مطالعه و بررسی سیستمهای دوگانه پنتافلوئورورهای پتاسیم - روبیدیم وسزیم باسایر پنتافلوئورورهای قلیائی

$K_2SbF_5 - M_2SbF_5 (M = Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+)$
$Rb_2SbF_5 - M_2SbF_5 (M = Cs^+ , NH_4^+)$
$Cs_2SbF_5 - (NH_4)_2SbF_5$

نوشتهٔ :

نورالدین حبیبی　　مرتضی مهرآئین

دانشکدهٔ فنی

چکیده :

در شماره قبل این مجله : (۱) اثر متقابل پنتافلوئوانتیمومات سدیم را برسایر پنتافلوئوآنتیموناتهای قلیائی بررسی کردیم و نتایج حاصل از آن‌را دیدیم خواص کلی املاح مضاعف حاصل نیز قبلا منتشر گردیده است. (۲) اینک به سیستهای دوگانه فلوئوآنتیموناتهای پتاسیم با پنتافلوئوآنتیمونات فلزات روبیدیم - سزیم و آمونیم و همچنین سایر سیستمهای دوگانه پنتافلوئورورهای قلیائی میپردازیم و اثر دخول یک کاتیون باشعاع ایونی مختلف را در شبکه بلور پنتافلوئوآنتیمونات‌ها مورد بررسی قرار میدهیم. در این سری مخلوطهای دوگانه سعی میشود که در هرمورد قانون وگارد در مورد تغییرات شبکه بلور و حجم آن بررسی گردد.

بررسی سیستمهای دوگانه $K_2SbF_5 - M_2SbF_5$
$(M = Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+)$

هرسیستم بطورجداگانه بررسی میشود :

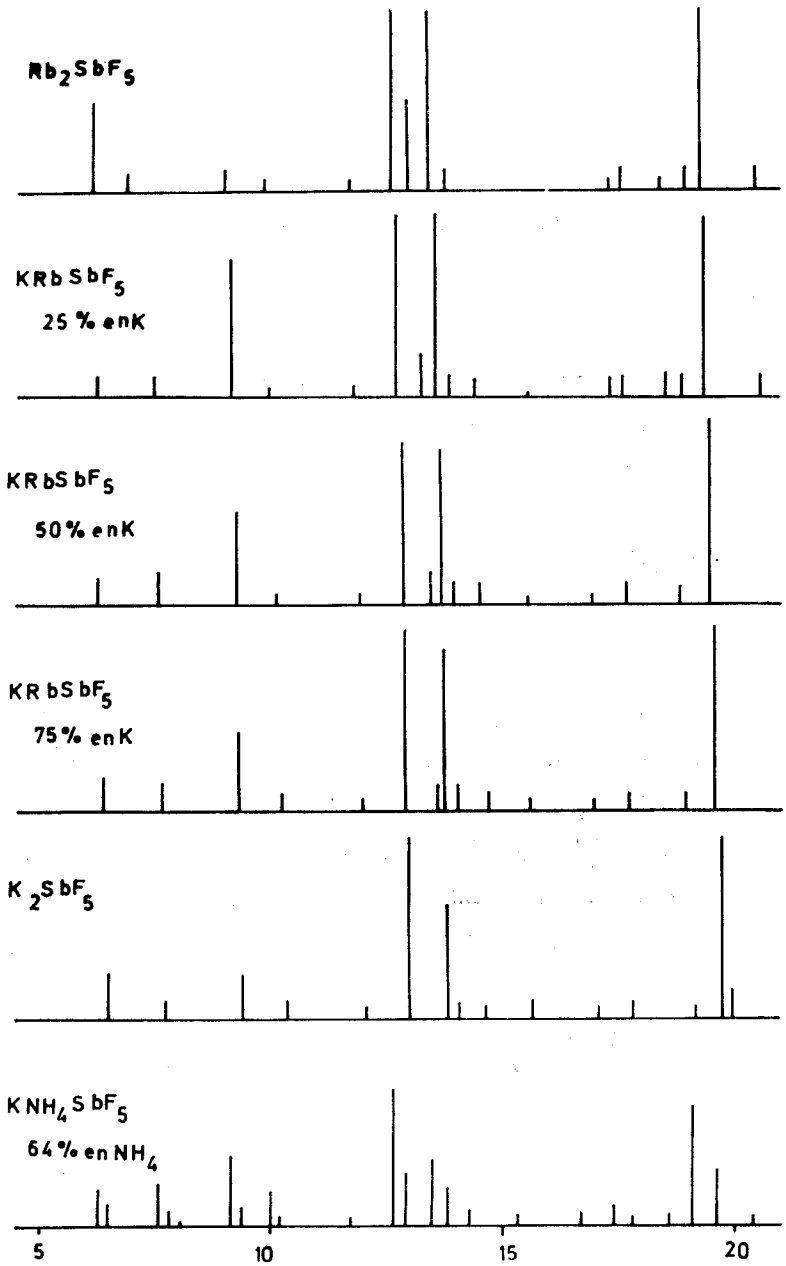
۱- سیستم دوگانه $K_2SbF_5 - Rb_2SbF_5$

روش تهیه - دو روش برای تهیه مخلوطها امکان‌پذیر است.

