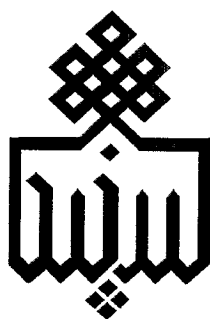


بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

۹۶۰۱۸



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

عنوان:

گونه‌شناسی و تعیین یون‌های کرم در آب به روش‌های اسپکتروفتومتری

و اسپکتروفلوریمتری با استفاده از ترکیب او ۴-دی‌آمینوآنتراکینون

استاد راهنما:

دکتر محمد سعید حسینی بجد

استاد مشاور:

دکتر حیدر رئیسی

نگارش:

محمد اسدی

مهر ۱۳۸۶

۱۳۸۶ / ۲ / ۱۳

۹۶۵۱۸

کلیه مزایا اعم از چاپ و تکثیر، نسخه برداری، ترجمه، اقتباس و... از  
پایان نامه کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ می باشد.  
نقل مطالب با ذکر منبع بلامانع است.

تقدیم به پدر و مادر مهربان

و خانواده عزیزم.....

به نام آنکه جان را فکرت آموخت

چگونه سپاس گزارم خدای را که مرا در طریق علم به پیش راند و بدین منزل رساند تا از منظری رفیعت‌تر، عالم هستی را نظاره کنم.

چگونه سپاس گزارم او را که بضاعت اندک مرا پذیرفته؛ باب علم را پیش چشمانم گشود و از این رهگذر، معرفتم افزون کرد تا باطن هستی و حقیقت عالم را به قدر همت و فرصت خویش دریابم و بینایی به من بخشید تا شادمانه زیستن را نه در پیچیدگیها و پیرایه‌ها، که در سادگی و صداقت پذیرا شوم و رنج و مرارت را به صبر و سپاس تاب آرم باشد که به فیض لطف او سپاسش بجای آرم و حق خویش و غیر به نکویی گزارم.

کاش مرا آن زبان بود برای سپاس از تمامی رسولان طریقت علم از سالهای پر عصمت کودکی تا به امروز؛ آنانکه به اعجاز عشق جاودانه، نامشان بر جریده عالم به یادگار خواهد ماند.

## من لم یشکر مخلوق و لم یشکر خالق

اکنون که این مختصر به خواست خدا به عنوان پایان نامه فارغ التحصیلی اینجانب در دوره کارشناسی ارشد به اتمام رسیده است لازم می‌دانم که از کلیه بزرگوارانی که مرا در انجام این پروژه یاری نموده‌اند، سپاسگزاری کنم.

از استاد ارجمند و بزرگوارم جناب آقای دکتر محمد سعید حسینی که مسئولیت راهنمایی اینجانب را بر عهده داشته و در کلیه مراحل انجام کارهای عملی و تدوین پایان‌نامه نظارت نموده و از هیچ مساعدتی دریغ نداشته‌اند، صمیمانه سپاسگزارم.

از استاد مشاور ارجمندم جناب آقای دکتر رئیسی که در تدوین پایان‌نامه از رهنمودهای مفیدشان بهره‌مند گشته‌ام، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از استاد بزرگوار و ریاست محترم گروه جناب آقای دکتر ناصری، که زحمت مطالعه پایان‌نامه را تقبل نموده و به عنوان استاد مدعو در هیئت داوران حضور داشتند، نهایت تشکر را دارم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر نیک‌اختر که زحمت مطالعه پایان‌نامه و حضور به عنوان استاد مدعو در هیئت داوران را تقبل نمودند، کمال تشکر را دارم.

از اساتید محترم گروه شیمی دانشگاه بیرجند، آقایان دکتر قیامتی، دکتر اسماعیلی، دکتر سبحان‌منش، دکتر فرسی، دکتر رضایی، دکتر حقیقی و خانمها دکتر صادقی، دکتر سبحانی، دکتر جعفرپور، دکتر باقرزاده و سایر مسئولین خانمها مشفق، حسینی، سلیمی، دقیقی، شیوا نهایت تشکر را دارم. از کلیه دانشجویان کارشناسی ارشد و سایر دانشجویان دانشگاه بیرجند که مرا یاری رسانده‌اند، کمال تشکر را دارم.

