

**Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II**  
**Кафедра біології та хімії**

Реєстраційний № \_\_\_\_\_

**Кваліфікаційна робота**  
**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОЛБДО- ТА ВОЛФРАМОФОСФАТІВ**

**ЛІБАК БЕАТА ДМИТРІВНА**

Студентка IV-го курсу

Освітня програма: 014 Середня освіта (Хімія)

Ступінь вищої освіти: бакалавр

Тема затверджена Вченою радою ЗУІ

Протокол № 7 /27 жовтня 2020 року

Науковий керівник:

**Філеп Михайло Йосипович**

**к.х.н., доцент**

Завідувач кафедру:

**Когут Ержебет Імріївна**

**доктор філософії, доцент**

Робота захищена на оцінку \_\_\_\_\_, «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 року

Протокол № \_\_\_\_\_ / 2021

**Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II**

**Кафедра біології та хімії**

**Кваліфікаційна робота**

**Синтез та властивості молібдо- та волфрамофосфатів**

Ступінь вищої освіти: бакалавр

Виконала: студентка IV-го курсу

**Лібак Беата Дмитрівна**

Освітня програма: **014 Середня освіта (Хімія)**

Науковий керівник: **Філеп Михайло Йосипович**

**канд. хім. наук, доцент**

Рецензент: **Семрад Еміл Омелянович**

**канд. хім. наук, доцент**

Берегове  
2021

**II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola**

**Biológia és Kémia Tanszék**

**A MOLIBDÉN- ÉS WOLFRAMOFOSZFÁTOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS  
TULAJDONSÁGAI**

Szakdolgozat

Képzési szint: alapképzés

Készítette: **Libák Beáta**

**IV. évfolyamos hallgató**

Képzési program: **014 Középfokú oktatás (Kémia)**

Témavezető: **Dr. Filep Mihály**

**a kémia tudományok kandidátusa, docens**

Recenzens: **Szemrád Emil**

**a kémia tudományok kandidátusa, docens**

Beregszász – 2021

## ЗМІСТ

Вступ .....	8
I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	9
1.1. Типи гетерополісполук .....	9
1.2. Відновлені та зі змішаною валентністю поліоксометалати.....	14
1.2.1. Відновлені гетерополіаніони .....	15
1.3. Структури Кеггіна ( $X/M=1/12$ ) і Даусона ( $X/M=2/18$ ).....	17
1.4. Властивості поліоксометалатів.....	18
1.5. Кристалічна структура та властивості амоній- і натрій- молібдатів, фосфатів та гетерополімолібдофосфатів.....	21
1.5.1. Кристалічна структура і властивості $Na_2MoO_4 \times 2H_2O$ .....	21
1.5.2. Кристалічна структура і властивості $(NH_4)_6(Mo_7O_{24}) \times 4H_2O$ .....	21
1.5.3. Кристалічна структура і властивості $Na_3PO_4$ .....	22
1.5.4. Кристалічні структури і властивості $Na_3PMo_{12}O_{40} \times 16H_2O$ та $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \times nH_2O$ ....	23
1.5.5. Кристалічна структура і властивості $Na_6(P_2Mo_{18}O_{62}) \times 14H_2O$ .....	24
II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	25
2.1. Використані матеріали та засоби дослідження .....	25
2.2. Методи дослідження .....	25
2.2.1. Диференційний термічний аналіз (ДТА).....	25
2.2.2. Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) .....	27
2.2.3. Спектрофотометричний аналіз .....	28
III. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ .....	29
3.1. Синтез та ідентифікація сполук.....	29
3.1.1. Отримання та дослідження 12-амоній-молібдофосфату $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \times nH_2O$ .....	29
3.1.2. Отримання та дослідження 12-натрій-вольфрамофосфату $Na_3(PW_{12}O_{40}) \times nH_2O$ .....	32
3.1.3. Отримання та дослідження 18-натрій-гідроген-молібдо-2-фосфату $Na_4H_2P_2Mo_{18}O_{62} \times nH_2O$ .....	34
3.1.4. Отримання та дослідження 18-амоній-вольфрамо-2-фосфату $(NH_4)_6(P_2W_{18}O_{62}) \times nH_2O$ .....	36
3.2. Окисно-відновні властивості поліоксометалатів .....	38
3.2.1. Стійкість поліоксометалатів в залежності від рН та часу .....	38
3.2.2. Дослідження вмісту поліфенолів.....	43

3.2.3. Дослідження вмісту поліфенолів у різних видах чаю .....	45
ВИСНОВКИ .....	49
РЕЗЮМЕ .....	50
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....	51
СПИСОК РИСУНКІВ .....	57
СПИСОК ТАБЛИЦЬ .....	58

## TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETŐ .....	8
I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....	9
1.1. A különböző típusú heteropolivegyületek .....	9
1.2. Redukált és vegyes vegyértékű POM-ok .....	14
1.2.1. Redukált heteropolianionok .....	15
1.3. A Keggin ( $X/M = 1/12$ ) és a Dawson ( $X/M = 2/18$ ) szerkezetek .....	17
1.4. A polioxometalátok tulajdonságai .....	18
1.5. Az ammónium- és nátrium- molibdátok, foszfátok és heteropolimolibdofoszfátok kristály szerkezetei és tulajdonságai .....	21
1.5.1. A $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ kristályszerkezete és tulajdonságai .....	21
1.5.2. Az $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \times 4\text{H}_2\text{O}$ kristályszerkezete és tulajdonságai .....	21
1.5.3. A $\text{Na}_3\text{PO}_4$ kristályszerkezete és tulajdonságai .....	22
1.5.4. A $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \times 16\text{H}_2\text{O}$ és $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \times n\text{H}_2\text{O}$ kristályszerkezete és tulajdonságai .....	23
1.5.5. A $\text{Na}_6(\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}) \times 14\text{H}_2\text{O}$ kristályszerkezete és tulajdonságai .....	24
II. ANYAG ÉS MÓDSZERTAN .....	25
2.1. A kutatás során felhasznált kísérleti anyagok és eszközök .....	25
2.2. A kutatásnál használt vizsgálati módszerek .....	25
2.2.1. Differenciál termikus analízis (DTA) .....	25
2.2.2. Röntgendiffrakció (XRD) .....	27
2.2.3. Spektrofotometria (UV-VIS) .....	28
III. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS .....	29
3.1. A vegyületek szintézise és identifikációja .....	29
3.1.1. Az ammónium-12-molibdofoszfát $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \times n\text{H}_2\text{O}$ előállítása és vizsgálata .....	29
3.1.2. A nátrium-12-volframo-foszfát $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \times n\text{H}_2\text{O}$ előállítása és vizsgálata .....	32
3.1.3. A nátrium-hidrogén-18-molibdo-2-foszfát $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \times n\text{H}_2\text{O}$ előállítása és vizsgálata .....	34
3.1.4. Az ammónium-18-volframo-2-foszfát $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \times n\text{H}_2\text{O}$ előállítása és vizsgálata .....	36
3.2. A polioxometalátok redoxi tulajdonságai .....	38
3.2.1. A polioxometalátok stabilitása pH és idő függvényében .....	38
3.2.2. A polifenolok mennyiségének vizsgálata .....	43
3.2.3. Polifenolok meghatározása különböző teákban .....	45

ÖSSZEFOGLALÁS .....	49
IRODALOMJEGYZÉK.....	51
ÁBRÁK JEGYZÉKE.....	57
TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE .....	58
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	
NYILATKOZAT	

## BEVEZETŐ

A polioxometalátok (POM) egy egyedülálló fémoxid klaszterek, amelyek szerkezeti sokféleségük, valamint érdekes elektromos, redoxi, mágneses és optikai tulajdonságaik miatt folyamatosan figyelemre méltók. Nemrégiben számos hibrid vegyületet sikerült előállítani, amelyek általában 3d- és 4f-fémeket tartalmazó komplex kationokkal rendelkező POM-ok kombinációi. Az ilyen vegyületek ígéretes katalizátoroknak bizonyultak, mivel szerkezetük megváltoztatható, ami befolyásolja a reakció szelektivitását.

Azért mondhatjuk, hogy ez a téma aktuális, mert manapság a POM kémiája kulcsfontosságú területté vált, mivel nagy potenciállal rendelkezik a kifinomult tervező molekula-alapú anyagok és eszközök fejlesztésében, amelyek különböző hossz méreteket képesek átengedni. (Hutin et al., 2013) Továbbá a tulajdonságaik nagy érdeklődést mutatnak az orvostudományban is, a polioxometalátok vizsgálata szervesen gyógyszerek előállításában vírus, baktériumok és tumorsejtek ellen. Az eredmények azt mutatták, hogy a POM-ok, mint például a PM-8 ( $[\text{NH}_3\text{Pr}]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) gátolják a tumorsejtek proliferációját, míg más POM-ok gátolják a DNS- vagy RNS-vírus aktivációját vagy bakteriális növekedését. (Marine, 2015) Továbbá a polioxometalátok (POM) immobilizálása szilárd hordozókon megfelelő tulajdonságokkal rendelkező érzékelőket eredményeznek stb. Az évek során a felhasználásuk egyre nagyobb és szélesebb körű. Ezért tartom fontosnak a további tanulmányozásukat.

A szakdolgozatom tárgya a d-fémek, pontosabban a Molibdén és Volfram alkotta 12- és 18-heteropolivegyületek, ezek előállítása és tulajdonságaik vizsgálata.

A munkám célja: bemutatni ezeket az eléggé bonyolult vegyületeket, előállítani őket, tanulmányozni a felhasználásukat kikövetkeztelve a tulajdonságaikból.



## I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 1.1. A különböző típusú heteropolivegyületek

Gyakran azt mondják, hogy a molekulák magukban foglalják a POM klaszter kémiája területén a páratlan fizikai és kémiai tulajdonságok skáláját, valamint egy sor olyan átruházható építőelemeket, amelyek megbízhatóan felhasználhatók az új anyagok létrehozására. Ezek a legfontosabb jellemzők gyorsan felhasználódtak a POM-ok népszerűségének emelkedése után, amely az 1990-es évek elején indult az 1991-es Pope és Müller kulcsfontosságú felülvizsgálata eredményeképp, amely előre látta a jövőbeli érdeklődést. A hatalmas növekedés és a folyamatosan bővülő alkalmazások 1998-ban is dokumentálva voltak, amikor Craig Hill felvetette ezt a speciális tematikájú kérdést a Kémiai Véleményekben, amely a POM kémia történelmi, fejlesztési és alkalmazási területeit mutatta be (HUTIN et al., 2013).

Az összes POM kristályszerkezetében található  $[MO_6]$  oktaéderek, amelyek egymáshoz való kapcsolódása és térbeli elhelyezkedése adja a POM sokféleségét.

A polioxometalátok szerkezetük szerint három csoportra oszthatók: heteropolianionok, izopolianionok, Mo-kék és -barna, amelyeket az 1-5. ábrák szemléltetnek.

