

دراسة توازنات الأطوار في الجملة الثنائية لموليبدات الصوديوم وموليبدات الرصاص ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{pbMoO}_4$)

الدكتور محمد ديب*

وسام معين أحمد**

(تاريخ الإيداع 1 / 6 / 2017. قُبِلَ للنشر في 14 / 9 / 2017)

□ ملخص □

تشكل جملة موليبدات الرصاص والصوديوم واحدة من أكثر المركبات الكيميائية الواعدة نظراً لخواصها المختلفة عند استخدامها في العديد من التطبيقات التكنولوجية المتعددة، مثل تحضير الخزفيات والمواد المقاومة للانصهار و استخدامها في تطبيقات الطاقة الشمسية. يهدف هذا البحث إلى دراسة توازنات الأطوار في الجملة الثنائية لموليبدات الصوديوم مع موليبدات الرصاص، استخدم لذلك تقنية حيود الأشعة السينية وتقنية التحليل الحراري التفاضلي لدراسة بعضاً من خواصها الفيزيائية. من نتائج هذه الدراسة الحصول على محلول صلب المتشكل على أساس موليبدات الرصاص حيث تتحل موليبدات الصوديوم في موليبدات الرصاص حتى النسبة المئوية المولية 40% .

الكلمات المفتاحية: موليبدات الصوديوم، موليبدات الرصاص، مخطط الأطوار، الجملة الثنائية، محلول صلب.

* استاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
** طالب ماجستير - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Study of the equilibriums phases in the binary system for Sodium molybdate and lead molybdate (Na_2MoO_4 - pbMoO_4)

Dr. Mohamd Deep*
Wessam M. Ahmad**

(Received 1 / 6 / 2017. Accepted 14 / 9 / 2017)

□ ABSTRACT □

Lead and sodium molybdates form one of the most promising chemical compounds because of their various and important properties when used in many different technological applications such ceramic preparation, melting resistance materials and used in solar energy applications.

This research aims to study the equilibriums phases in the binary system of sodium molybdate with lead molybdate. We used there for tow techniques :The technique of X-ray diffraction, and technique of differential thermal analysis to study some physical properties.

The result of this research was the obtaining of a solid solution based on a lead molybdates, where the sodium molybdate is dissolved in the lead molybdate up to 40 % molar percentage.

Keywords: sodium molybdate, lead molybdate, phase diagram binary system, solid solution.

*Professor, Department of chemistry, faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Postgraduate Student, Department of chemistry, faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

يعتبر مفهوم التحولات الطورية الأساس للعديد من العلوم مثل الكيمياء و الفيزياء ومعبر للهندسة الميكانيكية والكهربائية الأمر الذي استفاد منه الإنسان في تحسين خواص مواد قديمة أو إنتاج مواد جديدة ذات خواص جديدة إضافة إلى حل العديد من المشاكل التقنية التي كانت تواجه التكنولوجيا.

شكل هذا الموضوع محط اهتمام الدراسات التقنية الحديثة من خلال إنتاج مركبات صلبة بلورية لما لها من تطبيقات واسعة وأهمية كبيرة في المجالات التقنية المختلفة كتحضير الخزفيات والمواد المقاومة للانصهار وفي إنتاج مركبات بلورية تتمتع بخواص كهربائية أو مغناطيسية أو إنتاج مركبات في مجالات التعدين كتحضير خلائط ذات مواصفات ميكانيكية وفيزيائية نوعية أو استخدامها في تطبيقات الطاقة الشمسية [1, 2, 3, 4].

تمثل الموليبدات المعدنية أهمية كبيرة لتطبيقات التآلق الضوئي والمايكرويف والألياف البصرية ومواد المواصلات ومُحسّسات الرطوبة والتحفيز [5, 6, 7, 8, 9, 10] والموصلات الأيونية [11, 12, 13] حيث تم مؤخراً تصنيع العديد من الموليبدات المزودة المهمة للأجهزة الليزرية أو ذات خصائص فيروكهربائية وغيرها من المواد النشطة [14, 15] و ذات خصائص فيرومغناطيسية [16].

يتناول هذا البحث دراسة توازنات الأطوار في الجملة البلورية الثنائية لموليبدات الصوديوم مع موليبدات الرصاص وذلك بالإعتماد على قاعدة توازن الأطوار في الجمل الثنائية التي تعطى بالعلاقة التالية:

$$\mathbf{F} + \Phi = \mathbf{K} + \mathbf{N} \quad (1)$$

حيث:

F : عدد درجات الحرية Φ : عدد الأطوار البلورية

K : عدد المركبات N: الشروط الخارجية من ضغط ودرجة حرارة (T,P).

تشير العديد من الدراسات في هذا المجال إلى إمكانية الحصول على تراكيب بلورية جديدة عند نسب مولية مئوية مختلفة ودرجات حرارة متباينة لاسيما أنّ الأملاح المأخوذة لها خصائص نوعية ومتنوعة.

أهمية البحث وأهدافه:**أهمية البحث:**

تكمن أهمية البحث في الحصول على مركبات بلورية في الجملة الثنائية لموليبدات الصوديوم مع موليبدات الرصاص لأهميتها في التطبيقات التكنولوجية المختلفة. في الواقع، تشكل هذه الدراسة إمكانية الحصول على أطوار جديدة عند نسب مولية مختلفة من مكونات الجملة ورسم مخطط توازنات الأطوار للأملاح المأخوذة والتي تمتلك بنى بلورية مختلفة ذات استخدامات متنوعة، يمكن التنبؤ بنواتج هامة.

هدف البحث:

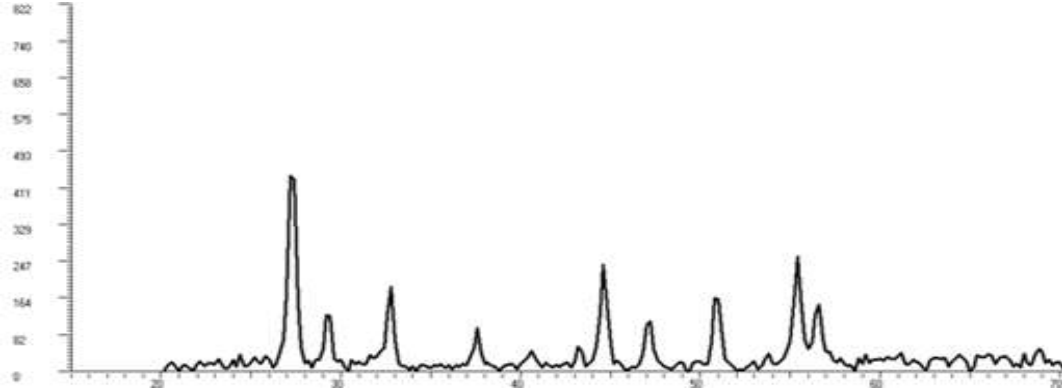
يهدف البحث إلى دراسة إمكانية تشكل مركبات بلورية في الجملة الثنائية ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{pbMoO}_4$)، ورسم مخطط توازنات الأطوار لها بالاعتماد على تسجيل طيوف الأشعة السينية للجملة المحضرة ومعرفة تغيرات التحولات الطورية المرافقة للجملة.

