

X-Ray Studies of the 3 Valence $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Tourchi, M.

*Department of Geology , Faculty of Sciences,
University of Shahid Bahonar Kerman , IRAN*

Key Words: *Preparation , Hydrated Chromium Sulfate, Crystal Structure.*

Abstract : The green basic 3 valence $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ is a hydrated chromium sulfate which is structurally similar to jarosite. This compound was first synthesized by Mitscherlich (1861 /1240) [1] , however , its X-ray studies were undertaken by the author. In this study, the euhedral crystals of $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ were synthesized and examined by oscillatory crystal and Weissenberg methods, and the following results were obtained:

$c_0 = 17.117 \text{ \AA}$, $a_0 = b_0 = 7.128 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ and $c_0/a_0 = 2.371$.

The Principal X-ray powder diffraction data are as follows:

5.058(48) , 3.079(53) , 3.052(100) , 2.855(33) , 2.281(59) $\text{\AA}$.

پژوهشی

بررسی ساختار $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ سه ظرفیتی با پرتو X

محمد طورچی

دانشکده علوم دانشگاه شهید باهنر کرمان

چکیده: سولفات کرم سه ظرفیتی بازی آبدار و سبزنگ $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ دارای ساختاری مشابه با جاروسیت است، که برای اولین بار میچرلیخ (۱۸۶۱/۱۲۴۰) آن را به طور مصنوعی تهیه کرد [۱]. این مقاله گزارش پژوهشی است که در زمینه مطالعه ساختار این ترکیب با استفاده از پرتو X نویسنده انجام داده است. در این پژوهش نخست تک بلور خوش نمای $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ تهیه، و سپس با به کار گرفتن روشهای بلور چرخان و وایزبرگ ساختار آن بررسی شد. نتایج این مطالعات به شرح زیر است:

$$a_0 = b_0 = 7.12, c_0 = 17.117 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ \text{ و } c_0/a_0 = 2.371$$

و شدیدترین خطوط نمودار پودر این ترکیب، عبارت اند از:

$$5.058(48), 3.079(52), 3.052(100), 2.855(33), 2.281(59) \text{ \AA}$$

واژه‌های کلیدی: سولفات کرم بازی آبدار، جاروسیت، تهیه، تعیین ساختار

مقدمه

در مراجع (به ویژه گملین [۲]) پژوهشگران مختلف، به تعداد زیادی سولفات کرم سه ظرفیتی بازی اشاره شده است. این ترکیب با فرمول شیمیایی $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$ را اولین بار میچرلیخ تهیه کرد [۱]. این پژوهشگر با گرم کردن زاج پتاسیم کرم با آب و کمی هیدروکسید پتاسیم، در یک لوله بسته و در دمای $200^\circ C$ آن را به دست آورد، و چون در آن زمان هنوز پرتو X کشف نشده بود، او نتوانست ساختار آن را مورد بررسی و شناسایی قرار دهد. هدف از این کار پژوهشی، تهیه تک بلوری از این ترکیب و بررسی ساختار آن با پرتو X است.

رهیافتهای مختلف برای تعیین مشخصات ترکیب

۱ - تجزیه شیمیایی

مقدار سولفات و کرم موجود در این ترکیب به روش شیمی تروگرانی سنجی [۳]، و مقدار آب آن به روش پنفیلد اندازه گیری شدند [۴]. از آنجا که ترکیب $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$ در آب و اسیدها نامحلول است، نخست باید نمونه را ذوب قلیایی کرد [۵].

۲ - تعیین جرم حجمی

جرم حجمی این ترکیب با یک بطری چگالی سنج با حجم ۲ میلی لیتر تعیین شد و مایع مورد استفاده در این اندازه گیری آب بود.

۳ - مطالعات نوری

ضرایب شکست این ترکیب بلوری به روش غوطه وری و با استفاده از نور تکفام سدیم، و ضرایب شکست مایعات مورد استفاده به روش غوطه وری با یک انکسارسنج اندازه گیری شدند.

۴ - پرتونگاری

این روش به خاطر درجه بالای اطمینانش شاخصترین روش در شناسایی $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$ است. در این روش از یک پراش سنج پودری و یک پراش سنج تک بلوری استفاده شد.

