

## X-Ray Studies of the 3 Valence $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$

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  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  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  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  were synthesized and examined by oscillatory crystal and Weissenberg methods, and the following results were obtained:

$$c_o=17.117\text{\AA}, a_o=b_o=7.128 \text{ \AA}, \alpha=90^\circ, \gamma=120^\circ \text{ and } c_o/a_o=2.371.$$

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 $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$ سه ظرفیتی با پرتو X

محمد طورچی

دانشکده علوم دانشگاه شهید باهنر کرمان

چکیده: سولفات کرم سه ظرفیتی بازی آبدار و سبزرنگ  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  دارای ساختاری مشابه با جاروست است. که برای اولین بار میچرلیخ (۱۲۴۰/۱۸۶۱) 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  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  تهیه، و سپس با به کار گرفتن روش‌های بلور چرخان و وایزنبرگ ساختار آن بررسی شد. نتایج این مطالعات به شرح زیر است:

$$a_0 = b_0 = ۷.۱۲ \text{ ر} ۱۱۷ \text{\AA}$$

$$\alpha = ۹۰^\circ, \gamma = ۱۲۰^\circ \text{ و } c_0/a_0 = ۲.۳۷۱$$

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

$$59(59), 281(52), 33(53), 2855(52), 100(53), 79(48), 58(48) \text{\AA}$$

واژه‌های کلیدی: سولفات کرم بازی آبدار، جاروست، 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 پتابسیم کرم با آب و کمی هیدروکسید پتابسیم، در یک لوله بسته و در دمای  $20^{\circ}C$  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 آنجاکه 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 تکنام سدیم، و ضرایب شکست مایعات مورد استفاده به روش غوطه وری با یک انکسار سنج اندازه گیری شدند.

## ۴ - پرتو نگاری

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<sup>۶</sup> $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$

برای تهیه ترکیب از روشی که لسرف و همکارانش در ساخت ترکیب  $Cr_3(SO_4)_2H_7O_6$  به کار گرفتند استفاده شد [۶]. در این روش تهیه  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$ ، پتابسیم کرم زاج،  $Cr(OH)_3$ ، و یا  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ، با اسید سولفوریک و یا هیدروکسید کرم سه ظرفیتی،  $Cr(OH)_3$ ، و یا بدون آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. مقدار محلول کرم زاج در ترکیب می‌تواند ۲۰ مول در لیتر باشد. در همه فرایندهای انجام شده نسبت  $SO_4^{2-} : molCr^{3+}$  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 پتابسیم کرم زاج که برای آن  $x = 2$  بود.
- ۲ - محلول آبی پتابسیم کرم زاج و هیدروکسید سه ظرفیتی  $Cr(OH)_3$  که برای آن  $x > 2$  بود.
- ۳ - مخلوطهای پتابسیم 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  $x = 2$  و زمان واکنش ۴ روز، و دما بین  $10^{\circ}C$  و  $24^{\circ}C$  بود، معلوم شد که محصولات به دست آمده در دماهای بالا، بهتر متبلور می‌شوند. از طرف دیگر با بالارفتن زمان واکنش پدیده مشابهی دیده شد، به ویژه وقتی زمان واکنش ۶ روز و دما  $24^{\circ}C$  و  $x \geq 2$  در نظر گرفته شدند، نتیجه بسیار خوبی به دست آمد و بلورهای حاصل سبز مایل به خاکستری به بزرگی  $15 \times 15$  میلی متر بوده‌اند. نمودارهای پودری این محصولات (در جدول ۲) با نمودار پودری جارویت،  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ، (کارت ASTM شماره ۴۴۳-۱۰ [۷]) سازگاری خوبی داشته‌اند.

وقتی زمان واکنش به ۳ ساعت تقلیل داده شد، فقط شدیدترین خطوط این ترکیب  $(x = 2, 11, 21, 50, 101)$  در نمودار پودر دیده شدند. برای مقدار  $x = 5$  شدت خطوط در نمودار پودر خیلی ضعیف بود. با افزودن اسید سولفوریک به این محلول مقدار محصول به دست آمده از آن کاهش یافت. آزمایشها بی نیز در شیشه‌های کوارتز با  $3$  میلی لیتر آب در دماهایی تا  $33^{\circ}C$  که مقادیر  $x$  در آن بین  $2$  تا  $5$  بوده است در آتوکلاو انجام گرفت. بلورهای به دست آمده سبز مایل به خاکستری به بزرگی  $15 \times 15$  میلی‌متر بوده‌اند.