از مسئولین محترم بخش شیمی، تحصیلات تکمیلی، کتابخانه مرکزی، انتظامات، انتشارات و سایت دانشگاه بیرجند نیز که صمیمانه همکاری داشته‌اند، تشکر می‌کنم.

امیدوارم که این رساله مورد استفاده دانش پژوهان عزیز قرار بگیرد و این کار تحقیقاتی روزنه‌ای باشد برای کارهای تحقیقاتی باارزشتر. ان شاء الله...

## چکیده:

در این پژوهش روشی ساده و حساس برای گونه شناسی و اندازه‌گیری مقادیر اندک کرم (III) و (VI) در نمونه‌های آب با استفاده از ترکیب  $1 \times 10^{-4}$  دی‌آمینوآنتراکینون مورد بررسی قرار گرفته است. اساس این روش بر پایه اکسایش ترکیب رنگی  $1 \times 10^{-4}$  دی‌آمینوآنتراکینون حل شده در فاز آلی، توسط کرم (VI) موجود در آب در محیط اسیدی می‌باشد. به این ترتیب، که با اندازه‌گیری کاهش در مقدار جذب و شدت فلورسانس عامل رنگی با استفاده از روش‌های اسپکتروفتومتری (در طول موج ماکزیمم ۵۸۱ نانومتر) و اسپکتروفلوریمتری (در طول موج تهییجی ۵۸۱ نانومتر و طول موج نشری ۶۰۷ نانومتر) به‌طور مستقیم غلظت کرم (VI) موجود در نمونه تعیین گردید، مقدار کرم کل نیز پس از تبدیل کرم (III) به کرم (VI) در یک محیط قلیایی و با استفاده آب اکسیژنه، به همین طریق تعیین شد، که در نهایت میزان کرم (III) از تفاضل دو مقدار به‌دست آمده برای کرم کل و کرم (VI) محاسبه شد. پارامترهای موثر بر روش از قبیل غلظت اسید، غلظت ترکیب  $1 \times 10^{-4}$  دی‌آمینوآنتراکینون، زمان تکان دادن و حجم فاز آبی، جهت دستیابی به پاسخ مناسب بهینه سازی شدند. از بررسی مزاحمت آنیون‌ها و کاتیون‌هایی که به‌طور عمده در نمونه‌های آب موجود می‌باشند مشخص شد، که این یون‌ها مزاحمتی در پاسخ سیستم ایجاد نمی‌نمایند. محدوده‌های دینامیکی برای اندازه‌گیری کرم (VI) به روش‌های اسپکتروفتومتری و اسپکتروفلوریمتری به ترتیب  $2/50 \times 10^{-7}$  تا  $3/00 \times 10^{-6}$  و  $1/00 \times 10^{-7}$  تا  $4/00 \times 10^{-6}$  مولار می‌باشند. حد تشخیص و تکرارپذیری اندازه‌گیری‌ها در روش اسپکتروفتومتری به ترتیب  $3/51 \times 10^{-8}$  مولار و  $2/2\%$  در روش اسپکتروفلوریمتری  $2/1 \times 10^{-8}$  مولار و  $1/8\%$  به‌دست آمد. با استفاده از روش افزایش استاندارد، راندمان بیش از ۹۶٪ در تعیین مقدار گونه‌های کرم افزوده شده به نمونه‌های آب به‌دست آمد. صحت دو روش اسپکتروفتومتری و اسپکتروفلوریمتری در تعیین مقدار کرم با استفاده از دو نمونه استاندارد SRM-1640 و SRM-1643d به ترتیب تایید گردید. از این روش برای تعیین انواع گونه‌های کرم در نمونه‌های آب شبکه آبرسانی دانشگاه بیرجند و یک نمونه آب معدنی تجاری استفاده شد، که مقدار کرم در آب شبکه آبرسانی بیش از حد مجاز تشخیص داده شد.