روش تهیه $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

برای تهیه ترکیب از روشی که لسرف و همکارانش در ساخت ترکیب $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2\text{H}_7\text{O}_6$ به کار گرفتند استفاده شد [۶]. در این روش تهیه $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ، پتاسیم کرم زاج، $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ، با اسید سولفوریک و یا هیدروکسید کرم سه ظرفیتی، $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ، و یا بدون آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. مقدار محلول کرم زاج در ترکیب می‌تواند ۱۲ مول در لیتر باشد. در همه فرایندهای انجام شده نسبت $\text{mol Cr}^{3+} : \text{mol SO}_4^{2-}$ با x نمایش داده شد، از این رو در تهیه این ترکیب بر حسب مورد، یکی از سه مخلوط زیر استفاده شد:

- ۱ - محلول آبی پتاسیم کرم زاج که برای آن $x = 2$ بود.
 - ۲ - محلول آبی پتاسیم کرم زاج و هیدروکسید سه ظرفیتی $\text{Cr}(\text{OH})_3$ که برای آن $x < 2$ بود.
 - ۳ - مخلوطهای پتاسیم کرم زاج و اسید سولفوریک که برای آن $x > 2$ بود.
- فرایندها در کپسولهای تفلنی، و با مقادیر مختلفی از x ، دما، و زمان واکنش انجام گرفتند. در فرایندهایی که در آنها $x = 1$ ، و زمان واکنش ۴ روز، و دما بین 100°C تا 240°C بود، معلوم شد که محصولات به دست آمده در دماهای بالا، بهتر متبلور می‌شوند. از طرف دیگر با بالا رفتن زمان واکنش پدیده مشابهی دیده شد، به ویژه وقتی زمان واکنش ۶ روز و دما 240°C و $x \geq 2$ در نظر گرفته شدند، نتیجه بسیار خوبی به دست آمد و بلورهای حاصل سبز مایل به خاکستری به بزرگی ۱۵ میلی متر بوده‌اند. نمودارهای پودری این محصولات (در جدول ۲) با نمودار پودری جاروسیت، $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ، (کارت ASTM شماره ۴۴۳-۱۰ [۷]) سازگاری خوبی داشته‌اند.

وقتی زمان واکنش به ۳ ساعت تقلیل داده شد، فقط شدیدترین خطوط این ترکیب ($12^\circ 21'$ ، $23^\circ 02'$ ، $32^\circ 11'$ ، $32^\circ 12'$) در نمودار پودر دیده شدند. برای مقدار $x = 0$ شدت خطوط در نمودار پودر خیلی ضعیف بود. با افزودن اسید سولفوریک به این محلول مقدار محصول به دست آمده از آن کاهش یافت. آزمایشهایی نیز در شیشه‌های کوارتز با ۳ میلی لیتر آب در دماهایی تا 330°C که مقادیر x در آن بین ۲ تا ۲٫۵ بوده است در آتوکلاو انجام گرفت. بلورهای به دست آمده سبز مایل به خاکستری به بزرگی تا ۱۵ میلی متر بوده‌اند.

جدول ۱ مواد لازم در کیسولهای تفلنی برای تهیه ترکیب متبلور $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$ در فرایندهایی که x در آنها بین ۰٫۹ تا ۳ بوده است.

محصول حاصل	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Cr(OH) ₃	KCr(SO ₄) ₂ 12H ₂ O	x = $\frac{SO_4^{2-}}{Cr^{3+}}$
g	ml	g	g	g	
۱۰۱۸	۴۵	---	۰٫۲۸۳۲	۱٫۱۲۵	x = ۰٫۹
۰٫۹۳۲	۴۴	---	۰٫۲۳۱۸	۱٫۳۷۵	x = ۱٫۱
۰٫۸۴۵	۴۲	---	۰٫۱۲۹۰	۱٫۸۷۵	x = ۱٫۵
۰٫۷۰۲	۴۰	---	---	۲٫۵۰۰	x = ۲٫۰
۰٫۴۰۱	۴۰	۰٫۲۵۵۰	---	۲٫۵۰۰	x = ۲٫۵
۰٫۳۰۶	۴۰	۰٫۵۱۰۰	---	۲٫۵۰۰	x = ۳

در دماهای بالاتر از ۳۳۰°C شیشه‌های کوارتز به شدت خورده می‌شد. و از این جهت آزمایش در این شیشه‌ها تا دمای ۳۳۰°C محدود شد.