طرائق البحث و مواده:**الأجهزة والأدوات المستخدمة:**

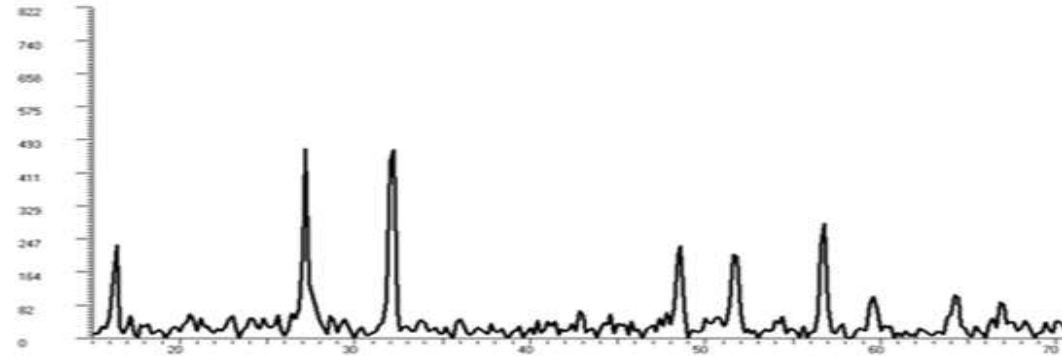
استخدم في دراسة هذا البحث :

المواد الكيميائية :

-مولبيدات الرصاص(PbMoO_4): تم تحضيرها محليا" بترسيبها بإضافة محلول نترات الرصاص إلى محلول مولبيدات الأمونيوم وتم التأكد من نقاوتها بتحديد الخواص الفيزيائية للنتائج جدول (1) و طيف انعراج الأشعة السينية (XRDP) كما في الشكل (1) ، وكانت مطابقة لما هو معطى في المراجع [17,18].

الشكل(1): طيف الأشعة السينية لمولبيدات الرصاص PbMoO_4 المصنعة محليا"

-مولبيدات الصوديوم(Na_2MoO_4): تم تحضيرها محليا" بصهر أكسيد المولبيدنيوم MoO_3 مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH وتم التأكد من نقاوتها بتحديد الخواص الفيزيائية للنتائج جدول (1) ، و طيف انعراج الأشعة السينية (XRDP) كما في الشكل (2) و كانت مطابقة لما هو معطى في المراجع [19,20].

الشكل(2): طيف الأشعة السينية لمولبيدات الصوديوم Na_2MoO_4 المصنعة محليا"

يبين الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية لهذه الأملاح.

الجدول (1) : بعض الخواص الفيزيائية لمولبيدات الرصاص ومولبيدات الصوديوم

اسم المركب	°C درجة الانصهار	g/cm^3 الكثافة	البنية البلورية
مولبيدات الرصاص	1060	6.95	رباعية
مولبيدات الصوديوم	687	3.28	مكعبية

الأجهزة الآتية :

-فرن ترميد (Carbolite, BAMFORD , SHEFFIELD , ENGLAND , S30 2AU)

يصل فيه سلم درجات الحرارة حتى الدرجة (1200 °C) .

-جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) والوزني (TG) (LABSYS™-DTA-TG).

فرنسي الصنع إنتاج شركة SETARM يعمل في المجال 20-1000 °C و في جو من الأرجون وباستخدام جفئات

من البلاتين pt سعة 100 µl .

-جهاز انعراج الأشعة السينية على المساحيق (XRDP) : من نوع [PW1840]، إنتاج شركة فيليبس (هولندا) .

٣-٢- طريقة تحضير العينات للدراسة:

حضرت إحدى عشرة عينة (وزن كل عينة 3g) بنسب مولية مختلفة فيما بين موليبادات الرصاص وموليبيدات

الصوديوم تتراوح بين 10% إلى 90% من كل مكون كما هو موضح ضمن الجدول (2) وفق الخطوات التالية:

الجدول (2) : أوزان موليبادات الصوديوم وموليبيدات الرصاص وفق النسب المولية المختلفة في (3 g)

رقم العينة	النسبة المئوية المولية Na ₂ MoO ₄	وزن (Na ₂ MoO ₄) في العينة (g)	النسبة المئوية المولية PbMoO ₄	وزن (PbMoO ₄) في العينة (g)
1	10	0.17598	90	2.82402
2	20	0.36894	80	2.63106
3	25	0.47253	75	2.52747
4	33.33	0.65706	66.67	2.34294
5	40	0.81648	60	2.18352
6	50	1.07802	50	1.92198
7	60	1.37073	40	1.62927
8	66.67	1.58607	33.33	1.41393
9	75	1.88169	25	1.11831
10	80	2.07507	20	0.92493
11	90	2.50396	10	0.49605

ذ- خلط كل عينة و طحنها بواسطة هاون من العقيق بشكل جيد لمدة ساعة.

- تحضير العينات على شكل أقراص باستخدام ضاغط هيدروليكي بمقدار 2 ton/cm³.

- تسخين العينات عند درجة حرارة 550 °C لمدة عشر ساعات.

دراسة العينات :

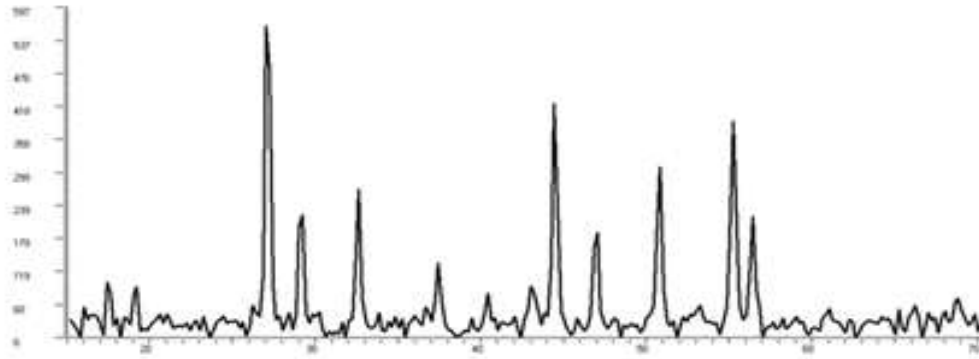
- تم دراسة العينات الإحدى عشرة بتقنية انعراج الأشعة السينية على المساحيق (XRDP) .

- تحديد التحولات الطورية للعينات الإحدى عشرة المدروسة باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) و

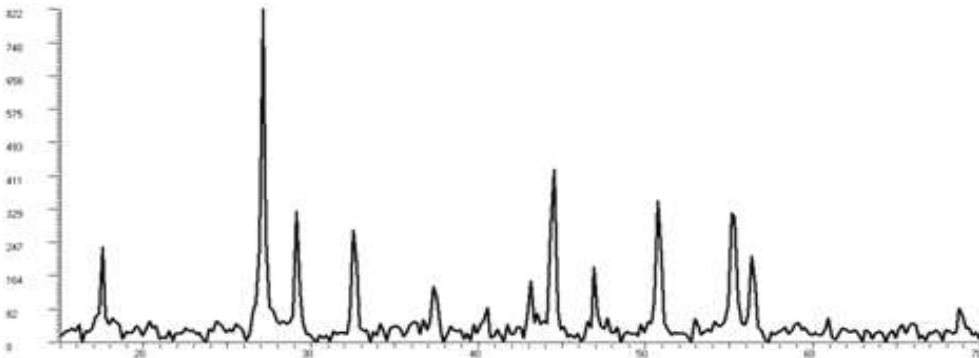
الوزني (TG).

