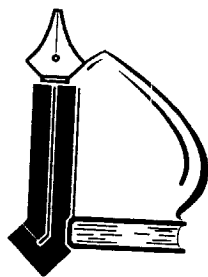
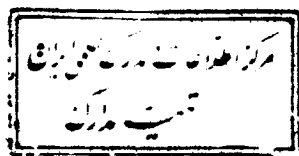


الحمد لله
الرحمن الرحيم

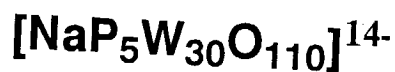
٢٥٢٥٣



دانشگاه فردوسی مشهد

دانشکده علوم

بررسی جانشین شدن یک یا دو W با یونهای فلزی M در آنیون



M = Mo, Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Zn

پایان نامه کارشناسی ارشد

فرخزاد محمدی زنوز

زیر نظر:

دکتر مسعود علیزاده

مردادماه ۱۳۷۵

۲۵۲۰۳

۲۵۳۰۱۲

پروردگارا

سپاس و ستایش حقیقی تراست که با قلم
قدرت خویش جامعه بشریت را به زیور علم و
دانش آراستی و انسانیت را در زیر لوای فرهنگ
و معارف تعالی بخشیدی. امید آنست که همه
مازار از حسن نیت و اخلاص عمل برخوردار
ساخته تا در جهت کسب رضا و خشنودیت موفق
و کامیاب باشیم.

تقدیم به :

پدر عزیز و فداکارم که از پای ننشست تا
من پای گیرم

سپاسگزاری از

راهنمائی‌های ارزنده «جناب آقای
دکتر علیزاده» که در تدوین این پایان‌نامه مرا
یاری رسانده‌اند.

«آقای دکتر امامپور»، «آقای دکتر
یزدانبخش» و «آقای دکتر چمساز» که از مشورت
ایشان بهره‌مند گردیده‌ام.

مدیریت محترم گروه شیمی «آقای دکتر
میلانی نژاد» که در طی انجام پروژه همکاری
مفیدی را انجام دادند.

همکاری کادر آزمایشگاه شیمی معدنی
دانشکده علوم، «سرکار خانم بیات‌مختاری»،
«آقای زهرائی» و «آقای قیاسی» که مساعدتهای
لازم را انجام دادند.

کادر آزمایشگاههای شیمی فیزیک و شیمی
تجزیه دستگاهها، خصوصاً «آقای میرشاهی» که
امکان استفاده از دستگاههای مورد نیاز را فراهم
ساختند.

چکیده

۸	فصل اول - مقدمه
۱۷	فصل دوم - معرفی پلی آنیونها
۱۷	۱.۲ - پیشگفتار
۱۹	۲.۲ - ایزوپلی آنیونها
۲۱	۱.۲.۲ - ایزوپلی مولیبداتها
۲۵	۲.۲.۲ - ایزوپلی تنگستاتها
۲۸	۳.۲ - هتروپلی آنیونها
۳۲	۴.۲ - اصول ساختمانی پلی آنیونها
۳۵	۱.۴.۲ - ساختمان ایزوپلی آنیونها
۳۷	۱.۱.۴.۲ - ایزوپلی آنیونها با ۴ اکتاهدرال لبه مشترک
۳۸	۲.۱.۴.۲ - ایزوپلی آنیونها با ۶ اکتاهدرال لبه مشترک
۴۰	۳.۱.۴.۲ - ساختمانهایی با بیشتر از ۶ اکتاهدرال لبه مشترک
۴۱	۲.۴.۲ - ساختمان هتروپلی آنیونها
۴۱	۱.۲.۴.۲ - هترو اتم های تتراهدرال
۴۱	۱.۱.۲.۴.۲ - ساختمان Keggin و ایزومرهای آن
۴۵	۲.۱.۲.۴.۲ - ساختمان Dawson و ایزومرهای آن
۴۸	۳.۱.۲.۴.۲ - ساختمان آنیون $^{14-}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$
۵۴	۲.۲.۴.۲ - هترو اتم های اکتاهدرال
۵۶	۳.۲.۴.۲ - هترو اتم های ۲۰ وجهی
۵۸	فصل سوم - نقش لیگاندی هتروپلی آنیونها
۵۸	۱.۳ - پیشگفتار

- ۵۹ - ۲.۳- نقش لیگاندی پلی آنیونهای کامل
- ۶۰ - ۱.۲.۳- نقش لیگاندی $XMo_{12}O_{42}$
- ۶۳ - ۳.۳- نقش لیگاندی پلی آنیونهای ناقص
- ۶۶ - ۱.۳.۳- مشتقات ساختمان Keggin
- ۶۸ - ۱.۱.۳.۳- تنگستو سیلیکاتها و ژرماناتها
- ۷۰ - ۲.۱.۳.۳- تنگستو فسفاتها
- ۷۳ - ۲.۳.۳- مشتقات ساختمان Dawson
- ۷۳ - ۱.۲.۳.۳- تنگستو فسفاتها