محصولات به دست آمده مندرج در جدول شماره ۱ حاصل فرآیندی است که در دمای ۲۴۰°C و زمان واکنش ۶ روز انجام گرفته است.

تجزیه شیمیایی

از این ترکیب به خوبی متبلور شده سبز مایل به خاکستری بازی، تجزیه شیمیایی به عمل آمد و عیارهای زیر حاصل آن تجزیه شیمیایی اند. (روش تجزیه شیمیایی به همان صورتی بود که به طور خلاصه در صفحه قبل ذکر آن به میان آمد).

$K_2O = ۹٫۵۵\%$ و $H_2O = ۱۰٫۹۸\%$ و $SO_3 = ۳۲٫۹۷\%$ و $Cr_2O_3 = ۴۶٫۵۰\%$

نسبت مولی آنها به ترتیب برابرند با ۱٫۵، ۲٫۰۲، ۲٫۹۹، ۵٫۰ که این نسبت‌های مولی با نسبت مولی، به صورت فرمول $Cr_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 3H_2O \cdot 1/2K_2O$ ، سازگاری خوبی

داشته‌اند، و می‌توان آن را با فرمول $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ نیز نشان داد.

خواص نوری و فیزیکی

این بلورها در زیر میکروسکوپ لوزی رخ دیده می‌شدند، و تنها راستای تشخیص داده شده در آنها $\{10\bar{1}1\}$ بوده است. بزرگی آنها ۱۱۵ میلی‌متر، و رنگشان سبز مایل به خاکستری روشن بود. بلورها رنگهای مشخص و متفاوتی بین سبز روشن و زرد روشن نیز از خود نشان می‌دادند، که از نظر نوری تک محوری و منفی‌اند. رخ مشخص آنها در راستای $[0001]$ بود و جلای شیشه‌ای داشتند. بلورها شکننده و ترد بودند با سختی بین ۳ تا ۴ و رنگ پودری آنها سبز مایل به زرد بود. ضرایب شکست این بلورها $n_E = 1.602$ ، $n_O = 1.694$ ، و دو شکستی آنها $n_E - n_O = 0.092$ بود. جرم حجمی اندازه‌گیری شده این ترکیب برابر بود با ۳۱۴۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب، و تنها یک محور درجه سه و یک مرکز تقارن تشخیص داده شد.

بررسی ساختار ترکیب با پرتو X

یکی از بلورهای خوش‌نمای لوزی رخ با راستای $\{10\bar{1}1\}$ برای مطالعه ساختار شبکه‌ای آن به روش تک بلور انتخاب شد. این بلور در جهت محور درجه سه، به عنوان محور چرخشی، نصب و با به کار گرفتن روشهای بلور چرخان و وایزنبرگ (با پرتو $\text{CuK}\alpha$ و فیلتر نیکل) نقاط پراشی ثبت شدند، و نتایج به دست آمده برای $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ به این شرح است:

شبکه براوه لوزی رخ (لوزی رخ درون یک ششگوشی فرض شده است)، گروه فضایی $R\bar{3}m - D^{5d}_{3d}$ و پارامترهای شبکه‌ای عبارت‌اند از:

$$a_0 = 7.218 \text{ \AA} \quad , \quad c_0 = 17.117 \text{ \AA} \quad , \quad \alpha = 90^\circ \quad , \quad \gamma = 120^\circ$$

برای شناسایی مقایسه‌ای $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ، به روش پودری از یک پراش سنخ استفاده شد و نتایج پراش نگاشت آن را در جدول ۲ مشاهده می‌کنید.