النتائج والمناقشة:**الدراسة بتقنية انعراج الأشعة السينية على المساحيق**

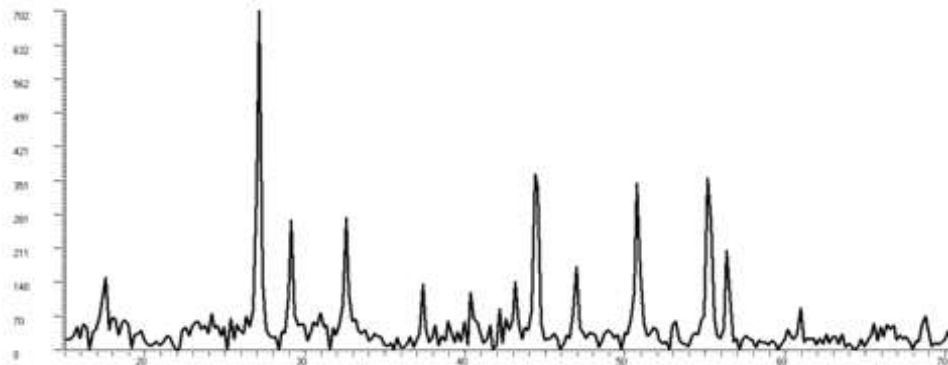
تمت دراسة العينات الإحدى عشرة المدروسة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية على المساحيق (XRDP) وكانت النتائج وفق الآتي:
تتضمن الأشكال من (3) وحتى (13) طيف انعراج الأشعة السينية على المساحيق (XRDP) للعينات المدروسة.



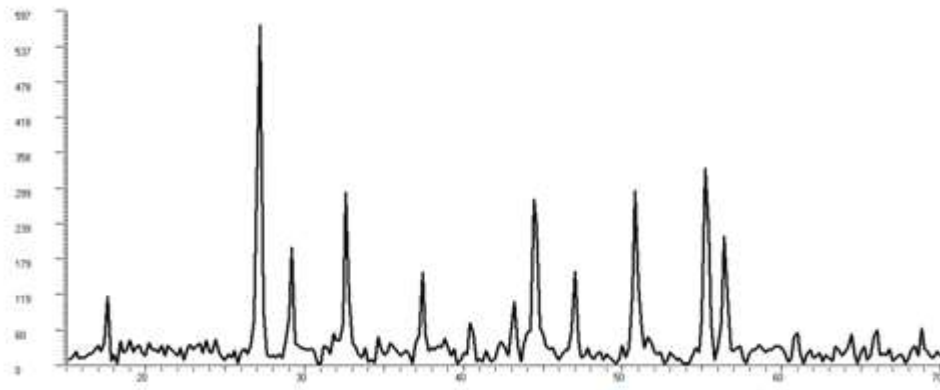
الشكل(3):. طيف الأشعة السينية للعيينة الأولى تركيبها (PbMoO_4 من 90% - Na_2MoO_4 من 10%)



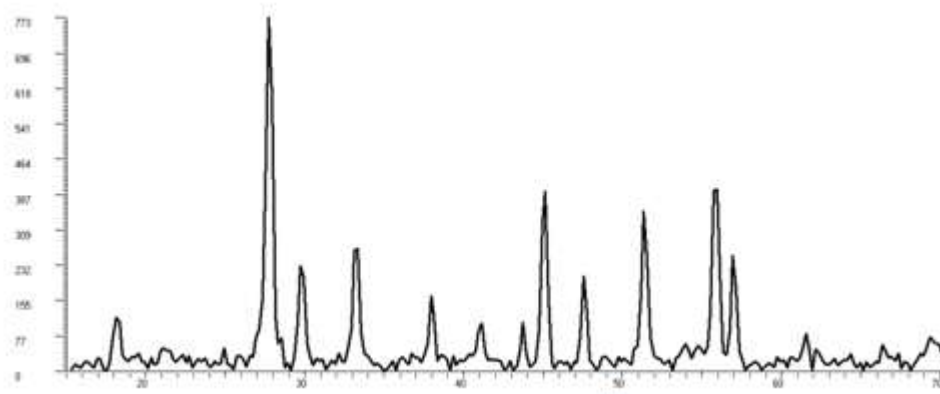
الشكل(4) طيف الأشعة السينية للعيينة الثانية تركيبها (PbMoO_4 من 80% - Na_2MoO_4 من 20%)



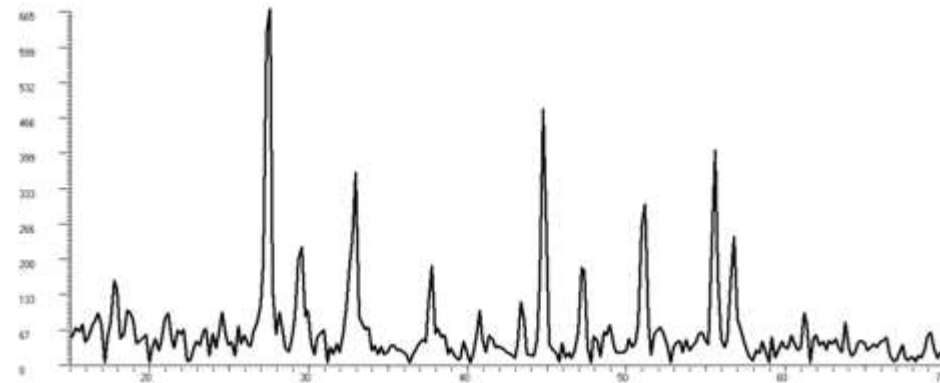
الشكل(5): طيف الأشعة السينية للعيينة الثالثة تركيبها (PbMoO_4 من 75% - Na_2MoO_4 من 25%)



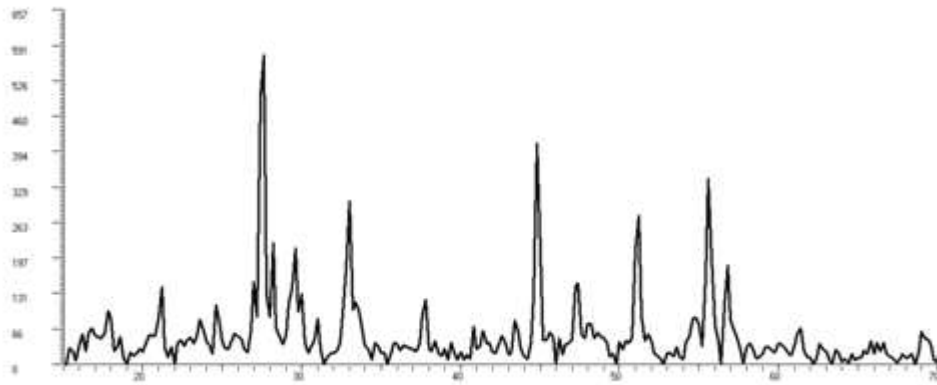
الشكل(6): طيف الأشعة السينية للعيننة الرابعة تركيبها (66.67% من PbMoO_4 - 33.33% من Na_2MoO_4)



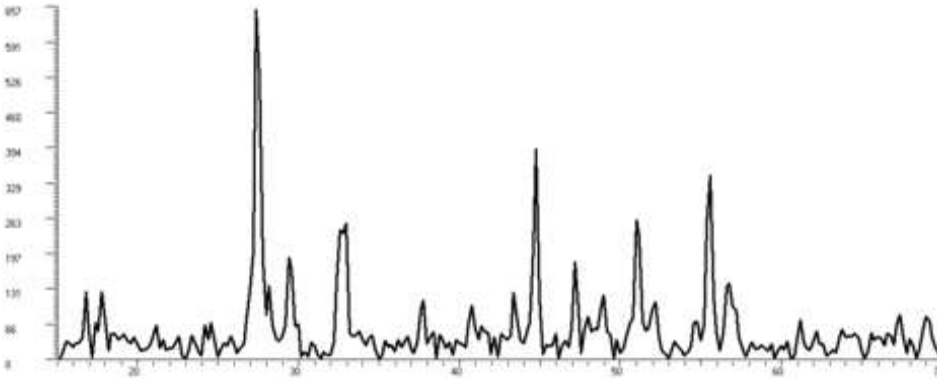
الشكل (7) : طيف الأشعة السينية للعيننة الخامسة تركيبها (60% من PbMoO_4 - 40% من Na_2MoO_4)