الف - مقدار لازم SbF_3 را با KF و RbF مخلوط کرده در آب حل و پس‌از تبلور کامل و تبخیر آب آن مطالعه برروی بلورهای حاصله انجام میگیرد.

ب - ممکن است مطالعه برروی نمک متبلورشده ازمخلوط اکی‌والان دو پنتافلوئورور پس‌ازانحلال و تبخیر صورت گیرد.

بررسی کلیه سیستمها بوسیله رادیو کریستالوگرافی روی گرد بلورهای تهیه شده انجام گرفته است مورد این بررسی ومنحنیهای دیفراکسیون اشعه مجهول (RX) برروی مخلوطهای ۰-۲۵-۵۰-۷۵ و ۱۰۰ درصد Rb_2SbF_5 در K_2SbF_5 رسم و بررسی شده است که در شکل شماره ۱ نشان داده شده است.

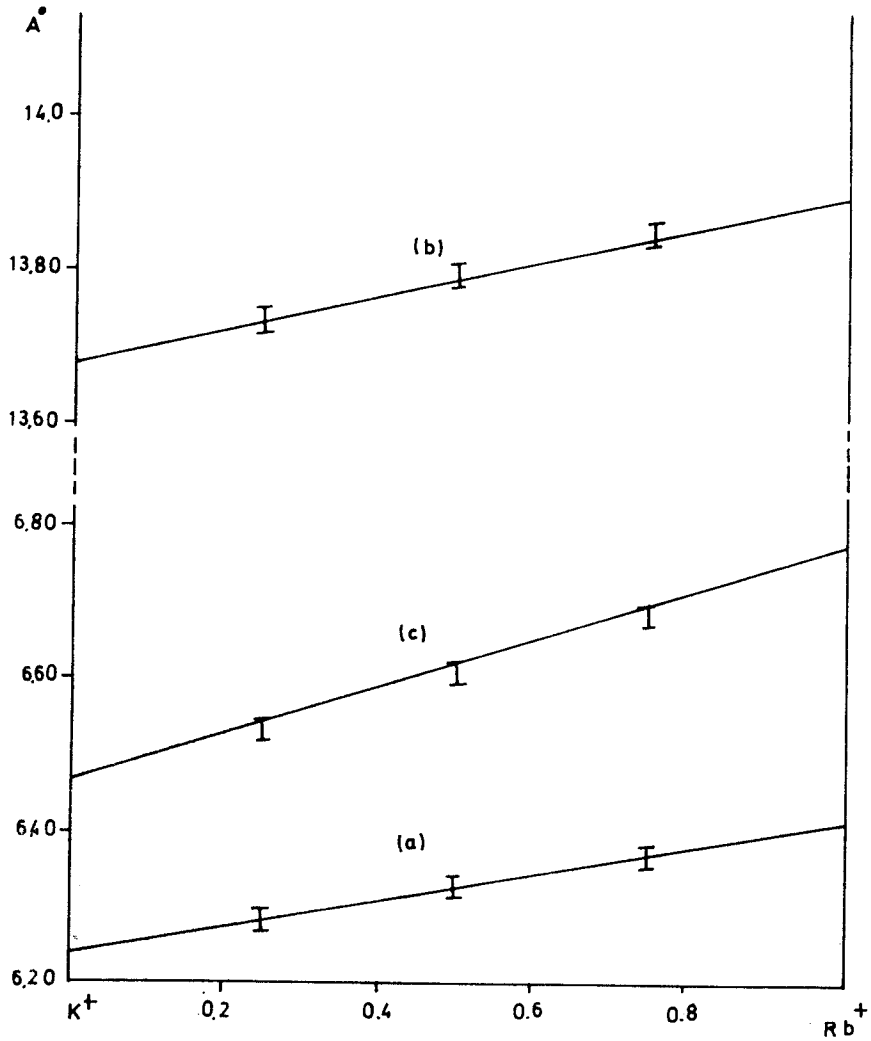


شکل ۱ — منحنی دیفراکسیون $KRbSbF_5$ و KNH_4SbF_5

تکامل تدریجی و جایجا شدن خطوط طیفی که بطور منظم و ثابت صورت گرفته است و همچنین تغییرات شدت خطوط طیفی وجود یک محلول جامد پیوسته را بین این دو نمک نشان میدهد. پارامترهای کریستالوگرافی برروی خطوط طیفی مربوط به صفحهٔ :

۰	۲	۱
۰	٤	۰
۱	۳	۱

منحنیهای دیفراکسیون پودر مخلوط رسم و تغییرات ابعاد شبکه بلور در شکل (۲) دیده میشود ، نتایج حاصله نشان میدهد که قانون وگارد در مورد این محلولهای جامد پیوسته صادق میباشد.