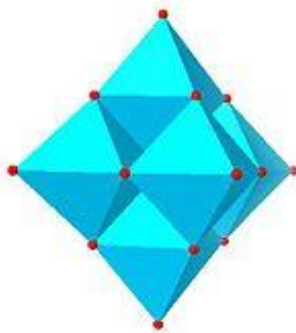
1. Heteropolianionok: ezek fém-oxid klaszterek, amelyek olyan heteropolianionokat tartalmaznak, mint például  $SO_4^{2-}$  és  $PO_4^{3-}$ . A legtanulmányozott POM csoport, a kutatások nagy része a POM-ok katalitikus tulajdonságait vizsgálja, nagy hangsúlyt fektetve a Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  és Wells-Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  anionokra (ahol  $M = W$  vagy  $Mo$ ,  $X =$  heteroatom tetraédres koordinációval), amelyek az alap szerkezetekhez tartoznak. A volfram alapú POM-ok erősek és ezt a tulajdonságot felhasználták olyan Keggin és Dawson szerkezetek kifejlesztésére, amelyek üresedést tartalmaznak, olyan hézagos szerkezetekre, amelyek elektrofilekkel összekapcsolva nagyobb aggregátumok előállításához vezetnek.

2. Izopolianionok: belső heteroatom/heteroanion nélküli fém-oxid klaszterek. Ennek eredményeként gyakran sokkal instabilabbak, mint a saját heteropolianion társaik. Azonban érdekes fizikai tulajdonságokkal is rendelkeznek, mint például nagy töltés és erősen bázikus oxigénfelület, ami azt jelenti, hogy felhasználhatók, mint építőelemek.

3. Mo-kék és Mo-barna redukált POM klaszterek: ezek a Mo-kék típusú osztályba tartoznak, amelyet először Scheele 1783-ban fedezett fel. Összetételük nagyrészt ismeretlen volt, amíg Müller be nem számolt a Mo-kék oldat kristályosodása során történő gyűrű topológiájú magas

nuklearitású klaszterek  $\{Mo_{154}\}$  szintéziséről és szerkezeti jellemzéséről. A pH megváltoztatása, a redukálószer mennyiségének növelése és egy ligandumszerű acetát beépülése, ezek együtt megkönnyítik a gömb alakú  $\{Mo_{132}\}$  klaszter kialakulását. Ez a POM klaszter osztály a POM kémia egyik legizgalmasabb fejlesztése, amely széleskörben használt a nanotudományban (HUTIN et al., 2013).

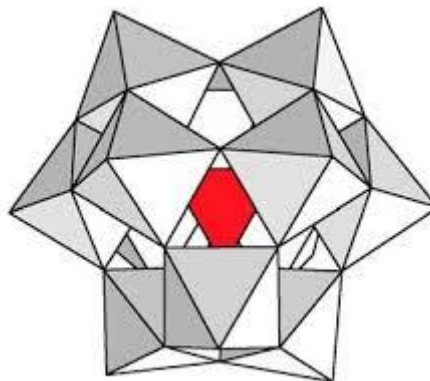
A  $[M_6O_{19}]^{n-}$  "Lindqvist" szerkezet a hat tagolt  $MO_6$  oktaéder kompakt kialakítása (ismert az  $M = Mo, W, V, Nb, Ta$ ). Az anion töltése a benne lévő fém atom oxidációs számától függ. Az ilyen típusú polianionokban a központi atomoknak lehetőségük van mind a terminális oxigénatomok egyikéhez, mind egyidejűleg két oxigén atom irányába való eltolódásra. Tehát az izopolianionokat alakító fémtől, illetve annak elektron konfigurációjától függ a polianion térbeli szerkezetek száma és redukációs képessége redoxi folyamatokban (СТЕПНОВА, 2017) (LAIA és LEROY, 2017).



**1. ábra.** "Lindqvist" szerkezet (GOUZERH és CHE, 2006)

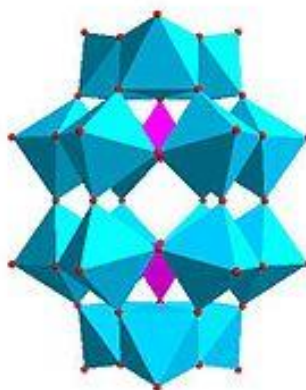
Az  $\alpha - [(XO_4)M_{12}O_{36}]^{n-}$  "Keggin" szerkezet négy  $M_3O_{13}$  csoportból áll, három élen megosztott  $MO_6$  oktaéder, amelyet sarokmegosztással kapcsolnak össze ( $M = Mo, W$ ;  $X$  lehet nemfém, például  $P^V$  és  $Si^{IV}$  vagy fém, például  $Co^{III}$  és  $Cu^I$ ). Yamamura és Sasaki bebizonyították a különböző Keggin típusú anionok geometriai izomerjeinek képződésének a lehetőségét, ami a fém-oxid csoportok  $60^\circ$ -os elforgatásával magyarázható, amely az egész szerkezet szimmetriájának csökkenését vonja maga után (2. ábra.) (СТЕПНОВА, 2017).

Az  $\alpha - [(XO_4)_2M_{18}O_{54}]^{n-}$  "Dawson" szerkezet két  $A-\alpha-XM_9O_{34}$  "Keggin" fragmensek (ismert  $M = Mo, W$ ;  $X = P, As, S$ ). Bizonyos esetekben a szerkezetben lévő protonok, különösen, ha nagy pozitív töltéssel rendelkeznek, kompenzálják a destabilizálódást és visszanyerik a vegyület korrekt elektronikus tulajdonságait (3. ábra.) (LÓPEZ et al., 2012).



**2. ábra.** "Keggin" szerkezet (GOUZERH és CHE, 2006)

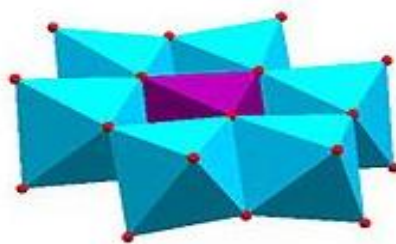
Az  $\alpha$  -  $[(XO_4)_2M_{18}O_{54}]^{n-}$  izomer szerkezet központi atomjának két azonos "félegysége" van, amely oxigén atomokkal körülvéve kilenc egymással összekötött  $XM_9O_{31}$  oktaédes egységgel rendelkezik. A  $\beta$ -izomer szerkezet akkor keletkezik, amikor egy fél egység  $\pi / 3$  szögben forog az X-X-tengely mentén. Hasonlóan sok heteropolianionhoz, a Wells-Dawson szerkezet kémiai manipulálható "lyukak" generálására, eltávolítva akár hat  $WO_6$  egységet ( $X_2M_{18}$  helyett  $X_2M_{12}$  lehet). Ezek telítetlen vegyületek szerkezetét hézagos szerkezetűnek nevezik (BRIAND, 2003).



**3. ábra.** "Dawson" szerkezet (GOUZERH és CHE, 2006)

A  $[H_x(XO_6)M_6O_{18}]^{n-}$  "Anderson" szerkezet hét élközvetített oktaéder (például  $X = I$ ,  $M = Mo$ ,  $x = 0$ ,  $n = 5$ ;  $X = Cr$ ,  $M = Mo$ ,  $x = 6$ ,  $n = 3$ ). Az Anderson-Evans egy rendkívül rugalmas típusú POM klaszter, amely több szempontból is módosítható: tartalmazhat sok különböző méretű és oxidációs állapotú heteroatomot; tartalmazhat szerves és szervetlen kationokat és molekulákat, amelyek

különböző koordinációval rendelkeznek; magában foglalhatja a kovalens kötődést a hidroxil-metil ligandumokkal, így lehetővé téve annak kombinálását más specifikus szerves tulajdonságokkal (BLAZEVIC és ROMPEL, 2016).

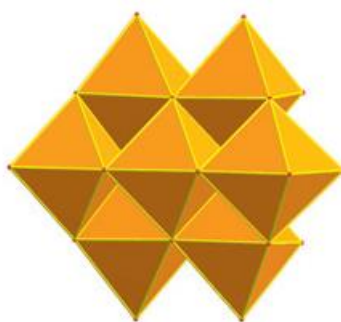


4. ábra. "Anderson" szerkezet (GOUZERH és CHE, 2006)

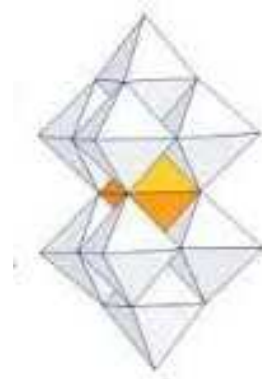
A  $[(XO_{12})M_{12}O_{30}]^{n-}$  szerkezet úgy tekinthető, mint egy  $XO_{12}$  ikozaéder, amelyet hat egyenértékű  $M_2O_9$ -csoport vesz körül  $MO_6$  oktaéderrel, amelyet sarokmegosztással összekapcsolnak (M = Mo, X = négyvegyértékű lantanoid és aktinoid kationok) (GOUZERH és CHE, 2006).



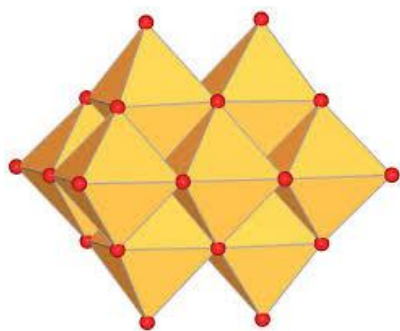
a)



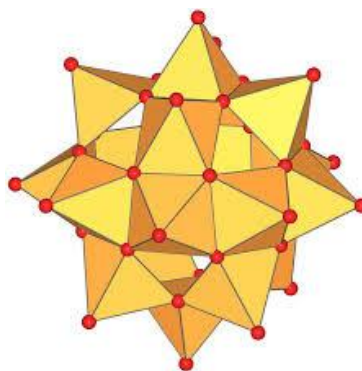
b)



c)