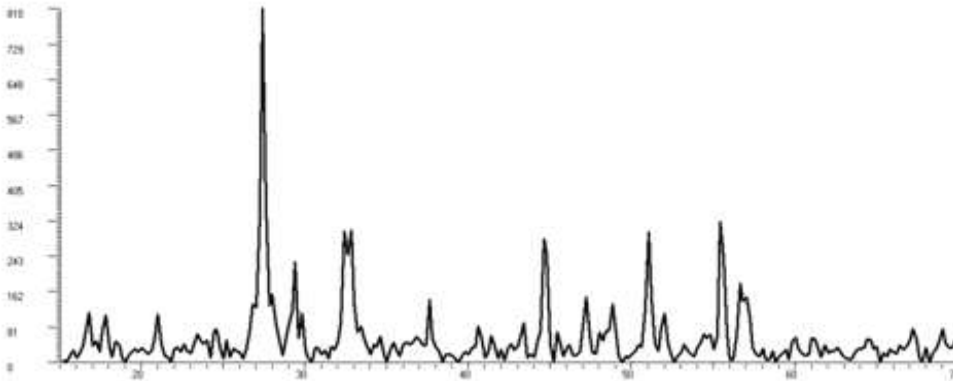
الشكل (8) طيف الأشعة السينية للعيننة السادسة تركيبها (50% من PbMoO_4 - 50% من Na_2MoO_4).



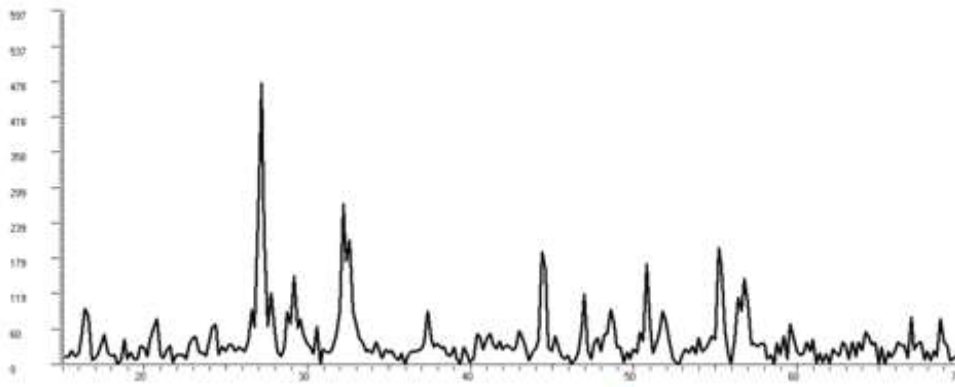
الشكل(9): طيف الأشعة السينية للعينه السابعة تركيبها (Na_2MoO_4 من 60% - PbMoO_4 من 40%)



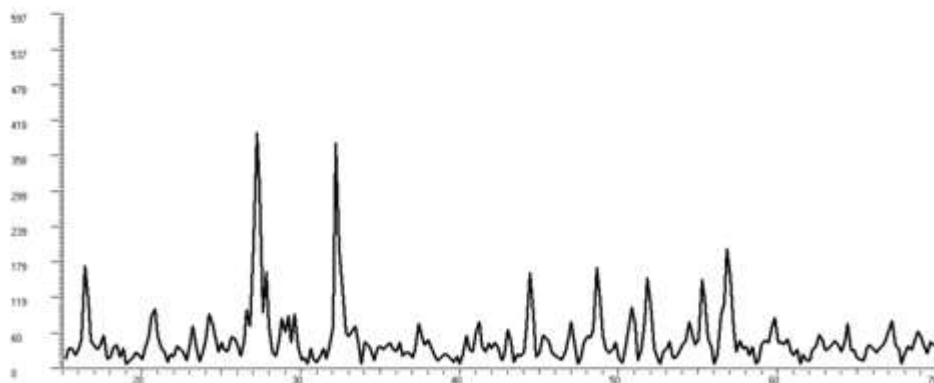
الشكل(10): طيف الأشعة السينية للعينه الثامنة تركيبها (Na_2MoO_4 من 66.67% - PbMoO_4 من 33.33%)



الشكل(11): طيف الأشعة السينية للعينه التاسعة تركيبها (Na_2MoO_4 من 75% - PbMoO_4 من 25%)

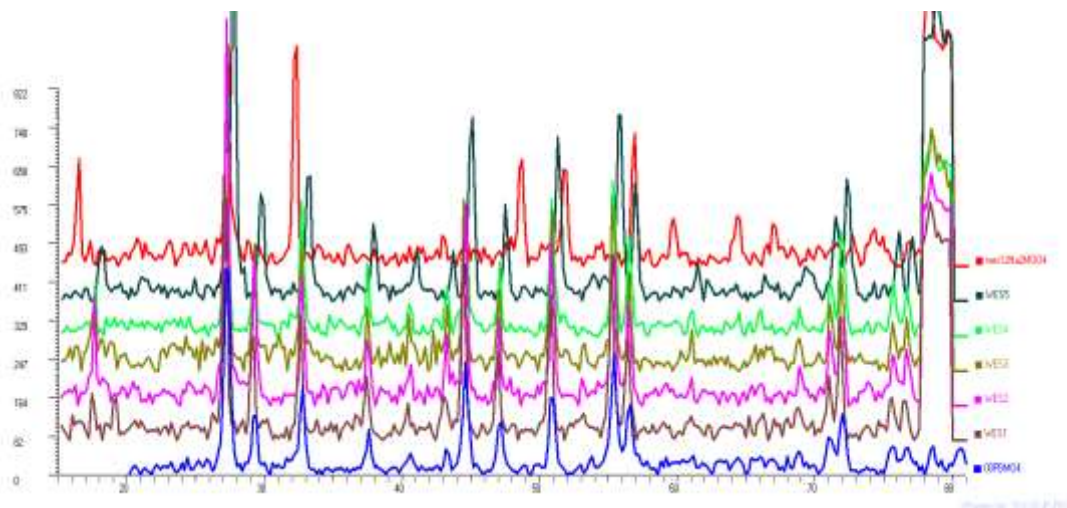


الشكل(12):طيف الأشعة السينية للعينة العاشرة تركيبها (80% من Na_2MoO_4 - 20% من PbMoO_4).