شکل ۲ – تغییرات شبکه بلور $KRbSbF_5$ برحسب ٪ تغییرات کاتیون‌ها

۲ـ سیستم دوگانه $K_2SbF_5-(NH_4)_2SbF_5$

طرز تهیه ـ مقادیر اکی‌والان از دو نمک را در آب حل کرده وپس‌از تبلور کامل بلورهای بدست آمده مورد مطالعه قرارگرفته است.

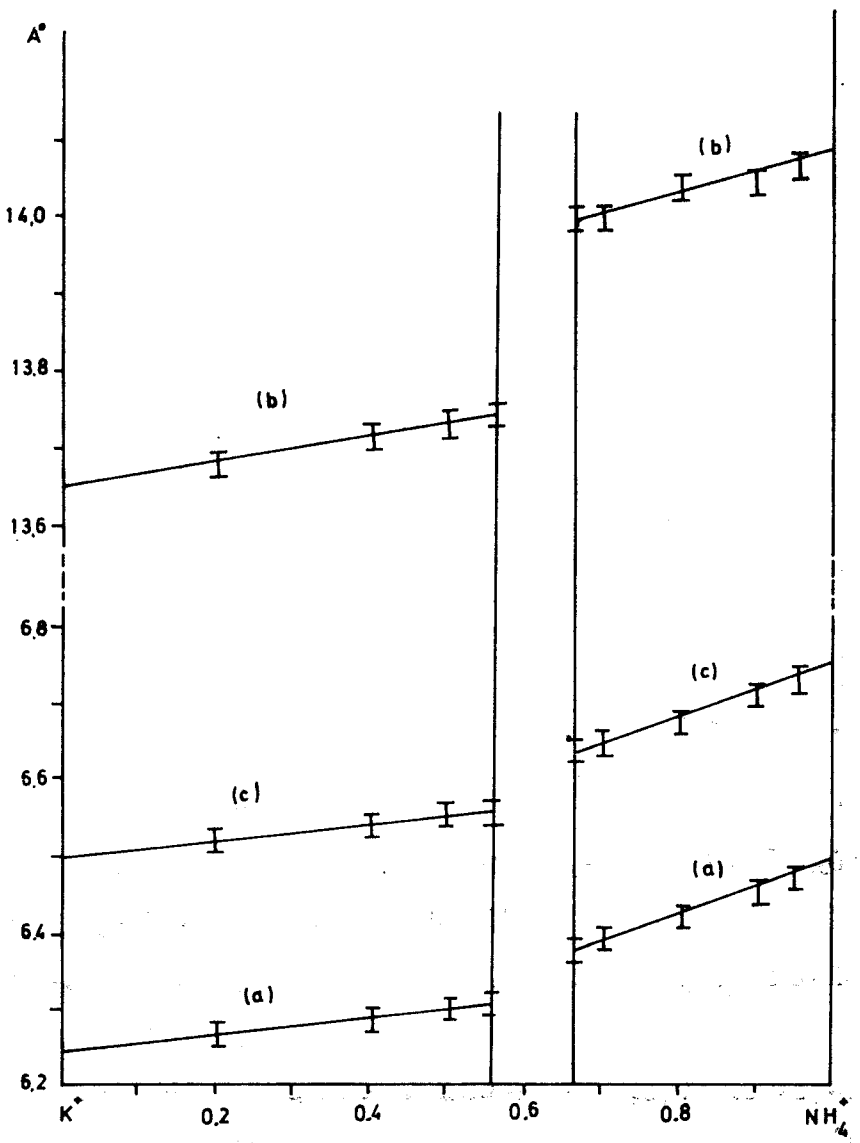
بررسی مانند حالت قبل انجام گرفته و مخلوطهائی از ۰-۵-۱۰-۲۰-۳۰-۳۰-۵۰-۶۰-۸۰-۱۰۰ درصد K_2SbF_5 در $(NH_4)_2SbF_5$ تهیه شده است برای تعیین پارامترهای هرگروه از خطوط کیفی مربوط به صفحهٔ :

