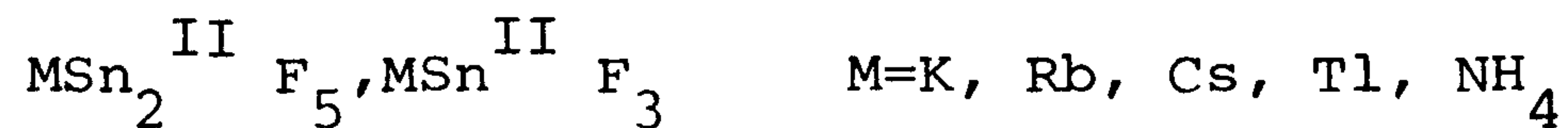


ترمولیز پنتافلورودی استاناتها و تری فلورورواستاناتهای قلیائی ، تالیوم و آمونیوم



دکتر عباس لاری لواسانی

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تهران

خلاصه

پنتافلورودی استاناتها و تری فلورورواستاناتهای قلیائی در نخستین مرحله ترمولیز اکسید و به هگزافلورواستانات مربوط $\text{M}_2\text{Sn}^{\text{IV}}\text{F}_6$ تبدیل می شوند . در مرحله دوم . با بالا رفتن درجه حرارت ، هگزافلورواستانات بوجود آمده هیدرولیز و تجزیه می گردد . در حرارت های حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد ، تنها باقی مانده عمل SnO_2 است که به کمک دیفراکسیون اشعه x بخوبی تشخیص داده می شود .
درجه حرارت آغاز اکسیداسیون قلع برای ترکیبات مختلف هر سری ، با افزایش وزن اتمی عنصر قلیائی کاهش می یابد .

مقدمه

WAGNER (۱) نخستین کسی است که بوجود برخی فلورورورهای مختلط قلع و کاتیونهای یکظرفیتی مانند :
 $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_4, \text{K}_2\text{Sn}_3\text{F}_8, \text{H}_2\text{O} \text{Na}_2\text{Sn}_3\text{F}_8$ اشاره نموده است . مطالعات او در طول سالهای بعد توسط گروه های تحقیقاتی مختلف دنبال شده و نتایج جالب توجهی عاید نموده است که مهمترین آنها عبارتند از :
- مطالعات NEBERGALL, SCHAPP (۲) و پس از آنها DAVIES (۳) که وجود یون SnF_3^- را در محلول اشباع و بعضی خواص آن را مشخص می کند .
- در سال ۱۹۶۴ DONOGHUE, DONALDSON (۴) تعدادی از ترکیبات سری $\text{MSn}_2\text{F}_5, \text{MSnF}_3$ را به حالت جامد تهیه و مورد مطالعه قرار داده اند .
- برخی سیستم های سه تایی $\text{SnF}_2-\text{MF}-\text{H}_2\text{O}$ در سال ۱۹۷۰ ، توسط GOOST, BERGERHOFF بررسی و فازهای بدست آمده اعلام شده است (۵) .
- ما نیز سیستم های سه تایی مذکور و هم چنین سیستم های دو تایی SnF_2-MF را مطالعه و روش تهیه و مشخصات

* این کار تحقیقی که در آزمایشگاه شیمی معدنی دانشکده علوم مونپلیه - فرانسه انجام شده است تاکنون بصورت مقاله منتشر نشده و برای اولین بار در این نشریه بچاپ می رسد .

کریستالوگرافی ترکیبات بدست آمده را گزارش نموده ایم (۶ و ۷) .
 در این مقاله نتایج بدست آمده در ادامه مطالعات بالا، شامل مشخصات کریستالوگرافی $TlSn_2F_5$, $RbSn_2F_5$, KSn_2F_5 و مطالعه ترمولیز ترکیبات مختلف سری های MSn_2F_5 , $MSnF_3$ عرضه شده است .

