

سینتر، تعیین فرمول شیمیائی و بررسی پرتونگاری وسیله پرتو X سولفات کرم سه ظرفیتی بازیک سبز رنگ $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ با ساختمان آلونیت - یاروزیت

● نوشته: دکتر محمد طوری *

چکیده:

سولفات کرم سه ظرفیتی بازیک سبز رنگ $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ ترکیب مبلور آب دار است که به گروه آلونیت - یاروزیت تعلق دارد در این تحقیق سعی شده است این ترکیب تهیه و بلور حاصل از طبق تجزیه های شیمیایی و روش های پرتو X بررسی و شناسایی شود سیستم تبلور این ترکیب هگزاگونال با پارامترهای $a_0 = 7/241 \text{ \AA}$, $c_0 = 17/073 \text{ \AA}$ است خطوط مهم دیاگرام پودر آن عبارت است از: $5/671(62)$, $5/029(100)$, $3/073(93)$, $3/043(96)$, $1/805(46) \text{ \AA}$

Abstract

The green basic 3 Valence $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$, is a hydrated sulphate of chromium related to Alunite - Yarosite groups. In this research, $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ was prepared and the resulted crystal was characterized through chemical analysis and X-ray methods. The crystal system is hexagonal with parameters of $a_0 = 7/241 \text{ \AA}$, $c_0 = 17/073 \text{ \AA}$. The principal X-rays of powder diagram are:

$5/671(62)$, $5/029(100)$, $3/073(93)$, $3/043(96)$, $1/805(46) \text{ \AA}$

مایعات مورد استفاده در روش ایمرسیون به وسیله یک ژلی رفراکتومتر شرکت زایس تعیین و اندازه گیری شده است.
۴- روش های تجزیه شیمیایی. تعیین مقدار کرم و سولفات موجود در ترکیب به روش شیمی تر و به روش گراویمتری اندازه گیری شد، مقایسه شود با (MULLER 1962). تعیین مقدار آب در ترکیب به روش بروش پنفیلد اندازه گیری شده است، مقایسه شود با TREADWELL(1917). از آن جایی که این ترکیب در آب و اسید ها نامحلول است، ابتدا باید نمونه ذوب قلیایی شود، مقایسه شود با BILTZ(1974)

تهیه $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ به عنوان ماده اولیه برای سینتر $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ برای سینتر ترکیب نام برده به مقدار نسبتاً زیادی لازم بوده است. از آن جایی که این نام در بازار موجود نیست، ناچار آن را شخصاً تهیه کردم.

تهیه $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ به روش DENHAM(1908)
۵۰ گرم CrO_3 در یک مخلوط ۷۵ گرم اسید سولفوریک و ۱۵۰ گرم آب حل شد. بعد از این که محلول خوب سرد شد، در حین هم زدن دائم خیلی کند اتانول در آن چکانده شد، به طوری که درجه حرارت محلول از $10^\circ C$ تجاوز نکند. بعد از خاتمه احیاً $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ با اضافه کردن ۱/۵ لیتر اتانول، به شکل بلورهای خیلی کوچک مرواریدی بنفش پریده رسوب می کنند

مقدمه

یک سولفات کرم سه ظرفیتی بازیک سبز رنگ که ترکیب شیمیایی آن توسط نویسنده با فرمول $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ به وسیله آنالیزهای شیمیایی و متدهای رونتگنوگرافی به اثبات رسیده است، توسط LECERF et al. (1966) با فرمول $Cr_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 7H_2O$ توصیف شده است. هدف از این تحقیق سینتر ترکیب نام برده و تعیین دقیق مقدار آب در فرمول شیمیایی به روش های آنالیز شیمیایی و اشعه X و همچنین تعیین خواص رونتگنوگرافی، نوری، و سایر خواص آن است.

روش های تحقیقی

۱- روش های پرتونگاری. این روش ها به لحاظ سادگی و درصد بالای اطمینان شان مهم ترین روش برای شناخت $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ هستند. برای اندازه گیری از یک پراش سنج پودری (دیفراکتومتر) و پراش سنج تک بلور از شرکت فیلیپس استفاده شد. برای شناسایی $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ از کارت ASTM شماره ۴۴-۱۰ مربوط به یاروزیت $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ کمک گرفته شد.

