

دانشگاه سوادکوه

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه (MSc)

بررسی رفتار لیگاندهای دهنده‌ی اکسیژن و نیتروژن در  
انتقال فاز یون‌های فلزات واسطه

علی کریمی

کتابخانه اطلاعات و مرکز مستندسازی  
شهر سوادل

استاد راهنما:

دکتر ناصر دلالی

۱۳۸۸ / ۲ / ۲۳

زمستان ۱۳۸۷

۱۱۵۳۵۹



دانشگاه زنجان

### صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

شماره: ۳۱۵۵۲/ع

تاریخ: ۲۲/۱/۸۷

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای: **علی کریمی** رشته: **شیمی** گرایش: **تجزیه**

نحت عنوان: **بررسی لیگاندهای دهنده ی اکسیژن و نیتروژن در انتقال فاز یون های فلزات واسطه**

در تاریخ ۸۷/۱۰/۲۲ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:

قبول (با درجه عالی) ..... امتیاز: ۱۹.۳ ..... دفاع مجدد  مردود

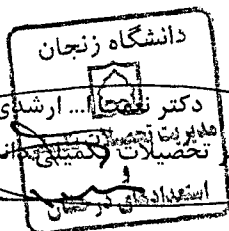
۱- عالی (۲۰-۱۸)

۲- بسیار خوب (۱۷/۹۹-۱۶)

۳- خوب (۱۵/۹۹-۱۴)

۴- قابل قبول (۱۳/۹۹-۱۲)

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر ناصر دلالی	استاد راهنما
	دانشیار	دکتر بهزاد حقیقی	استاد ممتحن اول
	استاد	دکتر محمدرضا یافتیان	استاد ممتحن دوم
	استادیار	دکتر مرتضی واحدپور	نماینده تحصیلات تکمیلی



دکتر محمدعلی اسم خانی  
معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی  
دانشگاه علوم  
۸۷/۱/۲۲

## تشکر و قدردانی

صمیمانه ترین تشکر و قدر دانی را از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر ناصر دلالی که خالصانه مرا در این پروژه راهنمایی کردند تقدیم می نمایم. همچنین از دوستان عزیزم آقایان فرهاد قره باغی ، امیر تفنگچی مهبیاری و جواد فولادی کمال تشکر را دارم.

تقدیم به خانواده عزیزم

## پیشگفتار

شیمی تجزیه بخشی از علم شیمی است که به دنبال شناسایی، استخراج و جداسازی مواد می باشد. برای این منظور روشهای متعددی ابداع شده اند که از جمله آنها می توان به کروماتوگرافی، روشهای الکتروشیمیایی و روشهای اسپکتروسکوپی اشاره کرد که هر کدام دارای مزایا و معایبی می باشند، اما یکی از پرکاربردترین روشها در زمینه استخراج و جداسازی مواد فرایند استخراج حلالی یا استخراج مایع-مایع می باشد. دلیل کاربرد زیاد این روش سادگی این روش در مقایسه با روشهای دیگر می باشد. فرایند استخراج حلالی به چند دسته تقسیم می شود که عبارتند از، استخراج به روش حلال پوشی، استخراج به روش تشکیل جفت یون، استخراج تعاونی و استخراج به روش تشکیل کمپلکس. در استخراج به روش تشکیل کمپلکس با استفاده از یک عامل کمپلکس کننده استخراج انجام می شود. عوامل کمپلکس کننده می توانند از دسته اکسیم ها، هیدروکسامیک اسیدها، ترکیبات آلی فسفردار و ... باشند.

در پروژه حاضر از روش استخراج حلالی به منظور استخراج و جداسازی یون های مس و نیکل استفاده شد. عوامل کمپلکس کننده نیز از دسته اکسیم ها و هیدروکسامیک اسیدها می باشند.