## فهرست مطالب

عنوان

صفحه

### فصل اول:

اهمیت گونه‌شناسی کرم و روش‌های متداول اندازه‌گیری آن

۱-۱- مقدمه .....	۲
۱-۱- فراوانی کرم .....	۲
۲-۱- کانی کرم .....	۲
۱-۴-۱- استخراج کرم .....	۳
۳-۱- کاربرد کرم .....	۳
۴-۱- خواص کرم .....	۴
۱-۴-۱- خواص فیزیکی .....	۴
۲-۴-۱- خواص شیمیایی و گونه‌شناسی کرم .....	۵
۱-۲-۱- توزیع گونه‌های کرم در محلول‌های آبی .....	۱۰
۷-۱- اهمیت کرم از دیدگاه زیست محیطی .....	۱۲
۸-۱- سمیت .....	۱۳
۹-۱- تکنیک‌های اندازه‌گیری و گونه‌شناسی کرم .....	۱۴
۱-۹-۱- گونه‌شناسی تجزیه‌ای کل کرم .....	۱۷
۲-۹-۱- گونه‌شناسی تجزیه‌ای مستقیم .....	۲۰
۳-۹-۱- گونه‌شناسی به صورت ناپیوسته .....	۲۳
۴-۹-۱- گونه‌شناسی به صورت پیوسته .....	۲۶
۵-۹-۱- روش‌های کرماتوگرافی .....	۲۸
۶-۹-۱- روش‌های ترکیبی .....	۳۲

(الف)



## فصل دوم:

### شیمی ترکیبات آنتراکینون

۳۵	۱-۲-۱- مقدمه
۳۵	۲-۲- آنتراکینون
۳۵	۲-۲-۱- تاریخچه
۳۶	۲-۲-۲- خصوصیات آنتراکینون
۳۸	۲-۲-۳- روشهای تهیه
۳۹	۲-۲-۴- کاربردها
۳۹	۲-۲-۵- سمیت
۴۰	۲-۳- ترکیبات آنتراکینون
۴۰	۲-۳-۱- آنتراکینون سولفونیک اسیدها
۴۰	۲-۳-۲- آلکیل و آریل آنتراکینون ها
۴۱	۲-۳-۳- هیدروکسی آنتراکینون ها و آلکوکسی و آریلوکسی آنتراکینون ها
۴۱	۲-۳-۴- مرکاپتوآنتراکینون ها
۴۲	۲-۳-۵- آنتراکینون سولفونزها
۴۲	۲-۳-۶- آنتراکینون آلدئیدها
۴۲	۲-۳-۷- آنتراکینون کربوکسیلیک اسیدها و مشتقاتشان
۴۲	۲-۳-۸- مشتقات آنتراکینون با حلقه های متراکم
۴۳	۲-۳-۹- مشتقات آنتراکینون با حلقه های مزو (۹-سیکلو-۱۰-آنترونها)
۴۴	۲-۳-۱۰- نیتروآنتراکینون ها
۴۵	۲-۳-۱۱- آمینوآنتراکینون ها
۴۶	۲-۳-۱۱-۲- او-دی آمینوآنتراکینون
۴۷	۲-۳-۱۱-۱- خصوصیات
۴۷	۲-۳-۱۱-۲- روش تهیه
۴۸	۲-۳-۱۱-۳- کاربردها

## فصل سوم:

گونه شناسی و اندازه گیری کرم با استفاده از ترکیب او ۴-دی آمینوآنتراکینون به روش اسپکتروفتومتری