۰ ۲ ۰

۱ ۱ ۰

۰ ۲ ۱

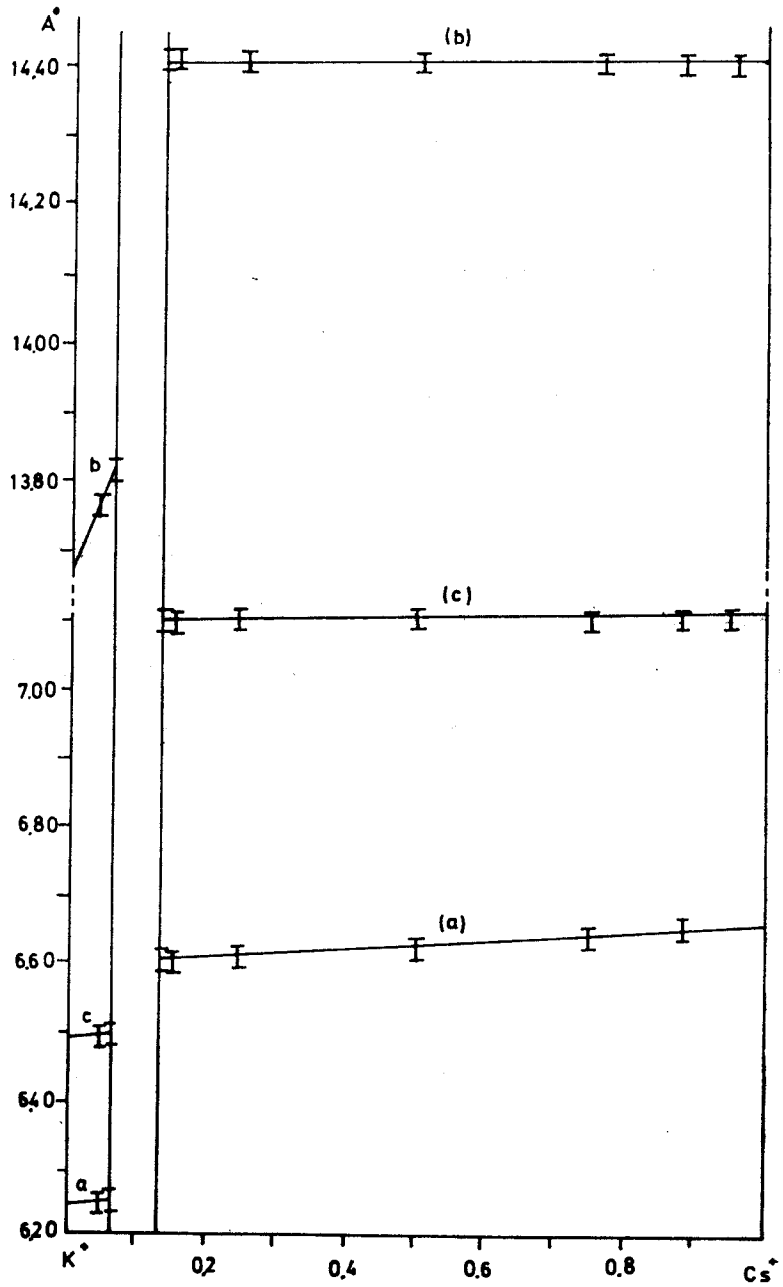
استفاده شده است. نتایج بدست آمده در شکل شماره ۳ نشان داده شده است نتایج حاصل از این سری با سری قبل یعنی $K_2SbF_5 - Rb_2SbF_5$ کاملاً متمایز میباشد زیرا در این سری بین ۵۶ درصد و ۶۰ درصد از $(NH_4)_2SbF_5$ یک منطقه عدم انحلال وجود دارد و برروی خط طیفی مربوط به مخلوط ٪۶۴ از $(NH_4)_2SbF_5$ که در شکل ۱ نشان داده شده است خطوط طیفی مربوط به هردو سیستم کاملاً مشخص میباشد و بخوبی این پدیده را آشکار میسازد.