## چکیده

استخراج یونهای Ni و Cu توسط دو لیگاند سنتز شده جدید به نام ایندان ۱ و ۲ و ۳-تری اون ۱ و ۲-دی اکسیم و N-هیدروکسی هگزان امید مورد بررسی قرار گرفت. ایندان-۱ و ۲ و ۳-تری اون ۱ و ۲-دی اکسیم در pH برابر ۶ و بالاتر Ni را و در pH ۳/۵ تا ۸ Cu را بطور کمی استخراج نمود. بنابراین این Cu بطور کمی در pH ۴ از Zn و Cd و Co و Ni جدا سازی شد. لیگاند N-هیدروکسی هگزان امید بطور گزینشی Cu را در pH ۳ استخراج نمود. نسبت فلز:لیگاند برای کمپلکسهای استخراج شده توسط هر دو لیگاند ۲:۱ به دست آمد. توابع ترمودینامیکی  $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  برای استخراج مس با ایندان ۱ و ۲ و ۳-تری اون ۱ و ۲-دی اکسیم بدست آمد. نتایج حاکی از گرماگیر بودن فرایند استخراج با نیروی محرکه آنتروپی است.

فهرست

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱-۱-۱ کاربردهای عمده مس..... ۲
- ۱-۱-۲-۱ کاربردهای روی..... ۳
- ۱-۲-۱ کاربردهای روی..... ۳
- ۱-۳-۱ شیمی کبالت..... ۴
- ۱-۳-۱ کاربردهای کبالت..... ۵
- ۱-۴-۱ شیمی نیکل..... ۶
- ۱-۴-۱ کاربردهای نیکل..... ۷
- ۱-۵-۱ مروری بر خواص شیمیایی و تاریخچه لیگاندهای گروه اکسیم..... ۷
- ۱-۵-۱-۱ آلدوکسیم ها..... ۸
- ۱-۵-۱-۲ کتو اکسیم ها..... ۹
- ۱-۵-۱-۳ دی اکسیم ها..... ۹
- ۱-۵-۱-۴ آلفا کربونیل اکسیم..... ۹
- ۱-۵-۱-۵ روش های سنتز اکسیم ها..... ۱۰
- ۱-۵-۱-۶ آمید اکسیم..... ۱۰
- ۱-۵-۱-۷ واکنشهای شیمیایی اکسیم ها..... ۱۰
- ۱-۵-۱-۷-۱ واکنش دی اکسیم ها با فلزات..... ۱۱
- ۱-۵-۱-۷-۲ واکنش آلفا کربونیل اکسیم ها با فلزات..... ۱۲
- ۱-۵-۱-۸ کاربردهای اکسیم..... ۱۲
- ۱-۶-۱ مروری بر خواص شیمیایی لیگاندهای هیدروکسامیک اسید..... ۱۳
- ۱-۶-۱-۱ اثر استخلاف بر خواص هیدروکسامیک اسیدها..... ۱۴
- ۱-۷-۱ معرفی فرایند استخراج حلالی (استخراج مایع-مایع)..... ۱۷
- ۱-۷-۱-۱ برخی تعاریف و اصطلاحات در فرایند استخراج..... ۱۸
- ۱-۷-۱-۲ مکانیسم فرایندهای استخراج..... ۲۰
- ۱-۷-۱-۲-۱ استخراج به روش حلال پوشی (استخراج با لیگاند خنثی)..... ۲۰



- ۲۱-۲-۷-۱ استخراج به روش تعویض کاتیون (استخراج با لیگاند اسیدی)..... ۲۱
- ۲۱-۲-۷-۳ استخراج به روش تعویض آنیون..... ۲۱
- ۲۲-۲-۷-۴ استخراج با تشکیل جفت یون..... ۲۲
- ۲۳-۲-۷-۵ استخراج تعاونی..... ۲۳
- ۲۴-۸-۱ هدف از پروژه حاضر..... ۲۴