فصل چهارم - بخش تجربی و بررسی نتایج

- ۷۸ - ۱.۴- مشخصات دستگاهی
- ۷۸ - ۱.۱.۴- دستگاه IR
- ۷۸ - ۲.۱.۴- دستگاه UV
- ۷۹ - ۳.۱.۴- دستگاه ولتامتری چرخه‌ای (C.V)
- ۷۹ - ۲.۴- تهیه محلولهای بافر
- ۸۰ - ۳.۴- آماده نمودن رزین کاتیونی در فرم H^+
- ۸۱ - ۴.۴- تهیه کربنات بازی مس
- ۸۱ - ۵.۴- تهیه آنیون $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ ، (آنیون I)
- ۸۳ - ۱.۵.۴- تأثیر شرایط محیط بر بازده واکنش
- ۸۳ - ۱.۱.۵.۴- بررسی تأثیر زمان رفلو
- ۸۴ - ۲.۱.۵.۴- بررسی تأثیر دمای محلول تنگستات سدیم
- ۸۴ - ۳.۱.۵.۴- بررسی تأثیر مدت افزایش اسید فسفریک

- ۸۵ ۶.۴- تهیه $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$
- ۸۶ ۷.۴- تهیه نمک مس آنیون $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$
- ۸.۴- بررسی جانشین شدن تنگستن در $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ با کاتیونهای فلزی M
- ۸۷ M= Mo, Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Mn
- ۸۷ ۱.۸.۴- ترکیب نسبت‌های مولی مختلف از مواد اولیه
- ۱.۱.۸.۴- بررسی جانشین نمودن یونهای W با یک یا دو اتم Mo، (آنیون آ) ۸۷
- ۹۱ ۱.۱.۱.۸.۴- تهیه $H_{14}[NaP_5W_{30-x}Mo_xO_{110}]$
- ۹۲ ۲.۱.۸.۴- بررسی جانشین شدن یونهای W با یونهای Cu
- ۹۳ ۳.۱.۸.۴- بررسی جانشین شدن یونهای W با یونهای Zn
- ۹۳ ۴.۱.۸.۴- بررسی جانشین نمودن یونهای W با یونهای Ni
- ۹۴ ۵.۱.۸.۴- بررسی تعویض یونهای W با یونهای Co
- ۹۴ ۶.۱.۸.۴- بررسی جانشین نمودن یونهای W با یونهای Fe
- ۹۹ ۷.۱.۸.۴- بررسی جانشین نمودن یونهای W با یونهای Mn
- ۹۹ ۲.۸.۴- ترکیب کردن مواد اولیه در PH های مختلف
- ۱.۲.۸.۴- بررسی جایگزین کردن یونهای تنگستن با یونهای کبالت در PH=6.0 ۹۹
- ۱۰۰ ۲.۲.۸.۴- بررسی تعویض یونهای تنگستن با یونهای مس در PH = 4.0
- ۱۰۱ ۳.۸.۴- ترکیب آنیون (I) با یونهای فلزی در PH = 10.8
- ۱۰۲ ۱.۳.۸.۴- بررسی جانشین شدن یونهای W با Cu
- ۱۰۳ ۱.۱.۳.۸.۴- تهیه اسیدترکیب $Cu_xK_yH_zNa_k[NaP_5W_{30}O_{110}]$
- $(2x + y + z + k = 14)$
- ۱۰۴ ۲.۳.۸.۴- بررسی جانشین نمودن یونهای W با Zn
- ۱۰۴ ۳.۳.۸.۴- بررسی جانشین شدن یونهای W با Ni

۱۰۴ -۳.۳۸.۴ بررسی جانشین شدن یونهای W با Ni

۱۰۵ -۱.۳.۳۸.۴ تهیه اسید ترکیب $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ $\text{Ni}_x\text{K}_y\text{H}_z\text{Na}_k$

$$(2x + y + z + k = 14)$$

۱۰۵ -۴.۳۸.۴ بررسی جانشین شدن یونهای W با Co

۱۰۶ -۱.۴.۳۸.۴ تهیه اسید ترکیب $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ $\text{Co}_x\text{K}_y\text{H}_z\text{Na}_k$

$$(2x + y + z + k = 14)$$

۱۰۶ -۵.۳۸.۴ بررسی جانشین نمودن یونهای W با Fe

۱۰۷ -۱.۵.۳۸.۴ تهیه اسید ترکیب $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ $\text{Fe}_x\text{K}_y\text{H}_z\text{Na}_k$