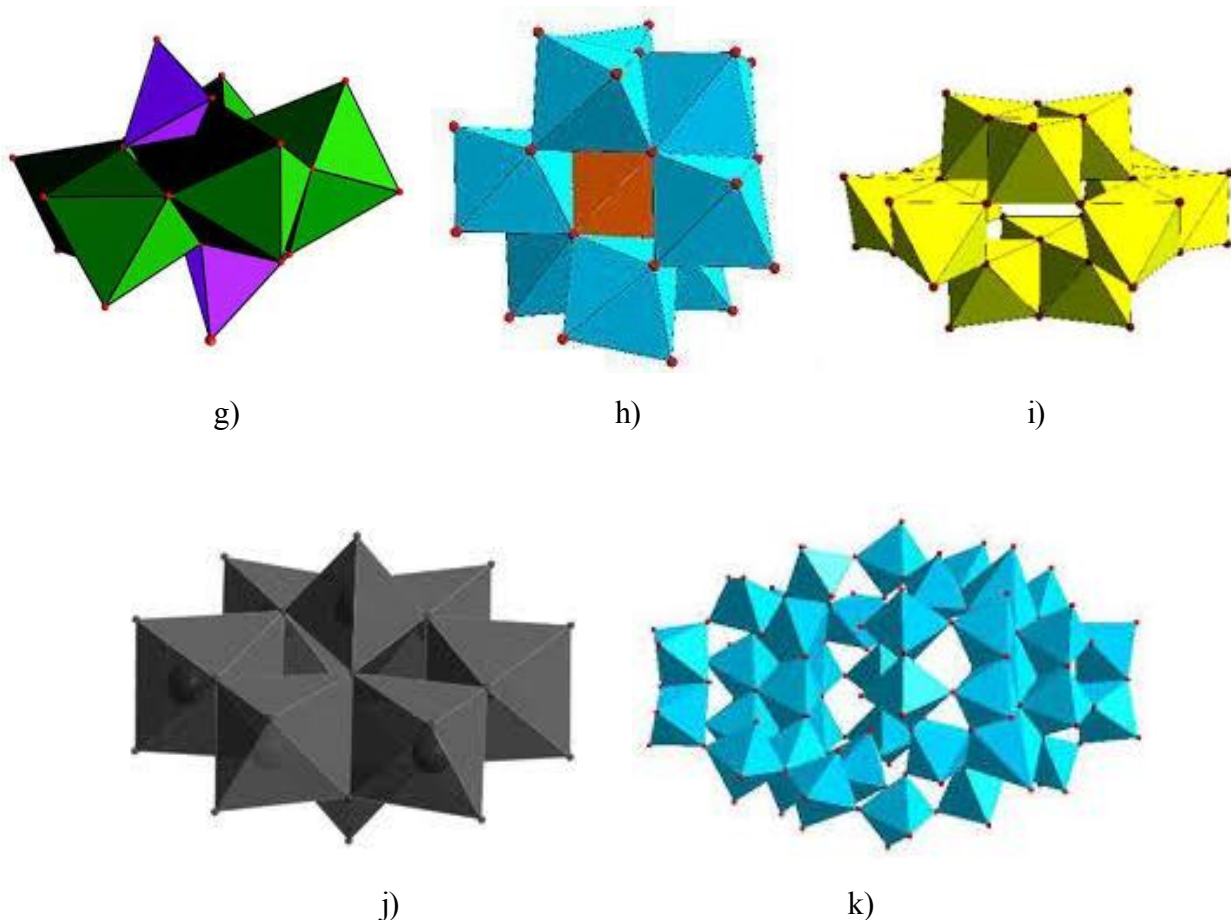
d)



e)



f)



**5. ábra.** A POM-ok különböző szerkezeti típusai: a)  $[(XO_{12})M_{12}O_{30}]^{n-}$  szerkezet (GOUZERH és CHE, 2006); b)  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  szerkezet (HUTIN et al., 2013); c)  $XM_{12}O_{36}^{n-}$  Wickley-Yomase szendvics szerkezet (БАЯНОВ, 2015); d)  $[M_{10}O_{28}]^{n-}$  szerkezet (БАЯНОВ, 2015); e)  $[V^{IV}_{18}O_{42}]^{12-}$  szerkezet (БАЯНОВ, 2015); f)  $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$  szerkezet (HUTIN et al., 2013); g)  $HX_2M_5O_{23}^{n-}$  Strandberg szerkezet (БАЯНОВ, 2015); h)  $XM_9O_{32}^{n-}$  szerkezet (БАЯНОВ, 2015); i)  $H_2M_{12}O_{42}^{n-}$  szerkezet (БАЯНОВ, 2015); j)  $\alpha-[M_8O_{26}]^{n-}$  szerkezet (БАЯНОВ, 2015); k)  $Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}^{8-}$  szerkezet (БАЯНОВ, 2015) (M = Mo, W, V, Nb, Ta)

Leginkább ez a három típusú ion ( $[M_6O_{19}]^{n-}$ ,  $\alpha-[M_8O_{26}]^{n-}$ ,  $\beta-[M_8O_{26}]^{n-}$ ) oxidált vagy részlegesen redukált formájukban alkotják a legalapvetőbb építőblokkokat vagy makroligandumokat a heteropolianionok és bonyolult szerkezetek létrehozásában.

Léteznek több heteropolivegyület típusok is, amelyek bonyolult szerkezettel rendelkeznek és a Dawson és a Keggin több részleteinek egyesülésével jönnek létre.

## 1.2. Redukált és vegyes vegyértékű POM-ok

A redukált POM-kat két különféle csoportba lehet osztályozni: heteropoli-kékek, ahol az extra elektron(ok) a fém-oxid klaszterben delokalizálva van(nak), és heteropoli-barnák, amelyek meghatározott vegyes vegyértékkel rendelkeznek és egy adott atomon(kon) lokalizálva vannak.

### Heteropoli-kékek

Ahogy azt a fentiekben meghatároztuk a heteropoli-kékek redukált POM-ok, ahol az extra elektronok (fém vagy „kék” elektronok) a d-fém molekula pályáin delokalizálódnak. A kék kifejezést azonban a redukált POM-ok színétől függetlenül fogjuk használni. Ez kizárólag a delokalizált fém elektronok jelenlétét jelzi.

A legmélyebben tanulmányozott heteropoli-kék vegyületek a Lindqvist, a Keggin és a Wells-Dawson POM-ok, különösen az egy- és kételektronos redukált formáik. A Keggin és a Lindqvist anionokban az összes fémközpont egyenértékű, de a Wells-Dawson anionban kétféle fématomot lehet megkülönböztetni: azokat, amelyek kupak és azokat, amelyek öv helyzetben vannak. Az egyelektronos redukált anionok ESR-spektrumai szobahőmérsékleten nagyon széles, sőt néha megfigyelhetetlen vonalakat mutatnak. Ezeket a megfigyeléseket a vegyes vegyértékű fémcentrumok modellje alapján lehet értelmezni, azaz egy magas hőmérsékleten delokalizált ugróelektronként, amely a hőmérséklet csökkenésével egy fématomon csapdába esik.

### Heteropoli-barnák

A heteropoli-kékekkel ellentétben a heteropoli-barnák vegyes vegyértékű vegyületek, amelyekben az extra elektronok meghatározott atomokon helyezkednek el. Müller A. és társai által leírt vanadát- és molibdát klaszterekkel volt bemutatva, hogy ezeknek a molekuláknak a redukált fémcentrumai mágneses viselkedést mutatnak.

A heteropoli-barnák három példája, amelyekre az utóbbi években nagy figyelmet fordítottak a  $[XW_9O_{37}\{W^{IV}(OH_2)_3\}]^{n-}$  szerkezetek ( $X = 2H, B, Si$ ). A polioxovolframát-kékekkel ellentétben, ezek stabilak vizes oldatban levegővel történő reoxidációval szemben. A röntgen analízis és az NMR-spektroszkópia megerősíti, hogy a  $W^{IV}$  atomok három élmegosztott  $WO_6$  oktaéderből álló csoportot foglalnak el a Keggin szerkezetben. Mindegyik  $W^{IV}$ -nak van egy terminális akva liganduma az oxidált párban lévő oxocsoport helyett. Deprotonálással eltávolíthatjuk a trihidroxianiont. A trihidroxo vegyület deprotonálásával heteropoli-kék oldat képződik. A nemvizes oldatokban a heteropoli-barnák

egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy oxigénszállító reagensként viselkednek. A legtöbb esetben ezek a reakciók magas hőmérsékletet igényelnek.

A Keggin anion felületén található  $W^{IV}_3O_{13}$  csoport heterocsoportként működhet egy nagyobb POM szerkezet számára. A  $[BW_9O_{37}\{W^{IV}(OH)_2\}_3]^{5-}$  reakciója volframáttal a  $BW_{17}W^{IV}_3O_{66}OH_4]^{11-}$  anion képződéséhez vezet. Összesítve a heteropoli-barnák reaktivitása és elektrokémiája a POM tudomány olyan területe, amely további vizsgálatokat igényel (SÁNCHEZ, 2014).

### 1.2.1. Redukált heteropolianionok

#### Keggin típusú POM-ok

A Keggin szerkezetet adaptáló polioxometalátok majdnem egy évszázad óta ismertek, viszont a redukált típusaikat később fedezték fel. A szerkezet hihetetlenül változatos a fémionok és heteroatomok szempontjából, valamint a különféle formák közötti izomerizmus miatt.

#### Keggin típusú POM-ok redukciója

Az oxo-ligandumok lúgossága miatt a Keggin típusú POM-ok redoxi viselkedése erősen savfüggő. A redukált  $\alpha$ -Keggin és  $\beta$ -Keggin POM-ok szintetizálhatók elektrokémiai vagy hidrotermikus úton, de a redukált  $\varepsilon$ -Keggin POM-ok csak hidrotermikus szintézissel állíthatók elő, olyan hordozó átmeneti fémionokkal, mint például  $Ni^{III}$  vagy  $Co^{II}$ . Szerves ligandumok (például 1,2-diaminopropán) vagy heteroatomot hordozó reagensek (például  $As_2O_3$ ) indukálhatják az addicionált atomok redukcióját. A  $[Na(Mo^{VI}O_3)_4Mo^{V}_{12}(OH)_{12}O_{28}]^{7-}$ -ban található  $\varepsilon$ -Keggin mag tartalmaz Mo fedőegységeket és egy központi üreget, amely protonok vagy fémkationok befogadására képes. Ez a heptaanion a vizes  $[Mo^{VI}_7O_{24}]^{6-}$  és  $PhSO_3H$  az  $N_2H_4 \cdot 2HCl$  redukálószerrel való kombinálásával jön létre. A mágneses tulajdonságok szempontjából az elektronban gazdag Keggin típusú germánium  $[GeMo^V_8Mo^{VI}_4O_{40}]^{12-}$  és az arzenát  $[(As^VO_4)Mo^V_8W^{VI}_4O_{33}(\mu_2-OH)_3]^{8-}$  POM-ok negatív Weiss-állandókat eredményeznek, ami a gyenge antiferromágneses kölcsönhatásokat jelezheti az átmeneti fémközpontok között.

A redukált POM-kat redukálószerként és felületi ligandumokként használják a fém nanorészecskék szintézisében. Valójában nemesfém nanorészecskék képződhetnek  $H_2O$ -ban szobahőmérsékleten a  $4e^-$  redukált Keggin POM  $H_7[\beta-PMo^V_4Mo^{VI}_8O_{40}]$  jelenlétében, a kapott diszperzió az aggregálódásig több hónapig keresztül stabil marad. A szorosan kapcsolódó  $2e^-$  redukált típusok  $[benzimidazolium]_5[PMo^V_2Mo^{VI}_{10}O_{40}]$  dielektromos rendellenességet mutatnak az

elektromos dipól relaxáció miatt. Ez a jelenség a kék vegyérték elektronok ugrálásával magyarázható, ami a vegyes vegyérték szerkezet teljes delokalizáltságához vezet, amely lehetővé teszi az intermolekuláris interakciók okoztából történő Keggin szerkezet torzulását. Ezen redukált típusok gazdag kémiája azt sugallja, hogy az alap oxidált komplex  $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  sokoldalú elektronakceptor (GUMEROVA és ROMPEL, 2018) (YA-FENG et al., 2013).