۲- تعیین جرم حجمی، جرم حجمی ترکیب با کمک یک پیکنومتر اندازه گیری و برای مایع آن از آب استفاده شد.
۳- مطالعات نوری، ضرایب شکست به روش ایمرسیون و با استفاده از نور تک رنگ سدیم اندازه گیری شد. ضرایب شکست



Synthesis, Chemical formulas, X-ray and optical studies of green basic 3 Valence $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$, chromium sulphate with Related Structure to Alunite-Yarosite

● By: Dr. M. Tourchi*

فاز شامل آمرف، زمینه اصلی را به وجود می آورد، و فاز دیگر شامل مقدار بسیار ناچیزی از بلورهای کوچک سبز رنگ است. در دیاگرام پودر این محصولات فقط قوی ترین خطوط به صورت رفلکسهای بسیار ضعیفی ظاهر می شوند.

در این آزمایش ها برای همه مقادیر 3 تا $R = 1/5$. بنابراین برای همه محیط های خنثی و اسیدی محصول های به دست آمده تنها شامل یک فاز متبلور بوده است، و محصولات به دست آمده شامل بلورهای خوب تشکیل یافته کوچک سبز رنگی بوده که درشتی آن ها تا $1/10$ میلی متر می رسد.

در دیاگرام پودر این محصولات تمام خطوط با رفلکس های شدید ظاهر می شوند. دیاگرام پودر این محصولات بسیار شبیه به دیاگرام پودر یاروزیت اند. یک سری از آزمایش ها در شیشه هایی از جنس کوارتز با 3 میلی متر آب برای مقادیر $R = 1/5$ و زمانی برابر 1-10 روز و دمایی تا $330^\circ C$ در آتوکلاوانجام شد. بدین ترتیب بلورهای خوب تشکیل یافته کوچک سبز رنگی به بزرگی $1/10$ میلی متر حاصل شده اند.

دیاگرام های پودر این محصولات همچنین به دیاگرام پودر یاروزیت بسیار شبیه اند. در دماهای بالاتر از $330^\circ C$ شیشه های کوارتز به شدت خورده می شوند و از این جهت آزمایش در این شیشه ها تا دمای $330^\circ C$ محدود می شود.

تجزیه شیمیایی

ترکیب خوب متبلور شده سبز رنگ بازیگ که (1966) et al. LECERF با فرمول $Cr_3(SO_4)_2H_7O_6$ عنوان کرده است تجزیه شیمیایی شد و عیار زیر به دست آمد (روش تجزیه شیمیایی به طور خلاصه در روش تحقیق آمده است).

% $H_2O = 17/38$, % $SO_3 = 33/64$, % $Cr_2O_3 = 48/98$ نسبت مول به ترتیب برابر است با $1/97$, $1/5$ و $4/49$ که این نسبت مولی با نسبت مولی به فرمول $Cr_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 9/2H_2O$ 3/2 به خوبی مطابقت دارد و می توان آن را با فرمول $Cr_3(SO_4)_2H_9O_7$ یا $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ نیز نوشت.

از تجزیه شیمیایی بالا مقدار آب بیش تری نسبت به تجزیه شیمیایی که (1966) LECERF et al. برای فرمول $Cr_3(SO_4)_2H_7O_6$ داده است، نتیجه می شود

مطابق تجزیه شیمیایی بالا، فرمول شیمیایی این سولفات کرم سه

روش تهیه $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$

برای تهیه این ترکیب از روش (1966) LECERF et al. استفاده شد که برای تهیه همین ترکیب با فرمول شیمیایی $Cr_3(SO_4)_2O_6H_7$ از آن ها نام برده شد. آن ها این ترکیب را به روش هیدروترمال از $Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ در دمای $300^\circ C$ تهیه کرده اند. نسبت محلول به سولفات کرم سه ظرفیتی خنثی $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ می تواند مول در لیتر باشد. ضریب R که در تمام آزمایش ها آمده است و از نسبت $Mol\ Cr^{3+} : Mol\ SO_4^{2-}$ در مخلوط محلول سینتز تعریف می شود. برای تهیه این ترکیب $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ با یا بدون $Cr(OH)_3$ و با یا بدون اسید سولفوریک به کار گرفته می شود. به این ترتیب سه نوع مخلوط جهت تهیه این ترکیب مشخص اند.