جدول ۱ مواد لازم در کپسولهای تفلنی برای تهیهٔ ترکیب متبلور  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  در فرآیند هایی که  $x$  در آنها بین  $۰\text{--}۹$  است.

محصول حاصل	$H_2O$	$H_2SO_4$	$Cr(OH)_3$	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$x = \frac{SO_4^{2-}}{Cr^{3+}}$
g	ml	g	g	g	
۱۸ ر ۰	۴۵	---	۲۸۳۲ ر ۰	۱۲۵ ر ۱	$x = ۹$
۳۲ ر ۰	۴۴	---	۲۳۱۸ ر ۰	۳۷۵ ر ۱	$x = ۱$
۸۴۵ ر ۰	۴۲	---	۱۲۹۰ ر ۰	۸۷۵ ر ۱	$x = ۱۵$
۷۰۲ ر ۰	۴۰	---	---	۵۰۰ ر ۲	$x = ۲$
۴۰۱ ر ۰	۴۰	۲۵۵ ر ۰	---	۵۰۰ ر ۲	$x = ۲۵$
۳۰۶ ر ۰	۴۰	۵۱۰ ر ۰	---	۵۰۰ ر ۲	$x = ۳$

در دماهای بالاتر از  $۳۳^{\circ}\text{C}$  شیشه‌های کوارتز به شدت خوردگی شد. و از این جهت آزمایش در این شیشه‌ها تا دمای  $۳۳^{\circ}\text{C}$  محدود شد. محصولات به دست آمده مندرج در جدول شماره ۱ حاصل فرآیندی است که در دمای  $۲۴^{\circ}\text{C}$  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 عبارهای زیر حاصل آن تجزیه شیمیایی‌اند. (روش تجزیه شیمیایی به همان صورتی بود که به طور خلاصه در صفحه قبل ذکر آن به میان آمد).



نسبت مولی آنها به ترتیب برابرند با  $۱:۲:۰۵:۰۹:۰۹$  که این نسبت‌های مولی با نسبت مولی، به صورت فرمول  $Cr_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 3H_2O \cdot 1/2K_2O$  ۳/۲ سازگاری خوبی

داشته‌اند، و می‌توان آن را با فرمول  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  نیز نشان داد.

### خواص نوری و فیزیکی

این بلورها در زیر میکروسکوپ لوزی رخ دیده می‌شدند، و تنها راستای تشخیص داده شده در آنها  $11^{\circ}$  بوده است. بزرگی آنها  $15 \text{ میلیمتر}$ ، 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  $100^{\circ}$  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  $n_{\text{D}} = 1.602$ ،  $n_{\text{E}} = 1.694$ ، و دو شکستی آنها  $n_{\text{D}} = 1.45$  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  $11^{\circ}$  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  $CuK\alpha$  و فیلتر نیکل) نقاط پراشی ثبت شدند، و نتایج به دست آمده برای  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  به این شرح است:

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

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

برای شناسایی مقایسه‌ای  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$ ، به روش پودری از یک پراش سنج استفاده شد و نتایج پراش نگاشت آن را در جدول ۲ مشاهده می‌کنید.