۱ - مطالعه کریستالوگرافی

از مطالعه تک بلور KSn_2F_5 با دوربین Weissenberg این نتایج بدست می آید .
 - با توجه به قاعده خاموشی لکه های دیفراکسیون بشرح زیر، می توان گروه فضائی بلور را $A2/m$ و یا $A2$ مربوط به سیستم منوکلینیک دانست .

$$\begin{array}{ll} h K l & K + l = 2n \\ h 0 l & l = 2n \\ 0 K 0 & K = 2n \end{array}$$

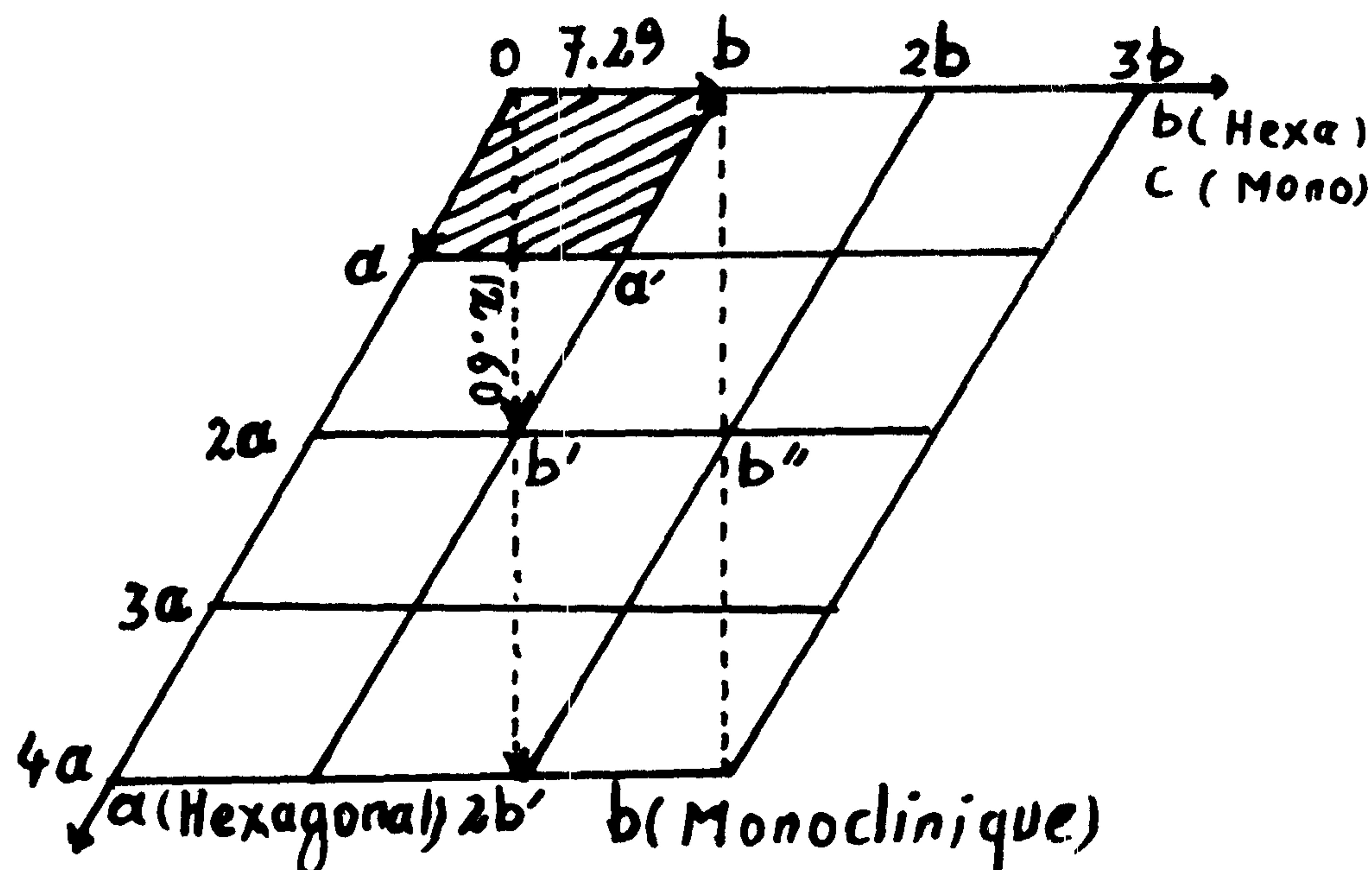
- ثابت های کریستالوگرافی بلور که در جهت محور b نمو یافته است به قرار زیر محاسبه می شود .

$$a = 9/90 \text{ \AA} , b = 4/20 \text{ \AA} , c = 7/29 \text{ \AA} , \beta = 90/10^\circ$$

- ثابت های بالا، بلور را پseudohexagonal نیز معرفی می کند زیرا نسبت c/b به $\sqrt{3}$ و مقدار زاویه β به 90° بسیار نزدیک است .