### **Keggin típusú elektronakceptor POV-ok**

Az 1960-as években először vizsgálták meg a Keggin típusú heteropolivoframátok (HPV) redukcióját. Ez a vizsgálat végül olyan heteropoli-barnák felfedezéséhez vezetett, amelyekben a W +4 oxidációs számmal rendelkeznek. Bebizonyították, hogy az elektronok a Keggin típusú POV-tok által befogadhatók protonáció nélkül is. A további redukciókat mindig protonálás kíséri a teljes töltés csökkenése nélkül. Jelenleg 11 redukált HPV kristályszerkezet érhető el, amelyek Keggin szerkezettel  $[\text{XW}^{\text{V/VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  rendelkeznek, ezeknek a komplexeknek egy és hat kék elektronja van. Az  $1e^-$  redukált POV-ok akkor izolálhatók, ha  $4,3 < \text{pH} < 5,5$ , míg elektronokkal gazdagabb Keggin POV-ok magasabb pH-értékek mellett érhetők el.

A fentiekben említettünk néhány redukált POM-ot, amelyekben a kék elektronok teljes mértékben delokalizálva vannak az összes fémhelyen. Az  $\alpha$ - $[\text{PW}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$  anion abban különbözik ezektől, hogy két kék elektronja  $\{\text{W}_4\text{O}_{16}\}$  fragmentumra van korlátozva. Ezen egységek belül az élmegosztó és a sarokmegosztó  $\text{WO}_6$  oktaéderek között történő elektronátvitel azt eredményezi, hogy a legalacsonyabb szintű triplett állapotok sokkal nagyobb energiát mutatnak, mint az egyes szingulett alapállapotok. Az  $1e^-$  fotoredukált típusokat  $[\text{PW}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$  közbenső anyagok a redoxi katalízisben, például a  $\text{H}_2\text{O}$  tisztításánál. A POM-ok hozzájárulhatnak a szennyező anyagok – egyik példája a  ${}^i\text{PrOH}$  – eltávolításához olyan módszerrel, amelyben a redukált POM-kat egy áldozati szer, például  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MeCO}_3\text{H}$ ,  $\text{HSO}_5^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  vagy  $\text{O}_2$  oxidál. A Keggin anionok más oxidációkat is katalizálnak, a vegyes vegyértékű sóval  $\text{NaCu}^{\text{I}}_2[1,3,5\text{-tri}(1\text{-imidazolyl})\text{benzene}]_4(\text{H}_2\text{O})_4[\text{H}_2\text{PW}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}][\text{H}_2\text{PW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  az olefinek, például az 1-hexén, a ciklohexén és az 1-oktén epoxidációját hajtják végre nagy átalakulással. A POM-kat továbbá a fém nanorészecskék stabilizálására használják fel. Különösen a volfrámszilikát  $[\text{SiW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  fotokémiai redukciója ( $\lambda > 320 \text{ nm}$ )  ${}^i\text{PrOH}$ -val olyan pentaanionos redukálószer eredményez, amely az Ag, Au, Pd és Pt nanorészecskéket kicsapja és stabilizálja (GUMEROVA és ROMPEL, 2018) (ПАХАЦИОК és ТКАЧ, 2014).



### 1.3. A Keggin (X/M = 1/12) és a Dawson (X/M = 2/18) szerkezetek

A tizenkét fématom (pl. M = V, Nb, Ta, Mo, W) egy-egy heteroatom körül (pl. X = P, As, Si, Ge) egy Keggin alapú POM-ot képez, ahol  $X / M = 1 / 12$ . A Keggin szerkezetet először 1929-ben Pauling javasolta, majd 1933-ban megerősítette Keggin, aki meghatározta a  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  szerkezetét röntgen diffrakcióval. A Keggin szerkezetben az X heteroatom négy oxigénatomhoz kapcsolódik tetraédert képezve, és mindegyik fématom hat oxigénatomhoz kapcsolódik, így egy oktaéder jön létre. A három oktaéder összekapcsolódása egy  $M_3O_{13}$  trimetális csoportot eredményez. A trimetális csoportok másokhoz kapcsolódnak, és az  $M_3O_{13}$  közös helye az X központi heteroatomjához kötődik. Összefoglalva, négy  $M_3O_{13}$ -nak kell lennie az X központi heteroatom körül, hogy  $(XO_4) M_{12}O_{36}$ -ot képezzen. A szimmetria három tengelyének jelenléte a Keggin szerkezetben számos lehetséges rotációt eredményez, amely több izomerhez vezet. Elméletileg öt Keggin izomer lehetséges, de csak hármat sikerült szintetizálni, izolálni és azonosítani. Az első forma megegyezik az  $\alpha$  izomerrel. Ez az  $\alpha$  izomer a legstabilabb Keggin forma. Az  $\alpha$  izomer megfelel a  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  szerkezetével, amelyet Keggin tanulmányozott Smith-el, majd Kobayashi és Sasaki a  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ -t (JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, 2013).

Két Keggin monomer kombinációja  $XW_9O_{34}^{2-}$  a Dawson POM nevű dimert eredményezi, ahol  $X / M = 2/18$ . A Dawson szerkezeteket több mint egy évszázaddal ezelőtt szintetizálták. 1947-ben Souchay jelentette a Dawson szerkezetben található dimert, ezáltal bebizonyítva, hogy az arány  $X / M = 2/18$ . A Dawson POM-ban két szerkezeti elrendezés megkülönböztethető: 1) a dimetális csoportok ( $M_2O_{10}$ ), amelyek két oktaéder egyesülésével keletkeznek, amelyekben a központok a fém atomokkal és a csúcsok az oxigénatomokkal el vannak foglalva; 2) a trimetális csoportok ( $M_3O_{13}$ ), amelyek három oktaéder ( $MO_6$ ) egyesülésével jönnek létre, amint azt a Keggin szerkezetben már említettünk. Mindegyik csoport az X heteroatomhoz kapcsolódik és a két  $XW_9O_{34}^{2-}$  fragmens egymáshoz kapcsolódva a "Dawson" szerkezetet alakítsa ki (JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, 2013).

Különböző szerkezetű heteropolianionok, köztük Keggin, Wells-Dawson, Preyssler, szendvics szerkezetű POM-ok katalizálják például az 1,3-difenil-izoxazol képződését 1,3-difenil-propán-1,3-dion és hidroxil-amin-hidroklorid kondenzációjából különböző oldószeres és melegítési körülmények között (ROMANELLI és AUTINO, 2009) (POPA et al., 2005).

#### 1.4. A polioxometalátok tulajdonságai

Erős Brönsted savak, gyorsan visszafordítható multielektron oxidálószer, valamint peroxo és hidropoxo vegyületeket alkotó képességük miatt a POM-kat savban és oxidációs katalízisben alkalmazzák, amely magában foglalja az oxigénnel és hidrogén-peroxiddal történő zöld szelektív oxidációt. Bifunkciós (sav és redoxi) katalizátorokként is működhetnek, ami a víz oxidációjának területén ígéretes vegyületekké alakítja őket. Tekintsük meg a POM-ok néhány fontos tulajdonságait:

- katalitikus: sok esetben a POM-k nagyobb aktivitást mutatnak a savas katalízisben, mint a hagyományos savkatalizátorok, például a zeolitok és a szilika-alumínium-oxid alapú vegyületek. Számos reakció aktivitása, beleértve a POM-kat is, közvetlenül összefüggésben vannak a Brönsted savjaik erősségétől. A POM sávrősség növekedése (alacsonyabb protonálódási energia) elősegíti a protonátvitelt, amelyet csak részben kompenzál az átmeneti állapotban történő ionpárok kevésbé hatékony átalakulása. Az átmeneti fémekkel helyettesített POM-ok Lewis savakként is viselkedhetnek (LÓPEZ et al., 2012). A POM-ok katalitikus tulajdonsága rendkívül fontos az ipar számára. A (SAFA et al., 1984) leírt vizsgálat a nátrium-12-molibdoszilikát és nátrium-12-molibdofoszfát potenciálját vizsgálja katalizátorként a kalcium-karbonát kalcinálás arány növeléséhez.

- redoxi: a redoxi tulajdonságok „testreszabásának” képessége a POM vegyületek egyik legfontosabb tulajdonsága. Például a Dawson szerkezet ( $\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\text{X}_2$ ) hatszorosan csökkenhet a klaszter geometriájának változása nélkül. Továbbá, azonos típusú klaszterek redoxi tulajdonságai úgy állíthatók be, hogy különféle heteroatomokat építsenek be vagy egy fémiont cseréljenek ki a klaszter héjon. A molekuláris negatív töltés ellentétes szerepet játszik; minél negatívabb a töltés, annál negatívabb lesz a redukciós potenciál. Így például az  $\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{4-}$  az egyik legerősebb oxidálószer, mivel egy viszonylag nagy molekula kis negatív töltéssel, míg a  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  kicsi mérete miatt gyenge oxidálószer (HUTIN et al., 2013) (LÓPEZ et al., 2006) (GUIXIAN et al., 2007).

- ionvezető képesség: a POM-ok megmunkálhatósága gyenge, és a vezetőképesség nagymértékben függ a vízmolekulák mennyiségétől a POM szerkezetében. Így a vezetőképesség magas hőmérsékleten csökken. A vezetőképesség és a fázisátalakulási hőmérséklet javul a protonok számának növekedésével a vegyületekben (LIMEI et al., 2018).

- mágneses: a mágneses POM-ok két érdekes osztálya a spin-lokalizált és a spin-delokalizált vegyes vegyértékű (MV) POM-ok. A spin-lokalizált POM-ban a mágneses momentumok

a 3d vagy 4f mágneses fémionokon lokalizálódnak. A heteropolioxometalátok, leginkább a wolframátok, kisebb mértékben molibdátok képessége kelát ligandumokként viselkedni, gyakorlatilag az összes 3d átmeneti fémek és/vagy 4f lantanoid fémionok. Ez lehetővé teszi ezeknek a mágneses ionoknak a rácsszerkezet meghatározott pontjaiba való beépülését. A spin-delokalizált klaszterek nagy kihívást jelentenek a molekuláris mágnességben, mivel elektronikus komplexitásuk sokkal nagyobb, mint a spin-lokalizált mágneses klasztereknél. A diamágneses MV POM klasszikus példája a  $[PW_{12}O_{40}]^{5-}$ , amely két elektronnal van redukálva (CLEMENTE-JUAN et al., 2012) (CORONADO et al., 2013). A POM-ok lehetővé tehetik, hogy a többmagos nukleáris spin-kapcsolt mágneses központok (TM vagy RE) bekerüljenek csontvázainkba  $\mu$ -oxo / hidroxó csoportokon keresztül, ami azt jelenti, hogy a POM ligandumai stabilizálhatják a mágneses klaszterek különböző formáit, méreteit és típusait. Ez a tulajdonság ígéretes utat nyitott meg, hogy nemcsak esztétikai struktúrákat állíthassanak elő, hanem mélyen felfedezzék lenyűgöző mágneses viselkedésüket (YANG et al., 2016).