جدول ۲ نمودار پودر  $\lambda CuK\alpha = 1,542 \text{ \AA}$  فیلتر نیکل

I	hkl	d <sub>محاسبه</sub>	d <sub>مشاهده</sub>	۲θ <sub>مشاهده</sub>	شماره خط
۱۵	۱۰ ۱۱	۵ر۸۸۰	۵ر۸۹۶	۱۵۰۰	۱
۲۶	۰۰۰۳	۵ر۷۱۷	۵ر۷۳۶	۱۵۴۵	۲
۴۸	۰۱ ۱۲	۵ر۰۵۸	۵ر۰۸۰	۱۷۴۶	۳
۱۵	۱۱ ۲۰	۳ر۶۱۲	۳ر۶۱۹	۲۴۶۰	۴
۵۲	۰۲ ۲۱	۳ر۰۷۹	۳ر۰۸۹	۲۸۹۰	۵
۱۰۰	۱۱ ۲۳	۳ر۰۵۲	۳ر۰۶۱	۲۹۱۸	۶
۵	۰۱ ۱۵	۳ر۰۰۴	۳ر۰۱۰	۲۹۶۸	۷
۶	۲۰ ۲۲	۲ر۹۳۹	۲ر۹۴۱	۳۰۴۰	۸
۳۳	۰۰۰۶	۲ر۸۵۵	۲ر۸۶۰	۳۱۲۸	۹
۱۴	۰۲ ۲۴	۲ر۵۲۷	۲ر۵۳۰	۳۵۴۸	۱۰
۵۹	۱۲ ۳۲	۲ر۲۸۱	۲ر۲۸۰	۳۹۵۳	۱۱
۲۶	۰۳ ۳۳	۱ر۹۵۹	۱ر۹۶۰	۴۶۳۲	۱۲
۸	۰۲ ۲۷	۱ر۹۲۹	۱ر۹۳۰	۴۷۰۸	۱۳
۱۴	۰۰۰۹	۱ر۹۰۵	۱ر۹۹	۴۷۸۹	۱۴
۲۳	۲۲ ۴۰	۱ر۸۰۷	۱ر۸۱۰	۵۰۴۲	۱۵
۹	۲۰ ۲۸	۱ر۷۶۷	۱ر۷۷۰	۵۱۶۴	۱۶
۵	۲۲ ۴۳	۱ر۷۲۳	۱ر۷۳۰	۵۲۹۲	۱۷
۸	۳۱ ۴۲	۱ر۷۰۱	۱ر۷۰۰	۵۳۹۵	۱۸
۱۲	۰۴ ۴۲	۱ر۵۳۹	۱ر۵۳۰	۶۰۵۲	۱۹
۱۷	۰۲ ۲۱۰	۱ر۵۰۳	۱ر۵۰۰	۶۱۸۵	۲۰

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

۱۰-۴۴۳ جاروست [۷] شاخص‌گذاری شدند.

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

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

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

برای محاسبه حجم یاخته‌یکه از فرمول  $V = \frac{4}{3} \pi a^2 c$  استفاده و  $V = 77.34471 \text{ Å}^3$  و  $z=3$  (در یک یاخته ششگوشی) به دست آمد. جرم حجمی محاسبه شده  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  برابر با  $150 \text{ gr/cm}^3$  و نسبت پارامتر  $c/a = 2.37$  است.

جدول ۳ مقایسه و شبههای ترکیب متبلور سولفات بازی سبزرنگ

$KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  را با جاروست،  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  نشان می‌دهد، [جاروست ۷]

. ۱۶، ۱۵، ۱۴، ۱۳، ۱۲، ۱۱، ۱۰، ۹، ۸

جدول ۳

ترکیب شیمیایی	شبکه برآورده	گروه فضایی	پارامترها	یکای ششگوشی	نسبت پارامترها	$c/a$
$KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$	لوزی رخ	$R\bar{3}m$	$a_0 = 7.223 \text{ Å}$ $c_0 = 17.119 \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$2.37$	$3$	
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	لوزی رخ درونیک	$R\bar{3}m$	$a_0 = 7.20 \text{ Å}$ $c_0 = 17.0 \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$2.361$	$3$	

## نتیجه

از مقایسه و شاوهای ترکیب  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  با  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  از جدول ۳ مشاهده می‌شود که، ترکیب شیمیایی، پارامترها و نسبت پارامترهای دو ترکیب  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  و  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  تشابه بسیار نزدیکی با یکدیگر دارند. شبکه برآورده، گروه فضایی و در هر دو ترکیب یکسان است. بنابراین نتیجه می‌شود که ترکیب  $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$  دارای ساختار یاروژیت است.

## مراجع

- 1 - Mitscherlich, A.(1861) *Fortsetzung der Beirage 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  $Cr_3(SO_4)_2O_6H_7$  – 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 , Ferdinandenk 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.