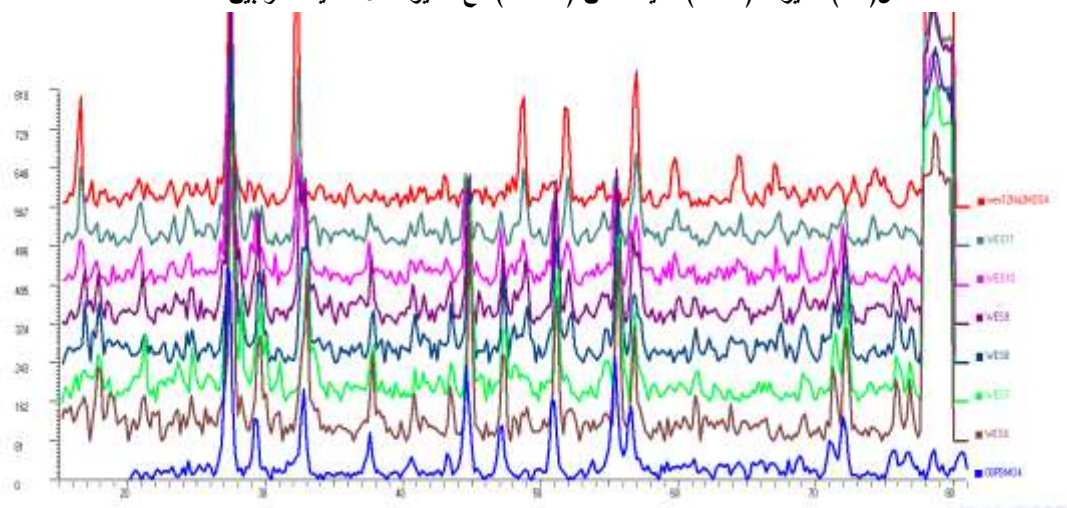


الشكل(13): طيف الأشعة السينية للعينة الحادية عشر تركيبها (90 % من Na_2MoO_4 - 10% من PbMoO_4)

من خلال مقارنه هذه الطيوف مع الطيفين الأساسيين للمادتين المدروستين ، موليبدات الصوديوم و موليبدات الرصاص ، تبين أن العينات من 1- 5 لها نفس الطيف مع وجود انزياح بسيط في الطيف الخامس وهي مطابقة لطيف موليبدات الرصاص أي أن موليبدات الصوديوم انحلت في موليبدات الرصاص و ذلك حتى نسبة 40%بينما العينات من 6- 11 يظهر فيها طورين في حالة توازن كما يوضحه الشكلان (14) و (15).



الشكل (14): طيوف (XRD) للعينات من (1-5) مع الطيوف الأساسية للمركبين.

الشكل (15): طيوف (XRD) للعينات من 6 حتى 11 مع طيفي (PbMoO_4) و (Na_2MoO_4)

يوضح الجدول (3) تشكل محلول صلب على أساس مولبيدات الرصاص حتى نسبة 40 % من مولبيدات الصوديوم.

الجدول (3) تشكل محلول صلب على أساس مولبيدات الرصاص.

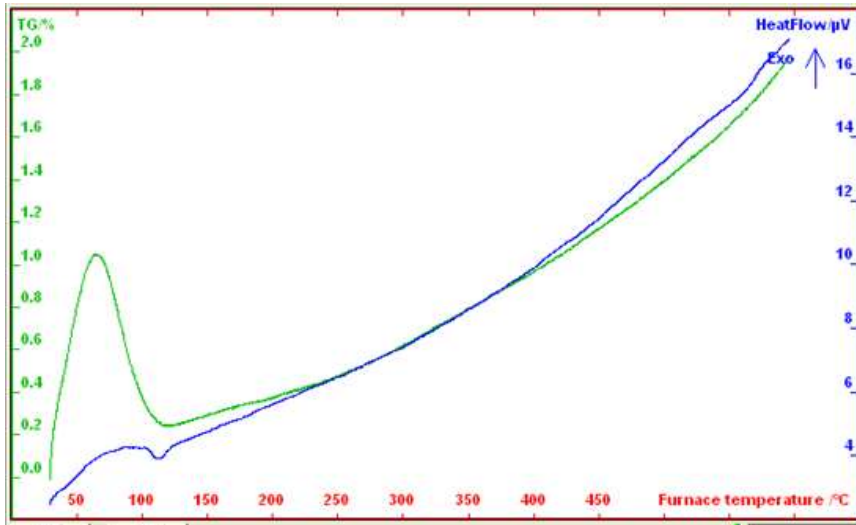
التركيب المولي النوعي لمولبيدات الرصاص PbMoO_4 %													درجة الحرارة T	الزمن T
100	90	80	75	66.67	60	50	40	33.33	25	20	10	0	550	10
PbMoO_4	محلول صلب					$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{PbMoO}_4$					Na_2MoO_4	C^0	H	

دراسة التغيرات الحرارية بجهاز التحليل الحراري التفاضلي :

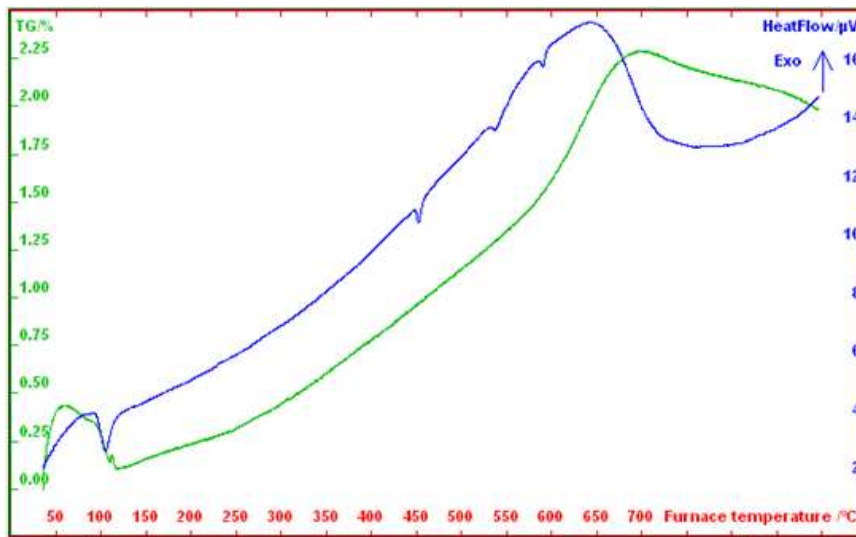
تمت دراسة العينات الإحدى عشرة المدروسة باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA وكانت النتائج وفق

الآتي :

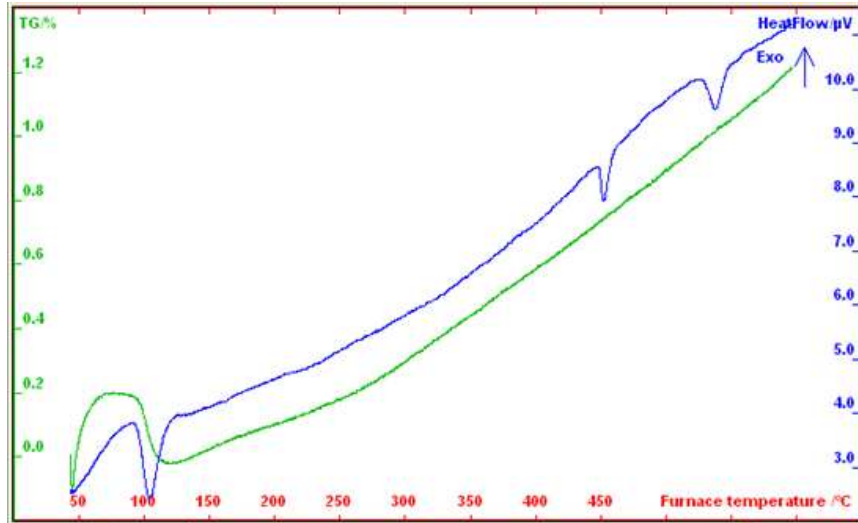
توضح الأشكال من (16) وحتى (26) منحنيات التغيرات الحرارية والوزنية للعينات المدروسة