- gyógyító: célzott és reprodukálható szintetikus módszerekkel manapság testreszabott POM-rendszereket lehet előállítani, beleértve fokozott biológiai aktivitással rendelkező szerves-szervetlen hibrideket is (BIJELIC et al., 2018). A polioxometalátokat az Alzheimer-kór megfékezésére használják, mivel a Wells-Dawson szerkezet hatékonyan gátolja az A $\beta$  aggregációt (NAN et al., 2014).

- antibakteriális: A POM aktivitás elsősorban az összetételtől, az alaktól és a mérettől függ, de a közepes méretű POV-ok (a töltés nagyobb, mint -12, és az addíciós atomok száma nem magasabb, mint 22) aktivitása korrelál a teljes nettó töltéssel. A Preyssler típusú polioxovolframát (POV)  $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$  mutatja a legmagasabb aktivitást a *M. catarrhalis* ellen (Minimális gátló koncentráció (MIC) = 1  $\mu$ g / ml) az összes vizsgált POM-ok közül. Továbbá még négy Dawson típusú POM mutatta ígéretes antibakteriális tulajdonságait az *M. catarrhalis* ellen (MICs < 8  $\mu$ g / ml). A polioxovanadátok és az Anderson típusú POM-ok a vizsgált koncentráció tartományon belül inaktívak maradtak az *M. catarrhalis* ellen (1-256  $\mu$ g / ml) (GUMEROVA et al., 2018) (HASENKNOPF, 2005).

Továbbá megállapították, hogy az  $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$  foszforsav jelenlétében fenntartsa szerkezetét, miközben a foszforsavról azt hitték, hogy az  $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$  mikropórusaiban konzerválódik. A SEM és a TEM elemzés azt mutatta, hogy az összes minta részecskéi gömb alakúak voltak, 200 – 500 nm átmérőjűek. A tiszta  $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$  gyenge vezetőképességet mutat magas hőmérsékleten, de a vezetőképesség jelentősen javul nedves levegőben a víz elősegítő hatása miatt. Az ilyen magas vezetőképesség széles körű potenciális alkalmazásokhoz vezet, mint például az

elektrolitok felhasználása az üzemanyagcellákban és más elektrokémiai eszközökben (XIAOXIANG és SHUNHANG, 2020) (LEI et al., 2004).

Számos munkában, mint például a (OUAHIBA et al., 2013), vizsgálták a POM-ok elszíneződési hatékonyságát pH hatására (pH=3, 4, ... 10). Savasabb pH esetén a katalizátor dimerizációjának a veszélye áll fenn, míg pH >10 esetben a katalizátor valószínűleg romlik. Az optimális pH körülbelül 3 volt. Általában a foszfovolfram sók stabilak a  $3 \leq \text{pH} \leq 6,5$  tartományban, bár a redukált típusú (heteropoli-kékek) pH = 13-ig stabilak, a molibdén és a vanádium helyettesített POM-ok pedig pH = 1-nél léteznek oldatban (BRIAND, 2003).

A polioxometalát (POM) alapú szupramolekuláris egységek az utóbbi időben jelentős figyelmet kaptak egyedülálló és változatos redoxi és fotokémiai viselkedésük, valamint potenciális értékük miatt, számos fontos fény vezérelt alkalmazásban, például a fotovezérelt szintézisben és a fotokatalízisben. Oxidált formájukban a Dawson és Keggin polioxometalátok ligandum-fém töltésátadást mutatnak (LMCT), abszorpciós maximumokkal rendelkező átmenetek jellemzően a közeli UV spektrális tartományban 250 és 400 nm között. Ezen átmenetek vörös farka átnyúlhat a látható tartományba, bár ez kevésbé érvényes a volframátokra, mint a molibdát vagy vanadát komplexekre, és összességében a látható abszorbancia általában gyenge a teljesen oxidált POM komplexeknél (WALSH et al., 2016) (ШЕВЧЕНКО et al., 2016).

A fenolos vegyületek tartalmát általában a Folin-Ciocalteu (folin-fenol) reagens határozza meg (ДЕНИСЕНКО et al., 2014). Az antioxidáns aktivitás értékelésére is szolgál. Ezt a reagenst általában molibdofoszfát és volframofoszfát heteropolisavak keverékeként írják le, illetve a kevert Dawson-típusú molibdo-volframo-foszfát heteropolisavak keveréke. Súlyos interferenciák figyelhetők meg a fenolos vegyületeknél, mint például katechinek, galluszsav, pirogallol, gallotanninok, cukrok, aromás aminok, kén-dioxid, aszkorbinsav, szerves savak, Fe (II) és nem fenolos szerves anyagoknál, amelyek képesek reakcióba lépni a Folin-Ciocalteu reagenssel. E fenolos vegyületek meghatározása az élelmiszerekben és italokban egyre fontosabbá vált. Ebben segíthetnek nekünk a polioxometalát vegyületek, mivel ígéretes oxidálószerként bizonyultak (VISHNIKIN et al., 2011) (PACHECO-COELLO et al., 2020) (PIMPINAN et al., 2020) (BLAINSKI et al., 2013).

A magasabb redoxi potenciálnak köszönhetően az ammónium-18-molibdo-2-foszfát az ammónium-12-molibdofoszfáttal ellentétben, reakcióba lép az aszkorbinsavval, ciszteinnel és számtalan más vegyülettel rögtön adva az analitikai jelet, a keletkezett komplex mély színnel és magas

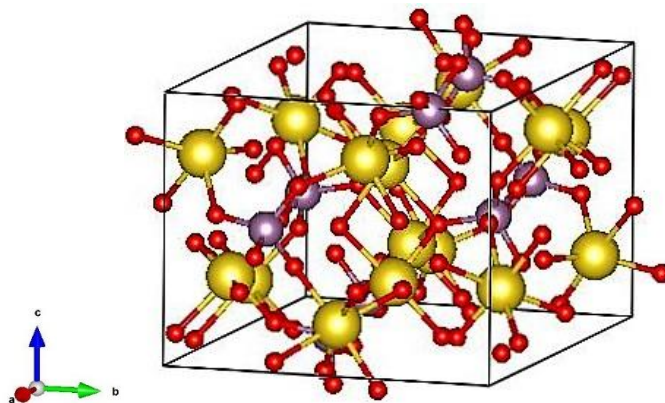
stabilitással rendelkezik. E módszer segítségével határozzák meg a nitrit ionokat vízben és hústermékekben spektrofotometriai úton (ПЕТРУШИНА et al., 2010).

A szakdolgozatomban a 12- és 18- nátrium (ammónium) molibdo- és volframofoszfátoknak Keggin és Dawson szerkezetek előállításán dolgoztam és a tulajdonságaikat vizsgáltam.

## 1.5. Az ammónium- és nátrium- molibdátok, foszfátok és heteropolimolibdofoszfátok kristályszerkezetei és tulajdonságai

### 1.5.1. A $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ kristályszerkezete és tulajdonságai

A  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  – fehér kristályos anyag, rombos kristályrendszerbe tartozik (АТОВМЯН és D'YACHENKO, 1969), TCS  $Pcab$ ,  $a = 13.823 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.562 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.514 \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$  rácsparaméterekkel (6. ábra).  $100^\circ\text{C}$ -nál elveszíti a két vízmolekulát. A  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  sűrűsége:  $3,28 \text{ g/cm}^3$  ( $18^\circ\text{C}$ -on).



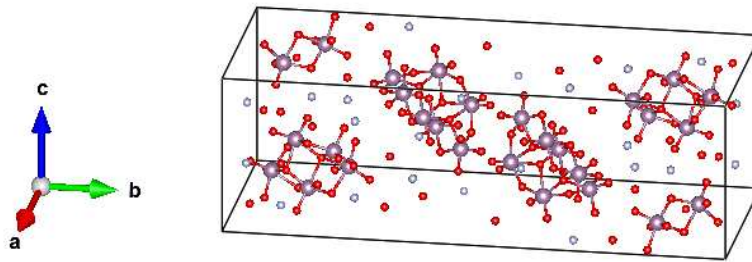
6. ábra. A  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  kristályszerkezete (АТОВМЯН és D'YACHENKO, 1969)

A vízmentes  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  kongruensen olvad  $688^\circ\text{C}$ -nál és olvadás előtt három szerkezeti átalakuláson megy keresztül:  $\alpha \rightarrow \beta$  ( $450^\circ\text{C}$ );  $\beta \rightarrow \gamma$  ( $585^\circ\text{C}$ ) és  $\gamma \rightarrow \delta$  ( $635^\circ\text{C}$ ).

A  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  oldhatósága vízben  $0^\circ\text{C}$ -on  $44,0\text{g}/100\text{g}$  víz;  $100^\circ\text{C}$ -on  $84\text{g}/100\text{g}$  víz;  $50^\circ\text{C}$ -on  $69\text{g}/100\text{g}$  víz (МОММА és IZUMI, 2011) (ЕФИМОВ et al., 1983).

### 1.5.2. Az $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \times 4\text{H}_2\text{O}$ kristályszerkezete és tulajdonságai

Az  $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \times 4\text{H}_2\text{O}$  a monoklin kristályrendszerbe tartozik, TCS  $P2_1/c$ , rácsparaméterei:  $a = 8.3934 \text{ \AA}$ ,  $b = 36.1703 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.4715 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115.9580^\circ$ ,  $Z = 4$  (7. ábra) (LINDQVIST, 1950); fehér kristályos anyag, nem oldódik az alkoholokban.