جدول ۲ نمودار پودر $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ فیلتر نیکل

شماره خط	مشاهده 2θ	مشاهده d	محاسبه d	hkl	l
۱	۱۵٫۰۰	۵٫۸۹۶	۵٫۸۸۰	۱۰ $\bar{1}$ ۱	۱۵
۲	۱۵٫۴۵	۵٫۷۳۶	۵٫۷۱۷	۰۰۰ ۳	۲۶
۳	۱۷٫۴۶	۵٫۰۸۰	۵٫۰۵۸	۰ ۱ $\bar{1}$ ۲	۴۸
۴	۲۴٫۶۰	۳٫۶۱۹	۳٫۶۱۲	۱۱ $\bar{2}$ ۰	۱۵
۵	۲۸٫۹۰	۳٫۰۸۹	۳٫۰۷۹	۰ ۲ $\bar{2}$ ۱	۵۳
۶	۲۹٫۱۸	۳٫۰۶۱	۳٫۰۵۲	۱۱ $\bar{2}$ ۳	۱۰۰
۷	۲۹٫۶۸	۳٫۰۱۰	۳٫۰۰۴	۰ ۱ $\bar{1}$ ۵	۵
۸	۳۰٫۴۰	۲٫۹۴۱	۲٫۹۳۹	۲۰ $\bar{2}$ ۲	۶
۹	۳۱٫۲۸	۲٫۸۶۰	۲٫۸۵۵	۰۰۰ ۶	۳۳
۱۰	۳۵٫۴۸	۲٫۵۳۰	۲٫۵۲۷	۰ ۲ $\bar{2}$ ۴	۱۴
۱۱	۳۹٫۵۳	۲٫۲۸۰	۲٫۲۸۱	۱۲ $\bar{3}$ ۲	۵۹
۱۲	۴۶٫۳۲	۱٫۹۶۰	۱٫۹۵۹	۰ ۳ $\bar{3}$ ۳	۲۶
۱۳	۴۷٫۰۸	۱٫۹۳۰	۱٫۹۲۹	۰ ۲ $\bar{2}$ ۷	۸
۱۴	۴۷٫۸۹	۱٫۸۹۹	۱٫۹۰۵	۰۰۰ ۹	۱۴
۱۵	۵۰٫۴۲	۱٫۸۱۰	۱٫۸۰۷	۲۲ $\bar{4}$ ۰	۲۳
۱۶	۵۱٫۶۴	۱٫۷۷۰	۱٫۷۶۷	۲۰ $\bar{2}$ ۸	۹
۱۷	۵۲٫۹۲	۱٫۷۳۰	۱٫۷۲۳	۲۲ $\bar{4}$ ۳	۵
۱۸	۵۳٫۹۵	۱٫۷۰۰	۱٫۷۰۱	۳۱ $\bar{4}$ ۲	۸
۱۹	۶۰٫۵۲	۱٫۵۳۰	۱٫۵۳۹	۰ ۴ $\bar{4}$ ۲	۱۲
۲۰	۶۱٫۸۵	۱٫۵۰۰	۱٫۵۰۳	۰ ۲ $\bar{2}$ ۱۰	۱۷

خطوط نمودار پودر ترکیب متبلور شباهت بسیاری با خطوط نمودار پودر جاروسیت [۷] داشت. از این جهت تمام خطوط نمودار پودر این ترکیب با استفاده از کارت ASTM شماره

۴۴۳-۱۰ جاروسیت [۷] شاخص گذاری شدند.

نمودار پودر با سرعت کم ثبت شد، به طوری که مقادیر $2\theta_{hkl}$ دقیقاً قابل اندازه گیری بودند. سپس ثابتهای شبکه‌ای به روش کمترین مربعات از مقادیر مشاهده 2θ پالایش شد و پارامترهای شبکه‌ای به دست آمده از مشاهده 2θ به شرح زیرند،

$$\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

$$a_0 = 7.223 \pm 0.001 \text{ \AA}, c_0 = 17.119 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

برای محاسبه حجم یاخته‌یکه از فرمول $V = \sqrt{\frac{3}{4}} a^2 c$ استفاده و $V = 773.4471 \text{ \AA}^3$ و $z=3$ (در یک یاخته ششگوشی) به دست آمد. جرم حجمی محاسبه شده $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$ برابر با 3.150 gr/cm^3 و نسبت پارامتر $c/a = 2.370$ است.

جدول ۳ مقایسه و شباهتهای ترکیب متبلور سولفات بازی سبزرنگ $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$ را با جاروسیت، $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ، نشان می‌دهد، [جاروسیت ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶].