$$(2x + y + z + k = 14)$$

۱۰۷ -۶.۳۸.۴ بررسی جانشین نمودن یونهای W با Mn

۱۰۷ -۱.۶.۳۸.۴ تهیه اسید ترکیب $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ $\text{Mn}_x\text{K}_y\text{H}_z\text{Na}_k$

$$(2x + y + z + k = 14)$$

۱۱۲ -۹.۴ نتیجه گیری

۱۱۶ فصل پنجم - ضمائم

۱۱۷ ۱.۵- ولتاموگرام های CV

۱۲۳ ۲.۵- ولتاموگرام های LS

۱۲۵ ۳.۵- طیف های IR

۱۲۷ ۴.۵- طیف های UV

۱۳۱ ۵.۵- مراجع

چکیده:

هتروپلی تنگستاتها بدلیل خواص منحصر به فرد و جالب خود، موارد استفاده زیادی را در شیمی تجزیه، شیمی پزشکی و صنعت (مخصوصاً شیمی نفت و پالایشگاهها) دارا می باشند که علت آن داشتن بار یونی، وزن ملکولی، حجم و سطح زیاد می باشد. امکان تعویض اتم های تنگستن با سایر فلزات این کارایی را افزایش می دهد زیرا بدلیل تغییر در خواص بالا، علاوه بر استفاده از ترکیبات جدید بعنوان کاتالیزورهای اکسیداسیونی و ترکیبات با ظرفیت های متغیر، می توان ترکیبات آلی فلزی را نیز به ساختمان پلی آنیون اضافه کرده و بدین ترتیب بوسیله پل جدیدی شیمی معدنی را به شیمی آلی متصل ساخت. عمل جانشینی فلزات، خصوصاً فلزات واسطه سری اول، بطور گسترده ای برای فسفوتنگستاتهایی نظیر $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ، $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ انجام گرفته است که در بعضی موارد عمل جانشینی در کاتیون و بقیه در آنیون بوده است.

در این تز گزارش هایی برای انجام عمل جانشینی فلزات واسطه با آنیون $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ (آن یون I) که از ساختاری مشابه با دو آنیون فوق برخوردار است و به علت داشتن باریونی، وزن ملکولی و حجم و سطح بیشتر خواص جالبتری نیز از آن مورد انتظار است، با دو روش عمده زیر داده شده است:

- ۱- هیدرولیز جزئی آنیون (I) در مجاورت نمک فلز مورد نظر در PH های مختلف.
- ۲- مخلوط کردن درصدهای مولی مختلف از اسید فسفریک، تنگستات سدیم و نمک فلز

مورد نظر.

این بررسی برای فلزهای Zn و Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Mo انجام گرفته و ترکیبات حاصل توسط دستگاههای UV, IR، ولتامتری چرخه‌ای (CV) و ولتامتری خطی (LS) مورد آنالیز قرار گرفتند.

نتایج حاصل از دستگاههای فوق مشخص می‌نماید که عمل جانشینی آنیونی فقط با مولیبدن انجام گرفته و در مورد سایر فلزات تعویض کاتیونی انجام پذیر بوده است. در خاتمه نیز گزارشی از طرز اصلاح روش سنتز آنیون (I) همراه با نتایج حاصل و شرایط بهینه برای سنتز این گونه، بطور کامل همراه با افزایش راندمان بیان شده است.

فصل اول

مقدمه

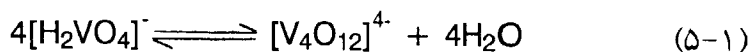
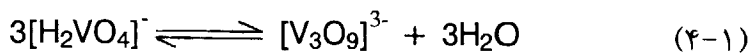
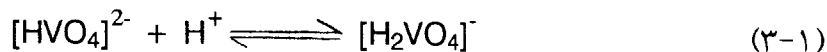
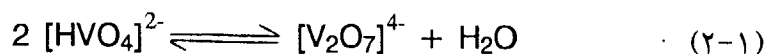
با توجه به اینکه شعاع اتمی عناصر واسطه دوره 4d و 5d به علت اثر انقباض لانتانیدی تقریباً با یکدیگر مساوی می باشد، این عناصر دارای خواص مشترکی نظیر پتانسیل یونش، انرژی شبکه، انرژی حلال پوشی و پتانسیل اکسایش-کاهش هستند.