۵۳	۱-۳-۱- مقدمه
۵۳	۲-۳-۲- هدف تحقیق
۵۴	۳-۳-۳- بخش تجربی
۵۴	۱-۳-۳-۱- مواد و محلول های مورد نیاز
۵۵	۲-۳-۳-۲- وسایل و دستگاه های مورد نیاز
۵۵	۳-۳-۳-۳- روش آزمایش
۵۶	۴-۳-۳-۴- بررسی مقدماتی
۵۹	۱-۳-۳-۴-۱- تعیین خصوصیات ساختمانی محصول واکنش
۶۳	۵-۳-۳-۵- بهینه سازی
۶۳	۱-۳-۳-۵-۱- بهینه سازی غلظت او ۴-دی آمینوآنتراکینون
۶۴	۲-۳-۳-۵-۲- بهینه سازی غلظت اسید کلریدریک
۶۵	۳-۳-۳-۵-۳- بهینه سازی حجم فاز آبی و آلی
۶۶	۴-۳-۳-۵-۴- بهینه سازی زمان تکان خوردن محلول
۶۷	۵-۳-۳-۵-۵- بررسی اثر قدرت یونی
۶۸	۶-۳-۳-۶- رسم منحنی استاندارد و تعیین محدوده خطی بودن
۷۰	۷-۳-۳-۷- بررسی تکرار پذیری روش
۷۱	۸-۳-۳-۸- تعیین حد تشخیص روش
۷۲	۹-۳-۳-۹- بررسی مزاحمت ها
۷۳	۶-۳-۳-۶-۵- تعیین صحت روش با استفاده از نمونه استاندارد
۷۳	۷-۳-۳-۷-۵- اندازه گیری و گونه شناسی کرم در نمونه های آب حقیقی
۷۴	۱-۳-۳-۷-۵-۱- اندازه گیری کرم (VI) موجود در آب
۷۴	۲-۳-۳-۷-۵-۲- اندازه گیری کرم کل
۷۵	۳-۳-۳-۷-۵-۳- تعیین مقدار کرم (III) در نمونه حقیقی
۷۷	۶-۳-۳-۷-۶- نتیجه گیری

## فصل چهارم:

گونه شناسی و اندازه گیری کرم با استفاده از ترکیب ۱ و ۴-دی آمینوآنتراکینون به روش اسپکتروفلوریمتری

۸۰	۱-۴-۱- مقدمه
۸۰	۲-۴- هدف تحقیق
۸۰	۳-۴- مواد مورد نیاز
۸۱	۴-۴- وسایل و دستگاه های مورد نیاز
۸۲	۵-۴- بخش تجربی
۸۲	۱-۵-۴- روش آزمایش
۸۳	۲-۵-۴- بررسی مقدماتی
۸۳	۳-۵-۴- بهینه سازی
۸۴	۴-۵-۴- رسم منحنی استاندارد و تعیین محدوده خطی بودن
۸۶	۵-۵-۴- تکرارپذیری روش
۹۰	۶-۵-۴- حد تشخیص
۹۱	۷-۵-۴- مزاحمت ها
۹۲	۶-۵-۴- تعیین صحت روش با استفاده از نمونه استاندارد
۹۲	۷-۵-۴- اندازه گیری و گونه شناسی کرم در نمونه های آب حقیقی
۹۳	۱-۷-۵-۴- اندازه گیری کرم (VI) موجود در آب
۹۳	۲-۷-۵-۴- اندازه گیری کرم کل
۹۴	۳-۷-۵-۴- تعیین مقدار کرم (III) در نمونه حقیقی
۹۶	۷-۴- نتیجه گیری
۹۸	پیوست
۹۹	مراجع

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) ساختار الیگومرهای محلول کرم (III) ..... ۷
- شکل (۲-۱) نمودار توزیع نسبی گونه های کرم (VI) ..... ۹
- شکل (۳-۱) نمودار محدوده حضور هر یک از گونه های کرم بر اساس دو پارامتر Eh و pH ..... ۱۰
- شکل (۱-۲) ساختار آنتراکینون ..... ۳۶
- شکل (۲-۲) ..... ۴۳
- شکل (۳-۲) ..... ۴۴
- شکل (۴-۲) ساختار او۴-دی آمینوآنتراکینون ..... ۴۷
- شکل (۵-۲) ..... ۴۹
- شکل (۶-۲) ..... ۵۰
- شکل (۱-۳) طیف جذب فاز آلی شاهد ..... ۵۷
- شکل (۲-۳) طیف شاهد را در برابر نمونه هایی ..... ۵۸
- شکل (۳-۳) طیف IR مربوط به محصول واکنش ..... ۶۰
- شکل (۴-۳) طیف IR مربوط به ترکیب او۴-دی آمینوآنتراکینون ..... ۶۰
- شکل (۵-۳) ترموگرام مربوط به محصول واکنش ..... ۶۲
- شکل (۶-۳) منحنی بهینه سازی غلظت او۴-دی آمینوآنتراکینون ..... ۶۴
- شکل (۷-۳) منحنی بهینه سازی حجم فاز آبی ..... ۶۶
- شکل (۹-۳) منحنی بهینه سازی زمان تکان خوردن ..... ۶۸
- شکل (۱۱-۳) منحنی استاندارد اندازه گیری کرم ..... ۷۰
- شکل (۱-۴) منحنی استاندارد اندازه گیری کرم ..... ۸۸