شکل ۳ — تغییرات شبکه بلور KNH_4SbF_5 برحسب نسبت کاتیونها

۳- سیستم دوگانه $K_2SbF_5 - Cs_2SbF_5$

در مورد سیستم دوگانه $Na_2SbF_5 - Cs_2SbF_5$ دیدیم که در بین این دو نمک بعلت اختلاف قابل ملاحظه شعاع ایونی دو کاتیون هیچگونه نمک مضاعف و یا محلول جامدی وجود ندارد و دامنه عدم انحلال در تمام مخلوط با نسبت‌های مختلف ادامه دارد و همیشه مخلوط دو نمک با یکدیگر متبلور میشوند. درحالیکه در مورد نمک پتاسیم فقط یک منطقه نسبی غیر قابل انحلال وجود داشته و بطوریکه از شکل شماره ٤ برمیآید پنتافلوئوانتیمونات پتاسیم بمقدار قابل ملاحظه در پنتافلوئوانتیمونات سزیم قابل



شکل ٤ — تغییرات شبکه بلور $KCs\,SbF_5$ برحسب نسبت کاتیونها

انحلال میباشد و استخلاف در شبکه بلوری ایجاد مینماید. بالعکس استخلاف پتاسیم در املاح آن بوسیله سزیم در دامنهٔ کوچکی امکان‌پذیر بوده و باعث تغییرات شدید پارامتر در شبکه بلوری میگردد.

دامنهٔ کوچکی بین ۸ تا ۱۶ درصد از نمک سزیم در پتاسیم وجود دارد که در آن دو ملح با یکدیگر غیر قابل انحلال میباشند.

محاسبات پارامتر بکمک خطوط طیفی مربوط به بلان :

۰	۰	۲		۰	۲	۱
۱	۳	۱	و	۰	٤	۰
۲	۰	۰		۱	۳	۱

انجام گرفته است و پیدایش چنین نتایجی بعلت اختلاف قابل ملاحظه شعاع ایونی دو کاتیون سزیم و پتاسیم قابل پیش‌بینی میباشد.

بررسی سیستمهای دوگانه $Rb_2SbF_5 - M_2SbF_5$

$(M = Cs^+$ و $NH_4^+)$

در این سری نیز بررسی بر روی کریستالهای بدست آمده از اختلاط و انحلال مخلوط‌های اکی‌والان دوپنتافلوئرور انجام گرفته است.

۱ـ سیستم دوگانه $Rb_2SbF_5 - (NH_4)_2SbF_5$

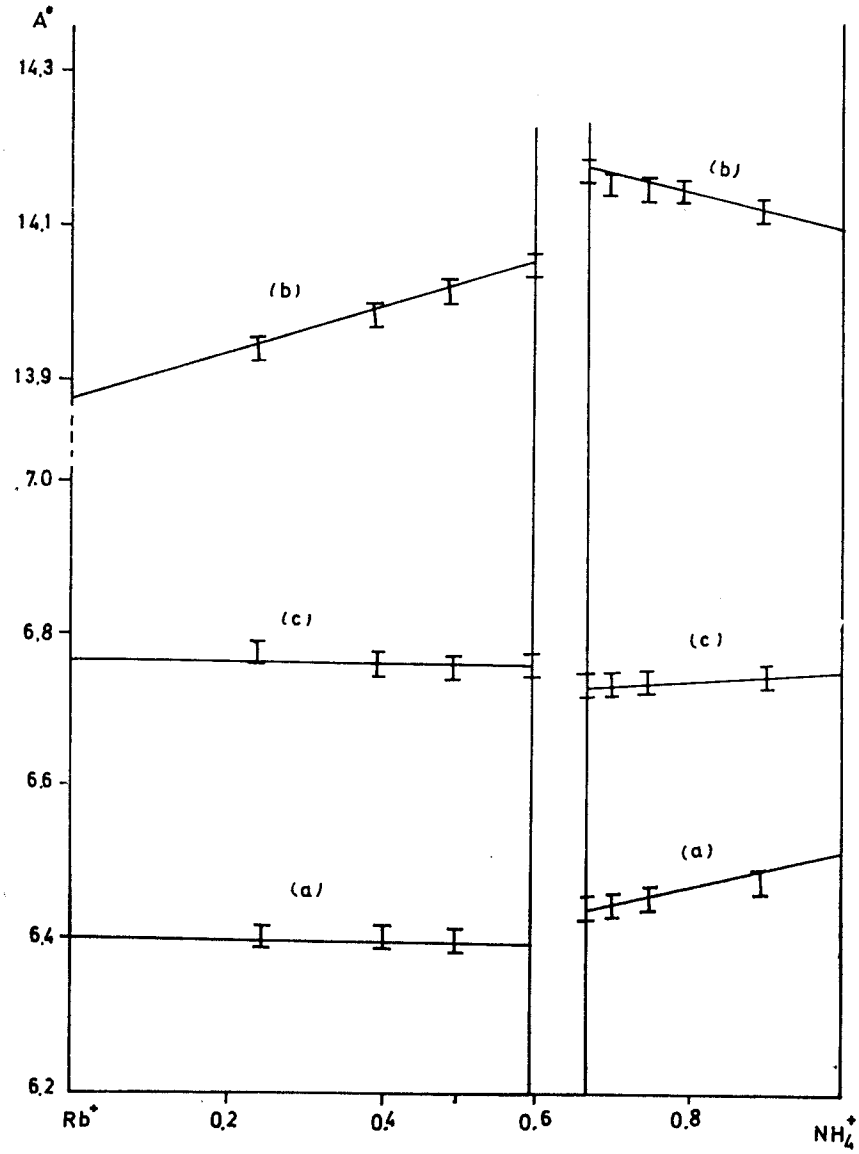
برای مطالعه مخلوط‌هائی با نسبت‌های ۰-۱۰-۲۰-۲۵-۳۰-٤۰-۵۰-٦۰-۷۵ و ۱۰۰ درصد Rb_2SbF_5 در $(NH_4)_2SbF_5$ تهیه شده و برروی بلورهای حاصله بررسی انجام گرفته است.