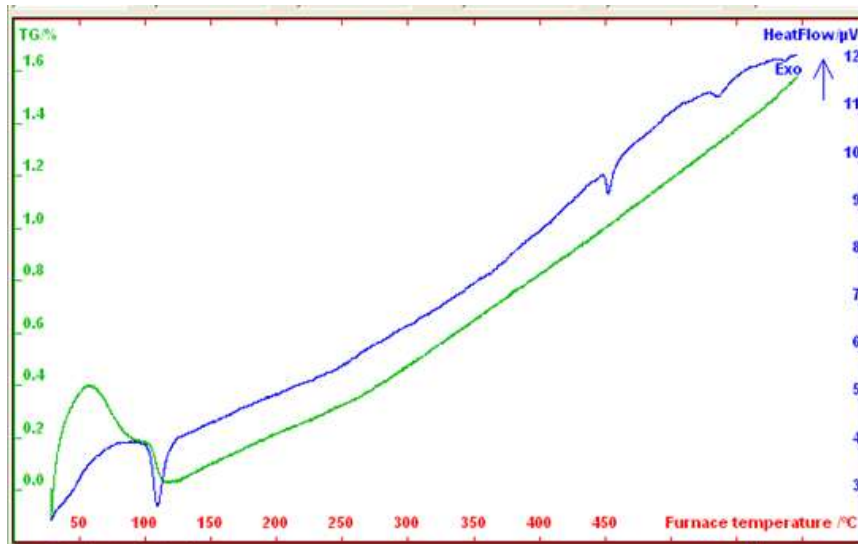
الشكل (16) : منحنى DTA و TG للعينة الأولى تركيبها (10% من Na_2MoO_4 - 90% من PbMoO_4)



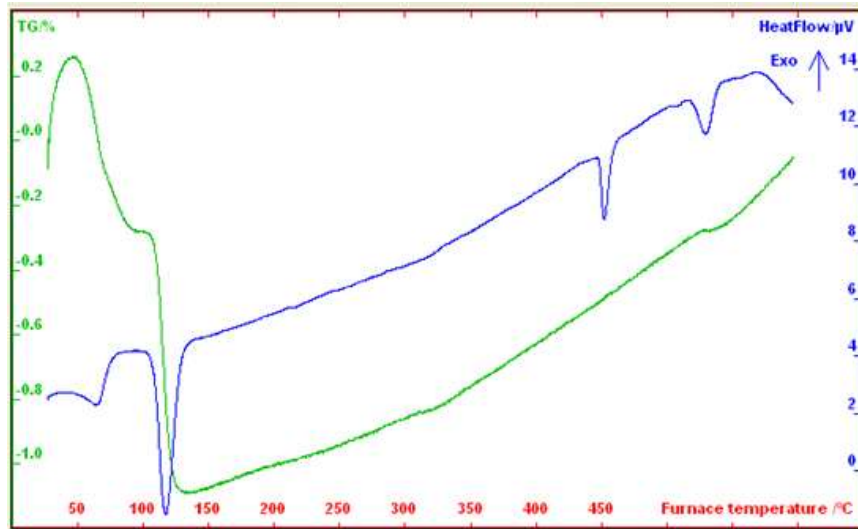
الشكل (17): منحنى DTA و TG للعينة الثانية تركيبها (20% من Na_2MoO_4 - 80% من PbMoO_4)



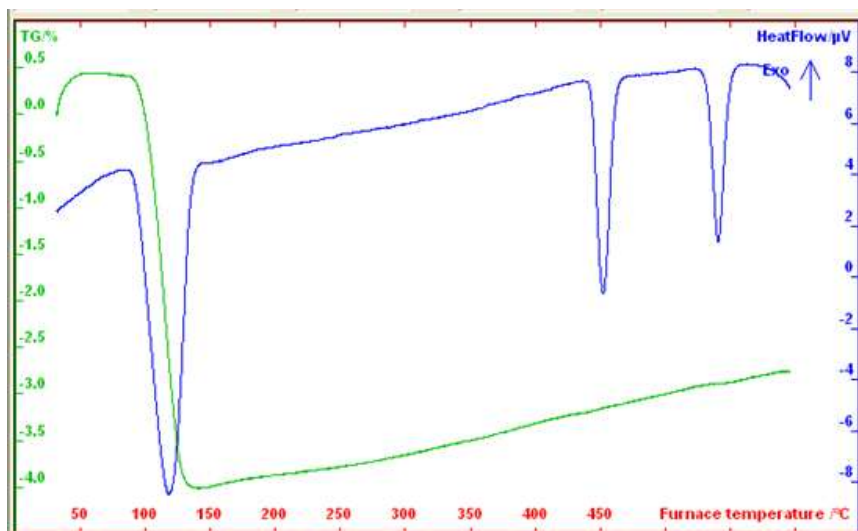
الشكل (18) منحنى DTA و TG للعينة الثالثة تركيبها (PbMoO_4 من 75% - Na_2MoO_4 من 25%)



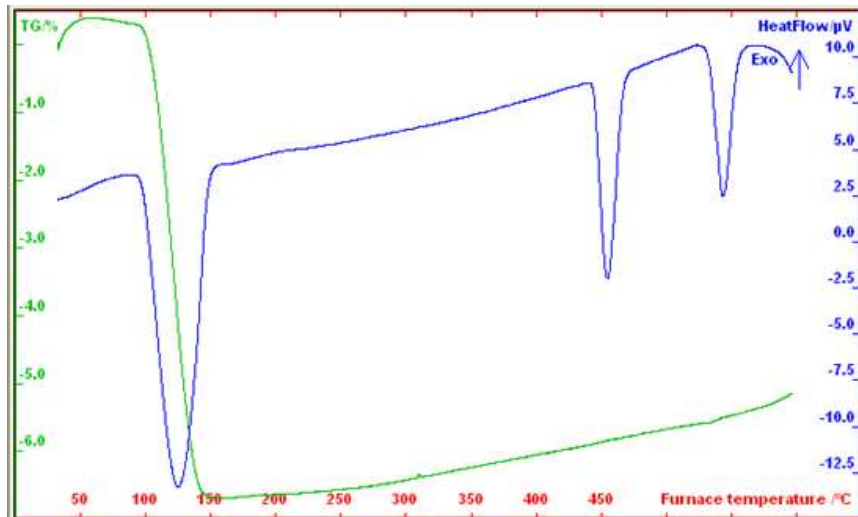
الشكل (19): منحنى DTA و TG للعينة الرابعة تركيبها (PbMoO_4 من 66.67% - Na_2MoO_4 من 33.33%).



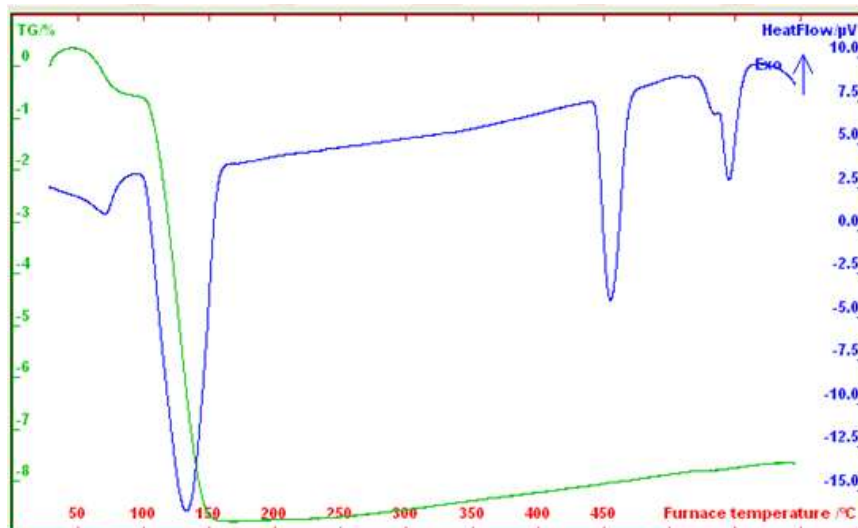
الشكل (20): منحنى DTA و TG للعينة الخامسة تركيبها (40% من Na_2MoO_4 - 60% من PbMoO_4)