## فهرست جداول

۱۵	جدول (۱-۱) روش های گونه شناسی عناصر
۶۵	جدول (۱-۳) داده های مربوط به بهینه سازی غلظت اسید کلریدریک
۶۷	جدول (۲-۳) مربوط به اثر دو برابر نمودن حجم فاز آلی
۶۸	جدول (۳-۳) داده های بررسی قدرت یونی
۷۱	جدول (۴-۳) داده های تکرارپذیری
۷۲	جدول (۵-۳)
۷۳	جدول (۶-۳) پایین ترین غلظت یون های مزاحم
۷۴	جدول (۷-۳) داده های مربوط به بررسی صحت روش با استفاده از نمونه استاندارد ۱۶۴۰
۷۵	جدول (۸-۳) داده های مربوط به اندازه گیری کرم در نمونه آب لوله کشی دانشگاه و آب معدنی کوهرنگ
۸۹	جدول (۱-۴) داده های تکرارپذیری
۹۰	جدول (۲-۴)
۹۱	جدول (۴-۴) پایین ترین غلظت یون های مزاحم
۹۲	جدول (۵-۴) داده های مربوط به بررسی صحت روش با استفاده از دو نمونه استاندارد
۹۸	جدول (۱-پ) داده های مربوط به مرحله بهینه سازی غلظت ۱ و ۴-دی آمینوآنتراکینون
۹۹	جدول (۲-پ) داده های مربوط به بهینه سازی حجم فاز آبی
۹۹	جدول (۳-پ) داده های مربوط به بهینه سازی زمان
۱۰۰	جدول (۴-پ) داده های مربوط به رسم منحنی استاندارد اندازه گیری کرم
۱۰۱	جدول (۵-پ) داده های مربوط به رسم منحنی استاندارد اندازه گیری کروم

# فصل اول

اهمیت گونه‌شناسی کرم و روش‌های  
متداول در اندازه‌گیری و گونه‌شناسی آن

## ۱-۱- مقدمه:

از آنجایی که عنصر کرم<sup>۱</sup> به عنوان یکی از چهارده عنصر زیان بخش محسوب می‌گردد، دانستن برخی اطلاعات در مورد خواص، حالت‌های اکسایش، فراوانی طبیعی، سمیت و روش‌های حذف آن از آب‌های آشامیدنی برای حفظ سلامت بشر مفید می‌باشد.

## ۱-۱- فراوانی کرم:

کرم به طور خالص در سطح خاک به مقدار بسیار اندک در حدود ۰/۰۱ تا ۰/۰۳ ppm وجود دارد اما امروزه ترکیبات کرم در همه جا (هوا، آب، بدن حیوانات و غذا) به واسطه فعالیت انسان (آب‌کاری فلزات، صنایع تهیه کرم و رنگ) و یا از طریق غبار آتشفشان وارد شده است [۱].

## ۱-۲- کانی کرم:

کانی مهم کرم موسوم به کرمیت<sup>۲</sup> ( $FeCr_2O_4$ ) است که به صورت اسپینل<sup>۳</sup> می‌باشد، در این کانی کرم (III) در محل‌های هشت‌وجهی و آهن (II) در محل‌های چهاروجهی قرار دارد (کرم، VI) به ندرت همراه کروکوئیت<sup>۴</sup> ( $PbOCrO_4$ ) ماده سرخ رنگ یافت می‌گردد. [۲].