برای محاسبه پارامتر بلورها از خطوط طیفی مربوط به‌صفحهٔ :

۰	۲	۱
۰	٤	۰
۱	۳	۱
۱	۱	۰

استفاده شده است.

نتایج بدست آمده در شکل شماره ۵ نشان داده شده است باوجودیکه شعاع یونی دو کاتیون Rb^+ و NH_4^+ با یکدیگر کاملاً مساوی میباشد در این سری نیز یک دامنه غیر قابل انحلال بین دو نمک موجود میباشد.



شکل ۵ — تغییرات شبکه بلور $RbNH_4SbF_5$ برحسب نسبت کاتیونها

۲ـ سیستم دوگانه $Rb_2SbF_5 - Cs_2SbF_5$

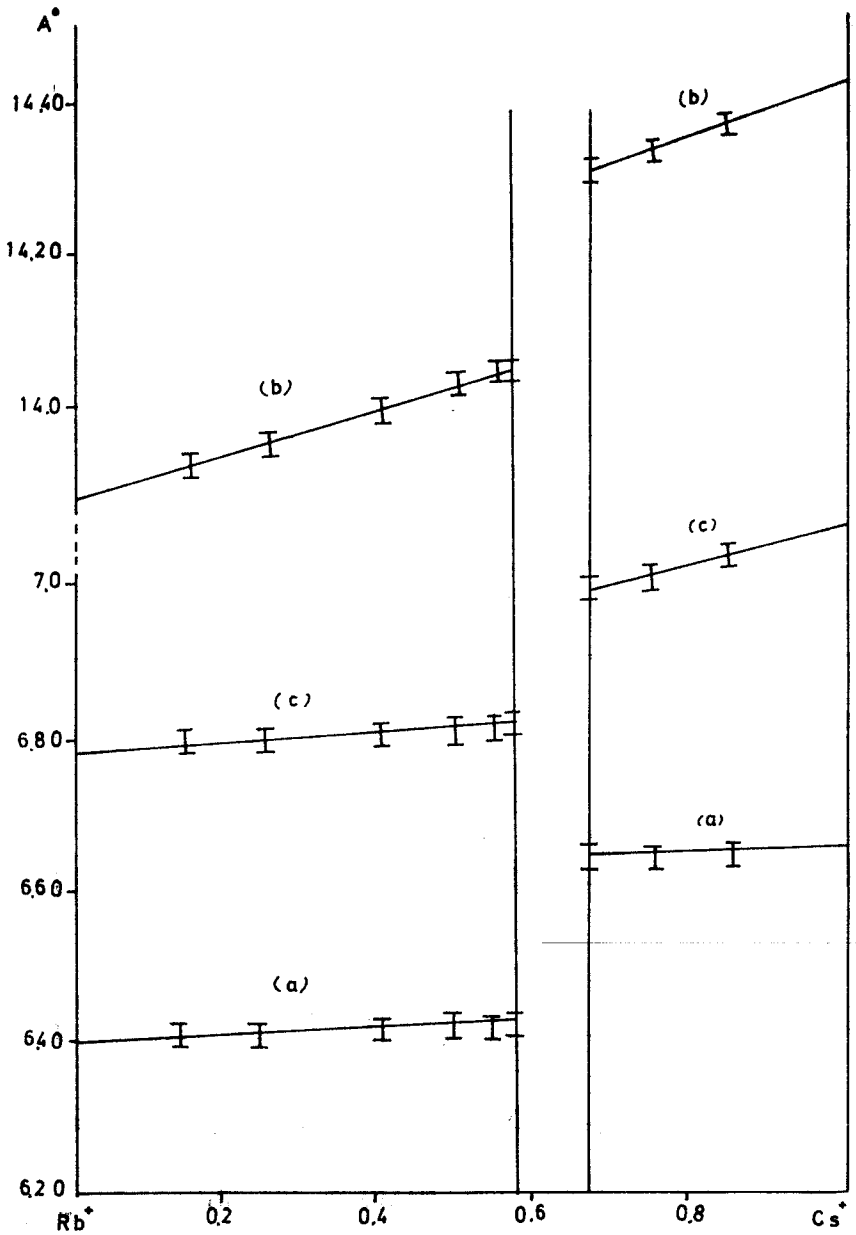
مطالعه برروی مخلوطهائی با نسبت ۰-۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰-۷۰-۸۰-۱۰۰ درصد Rb_2bF_5 در Cs_2SbF_5 انجام گرفته و محاسبات پارامتر بااستفاده از خطوط طیفی مربوط به‌صفحهٔ :