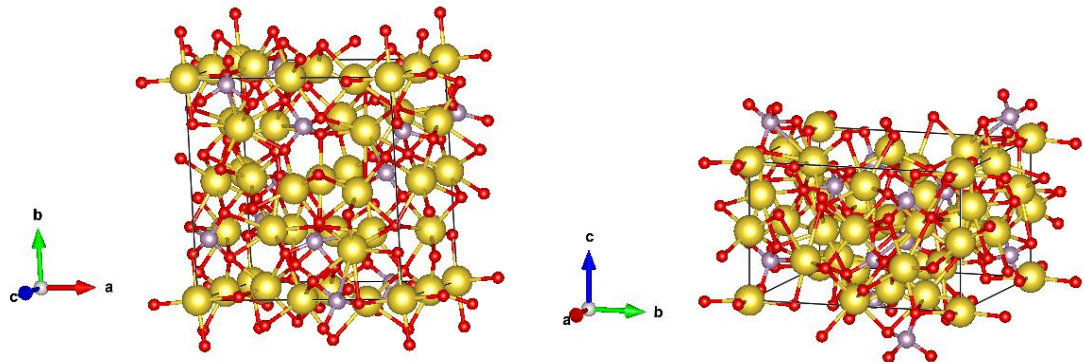


7. ábra. Az  $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kristályszerkezete (LINDQVIST, 1950)

Olvad inkongruensen ammónia ( $\text{NH}_3$ ) és molibdén (VI) oxid ( $\text{MoO}_3$ ) keletkezésével. Sűrűsége:  $2,498 \text{ g/cm}^3$  ( $25^\circ\text{C}$ -on). Oldhatósága vízben  $25^\circ\text{C}$ -nál  $65,3 \text{ g/100 ml}$  víz (DALE, 2016) (EVANS et al., 1975).

### 1.5.3. A $\text{Na}_3\text{PO}_4$ kristályszerkezete és tulajdonságai

A  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ – fehér kristályos anyag, tetragonális kristályrendszerbe tartozik (LISSEL et al., 1990), TCS  $\text{P-42}_1\text{c}$ , rácsparméterei:  $a = 10.8111 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.8111 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.81831 \text{ \AA}$ ,  $Z=8$  (8. ábra).

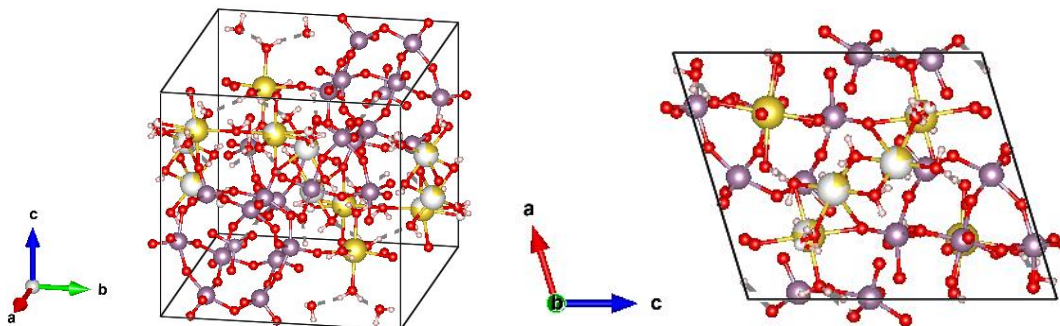


8. ábra. A  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  kristályszerkezete (LISSEL et al., 1990)

Oldhatósága vízben  $20^\circ\text{C}$ -on  $28,3 \text{ g/100 ml}$  víz, nem oldódik etanolban. Sűrűsége:  $1,64 \text{ g/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ -on),  $T_{\text{olv.}} = 73,4^\circ\text{C}$  (МОММА és ИЗУМИ, 2011) (ЕФИМОВ et al., 1983) (РАБИНОВИЧ és ХАВИН, 1977).

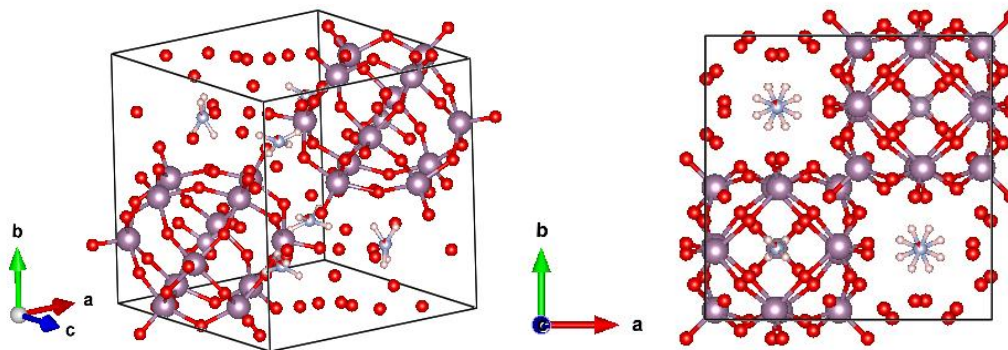
#### 1.5.4. A $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 16\text{H}_2\text{O}$ és $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ kristályszerkezete és tulajdonságai

A  $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 16\text{H}_2\text{O}$  a monoklin kristályrendszerbe tartozik, TCS  $P2_1/m$ , rácsparaméterei:  $a = 11.4703 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.1849 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.7083 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.902^\circ$ ,  $Z=2$  (9. ábra) (MALEKI et al., 2007).



9. ábra. A  $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 16\text{H}_2\text{O}$  kristályszerkezete (MALEKI et al., 2007)

Az  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$  a köbös kristályrendszerbe tartozik, TCS  $Pn-3m$ , rácsparaméterei:  $a = 11.700 \text{ \AA}$ ,  $Z=2$  (10. ábra) (BOEYENS et al., 1976).

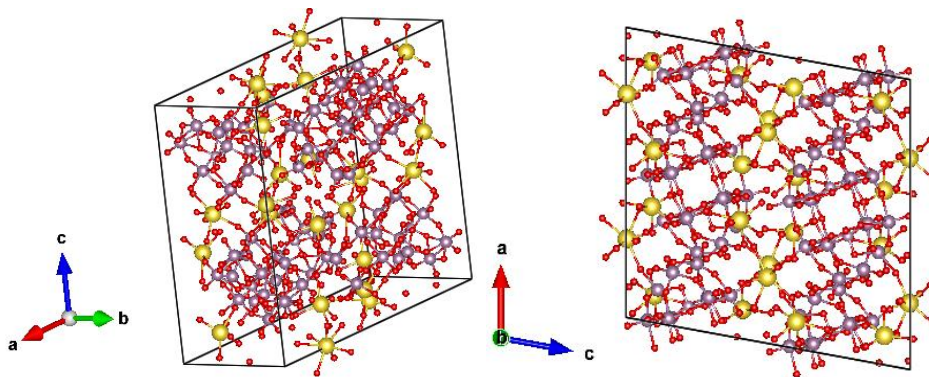


10. ábra. Az  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$  kristályszerkezete (BOEYENS et al., 1976)

Az  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  oldhatósága  $15^\circ\text{C}$   $0,03 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ .

### 1.5.5. A $\text{Na}_6(\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}) \times 14\text{H}_2\text{O}$ kristályszerkezete és tulajdonságai

A  $\text{Na}_6(\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}) \times 14\text{H}_2\text{O}$  a monoklin kristályrendszerbe tartozik, TCS  $C2/c$ , rácsparaméterei:  $a = 23.091 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.481 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.157 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.35^\circ$ ,  $Z=2$  (11. ábra) (STRANDBERG, 1975).



**11. ábra.** A  $\text{Na}_6(\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}) \times 14\text{H}_2\text{O}$  kristályszerkezete (STRANDBERG, 1975)

A vízben való oldhatóságról nincsenek adatok az irodalomban.



## II. ANYAG ÉS MÓDSZERTAN

### 2.1. A kutatás során felhasznált kísérleti anyagok és eszközök

A szintézisek során felhasznált vegyszerek legfontosabb adatait az 1. táblázat foglalja össze.

#### 1. Táblázat. Felhasznált anyagok

Vegyszer	Összegképlet	Molekulatömeg (g/mol)	Tisztasági fok
Ammónium-dihidrogén-foszfát	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	115,024	p. a.
Ammónium-molibdát (tetrahidrát)	$(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \times 4\text{H}_2\text{O}$	1235,85	p. a.
Nátrium-volframát (dihidrát)	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	329,847	p. a.
Nátrium-hidrogén-foszfát (dodekahidrát)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$	358,077	p. a.
Ammónium-klorid (sz)	$\text{NH}_4\text{Cl}$	53,49	p. a.
Nátrium-molibdát (dihidrát)	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	241,95	p. a.
Nátrium-tetraborát (dekahidrát)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	381,37	p. a.
Ortofoszforsav	$\text{H}_3\text{PO}_4$	97,995	p. a.
Hidrogén-peroxid	$\text{H}_2\text{O}_2$	34,01	p. a.
Salétromsav	$\text{HNO}_3$	63,02	p. a.
Sósav	$\text{HCl}$	36,56	p. a.

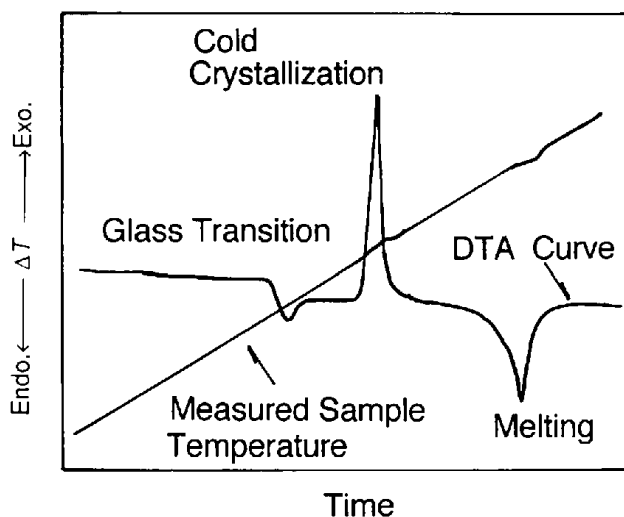
A felhasznált  $\text{H}_2\text{O}_2$  33% - os, a  $\text{HNO}_3$  – 65%, a  $\text{HCl}$  – 24% és a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pedig 85 %-os.

### 2.2. A kutatásnál használt vizsgálati módszerek

#### 2.2.1. Differenciál termikus analízis (DTA)

A DTA a legegyszerűbb és legelterjedtebb hő elemzési technika. Differenciál termikus analízis (DTA) – olyan technika, amelyben az anyag és a referencia anyag közötti hőmérséklet különbséget a hőmérséklet vagy idő függvényében mérik, miközben az anyagot és a referencia anyagot szabályozott hőmérsékletű programnak vetik alá. DTA görbe ez amikor a kemence programozott sebességgel történő melegítés során növeli a minta hőmérsékletét és a referencia értékét. Amikor a minta fázisátalakuláson megy keresztül, az energia abszorbeálódik vagy felszabadul, átengedve a hőáramot

a hőérzékeny lemezen keresztül, és indukálva a hőmérséklet különbséget a minta és a referencia anyag között. A DTA görbe esetében a hőmérséklet különbséget ( $\Delta T$ ) az ordinátán az endoterm reakcióknál lefelé kell mutatni (12. ábra). A DTA görbe ezt a hőmérséklet különbséget ábrázolja a beprogramozott kemence hőmérsékletének a függvényében a szkennelési üzemmódban vagy az idő függvényében az izoterm üzemmódban (HATAKEYAMA és ZHENHAI, 1998) (BROWN, 2001).