بمنظور مطالعه دقیق تر بلور، نخست به تهیه تصاویر دیفراکسیون در مدت زمان طولانی تر، ۳۶ ساعت بحای ۱۲ ساعت، اقدام شد . از آنجائیکه در این تصاویر لکه های کم رنگی ظاهر گردید که طول پارامتر b را به سه برابر افزایش می داد از دوربین یا اطاق Precession کمک گرفته شد .

در تصاویر بدست آمده از این دوربین یک محور تقارن درجه ۶ بر لایه (strate) صفر و یک محور تقارن درجه ۳ بر دیگر لایه ها بوضوح ملاحظه و تعلق بلور KSn_2F_5 به سیستم هگزاگونال تأیید گردید . ناگفته نماند سلول واحد منوکلینیک $obbb''$ نیز همانند سلول واحد هگزاگونال $oaab$ تمامی لکه ها را در بر می گیرد . در شکل (۱) رابطه دو سلول واحد منوکلینیک و هگزاگونال نشان داده شده است .



شکل (۱) - رابطه میان سلول واحد هگزاگونال و سلول واحد منوکلینیک برای بلور KSn_2F_5

Ob = هگزاگونال a=Oa

C=Ob منوکلینیک = ۷/۲۹ انگسترم

b = Ob منوکلینیک = $\sqrt{3}$ Ob $\sqrt{3}$ = ۷/۲۹ $\sqrt{3}$ = ۱۲/۶ انگسترم

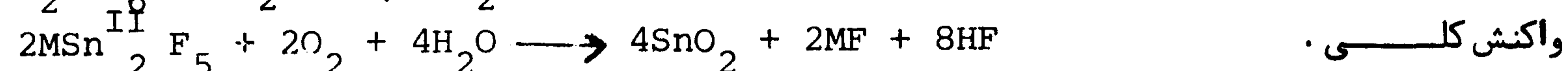
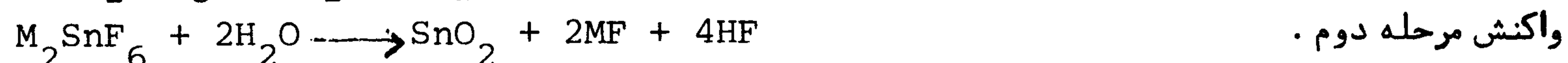
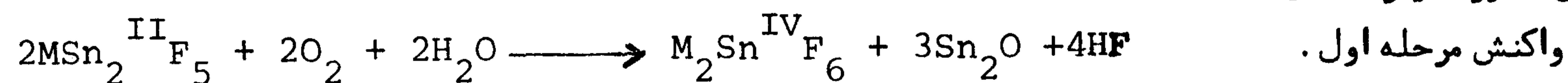
بالاخره ثابت های کریستالوگرافی دقیق KSn_2F_5 و سپس RbSn_2F_5 و TISn_2F_5 ایزوتیپ با آن ، بکمک دیگرام های پودر D-S و پروگرام های محاسباتی سیستم هگزاگونال بشرح مندرج در جدول زیر محاسبه و تعیین گردیده است .

فرمول	سیستم بلوری	گروه فضایی	a^{A°	c^{A°	$V^{\text{A}^\circ 3}$	Z
KSn_2F_5	هگزاگونال	بدون خاموشی	۷۲۸۷(۵)	۹۸۵۹(۹)	۴۵۳(۱)	۳
RbSn_2F_5	"	"	۷۳۹۹(۴)	۱۰۱۲۶(۹)	۴۸۰(۱)	۳
TISn_2F_5	"	"	۷۳۹۵(۴)	۱۰۲۴۸(۹)	۴۸۵(۱)	۳

جدول ۱ - ثابت های کریستالوگرافی MSn_2F_5

۲- ترمولیز

الف . ترمولیز پنتا فلوروئورودی استاناتها $(\text{NH}_4, \text{Tl}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K} . = \text{M}) \text{MSn}_2\text{F}_5$ ترمولیز این ترکیبات در مجاورت هوا و با افزایش درجه حرارت 10° سانتی گراد در ساعت مطالعه و نتایج زیر را بدست داده است ؛
- پنتا فلوروئورودی استاناتها با بالا رفتن درجه حرارت اکسید و به هگزا فلوروئورواستانات مربوط MSn_2F_6 تبدیل می گردند . تنها $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ قبل از اکسید شدن تجزیه می شود .
- در مرحله بعد هگزا فلوروئورواستانات بوجود آمده هیدرولیز و تجزیه می گردد در درجات حرارت حدود 1000° درجه سانتی گراد ، تنها باقی مانده عمل SnO_2 است که بخوبی توسط اشعه x مشخص می شود . مراحل مختلف این واکنشها را می توان بصورت زیر نمایش داد .