۰	۶	۰
۱	۳	۱
۰	۲	۱

انجام شده است.

بطوریکه از شکل شماره ۶ برمیآید یک دامنه غیر قابل انحلال بین ٪۵۷ و ٪۶۸ نمک سزیم در

نمک روبیدیم وجود وارد و مطالعه این سیستم نیز نکات قابل ملاحظه‌ای نسبت به منحنیهای قبل ندارد.



شکل ۶ — تغییرات شبکهٔ بور $RbCs\ SbF_5$ برحسب نسبت کاتیونها

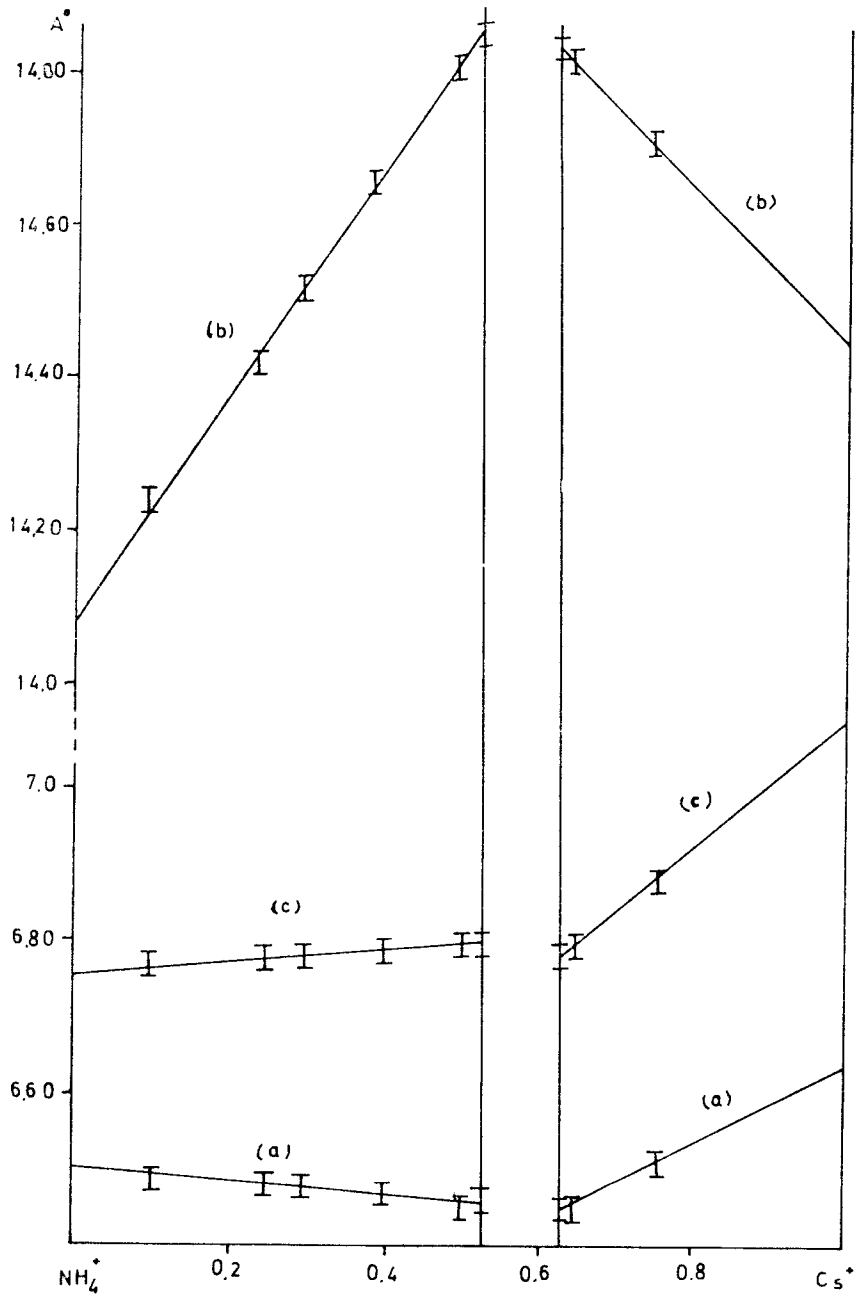
بررسی سیستم دوگانه $Cs_2SF_5-(NH_4)_2SbF_5$