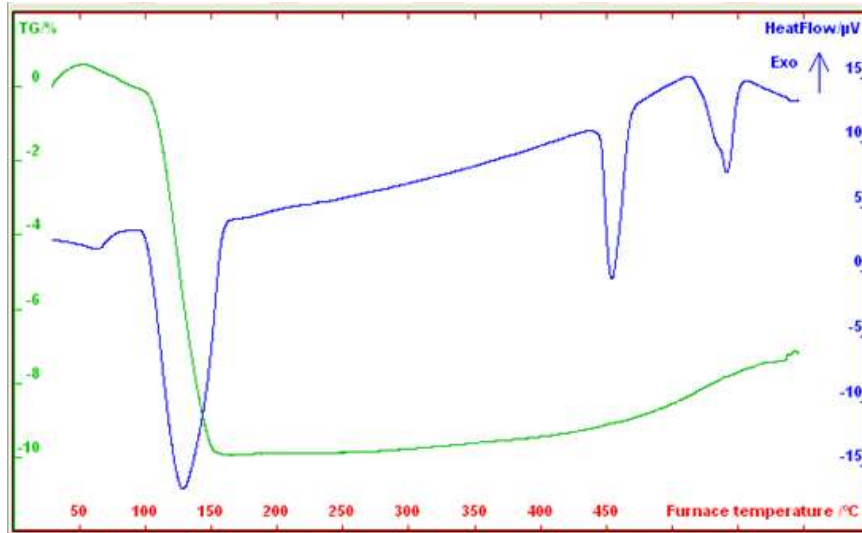
الشكل (21): منحنى DTA و TG للعينة السادسة تركيبها (50% من Na_2MoO_4 - 50% من PbMoO_4)



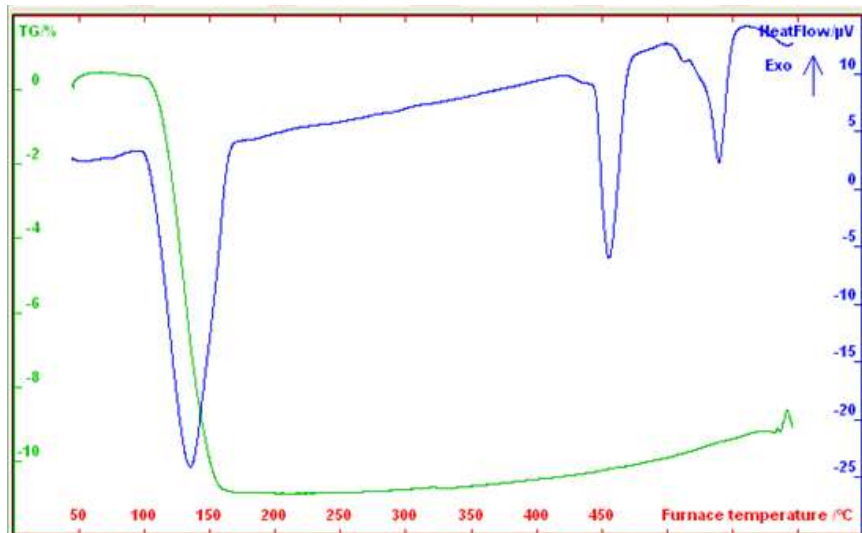
الشكل (22): منحنى DTA و TG للعينة السابعة تركيبها (60% من Na_2MoO_4 - 40% من PbMoO_4)



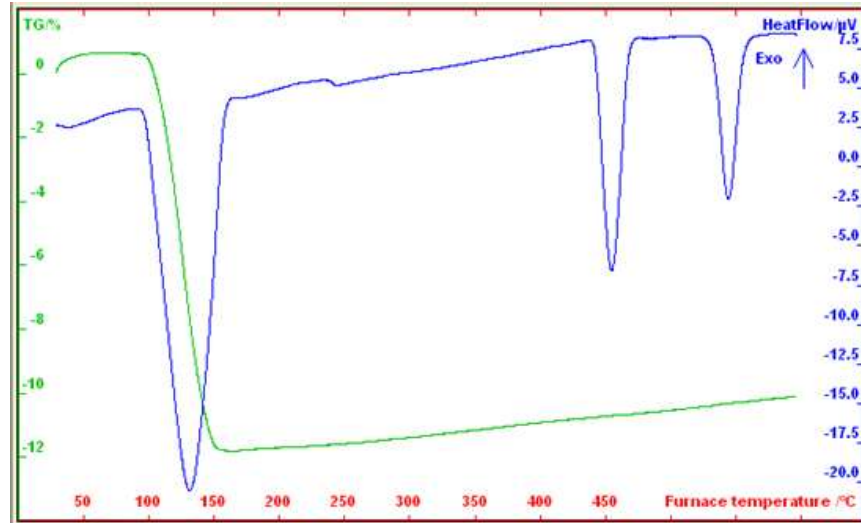
الشكل (23): منحنى DTA و TG للعينة الثامنة تركيبها (66.67% من Na_2MoO_4 - 33.33% من PbMoO_4).



الشكل (24): منحنى DTA و TG للعينة التاسعة تركيبها (75% من Na_2MoO_4 - 25% من PbMoO_4)



الشكل (25): منحنى DTA و TG للعينة العاشرة تركيبها (80% من Na_2MoO_4 - 20% من PbMoO_4).



الشكل (26): منحنى DTA و TG للعينة الحادية عشرة تركيبها (90% من Na_2MoO_4 - 10% من PbMoO_4).

يوضح الجدول رقم (4) قيم درجات حرارة التحولات الطورية للجملة المدروسة

الجدول (4): قيم درجات حرارة التحولات الطورية للجملة المدروسة

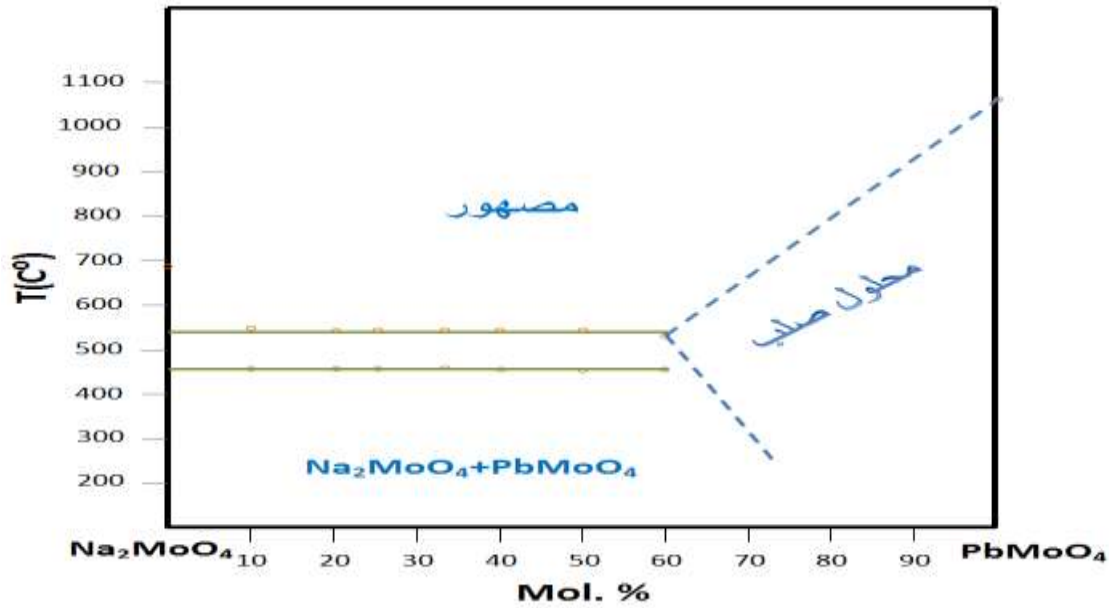
رقم العينة	T1	T2	مولبيدات الصوديوم (Na_2MoO_4)	مولبيدات الرصاص (PbMoO_4)
1	-----	-----	10	90
2	454	539	20	80
3	452	538	25	75
4	450	536	33.33	66.67
5	455	530	40	60
6	453	543	50	50
7	452	543	60	40
8	454	544	66.67	33.33
9	457	543	75	25
10	457	540	80	20
11	456	546	90	10