اثر انقباض لانتانیدی در هر دوره از چپ به راست کاهش می یابد. بطوری که تأثیر آن بر روی عناصر واسطه گروههای VB, VIB, VB که درست بعد از لانتانیدها قرار می گیرند حداکثر است. بنابراین عناصر سنگین تر این گروهها، عملاً شعاع اتمی یکسانی داشته و خواص شیمیایی آنها بسیار به هم نزدیک است.

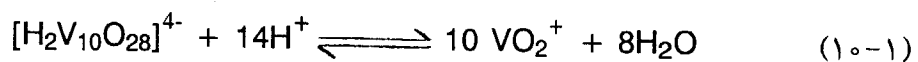
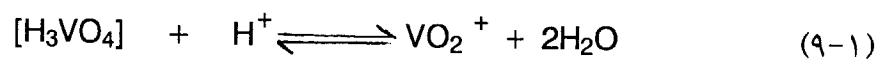
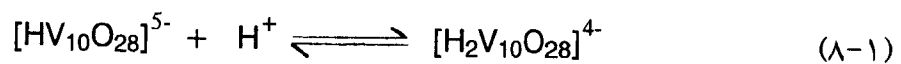
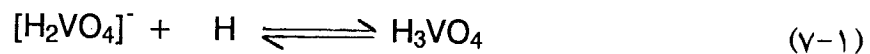
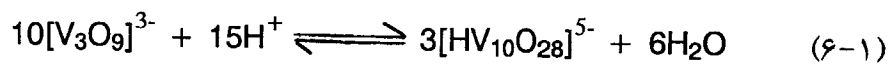
اگر محلول بیرنگی را که از حل کردن V_2O_5 در باز قوی نظیر $NaOH$ ، ایجاد شده است، بتدریج اسیدی کنیم، رنگ محلول در ابتدا نارنجی شده و بعد از خنثی شدن محیط، رنگ آن قرمز می‌گردد. با کاهش PH رنگ محلول تیره‌تر شده و در حوالی $PH = 2$ رسوب قهوه‌ای رنگ V_2O_5 هیدراته از محلول جدا می‌شود. با کمتر شدن PH این رسوب مجدداً حل شده و محلول زرد کم‌رنگی را می‌دهد. [1]

مطالعات اسپکتروسکوپی نشان داده است که گونه غالب در محلول بیرنگ اولیه، یون تتراهدرال VO_4^{3-} بوده، در حالیکه در محلول زرد رنگ نهایی یون VO_2^+ می‌باشد. در بین این دو حد، واکنش‌های پلیمریزاسیون زیادی روی می‌دهد که به PH محیط و غلظت کلی وانادیم بستگی دارد این واکنش‌ها را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:

واکنش‌ها در محلول قلیایی:



واکنش‌ها در محلول اسیدی:



این واکنش‌های هیدرولیز و پلیمریزاسیون، بطور مشابهی در شیمی W , Mo و به میزان کمتری

در Ta و Nb دیده می‌شود.

برطبق واکنش‌های فوق، آنیونهای موجود در محلول بصورت ترکیبات پلیمری فلز-اکسیژن

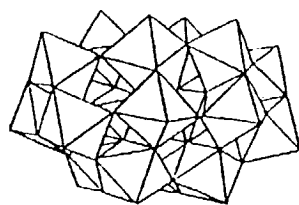
هستند که بعنوان دسته‌ای از خانواده بزرگ پلی اکسوآنیونها یا پلی اکسو متالهای (بطور اختصار

پلی آنیونها) شناخته می‌شوند.

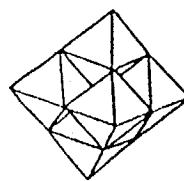
این ترکیبات از شبکه‌های متقارن التا هدرال‌های Mo_6 تشکیل شده‌اند که با توجه به نوع ترکیب از

طریق لبه‌ها، گوشه‌ها و یا وجه‌های التا هدرال‌ها به یکدیگر متصل هستند. نمونه‌هایی از پلی اکسوآنیونها

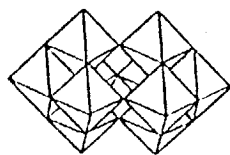
در شکل ۱.۱ نشان داده شده است.



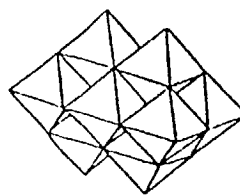
a



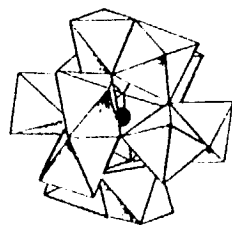
b



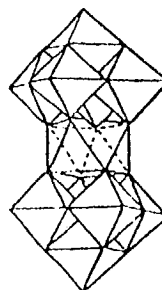
c



d



e



f

شکل ۱.۱ - نمونه‌هایی از پلی‌اکسوانیونها