برای آنکه کلیه امکانات موجود بین این ترکیبات بررسی گردد سیستم دوگانه فوق‌الذکر نیزدر شرایط آزمایشهای قبلی انجام گرفته است و مطالعه آن برروی مخلوطهائی از ۰۰-۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰-۶۰-۷۰-۱۰۰ درصد مولکولی از Cs_2SbF_5 در $(NH_4)_2SbF_5$ انجام شده است.

برای محاسبه پارامتر از خطوط طیفی مربوط به‌صفحهٔ :

۰	۲	۰
۱	۱	۰
۰	۲	۱
۱	۳	۱

استفاده شده است. دراین بررسی نیز یک دامنهٔ عدم انحلال بین دونمک وجود دارد و بطوریکه درشکل شماره ۷ پیداست تغییرات پارامتر b درموردا‌ستخلاف هردو کاتیون بوسیله کاتیون دیگر قابل‌توجه میباشد.



شکل ۷ — تغییرات شبکه بلور $NH_4Cs\ SbF_5$ برحسب نسبت کاتیونها

نتیجه کلی و بحث : بررسی و مطالعه سیستمهای دوگانه پنتافلوئورورهای فلزات قلیائی و آمونیم نتایج ذیل را دربر دارد.

نمک سدیم با املاح دیگر فلزات قلیائی ممکن است ایجاد نمک مضاعف (در مورد املاح پتاسیم و روبیدیم) کند و یا هیچگونه محلول جامدی تشکیل نداده و بهرنسبتی که با یکدیگر مخلوط شوند هردو ترکیب توأماً رسوب خواهند کرد و دامنه عدم انحلال در تمام طول نسبت‌های مخلوط وجود دارد و این امر بعلت تفاوت قابل ملاحظه شعاع ایونی کاتیونها با یکدیگر میباشد که در مورد دو نمک مضاعف ذکر شده دخول یک مولکول آب برای هریون سدیم و تشکیل نمک مضاعف ئیدراته استثنا میباشد.

نمک‌های ساده کاتیونهای دیگر فلزات قلیائی (بجز سدیم) همشکل بوده و مخلوط نمک‌های آنها منجر به تشکیل محلولهای جامدی میشود که دارای دامنه عدم انحلال کوچک یا بزرگ میباشند و نتیجه کلی مطالعه در جدول زیر نشان داده شده است.

$MM'SbF_6$	Na^+	K^+	Rb^+	NH_4^+
K^+	$KNaSbF_6$ و H_2O			
Rb^+	$RbNaSF_6$ و H_2O	محلول جامدپیوسته		
NH_4^+	غیر قابل انحلال	دارای دو سری محلول جامد	دارای دو سری محلول جامد	
Cs^+	غیر قابل انحلال	دوسری‌محلول‌جامد	دوسری‌محلول‌جامد	دوسری‌محلول‌جامد

باید توجه‌داشت که‌وضع ساختمانی‌مخصوص‌آمونیم که بااملاح سدیم تشکیل‌ملحی‌نداده وبااملاح ساده دیگر درقسمتی ازمخلوط غیرقابل انحلال بوده ودراین دامنه املاح ساده بطور مخلوط رسوب مینمایند بطورکامل باسایراملاح قلیائی‌قابل‌مشابهت نمیباشد. زیرا ایونهای NH_4^+ بیشتر از سایر ایونهای یک‌اتمی قابلیت تغییر یافتن را دارد وازاین‌مطلب میتوان تغییرات ظاهری که در نتایج موجود میباشد را توجیه کرد.

از طرف دیگر وجود محلولهای جامد در اکثر مخلوطهای آزمایش شده درمورد املاح همشکل این موضوع را آشکار میسازد که از نقطه نظر ساختمانی استخلاف یک کاتیون بوسیله کاتیون دیگر منجر به تغییر قابل ملاحظه ساختمان شبکه بلورین نمیگردد. و مطالعات اسپکتروسکپی (Raman , IR) املاح مضاعف که در شماره گذشته بآن اشاره شده است اطلاعات کامل از وضع ساختمانی بلورهای مربوطه را بما خواهد داد.

بیلیوگرافی

۱ — نشریه دانشکده فنی شماره ۳۲ مهرماه ۱۳۵۴

۲ — HABIBI , R. Ducourant , R. Fourcade et G. Mascherpa , Bull. Soci. Chim de Fr n° 1—2 , P 21 (1974)