### فصل دوم: بخش تجربی

- ۲۶-۱-۲ مواد و دستگاه های مورد استفاده در سنتز لیگاند ها..... ۲۶
- ۲۶-۲ سنتز لیگاندها..... ۲۶
- ۲۶-۲-۱ سنتز و شناسایی لیگاند ۲- هیدروکسی ایمینو ۲،۱- دی فنیل ۱- اتانول..... ۲۶
- ۲۷-۲-۲ سنتز و شناسایی لیگاند ایندان ۳،۲،۱-تری آن ۱، ۲- دی اکسیم..... ۲۷
- ۲۷-۲-۳ سنتز و شناسایی لیگاند N- هیدروکسی هگزان آمید..... ۲۷
- ۲۸-۳-۲ مواد و دستگاه های مورد استفاده در آزمایش های استخراج..... ۲۸
- ۲۸-۴-۲ روش انجام آزمایش های استخراج..... ۲۸
- ۲۹-۵-۲ روش تهیه بافرها..... ۲۹

### فصل سوم: نتیجه و بحث

- ۳۱-۱-۳ سنتز لیگاندها..... ۳۱
- ۳۱-۱-۳-۱ سنتز و شناسایی لیگاند ۲- هیدروکسی ایمینو ۲،۱- دی فنیل ۱- اتانول..... ۳۱
- ۳۱-۱-۳-۱-۱ بهینه کردن شرایط استخراج یونهای نیکل، مس، کبالت و روی توسط لیگاند L۲..... ۴۰
- ۳۱-۱-۳-۲ سنتز و شناسایی لیگاند ایندان ۳،۲،۱-تری آن ۱، ۲- دی اکسیم..... ۴۰
- ۳۱-۱-۳-۳ سنتز و شناسایی لیگاند N- هیدروکسی هگزان آمید..... ۴۵
- ۳۱-۲-۳ بهینه کردن شرایط استخراج یونهای نیکل و مس و کبالت و روی توسط لیگاند ایندان ۳،۲،۱-تری آن ۱، ۲- دی اکسیم..... ۵۳
- ۳۱-۲-۳-۱ بررسی اثر PH بر میزان استخراج..... ۵۴

- ۳-۲-۱-۱ تئوری بدست آوردن تعداد مول های H آزاد شده به ازای تشکیل هر مول کمپلکس.....۵۵
- ۳-۲-۱-۲ بررسی تعداد مول های هیدروژن آزاد شده به ازای تشکیل هر مول کمپلکس مس.....۵۶
- ۳-۲-۱-۳ بررسی تعداد مول های هیدروژن آزاد شده به ازای تشکیل هر مول کمپلکس نیکل.....۵۷
- ۳-۲-۲ بررسی اثر غلظت لیگاند بر مقدار استخراج یون های نیکل و مس و کبالت و روی توسط لیگاند ایندان ۳،۲،۱.....۵۸
- تری ان ۱، ۲- دی اکسیم در حلال اتیل استات.....۵۸
- ۳-۲-۲-۱ بررسی استوکیومتری کمپلکسهای یون های نیکل و مس توسط ایندان ۳،۲،۱-تری ان ۱، ۲- دی اکسیم به روش تحلیل لگاریتمی.....۵۹
- ۳-۲-۲-۲ بررسی استوکیومتری کمپلکس مس توسط ایندان ۳،۲،۱-تری ان ۱، ۲- دی اکسیم به روش کسر مولی.....۶۱
- ۳-۲-۳ بررسی اثر حلال بر استخراج یون های نیکل و مس و کبالت و روی توسط لیگاند ایندان ۳،۲،۱-تری ان ۱، ۲- دی اکسیم.....۶۴
- ۳-۲-۴ بررسی اثر غلظت نمک سدیم سولفات.....۶۶
- ۳-۲-۴-۱ بررسی اثر غلظت نمک سدیم سولفات در استخراج مس.....۶۶
- ۳-۲-۴-۲ بررسی اثر غلظت نمک سدیم سولفات در استخراج نیکل.....۶۶
- ۳-۲-۵ بررسی اثر نوع نمک در استخراج مس.....۶۷
- ۳-۲-۶ مطالعه ترمودینامیک استخراج یون مس توسط ایندان ۳،۲،۱-تری ان ۱، ۲- دی اکسیم در حلال اتیل استات.....۶۸
- ۳-۲-۷ بررسی اثر مزاحمت یونهای فلزی در استخراج مس.....۷۰
- ۳-۲-۸ بررسی اثر مزاحمت یونهای فلزی در استخراج نیکل.....۷۴
- ۳-۲-۹ جداسازی مس و نیکل در حضور مزاحم.....۷۷
- ۳-۳ بررسی خواص استخراجی لیگاند N-هیدروکسی هگزان آمید.....۷۹
- ۳-۳-۱ بررسی اثر pH بر میزان استخراج یون های نیکل، مس و کبالت بوسیله N-هیدروکسی هگزان آمید.....۷۹
- ۳-۳-۱-۱ بررسی تعداد مول های هیدروژن آزاد شده به ازای تشکیل هر مول کمپلکس مس.....۷۹
- ۳-۳-۲ اثر غلظت لیگاند بر مقدار استخراج یون های نیکل و کبالت و مس توسط N-هیدروکسی هگزان آمید در حلال دی کلرو متان.....۸۰
- ۳-۳-۱-۲ بررسی استوکیومتری کمپلکس مس توسط N-هیدروکسی هگزان آمید به روش تحلیل لگاریتمی.....۸۱