نلاحظ من الجدول السابق حدوث تغيرات طورية للعينات المدروسة ضمن مجالات درجات حرارة تتراوح بين 546

و 530.

بالاعتماد على نتائج طيوف الأشعة السينية على المساحيق (XRDP) و تغيرات التحولات الطورية DTA تم رسم

مخطط توازنات الأطوار للعينات المدروسة في الجملة $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{PbMoO}_4$ كما هو موضح بالشكل (27):



الشكل (27) : مخطط التوازن الطوري للجملة Na_2MoO_4 (S) - PbMoO_4 (S)

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

يتشكل محلول صلب محدود في الجملة Na_2MoO_4 - PbMoO_4 حتى نسبة 40% من موليبيدات الصوديوم و يعود

السبب إلى مايلي :

- ❖ اختلاف البنى البلورية للمركبات المدروسة فبنية موليبيدات الصوديوم مكعبية (cubic) و بنية موليبيدات الرصاص رباعية (tetragonal).
- ❖ اختلاف قيم عامل التكافؤ النسبي حيث ينحل المعدن ذو التكافؤ الأدنى في المعدن ذو التكافؤ الأعلى فتكافؤ الصوديوم (+1) و تكافؤ الرصاص (+2) .
- ❖ الفرق بين أنصاف الأقطار للشاردينين Na^+ و Pb^{2+} أكبر من 15 % و إذا كان الفرق أصغر من هذه القيمة يتشكل محلول صلب غير محدود وفي هذه الدراسة الفرق بين أنصاف الأقطار للشاردينين هو 17%.

التوصيات :

1. تعميم هذه التجربة على مركبات أخرى وعرضها على المنشآت الصناعية المهمة بالموضوع.
2. تطبيق هذه الدراسة على أنواع أخرى من المركبات.
3. ربط هذه الدراسة مع الدراسات ذات الصلة بهدف سبر آفاق جديدة للبحث .

المراجع

- [1] JOHN, B. WACHTMAN, Jr. *Ceramic Innovations in the 20th century*, The American Ceramic Society, 1999.
- [2] MORTIMER, C. E. *Chemistry: A Conceptual Approach*. 3rd ed, D. Van Nostrand Company, New York, 1975.
- [3] BRADSHAW, R. W. ; TYNER, C. E. *Chemical and Engineering Factors Affecting Solar Central Receiver Applications of Ternary Molten Salts*. AIChE Summer National Meeting, Denver, CO, Reprint 90b, August 1988.
- [4] WIJN, H. P. J. *Magnetic Properties of Metals*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Vol. III/32D, 2004, 407p.
- [5] MIKHAILIK, V. B. ; KRAUS, H. *Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures*. *Physica Status Solidi*, B, 247, 2010, 1583-1599.
- [6] DICKERSON, A. G. ; KROGER, N. and All. *Rapid, room temperature reformation of crystalline calcium molybdate phosphor microparticles via peptide-induced precipitation*. *Advanced Materials*, 18, 2006, 1759-1763.
- [7] MIKHAILIK, V. B. ; KRAUS, H. and all, *Structure, luminescence and scintillation properties of the MgWO_4 - MgMoO_4 system*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 2008, 365219-365226.
- [8] DING, Y. ; YU S. H. ; LIU, C. ; ZANG, Z. A. *3D Architectures of iron molybdate: Phase selective synthesis, growth mechanism, and magnetic properties*. *Chemistry - A European Journal*, 13, 2007, 746-753.
- [9] CHANGSHENG, G. ; JIAN, X. ; SHANFENG, W. ; LEI, L. ; YUAN, Z. ; XIAOCHEN, L. *Facile synthesis and photocatalytic application of hierarchical mesoporous Bi_2MoO_6 nanosheet-based microspheres*, *Cryst Eng Comm*, 14, 2012, 3602-3608.
- [10] DUAN, F. ; ZHENG, Y. ; CHEN, M. Q. *Enhanced photocatalytic activity of bismuth molybdate via hybridization with carbon*, *Materials Letters*, 65, 2011, 191-193.
- [11] MARTIN-ARANDA, R. M. ; PORTELA, M. F. ; MADEIRA, L. M. ; FREIRE, F. ; OLIVEIRA, M. *Effect of alkali metal promoters on nickel molybdate catalysts and its relevance to the selective oxidation of butane*, *Applied Catalysis A*, 127, 1995, 201-217.
- [12] AGAFONOV, Y. A. ; NEKRASOV, N. V. ; GAIDAI, N. A. ; LAPIDUS, A. L. *Kinetics and mechanism of the oxidative dehydrogenation of isobutane on cobalt, nickel, and manganese molybdates*, *Kinetics and Catalysis*, 48, 2007, 255-264.
- [13] VERNALEKEN, A. ; COHEN, M. G. ; METCALF, H. *Interferometric measurement of acoustic velocity in PbMoO_4 and TeO_2* , *Applied Optics*, 29, 2007, 7117-7119.
- [14] P. V. Klevtsov , R. F. Klevtsova, *Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono- and trivalent metals with the composition $\text{M}+\text{R}_3^+$ (EO_4)₂*, *J. Struct. Chem.* 18(1977)339-355.
- [15] ISUPOV, V. A. *Binary molybdates and tungstates of mono- and trivalent elements as possible ferroelastics and ferroelectrics*, *Ferroelectrics*, 321, 2005, 63-90.
- [16] ISUPOV, V. A. *Ferro electric and ferro elastic phase transitions in molybdates and tungstates of monovalent and bivalent elements*, *Ferroelectrics*, 322, 2005, 83-114.
- [17] SCZANCOSKI, J. C. ; BOMIO, M. D. R. ; CAVALCANTE L. S. *Morphology and Blue Photoluminescence Emission of PbMoO_4 Processed in Conventional Hydrothermal*, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 5812-5822 .
- [18] CHEN, H. ; CONGXIN, G. ; ZENG, X. *Growth of lead molybdate crystals by vertical Bridgman method*, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 28, No. 6, October 2005, pp. 555-560. © Indian Academy of Sciences

[19]GAVRICHEV, K.S. ; RYUMINA , M.A ; TYURIN , A.V ,*Heat capacity and thermodynamic functions of Na₂MoO₄ inthe temperature range 0–300K* ,ThermochemicaActa 463 (2007) 41–43 .

[20]NAKAGAKI ,S . ; BAIL ,V . ; RAMOS , L . *Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis* , Applied Catalysis A: General 351 (2008) 267–274 .