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 1670

4) Tedenac Thése de Doctorat 1969 Montpellier France

5) Granier Thése de Doctorat 1969 Montpellier. France

6) Lari - Lavassani Thése de Doctorat 1970 Montpellier France