---

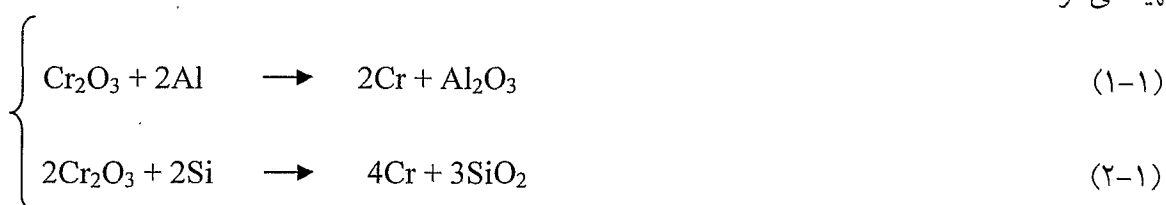
<sup>۱</sup>chromium  
<sup>۲</sup> Chromite  
<sup>۳</sup> Spinel  
<sup>۴</sup> Crocoite

### ۱-۲-۱- استخراج کرم:

کرم به دو طریق زیر از کانی تجاری کرمیت استخراج می‌گردد.

۱- فروکرم که بوسیله کاهش کرمیت توسط ذغال کک در کوره گرافیتی تهیه می‌گردد، یک نوع فروکرم با کربن اندک را می‌تواند با استفاده از فروسلیکون (به جای کربن) به عنوان احیاءکننده تهیه کرد. این گونه آلیاژها به طور مستقیم برای تهیه فولاد زنگ نزن به کار می‌روند.

۲- کرم فلزی توسط کاهش  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  تهیه می‌گردد. ابتدا با اکسایش هوازی کرمیت توسط فلزات قلیایی مذاب،  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  تولید می‌شود سپس این ترکیب توسط آب شسته شده و بوسیله کربن به  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  کاهش داده می‌شود، در نهایت نیز بار دیگر با استفاده از آلومینیوم یا سیلیسیم (سلیکون) کاهش شده و کرم خالص تهیه می‌گردد.



### ۱-۳- کاربرد کرم:

بیش از نیمی از کرم تهیه شده، در صنایع فلزی به کار می‌رود و حدود یک سوم آن در تهیه ابزارهای انعکاس دهنده به کار رفته است، همچنین از کرم به عنوان جزء ترکیبی کاتالیزورها استفاده می‌شود.

به طور عمده از کرم در تهیه آلیاژ با کبالت، نیکل و آهن استفاده می‌شود، که دلیل این امر استحکام، سختی و مقاومت در مقابل خوردگی آلیاژ به دست آمده می‌باشد، به عنوان مثال آلیاژ کرم با تنگستن و کبالت در ابزارهای به کار برده شده برای برش سریع فلزات استفاده شده است و با پوشاندن برخی سطوح



با کرم از جمله سطح اتومبیل از خاصیت ضدخوردگی این عنصر برای محافظت سطوح استفاده شده است.

در کانی کرمیت و نمک‌های کرم، کرم با ظرفیت سه وجود دارد، این ترکیبات به‌طور عمده سبز رنگ و در برخی موارد آبی و قرمز هستند مثلاً اکسید کرم سبز رنگ است. پتاسیم دی کرمات قرمز رنگ است و از محلول آبی آن به همراه ژلاتین به‌عنوان سطح حساس به نور در فرآیند عکاسی استفاده می‌گردد.

یک ترکیب دیگر کرم، کرمات سرب بوده که یک جامد غیر محلول در آب است و به‌طور وسیع به‌عنوان رنگیزه کرم زرد استفاده می‌گردد، رنگیزه کرم سبز از مخلوط رنگیزه کرم زرد و آبی پروس<sup>۱</sup> تهیه می‌شود.

از کرم همچنین در تهیه شیشه با رنگ سبز استفاده شده و به‌دلیل این‌که کرمیت دیرگداز بوده و انبساط گرمایی معمولی و ساختار کریستالی پایداری دارد، در صنایع دیرگداز از جمله ریخته‌گری و شکل‌دهی آجر به‌کار می‌رود.