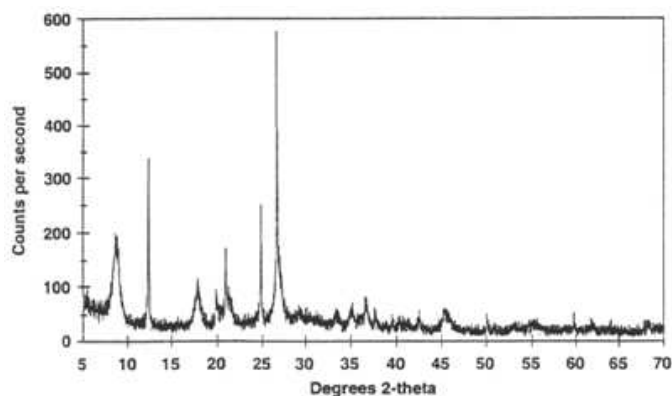
**12. ábra.** A lineáris melegítési rámpa alá eső polimer mintadarabjának a hőmérséklet vázlatos ábrázolása, valamint a megfelelő DTA görbéje (HATAKEYAMA és ZHENHAI, 1998)

A referencia anyagnak a következő jellemzőkkel kell rendelkeznie: 1) nem kell lennie hőhatásnak az üzemi hőmérséklet tartományban; 2) nem kell reagálnia a mintatartóval vagy a hőelemmel; 3) a referencia hővezető képessége és a hőteljesítménye hasonló legyen a mintáéhoz. A szervetlen mintákhoz referencia anyagként széles körben használják az alumínium-oxidot ( $Al_2O_3$ ) vagy a szilícium-karbidot (SiC), míg a szerves vegyületekhez, különösen a polimerekhez, oktil-ftalát és szilikonolaj referencia anyagokat alkalmaznak. A szilárd mintákat és a referencia anyagokat általában por formában használják. A részecskeméret és a csomagolási feltételek befolyásolják az eredményeket (BROWN, 2001).

A DTA vizsgálat során hőmérséklet-érzékelőként chromel-alumel termoelem (K típus) szolgált. A melegítést  $12^\circ C$ /perc felfűtési sebességgel  $25^\circ C$  és  $900^\circ C$  között hajtottuk végre. A mintatartó kvarc üvegből készült. A referencia anyag – előégetett  $Al_2O_3$  volt. A DTA vizsgálatokat kombináltuk tömeg méréssel melegítés előtt és után.

### 2.2.2. Röntgendiffrakció (XRD)

A szilárd anyagok tanulmányozásának egyik legfejlettebb közvetlen módszere a röntgenszerkezeti elemzés. Az eljárás a sugárzott objektum atomjainak elektronjaival szétszórt röntgensugarak interferenciájából eredő diffrakciós minta megszerzésére és elemzésére épül. A röntgensugarak a mintára irányulnak, és a diffrakciós sugarak összegyűjtésre kerülnek. Az összes diffrakció egyik kulcseleme az incidens és a diffrakciós sugarak közötti szög (13. ábra). A por és az egykristályos diffrakció ezen eszközökön változik. A röntgenfázis analízis fő feladata a keverék különböző fázisainak azonosítása a vizsgált minta által adott diffrakciós mintázat elemzése alapján. A röntgensugaras kamerák és a diffraktométerek különböznek a diffrakciós minta rögzítésének módjától. A kamerákban ez a kép fényképeszeti filmre van rögzítve, diffraktométerekben pedig különféle számlálók (szcintillációs, arányos, félvezető) segítségével. A röntgenfázis analízis előnyei közé tartozik a módszer nagy pontossága és sebessége; az, hogy nem igényel nagy mennyiségű anyagot; az elemzés elvégezhető a minta vagy az alkotórész megsértése nélkül; ezen kívül az eljárás lehetővé teszi a keverék fázisainak becslését (ШИПАЧЕНКО és ПОЗОВА, 1998) (КОББА, 1991) (PECHARSKY, 2005).



13. ábra. Röntgensugár diffraktogram (INTERNETES FORRÁS)

A röntgenfázis analízishez leggyakrabban használt gyakorlati módszer a por módszer. Egyszerűsége és sokoldalúsága miatt a szilárdtest-kémia egyik legfontosabb módszere. A röntgendiffrakció az anyag, kristályos és nem kristályos szerkezetéről információt nyújt atomi és molekuláris szinten. Ezen túlmenően ezt a módszert minden szervetlen, szerves vagy biológiai anyag tulajdonságainak vizsgálatára lehet alkalmazni (GUMEROVA et al., 2018).

A minták XRD analízisét hibrid fotonszámoló detektorral felszerelt AXRD Benchtop pórdiffraktométeren (Proto Manufacturing Limited) végeztük el. A kísérleti pórdiffraktogramot a Bragg-Brentano geometria  $\Theta / 2\Theta$  módban és  $\text{CuK}\alpha$  (Ni-filter) sugárzással gyűjtöttük össze. A mintákat 5-85  $2\Theta$  szögtartományban vizsgáltuk, lépésenként 0,5 másodperc számlálási idővel és az adatgyűjtés dinamikus ROI-val történt. PDAnalysis (Proto Manufacturing), Expo 2014 (ALDOMARE et al., 2013) és VESTA (MOMMA és IZUMI, 2011) programok segítségével végeztük el a fázis analízist, a rácsparaméter számítást és a cella vizualizációját.

### 2.2.3. Spektrofotometria (UV-VIS)

Az optikai spektroszkópia a fény és az anyag kölcsönhatásán alapul. Az objektumokat fehér vagy látható fény világítja meg, amelyet szivárvány képvisel: a különböző színek a látható fény különböző összetevőit képviselik. A fénysugarak, megvilágítva a tárgyat, elnyelődnek vele – különösen egy vagy több fénykomponens. A nem abszorbeált színek visszaverődnek. Fizikai értelemben a fény egyfajta energia, amely nagyon nagy sebességgel terjed az űrbe.

Minden színnek van egy meghatározott hullámhossza. Így a fény különböző összetevőit egy meghatározott hullámhossz jellemzi. A látható fény elektromágneses spektruma körülbelül 390 és 780 nm között mozog.

A fényelnyelés felhasználható az analitikai kémiában az anyagok jellemzésére és mennyiségi meghatározására. Az UV / VIS spektroszkópia egy technika, amely ismeretlen anyag vagy ismeretlen minta fényelnyelésén alapul. Itt a mintát különböző hullámhosszú elektromágneses sugarakkal világítják meg a látható (VIS, azaz a különböző színek) és a szomszédos tartományokban, azaz az ultraibolya (UV) és a spektrum alsó infravörös tartományának egy részében (IR közelében). Anyagtól függően a fény részben elnyelődik. A fennmaradó fényt, vagyis az áteresztett fényt a hullámhossz függvényében rögzíti egy megfelelő detektor, biztosítva a minta UV / VIS spektrumát. A spektrum ezután felhasználható egy anyag azonosítására vagy számszerűsítésére. A minta abszorbancia értékéből kiszámítható a koncentrációja (METTLER, 2015).

A vizsgálatokat a Libra S21 UV-VIS spektrofotométeren VIS-NIR tartományban 325 és 900 nm között végeztük.

### III. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

#### 3.1. A vegyületek szintézise és identifikációja

A 12- és 18- nátrium (ammónium) molibdo- és volframofoszfátokat oldatokból állítottuk elő. A Brauer (БРАУЭР et al., 1985) szerinti leírást vettük alapul a szintézishez. Néha változtattunk a megadott Brauer féle előállítási módszereken a jobb eredmény eléréséért. DTA, XRD és spektrofotométer segítségével határoztuk meg a kapott vegyületeinket, meghatároztuk a rácsparamétereiket, továbbá a tömegváltozás alapján meghatároztuk a víz mennyiségét az előállított vegyületekben.

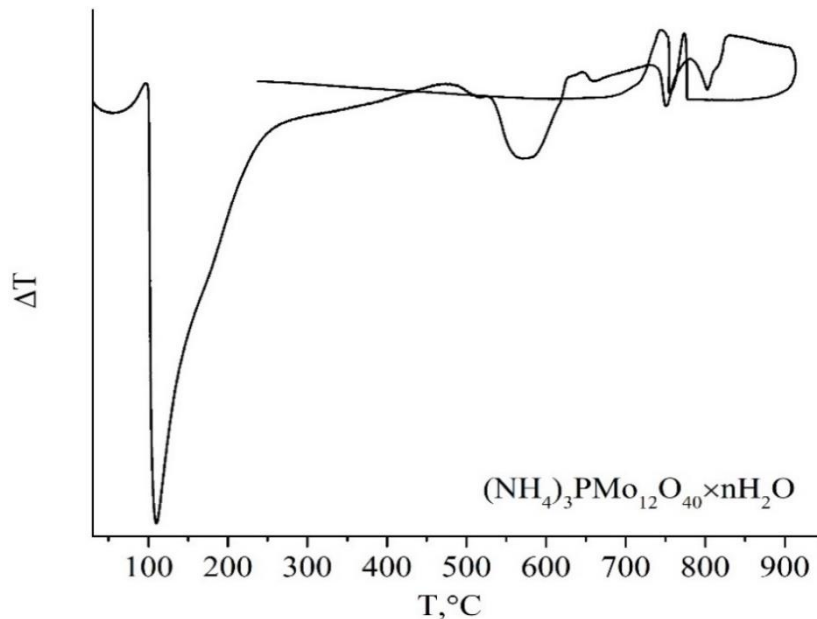
##### 3.1.1. Az ammónium-12-molibdofoszfát $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$ előállítása és vizsgálata

2,5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  -ot feloldottunk 50 ml vízben és hozzáadtunk 50 ml koncentrált  $\text{HNO}_3$ -at. Ehhez az elegyhez keverés közben adagoltunk 30 g  $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})\times 4\text{H}_2\text{O}$ -ot, amit feloldottunk 150 ml vízben. Azonnal kicsapódott a sárga csapadék (БРАУЭР et al., 1985). Ezt leszűrtük, forró vízzel átmostuk és hagytuk száradni a levegőn. Kaptunk egy sárga porszerű anyagot, amely rosszul oldódik vízben. (14. ábra) Kitermelés  $\approx 92\%$ .