۱- کرم سه ظرفیتی سولفات و اسید سولفوریک که برای آن $R > 1/5$ است.

۲- کرم سه ظرفیتی سولفات خالص که برای آن $R = 1/5$ است.

۳- کرم سه ظرفیتی سولفات $[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O]$ و هیدروکسید کرم $Cr(OH)_3$ که برای آن $R < 1/5$ است.

آزمایش های اولیه در یک بمب زیرکشی در یک آتوکلاو، در دمای $300^\circ C$ و فشار بین $100-250$ اتمسفر برای مقادیر $R \sim 1/1$ به انجام رسید. در تمام این آزمایش ها در محصول های به دست آمده دو فاز تشخیص داده می شد: یک فاز که قسمت اعظم و اصلی محصول به دست آمده را شامل می شد و زمینه جسم را تشکیل می داد و از یک جسم آمرف تشکیل شده بود، فاز دیر بلورهای بسیار کوچکی را شامل می شد که مقدار آن نسبت به فاز اول بسیار ناچیز به نظر می رسید. در دیاگرام پودر این محصول تقریباً هیچ گونه خطوطی مشاهده نمی شد. در تمامی این آزمایش ها بلورهای خیلی کوچک سبز رنگ از جسم زمینه آمرف جدا شدند. دیاگرام های پودر این بلورهای خیلی کوچک سبز رنگ به دیاگرام پودر یاروزیت $(OH)_6$ این بلورهای خیلی $KFe_3(SO_4)_2$ شبیه اند.

این کانی یک عضو از گروه آلونیت $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ است. در تمام آزمایش ها که در بمب زیرکن در آتوکلاو به انجام رسید، هیچ محصول تک فازی به دست نیامد.

یک سری آزمایش ها در بمب های تفلنی برای مقادیر $R \geq 0/5$ در دمای $240^\circ C$ و زمان شش روز به انجام رسید در این آزمایش ها برای مقادیر $R = 0/5$ محصول به دست آمده هم میکروسکوپی و هم چنین در دیاگرام پودر کاملاً آمرف به نظر می رسد. در دیاگرام پودر این محصولات هیچ گونه خطی مشاهده نمی شود.

در این آزمایش ها برای مقادیر $R = 1/1$ محصولات به دست آمده یک

بلور انتخاب شد. این بلور در جهت محور درجه سه به عنوان چرخشی نصب شد و با استفاده از دوربین و روش های بلور چرخان و وایسن بزرگ (تشمعش مورد استفاده CUK و فیلتر نیکل) نقاط پراشی ثبت گردیدند و این نتایج برای $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ به دست آمد. شبکه براوه رومبوندریک (رومبوند درون یک هگزاگونال فرض شده است، خاموشی با استفاده از یک سلول هگزاگونالی $h + k + l = 3n$ است؛ گروه فضایی $R\bar{3}m-D_{3d}^5$ و پارامترهای شبکه ای حاصل برابر است با

$$Y = 120^\circ, \alpha = \beta = 90^\circ, Co = 17/07\text{\AA}, ao = 7/24\text{\AA}$$