۳-۳-۳	بررسی اثر حلال بر استخراج یون‌های نیکل و مس و کبالت توسط لیگاند N-هیدروکسی هگزان آمید.....	۸۲
۳-۳-۴	اثر غلظت سدیم سولفات در استخراج نیکل و کبالت و مس.....	۸۳
۳-۳-۵	بررسی اثر مزاحمت یون‌های فلزی در استخراج مس.....	۸۴
۳-۳-۶	جداسازی مس در حضور مزاحم.....	۸۶
۳-۳-۷	آنالیز نمونه‌های حقیقی.....	۸۷
	نتیجه‌گیری.....	۹۰
	پیشنهاد.....	۹۲
	منابع.....	۹۴

# فصل اول

مقدمه

## ۱-۱ مس

مس یکی از مهمترین فلزات غیرآهنی بوده و بدلیل برخورداری از خواص شیمیایی ، فیزیکی، الکتریکی و مکانیکی فوقالعاده ، جزء عناصر بسیار سودمند محسوب می‌گردد. مس از فراوانی نسبی برخوردار بوده و یکی از اولین فلزاتی است که مورد استفاده بشر واقع گردیده است. مشخصات فیزیکی و شیمیایی مس در جدول ۱-۱ آورده شده است.

جدول ۱-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی مس [۱]

عدد اتمی	۲۹
جرم اتمی	۶۳/۵۴۶ (g)
چگالی	۸/۹۶ (g/cm <sup>۳</sup> )
نقطه ذوب	۱۰۸۳ (°C)
نقطه جوش	۲۵۹۵ (°C)

مس دارای دو ایزوتوپ پایدار طبیعی ،  $^{63}\text{Cu}$  و  $^{65}\text{Cu}$  است. همچنین از این عنصر تاکنون حداقل ۶ ایزوتوپ ناپایدار رادیواکتیو با اعداد جرمی ۶۰ ، ۶۱ ، ۶۲ ، ۶۴ ، ۶۶ و ۶۷ شناخته شده است. این عنصر از نظر شیمیایی در یکی از سه ظرفیت خود ، ترکیب برقرار می‌نماید. عمومی ترین والانس این عنصر  $2+$  ( کوپریک ) می‌باشد لکن ظرفیت  $1+$  ( کوپرو ) نیز غالباً ملاحظه می‌شود. ظرفیت  $3+$  فقط در تعدادی از ترکیبات ناپایدار مس دیده شده است. به هر صورت با در نظر گرفتن درجه حرارت ، ترکیبات مس (II) پایدارترین ترکیبات مس بوده و فرآورده نهایی حرارت دادن بسیاری از ترکیبات مس (II) می‌باشند.

### ۱-۱-۱ کاربردهای عمده مس

شاید بتوان مهمترین ترکیب مس را سولفات مس (II) پنج آبه معرفی نمود که منبعی برای تهیه

سایر ترکیبات مس (II) بوده و برای آبکاری نیز استفاده می‌شود. مصارف ترکیبات مس در کشاورزی به منظور قارچ‌کشی و حشره‌کشی است. ضمناً از ترکیبات مس بعنوان رنگدانه، تثبیت‌کننده در رنگرزی و بالاخره در پیل‌های الکتریکی و در سیستم‌های انتقال الکتریسیته استفاده می‌شود.