جدول ۳

ترکیب شیمیایی	شبکه براوه	گروه فضایی	پارامترها	z یکای ششگوشی	نسبت پارامترها c/a
$KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$	لوزی رخ (لوزی رخ درون یک ششگوش است)	$R \bar{3}m$ $\equiv$ C_{3d}^5	$a_0 = 7.223 \text{ \AA}$ $c_0 = 17.119 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	۳	۲.۳۷۰
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	لوزی رخ	$R \bar{3}m$ $\equiv$ C_{3d}^5	$a_0 = 7.20 \text{ \AA}$ $c_0 = 17.0 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	۳	۲.۳۶۱

نتیجه

از مقایسه و شباهتهای ترکیب $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ با $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ از جدول ۳ مشاهده می شود که، ترکیب شیمیایی، پارامترها و نسبت پارامترهای دو ترکیب $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ و $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ تشابه بسیار نزدیکی با یکدیگر دارند. شبکه براوه، گروه فضایی و % در هر دو ترکیب یکسان است. بنابراین نتیجه می شود که ترکیب $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ دارای ساختار یاروزیت است.

مراجع

- 1 - Mitscherlich, A. (1861) *Fortsetzung der Beitrage zur analytischen Chemie Untersuchung des Alaunsteines , des Lowigites und der Tonerdehydrate. Darstellung des Lowigites—Jour fur prakt . Chemie, Bd. 83 ,455–491, 477.*
- 2 - Gmelin , (1974) *Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Chrom, Teil B—Springer Verlag , Berlin— Heidelberg – NewYork.*
- 3 - Muller, G.O. (1962) *Praktikum der quantitativen Chemischen Analysen 6. Auflage, Hirzel—Verlag, Leipzig.*
- 4 - Treadwell, F.P. (1917) *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, quantitative Analyse. 7 . Auflage; Bd . 2 . Verlag Franz Deuticke, Leipzig—Wien, S.439.*
- 5 - Bilts, H., and Bilts, W. (1974) *Ausfuhrung quantitativer Analysen 5 Auflage Verlag S.Hirzel in Zurich; Vertertung fur Osterreich : Star—Verlag, Wien.*
- 6 - Lecerf, A., Bonnin, A. und Hardy, A. (1966) *Chimie Minerale ,Lesulfate basique de Chrome $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}_6\text{H}_7$ – Comptes Rendus. Acad.Sc.Paris, Series C, Bd 262 , 352–355.*
- 7 - Warshaw, A. (1956) *AM.Mineralogy . 41 , 288–296.*
- 8 - Dana, J.D. and Dana, E.S. (1985) *The System of Mineralogy 20*

- Auflage , NewYork and London , John Wiley and Sons, inc :
Chapman and Hall, Ltd , 354.
- 9 – Machatschki, F.(1983) *Spezielle Mineralogie auf geochemische Grundlage* , Wien Springer-Verlag , S.170 , 338.
- 10 – Berry, L.G and Mason, B. (1983) *Mineralogy Second, Edition*,
Revised by Dietrich. R.V. W.H.Freeman and Company ,
Sanfrancisco P.362.
- 11 – Kerr,P.E (1977) *Optical Mineralogy* , Fourth Edition ,
McGraw-Hill Book Company New York , Sanfrancisco , Tokyo
,262-263.
- 12 – Heinrich, E.W. (1965) *Microscopic Identification of Minerals* ,
McGraw-Hill Book Company 414-80.
- 13 – Ramdohr, P. und Strunz, H.(1967) *Klockmans, Lehrbuch der Mineralogie*, funfzehnte umgearbeitete Auflage , Ferdinandenke
Verlage , Stuttgart , 578-579.
- ۱۴ - ماخاچکی ، ف - ترجمه عرفانی، ح، (۱۳۵۷)، طبقه‌بندی کانیها بر اساس
ژئوشیمی، جلد اول، انتشارات دانشگاه تهران.
- ۱۵ - ماخاچکی، ف. ترجمه عرفانی، ح، (۱۳۵۷)، طبقه‌بندی کانیها بر اساس
ژئوشیمی، جلد دوم، انتشارات دانشگاه تهران، صفحه ۳۶ و ۳۲۳.
- ۱۶ - سرابی، ف. (۱۳۵۲)، کانی‌شناسی نوری، انتشارات دانشگاه تهران
صفحه، ۳۲۴.