برای شناخت بیش تر $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ به وسیله یک دیفرآکتومتر ساخت شرکت فیلیپس از روش پودری استفاده شد و یک دیاگرام پودر به انجام و اتمام رسید (در جدول ۲، دیاگرام پودر این ترکیب متبلور آمده است). این دیاگرام با سرعت کم و کاملاً باز ثبت شده است، به طوری که $2\theta_{hkl}$ را دقیقاً می شد اندازه گیری کرد. خطوط با استفاده از پارامترهای شبکه ای بالا اندیس گذاری شده اند و سپس ثابت های شبکه ای به روش کم ترین مربعات از مقادیر $2\theta_{obs}$ پالایش (ریز سازی) شده اند. به این ترتیب، پارامترهای شبکه ای به دست آمده از $2\theta_{obs}$ به مقدار زیر حاصل شد:

$$Y = 120^\circ, \alpha = \beta = 90^\circ, Co = 17/073 \pm 0/002\text{\AA}, ao = 7/241 \pm 0/002\text{\AA}$$

حجم سلول اولیه آن با استفاده از یک سلول هگزاگونالی از فرمول $Z=3$ و $V=775.242$ محاسبه شد که برابر است با $3/014 \text{ gr/cm}^3$ و نسبت پارامتر $C/a = 2/358$ است.

ظرفیتی $Cr_3(SO_4)_2 \cdot H_2O$ است. این فرمول شیمیایی با فرمول شیمیایی (1970) STRUNZ برای کانی کارفوسیدریت $H_3O + Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ مطابقت دارد. فرض شده است در این کانی یک یون H_3O^+ قرار می گیرد که در ترکیبات دیگر گروه آلونیت توسط یون های آلکالین (K^+, Na^+, NH_4^+) در محل شبکه اشغال می شود. شرح برابری را می توان برای $Cr_3(SO_4)_2 \cdot H_2O$ توصیف نمود، بطوری که این فرمول را به صورت $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ می توان نوشت.

خواص نوری و فیزیکی

در زیر میکروسکوپ رومبوندریک شبیه مکعب با فرم (1011) تا بزرگی $1/10$ میلی متر تشخیص داده می شوند. رنگ این بلورهای کوچک سبز و شفاف است (نور را از خود عبور می دهند). آن ها چند رنگی واضحی بین سبز روشن و سبز متمایل به قهوه ای روشن از خود نشان می دهند و از نظر نورانی یک محوره و منفی اند. رخ واضحی در جهت (۰۰۱) و جلای شیشه ای از خود نشان می دهند. ضرایب شکست بلورها $n_E = 1/592, n_W = 1/673$ بیرفرنژانس $n_E - n_W = 0/081$ است، اثر خطی آن ها سبز روشن است، بلورها شکننده و تردند و سختی آن ها ۳ است. جرم حجمی این ترکیب به وسیله پیکنومتر کوچکی به حجم ۲ میلی لیتر اندازه گیری شده که برابر با $3/011 \text{ gcm}^{-3}$ است.

روش های پرتو X

یک بلور رومبوندریک مناسب با فرم (۱۰۱۱) برای روش تک

جدول ۱ شباهت های ترکیب $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ را با یاروزیت $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ نشان می دهد ((یاروزیت مقایسه شود با [(DANA(1985), MACHATSCHKI(1953).

نسبت پارامترها C/a	Z برای واحد هگزاگونالی	پارامترها	گروه فضایی	شبکه براوه	ترکیب شیمیایی
2/358	۳	$ao = 7/241\text{\AA}$ $Co = 17/073\text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $Y = 120^\circ$	C_{3d}^5	رومبوندریک (رومبوند درون یک هگزاگونال)	$H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$
2/361	۳	$ao = 7/20\text{\AA}$ $Co = 17/0\text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $Y = 120^\circ$	C_{3d}^5	رومبوندریک (رومبوند درون یک هگزاگونال)	$HFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

برای مقایسه خطوط دیاگرام پودری ترکیب $H_3O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ (جدول ۲) با خطوط دیاگرام پودری یاروزیت، مراجعه شود به کارت ASTM شماره ۴۴۳-۱۰ (یاروزیت)



جدول ۲

دیاگرام بودر $\lambda_{CuK\alpha}$ 1/542 Å $H_2O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ - فیلتر نیکل، 20 mA، 40 KV، 1 min - 1/4