- در تجربیات آنالیز ترمیک دیفرانسیل A.T.D در مجاورت هوا ، اکسیداسیون قلع دو ظرفیتی به قلع چهار ظرفیتی با یک پیک شدید گرمازا و تجزیه $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ با یک پیک قوی گرماگیر بارز می گردد .

جدول شماره ۲ نتایج بدست آمده از تجربیات بالا را همراه با نقطه ذوب این اجسام نشان می دهد .

ب - ترمولیز تری فلوروئورواستاناتها $(\text{NH}_4, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K} = \text{M}) \text{MSnF}_3$ ، ترمولیز تری فلوروئورواستاناتها نیز در شرایط تجربی مشابه با ترمولیز پنتا فلوروئورواستاناتها انجام شده است . این سری از ترکیبات نیز نخست با بالا رفتن درجه حرارت اکسید می شوند . سپس هگزا فلوروئورواستانات بوجود آمده هیدرولیز و تجزیه می گردد . باقیمانده عمل در درجات

نقطه ذوب در اتمسفر ازت (°C)	درجه حرارت اکسیداسیون یا تجزیه در مجاورت هوا (°C)	جسم
۳۴۰	۱۹۰ - ۲۰۰ اکسیداسیون	KSn_2F_5
۳۱۰	" " ۲۰۰ - ۲۱۰	RbSn_2F_5
۲۸۰	" " ۱۷۰ - ۱۸۰	CsSn_2F_5
۲۸۰	" " ۱۶۰ - ۱۷۰	TlSn_2F_5
۱۷۰	تجزیه ۱۴۰	$\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$

جدول شماره ۲ - درجات حرارت اکسیداسیون و نقاط ذوب MSn_2F_5

حرارت حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد SnO_2 و شکل عمومی ترموگرام‌ها مشابه با ترموگرام‌های مربوط به ترمولیز پنتا - فلورورودی استاناتها است در جدول شماره ۳ درجات حرارت اکسیداسیون و هم چنین نقاط ذوب این ترکیبات در اتمسفر ازت ملاحظه می‌شود.

نقطه ذوب در اتمسفر ازت	درجه حرارت اکسیداسیون یا تجزیه در مجاورت هوا (°C)	جسم
۳۰۰	۲۲۰ اکسیداسیون	KSnF_3
۲۸۰	" " ۱۹۰	RbSnF_3
۲۵۰	" " ۱۶۰	Cs SnF_3
—	تجزیه ۱۲۰	$\text{NH}_4 \text{SnF}_3$

جدول شماره ۳ - درجات حرارت اکسیداسیون و نقطه ذوب MSnF_3

بطور خلاصه تجربیات آنالیز ترموگراویمتری (A.T.G.) و آنالیز ترمودیفرازیس (A.T.D) در مجاورت هوا، نشان می‌دهد پنتا فلورورودی استاناتها و تری فلورورواستاناتهای قلیائی، در درجات حرارتی نه چندان بالا، اکسید و قلع دوظرفیتی در آنها بقلع چهار ظرفیتی تبدیل می‌شود. درجه حرارت آغاز اکسیداسیون قلع در هر سری از این ترکیبات با افزایش وزن اتمی عنصر قلیائی کاهش می‌یابد.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) WAGNER, Ber. 1886,19,896.
- (2) SCHAPP, DAVIS et NEBERGALL, J. Amer. Chem.Soc. 1954, 76, 5226.
- (3) DAVIES, Trans, Inst, Metal Finishing, 1954 31, 401.
- (4) J.D.DONALDSON, J.D. O'DONOGHUE, J.Chem. Soc.(Dalton) 1964,P 271.
- (5) VON G. BERGERHOFF et L/GOOST, Acta, Cryst. 1970, B 26. 19.
- (6) LARI-LAVASSANI, Jourdan et COT C.R.Acad. Sc.Paris, t 279 (19 aout 1974)
- Serie C,P 307.
- (7) LARI-LAVASSANI,COT, Geneys et Avinens C.R.Acad. Sc.Paris, t 280, (21 mai 1975), Serie C, P 1211.
- (8) L.GOOST et G.BERGERHOFF, Naturwissenschaften 54, 1967, p 248.