#### ۱-۴- خواص کرم:

##### ۱-۴-۱- خواص فیزیکی:

کرم فلزی سفید رنگ، سخت و درخشانده می‌باشد، دمای ذوب  $10 \pm 1930$  درجه سلسیوس، عدد اتمی ۲۴، جرم اتمی ۵۱/۹۹۶ گرم بر مول، دانسیته ۷/۱۹ گرم بر سانتیمتر مکعب دارد و دارای چهار ایزوتوپ پایدار با جرم‌های مولکولی (۵۴، ۵۳، ۵۲، ۵۰) می‌باشد که به ترتیب دارای درصدهای فراوانی ( $0.24 \pm 4/352$ ،  $0.36 \pm 83/764$ ،  $0.27 \pm 9/509$ ،  $0.18 \pm 2/375$ ) می‌باشند و لذا بر این اساس،

<sup>۱</sup> Prussian

ایزوتوپ کرم با جرم مولکولی ۵۲ دارای بیشترین فراوانی است [۳-۵]. ایزوتوپ دیگر کرم با جرم مولکولی ۵۱ دارای خاصیت رادیواکتیو بوده ( $t_{1/2} = 27/8 \text{ d}$ ) و به مقدار بسیار اندک در شهاب سنگها یافت شده است [۶].

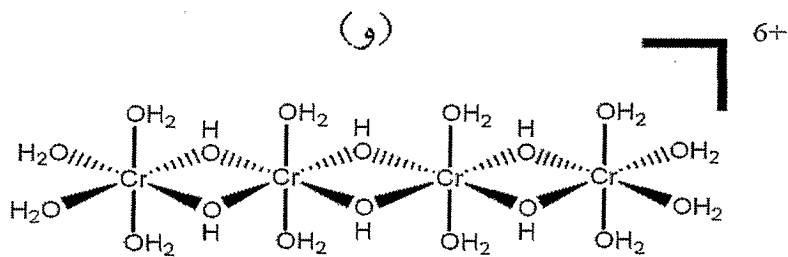
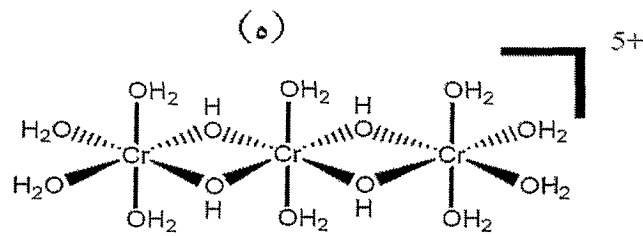
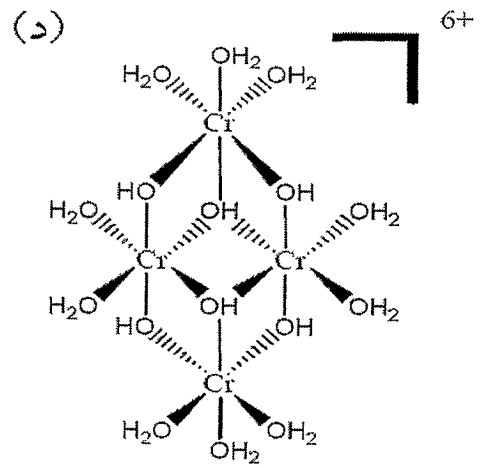
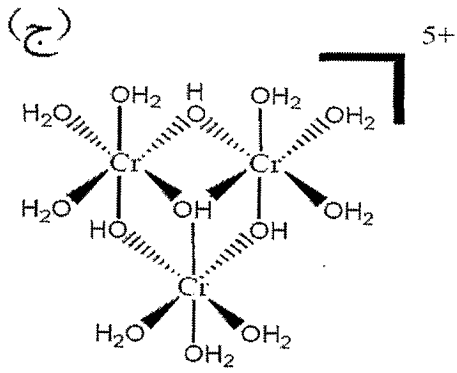
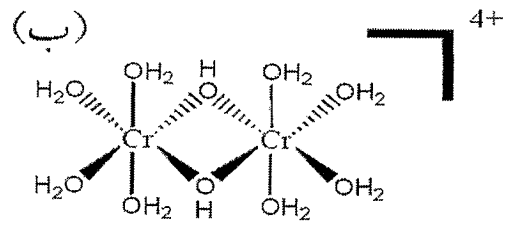
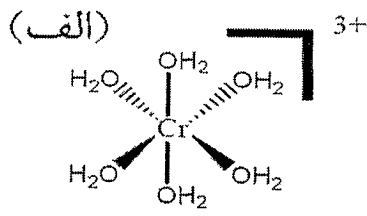
#### ۱-۴-۲- خواص شیمیایی و گونه شناسی کرم:

عنصر کرم در دوره اول و گروه چهارم عناصر واسطه جدول تناوبی قرار دارد، آرایش الکترونی آن  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$  می باشد، و دارای گستره عدد اکسایش (II) تا (VI) بوده که از بین آنها اعداد اکسایش (V) و (IV) به صورت حد واسطه های ناپایدار در حین احیاء محلول های کرم (VI) ایجاد می گردند. (که به جز در حالت کمپلکس های پراکسی در محلول های مائی پایدار نیستند و به کرم (VI) و (III) تبدیل می گردند.) عدد اکسایش ۲ نیز (به دلیل عدد اکسایش پایین) در محلول های مائی همانند یک احیاء کننده قوی نقش ایفا می کند [۷-۱۰].

عدد اکسایش (III) مهمترین و پایدارترین حالت اکسایش کرم با آرایش الکترونی ( $d^3$ ) می باشد، کرم (III) در محلول اسیدی (در غیاب عامل کیلیت کننده) به صورت کمپلکس های هشت وجهی پایدار  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  حضور دارد، ولی این حالت اکسایش از کرم در محلول های قلیایی به صورت مخلوطی از الیگومرهایی که ممکن است کاتیون، آنیون و یا فاقد بار باشند؛ ظاهر می شود.

کرم (III) به دلیل ساختار الکترونی  $d^3$  در شرایط اسیدی واکنش تبدیل لیگاند بسیار آهسته ای دارد، توجیه این مطلب به این صورت است که، با وارد شدن این حالت اکسایش کرم در یک ساختمان هشت وجهی، ۵ اوربیتال  $d$  تحت میدان حاصل از آن، به ۳ اوربیتال پیوندی  $T_{2g}$  و ۲ اوربیتال ضد پیوندی  $e_g$  شکافته می گردند، به دنبال آن ۳ الکترون موجود در اوربیتال های  $d$ ، ۳ اوربیتال  $T_{2g}$  را اشغال نموده و با

لیگاند در اندرکنش قرار می‌گیرند. لذا نیمه عمر برای تبادل لیگاند  $H_2O$  از ساختار  $Cr(H_2O)_6^{3+}$  حدود ۴ ساعت زمان می‌برد. معذالک همان‌طور که pH بالا می‌رود سرعت تبادل لیگاند روی کرم (III) قرار گرفته در مرکز ساختار افزایش می‌یابد [۱۱]. و به این ترتیب با تشکیل پل‌های  $\mu$ -هیدروکسو و  $\mu$ -اکسو میان عناصر کرم (III) قرار گرفته در مرکز ساختارها، دی‌مرها، تری‌ها، تترامرها و دیگر اشکال الیگومری از ترکیبات خوشه‌ای کرم (III) مانند شکل (۱-۱) ایجاد می‌گردند. مطالعات انجام شده بر روی این سیستم‌ها نشان دادند که به طور مثال بخش‌های (الف) و (د) از الیگومرهای نشان داده شده در شکل (۱-۱) دارای شرایط شیمیایی متفاوت می‌باشند که از جمله آن‌ها می‌توان به اختلاف در سرعت‌های اکسیداسیون آن‌ها اشاره نمود [۱۲].



شکل (1-1) ساختار الیگومرهای محلول کرم (III) را نشان می دهد