No	$2\theta_{obs}$	d_{obs}	I	HKL	d_{calc}
1	15/16	5/945	25	1011	5/957
2	15/64	5/887	82	0003	5/871
3	17/65	5/026	100	0112	5/029
4	24/68	3/506	20	1120	3/503
5	25/32	3/518	10	1014	3/517
6	28/57	3/082	93	0221	3/073
7	29/36	3/042	86	1123	3/043
8	29/56	2/983	13	0115	2/968
9	30/48	2/933	13	2022	2/933
10	31/80	2/832	43	0006	2/836
11	35/60	2/522	22	0224	2/517
12	39/58	2/272	37	1232	2/273
13	45/55	1/951	43	0333	1/953
14	47/33	1/921	9	0227	1/916
15	48/15	1/880	24	0009	1/896
16	50/70	1/801	46	2240	1/805
17	51/95	1/760	7	2026	1/761
18	53/28	1/719	7	2243	1/718
19	53/95	1/699	14	3142	1/702
20	57/52	1/589	8	1344	1/603
21	58/42	1/579	9	1238	1/576
22	59/55	1/550	7	4041	1/551
23	60/44	1/532	22	0442	1/530
24	60/54	1/520	19	2245	1/521
25	62/35	1/488	27	02210	1/490

نتیجه

ترکیب شیمیایی، دیاگرام بودر، پارامترها، و نسبت پارامترهای ترکیب متبلور $H_2O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ تشابه زیادی با یاروزیت $KFe_3(SO_4)_3(OH)_6$ دارد. شبکه براوه، Z، و گروه فضایی در هر دو ترکیب یکسان است.

بنابراین، نتیجه می‌شود که ترکیب $H_2O + Cr_3(SO_4)_2(OH)_6$ یاروتیپ با یاروزیت است و به گروه آلونیت یاروزیت تعلق دارد.

سپاسگزاری

از آقای دکتر کورت مراریتر، عضو علمی دانشگاه وین، و دکتر جمشید شهاب پور، عضو هیئت علمی دانشگاه شهید باهنر کرمان به سبب کمک‌های بی‌دریغ شان و گفت و گوهای سازنده‌ای که در تهیه این نوشتار داشتند صمیمانه قدردانی و تشکر می‌شود.

References

- BILTS, H. and BILTS, W., 1974: Ausführung quantitativer Analysen.- 5. Auflage, Verlag S. Hirzel in Zurich; Vertertung für Österreich: Star-Verlag, Wien.
- DANA, J.D. and DANA, E.S., 1985: The System of Mineralogy.- 20. Auflage, New York and London, John Wiley and Sons, inc.: Chapman and Hall, Ltd., 354.
- DENHAM, H.G., 1908: Elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des blauen und grünen chromsulfats. Ztschr. für anorg. Chemie, Bd. 57, 361-366.
- LECERF, A., BONNIN, A. and HARDY, A. 1966: Chimie Minerale, Lesulfate basique de Chrome $Cr_2(SO_4)_2 \cdot 2O_6H_7$.- comptes Rendus. Acad. Sc. Paris, series C, Bd. 262, 352-355.
- MACHATSCHKI, F. 1953: Spezielle Mineralogie and geochemischer Grundlage, Wien Springer-Verlag, S. 170, 338.
- MITSCHERLICH, A., 1861: Fortsetzung der Beiträge zur analytischen Chemie.- Untersuchung des Alaunsteines, des Lowigites und der Tonerdehydrate. Darstellung des Lowigites.- Jour. für prakt. Chemie., Bd. 83, 455-491, 477.
- MULLER, G.O., 1962: Praktikum der quantitativen chemischen Analysen.-6. Auflage, Hirzel-Verlag, Leipzig.
- STRUNZ, H., 1970: Mineralogische Tabellen. 5. Auflage, Leipzig. Akadem. Verlag, ges., Geest und Portig, S 276.
- TREADWELL, F.P., 1917: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, quantitative Analyse. 7. Auflage; Bd. 2, Verlag Franz Deuticke, Leipzig-Wien, S. 439.

* گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم دانشگاه شهید باهنر کرمان

* Department of Geology, University of Shahid Bahonar, Kerman, Iran