## ۲-۱ شیمی روی

روی فلزی است سفید رنگ مایل به آبی، نسبتاً چکش‌خوار بوده و در  $110-150^{\circ}\text{C}$  قابلیت مفتول شدن را دارد. فلز خالص به کندی در اسیدها و در بازها حل می‌شود، ولی تماس با پلاتین یا مس یا افزودن قطره‌ای از محلول نمک‌های این فلزات، واکنش را تسریع می‌کند. این امر در حقیقت گویای حلالیت روی تجارتي می‌باشد که به راحتی در هیدروکلریک اسید رقیق و در سولفوریک اسید رقیق حل شده و گاز هیدروژن متصاعد می‌شود.

۱۳ ایزوتوپ روی مورد شناسایی قرار گرفته‌اند که از آن میان تعداد ۵ ایزوتوپ با اجرام اتمی ۶۴، ۶۶، ۶۷، ۶۸ و ۷۰ پایدارند. در حدود نیمی از منابع روی را ایزوتوپ با جرم اتمی ۶۴ تشکیل می‌دهد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی روی در جدول ۲-۱ آورده شده است.

جدول ۲-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی روی [۱]

عدد اتمی	۳۰
جرم اتمی	۶۵/۳۸ (g)
چگالی	۷/۱۳ ( $\text{g/cm}^3$ )
نقطه ذوب	۴۱۹ ( $^{\circ}\text{C}$ )
نقطه جوش	۹۰۶ ( $^{\circ}\text{C}$ )

## ۱-۲-۱ کاربردهای روی

مهمترین استفاده از فلز روی به عنوان یک لایه پوششی به منظور محافظت سایر فلزات است. وجود این لایه پوششی در سطح آهن مانع زنگ‌زدگی آن می‌گردد. سایر مصارف مهم دیگر روی در

آلیاژ برنج، آلیاژهای روی و نوارهای روی، باتری‌های خشک الکتریکی، ساخت ترکیبات معین روی و به عنوان یک عامل احیاکننده در تهیه مواد شیمیایی است. همچنین روی یک عامل حیاتی در رشد بسیاری از انواع میکروارگانیسمهای گیاهی و جانوری می‌باشد.

### ۳-۱ شیمی کبالت

کبالت فلزی سفید رنگ، سخت و براق با علامت اختصاری Co است که همراه با آهن و نیکل در گروه VIII عناصر واسطه در جدول تناوبی با آرایش الکترونی  $4s^2 3d^7$  قرار دارد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کبالت در جدول ۳-۱ آورده شده است.

جدول ۳-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی کبالت [۲]

عدد اتمی	۲۷
جرم اتمی	۵۸/۹۳ (gr)
چگالی	۸/۹ (gr/cm <sup>۳</sup> )
نقطه ذوب	۱۴۹۵ (°C)
نقطه جوش	۲۸۰۰ ± ۵۰ (°C)

برای کبالت نه ایزوتوپ شناخته شده است که فقط یک نوع آن یعنی  $^{59}\text{Co}$  بصورت پایدار می‌باشد. این فلز قابلیت خمیری شدن و چکش خواری دارد، دارای خاصیت مغناطیسی بوده و نفوذپذیری آن به اندازه آهن می‌باشد [۳]. کبالت به دلیل استفاده در ساخت آلیاژهای مغناطیسی، آلیاژهای با مقاومت برشی و سایشی بالا و بسیاری از ابرآلیاژها به عنوان یک فلز استراتژیک محسوب می‌شود [۴]. این فلز در پهنه وسیعی از طبیعت به مقدار ناچیز و پراکنده وجود دارد. مقدار کبالت در پوسته زمین  $20\text{ mg/kg}$  می‌باشد [۵]. بیشتر نمک‌های هیدراته کبالت (II) به علت حضور یون

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$  به رنگ صورتی هستند. کبالت (II) با لیگاندهای مشخصی مانند کلرید و تیوسیانیید تشکیل کمپلکس‌های چهار وجهی می‌دهد.

### ۱-۳-۱ کاربردهای کبالت

از هزاران سال قبل در صنعت شیشه‌سازی و کوزه‌گری از کبالت به عنوان رنگ آبی استفاده می‌شد. در اوایل قرن هجدهم، محلول‌های شامل بیسموت و کبالت به عنوان جوهر خودکار مورد استفاده قرار گرفته و در سال ۱۷۳۵ برای اولین بار یک دانشمند سوئدی به نام برانت فلز کبالت را از احیاء یک کانی بدست آورد و در سال ۱۷۸۰ برگمن نشان داد که فلز جدا شده در حقیقت یک عنصر بوده است. اکسید کبالت، گرد خاکستری تا سیاه آبی می‌باشد که به عنوان رنگ کننده شیشه و به عنوان یک کاتالیزور شیمیایی به کار برده می‌شود و به خاطر چسبندگی خوب به فلزات استفاده از آن در آستری لعاب‌های مختلف دارای اهمیت می‌باشد. یکی از کاربردهای مهم و اصلی فلز کبالت استفاده از آن به عنوان چسب در کاربردها می‌باشد که از این کاربردها به طور وسیعی به عنوان ابزار برشی برای فلزات، سنگ‌ها و مواد خیلی سخت استفاده می‌شود. حدود ۶۴٪ کبالت در ترکیبات آلیاژی استفاده می‌شود. مهمترین آلیاژهای کبالت شامل آلیاژهای دمای بالا، آلیاژهای مغناطیسی، آلیاژهای فلزی سخت، فولادهای با مقاومت بالا، آلیاژهای مغناطیسی دائمی و آلیاژهای با مشخصات ویژه می‌باشند [۶]. همانطور که گفته شد از کبالت در ساخت آلیاژهای مغناطیسی دائمی استفاده می‌شود، این مغناطیس‌ها به آلنیکو (Alnico) شهرت دارند که خواص آهن‌ربایی دائمی، نرمی و نفوذپذیری را دارا هستند [۷]. کبالت در درجه حرارت‌های بالای ۱۰۰۰- ۹۰۰ درجه سانتیگراد هم می‌تواند خاصیت مغناطیسی خود را حفظ کند که این امر بر ارزش فلز کبالت در صنعت می‌افزاید [۸]. از دیگر موارد کاربرد کبالت، استفاده از آن در ساخت آلیاژهای بسیار مقاوم و سخت می‌باشد که در این حالت ممکن است با استفاده از پوشش به وسیله روش‌های الکتروشیمیایی، فلزاتی با سختی بالا تولید کرد که در ساخت وسایلی مانند شفت گردنده هلیکوپترها، پوسته موتور، رینگ و پیستون اتومبیل‌ها، پمپ‌های آب، واشرهای مقاوم و غیره



مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آلیاژهای کبالت می‌توان در سیستمهای تلفن و مخابرات و برای تهیه سیمهای بسیار نازک و مقاوم استفاده نمود. ترکیبات کبالت در ساخت وسایل الکترونیکی از قبیل حافظه کامپیوترها به کار برده می‌شود. از دیگر مصارف کبالت استفاده از آن در ساخت موتور جت می‌باشد و نیز در نیروگاههای اتمی از کبالت استفاده می‌شود. همچنین بصورت کاتالیزور کبالت-مولیبدن-آلومینیوم و در سولفورزدایی از نفت سبک استفاده می‌شود [۹].

#### ۴-۱ شیمی نیکل

نیکل فلزی است به رنگ سفید که اولین بار در سال ۱۷۵۱ توسط اکسل کرونشتد متالورژیست سوئدی به صورت خالص جدا گردید ولی به صورت آلیاژ با مس از زمانهای قدیم به کار می‌رفته است. این فلز در اولین تناوب عناصر واسطه به عنوان یکی از سه فلز فرومغناطیس در گروه VIII عناصر واسطه بعد از آهن و کبالت با آرایش الکترونی  $4s^2 3d^8$  قرار دارد. [۱۱۰]. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نیکل در جدول ۴-۱ آورده شده است.

جدول ۴-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی نیکل [۲]

عدد اتمی	۲۸
جرم اتمی	۵۸/۷۱ (g)
چگالی	۸/۰۹ (g/cm <sup>۳</sup> )
نقطه ذوب	۱۴۵۳ (°C)
نقطه جوش	۲۷۳۰ (°C)

شعاع یونی نیکل ۰/۷۲ آنگستروم می‌باشد و یک فلز فرومغناطیس می‌باشد. اسیدهای معدنی رقیق به آسانی این فلز را حل می‌نمایند. سنگ‌های معدن متعددی از نیکل وجود دارند و این کانی‌ها معمولا دارای مس نیز می‌باشند. سنگ معدن معمول آن می‌لریت NiS، است ولی این فلز با

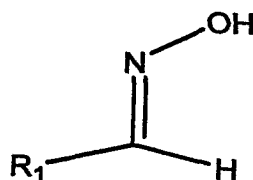
آرسنیک و آنتیموان نیز یافت می‌شود نیکل (II) در محلول‌های آبی به صورت یون سبز رنگ هگزا آکوا  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  وجود دارد.

#### ۱-۴-۱ کاربردهای نیکل

مصرف عمده نیکل به عنوان عنصر آلیاژی در فولاد ضدزنگ و سایر فولادهای آلیاژی می‌باشد. نیکل در ساخت آلیاژهای مقاوم حرارتی نیز کاربرد دارد، آلیاژهای نیکل-مس-روی با مقدار نیکل ۱۵ الی ۳۵ درصد و روی ۱۳ الی ۴۵ درصد از آلیاژهای مهم نیکل می‌باشند. در ساخت پره‌های توربین جت نیز نیکل به صورت سوپر آلیاژهای بر پایه نیکل استفاده می‌شود. نیکل خالص در ورق‌ها، لوله‌ها، میله‌ها و باتری‌های انباره قلیایی کاربرد داشته و صفحات آن به عنوان کاتالیزور در هیدروژنه کردن ترکیباتی مثل روغن نباتی استفاده می‌شود. از مهمترین موارد استفاده این فلز می‌توان به صنایع آبکاری و تولید باتری‌های قابل شارژ نیکل-کادمیم اشاره نمود.

#### ۵-۱ مروری بر خواص شیمیایی و تاریخچه لیگاندهای گروه اکسیم

اکسیم‌ها دسته‌ای از ترکیبات شیمیایی هستند که دارای فرمول  $R_1R_2C=NOH$  می‌باشند که  $R_1$  یک زنجیره آلی می‌باشد و  $R_2$  می‌تواند هیدروژن یا یک گروه آلی باشد که حالت اول را آلدوآکسیم (شکل ۱-۱) و حالت دوم را کتوآکسیم می‌گویند. اکسیم‌ها در اثر واکنش بین هیدروکسیل‌آمین و یک آلدهید یا کتون بوجود می‌آیند. اکسیم اولین بار در قرن ۱۹ کشف شد. در سال ۱۹۲۹ فسوزن اکسیم که تحت عنوان دی‌کلوروفرم اکسیم نیز شناخته شده است ساخته شد که به عنوان یک سلاح شیمیایی به کار گرفته می‌شود. این ماده دارای بوی بسیار آزار دهنده می‌باشد و فرمول شیمیایی آن بصورت  $CCl_2NOH$  می‌باشد [۱۲].



شکل ۱-۱ ساختار عمومی آلدوآکسیم

یکی دیگر از انواع اکسیم‌ها هیدروکسی اکسیم‌ها هستند که عمدتاً برای استخراج مس استفاده می‌شوند. با ورود هیدروکسی اکسیم‌ها در سال ۱۹۶۴ پایه و اساس هیدرومتالوژی مس شکل گرفت. [۱۳]

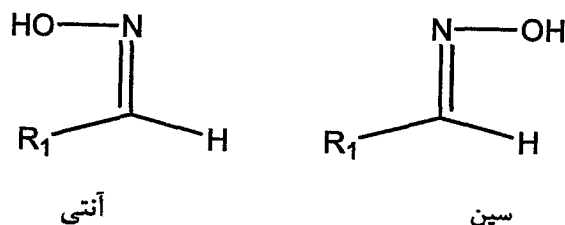
کوجیمو و همکارانش در سال ۱۹۹۲ با قرار دادن یک مجموعه از هیدروکسی اکسیم بر روی بستری از جنس سلولوز تری استات از آن در جداسازی مس استفاده کردند [۱۴]

تینان و همکارانش نیز با استفاده از کامفور ۳-تی اکسو ۲-اکسیم به بررسی اسپکتروفوتومتری سرب پرداختند. [۱۵].

بیلگین و همکارانش در سال ۲۰۰۶ با استفاده از دی اکسیم‌ها تعدادی از فلزات قلیایی و فلزات واسطه سنگین را از فاز آبی استخراج کردند [۱۶]

#### ۱-۵-۱ آلدوکسیم‌ها

ترکیباتی با ساختار ارائه شده در شکل ۱-۲ می‌باشند که از اثر هیدروکسیل آمین بر آلدهید به وجود می‌آیند. همچنین از اکسایش آمین نوع اول در مجاورت سولفوریک اسید نیز تشکیل می‌شوند. اکسیم‌های آلیفاتیک، مایع‌های بی‌رنگ یا جامدهایی با دمای ذوب پایین هستند که برخی در آب محلولند. اکسیم‌های آروماتیک جامدهای بلوری هستند. برای نمونه بنزآلدوکسیم‌ها را می‌توان نام برد. تمام آلدوکسیم‌ها می‌توانند به صورت ایزومرهای فضایی وجود داشته باشند که شامل سین و آنتی است. اما در عمل فقط فرم آنتی از بیشتر آلدوکسیم‌های آلیفاتیک به دست می‌آید. آلدوکسیم‌های آروماتیک اغلب فرم سین را هم بوجود می‌آورند که ممکن است با هیدروکلریک اسید به ایزومر آنتی تبدیل شوند. سین آلدوکسیم‌ها با اتانویل کلراید ترکیب شده و مشتق‌های استیل تشکیل می‌دهند، در صورتیکه ایزومر آنتی آب از دست دهد به نیتریل‌های مربوطه تبدیل می‌شود. اسیدهای معدنی ممکن است آلدوکسیم‌ها را به آلدهید و نمک هیدروکسیل آمین تبدیل کند (شکل ۱-۲).

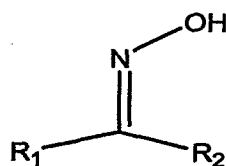


شکل ۲-۱ سین آلدوکسیم و آنتی آلدوکسیم

### ۲-۵-۱ کتو اکسیمها

ساختار عمومی آنها به صورت زیر می باشد و از واکنش بین کتون و هیدروکسیل آمین به دست می آید)

شکل ۳-۱. از نظر خواص شیمیایی شبیه آلدوکسیمها می باشند [۱۷].

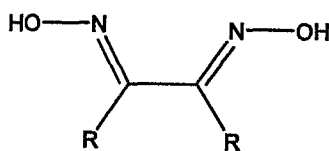


شکل ۳-۱ ساختار عمومی کتو اکسیم

### ۳-۵-۱ دی اکسیمها

ساختار عمومی دی اکسیمها در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. همچنین این گروه از ترکیبات دارای

دو هیدروژن اسیدی می باشند [۱۸].



شکل ۴-۱ ساختار عمومی دی اکسیمها

### ۴-۵-۱ آلفا کربونیل اکسیم

در این نوع از ترکیبات یک گروه کربونیل در مجاورت گروه اکسیم قرار دارد (شکل ۵-۱). این ترکیبات

دارای یک هیدروژن اسیدی می باشند. ساختار کلی آن در زیر آمده است [۱۹].