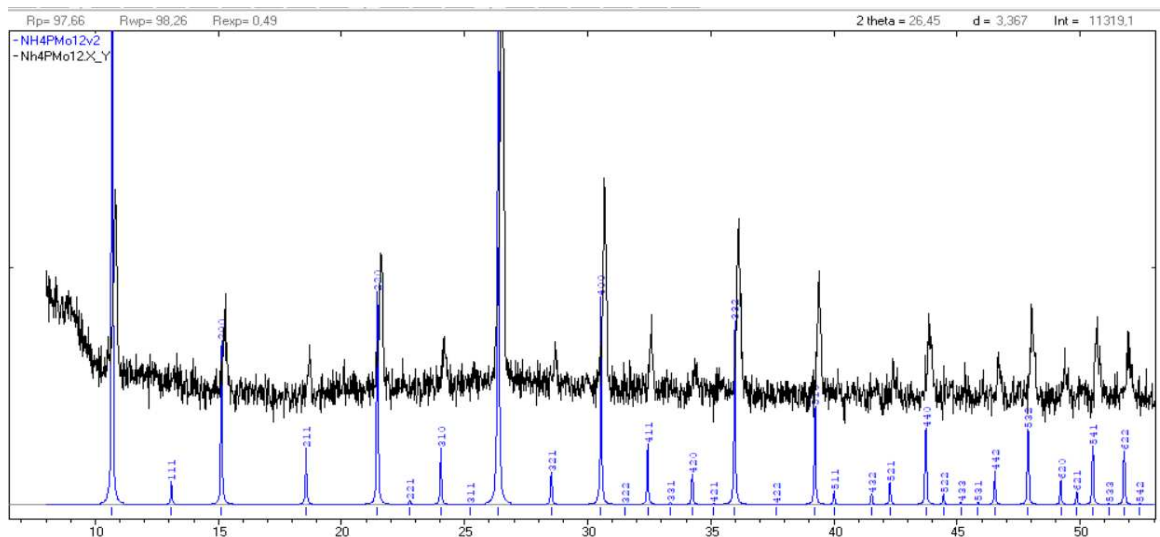
14. ábra. Az ammónium-12-molibdofoszfát

A  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times n\text{H}_2\text{O}$  DTA görbájén négy endoterm effektus látható. Az első effektus  $100^\circ\text{C}$ -on megfelel a víz molekulák elvesztésének. A  $494^\circ\text{C}$ -on lévő effektus valószínűleg megfelel a  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  bomlásának. Az endoterm effektus  $786^\circ\text{C}$ -on megfelel a  $\text{MoO}_3$  olvadásának. A  $742^\circ\text{C}$ -on található effektus további kutatás alatt áll (15. ábra).



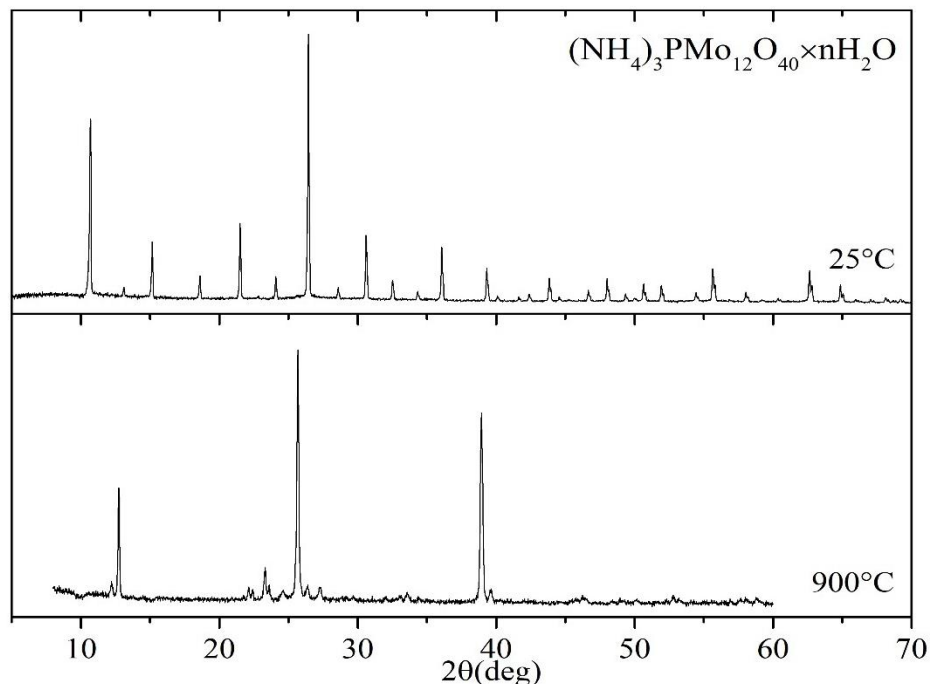
15. ábra. A  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  DTA görbéje

A vizsgált minta diffraktogramján látható, hogy a gyakorlati minta reflex rendszere (fekete színű vonallal jelölve) megegyezik az elméleti minta reflexek rendszerével (kék vonallal jelölve) (16. ábra).



16. ábra. A  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  XRD elméleti és gyakorlati diffrakciós mintája (KRAUS és NOLZE, 1996)

Az XRD vizsgálat után mondhatjuk azt, hogy sikerült előállítani az ammónium-12-molibdofoszfátot, és az előállított  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  egyedi (nem keverék) anyag.



**17. ábra.** A  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  XRD diffrakciós mintája melegítés előtt (25 °C) és DTA után (900 °C)

Melegítés után kiderült, hogy a minta  $\text{MoO}_3$  és  $\text{MoO}_{2-x}$  fázisokat tartalmaz. A melegítés előtt és után meghatároztuk a vegyület víz tartalmát a tömegváltozása alapján. A vizsgálat során kiderült, hogy az ammónium-12-molibdofoszfát 6 mol kristályos vizet tartalmaz –  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (17. ábra).

EXPO2014 program segítségével meghatároztuk a vegyület rácsparamétereit.  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kristályosodik köbös kristályrendszerben, következő rácsparaméterrel 11.6627 Å, ami jól megegyezik az irodalomban található adatokkal.

Az  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vegyület oldhatóságáról szóló vizsgálatokat nem sikerült találni az irodalomban. Ezért az  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vegyület különböző oldószerekben való oldhatóságát vizsgáltuk meg. Meghatároztuk, hogy az  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nem oldódik vízben, kloroformban  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , DMSO-ban  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , hexánban  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , etil-alkoholban  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Mivel a vizsgált vegyületünk nem oldódik vízben, további kutatásokat vele nem folytattunk.

### 3.1.2. A nátrium-12-volframofoszfát $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \times n\text{H}_2\text{O}$ előállítása és vizsgálata

Az adott heteropolivegyületet az alábbi reakció alapján állítottuk elő:



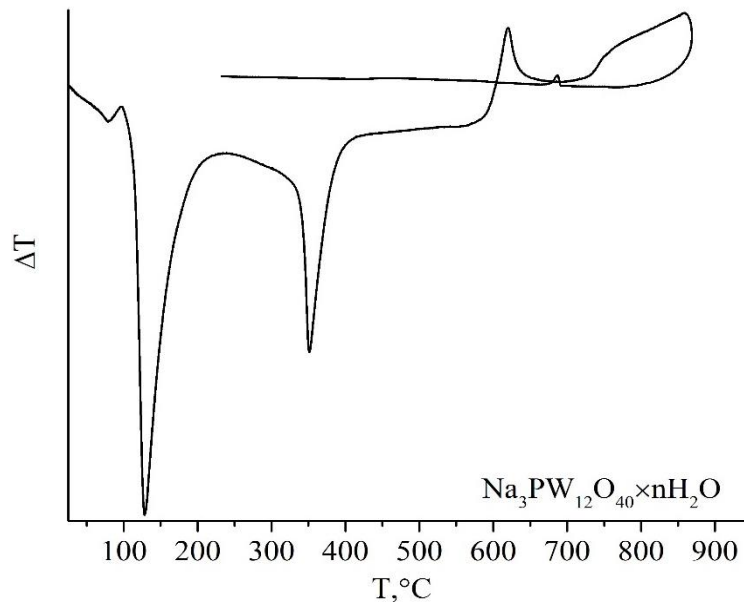
Előállítás: 30 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  és 15 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$  keveréket pároltunk be 60 ml vízben körülbelül 80 °C-on a kristályosodás, illetve a vékony kristályréteg keletkezésének a kezdetéig. Utána keverés közben 45 ml 24 %-os sósavat adtunk a reakcióelegyhez. A keletkezett csapadék újból feloldódott. Megint bepároltuk az elegyet vízfürdőn a kristályosodás kezdetéig (БРАУЭР et al., 1985). Átkristályosítás után keletkezett fehér, porszerű, vízben jól oldódó anyag (18. ábra). Kitermelés  $\approx 67\%$ .



**18. ábra.** A nátrium-12-volframofoszfát

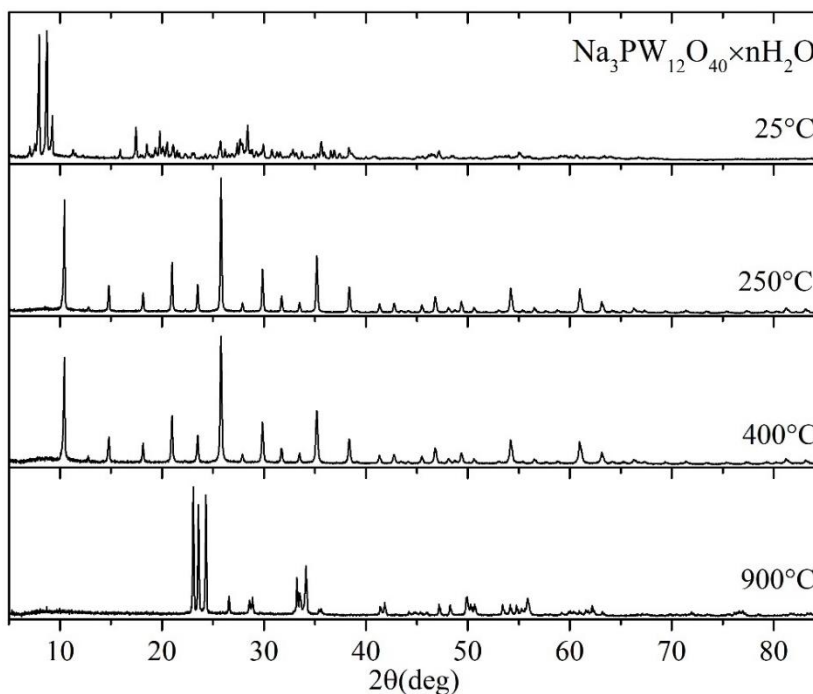
A  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \times n\text{H}_2\text{O}$  DTA görbájén két endoterm és egy exoterm effektus látható (19. ábra). Az első endoterm effektus 137°C-on megfelel a víz molekulák elvesztésének. A tömegváltozás alapján kiszámoltuk, hogy a polioxometalát dekahidrátos, azaz 10 mol víz molekulát tartalmaz –  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \times 10\text{H}_2\text{O}$ .





19. ábra.  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \times 10\text{H}_2\text{O}$  DTA görbéje

A kapott mintát megvizsgáltuk XRD módszerrel. A  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \times 10\text{H}_2\text{O}$  vegyület kristályszerkezete nem ismert. A kísérleti pordiffraktogramja (20. ábra) nem tartalmazza azokat a reflexeket, amelyek a kiindulási anyagoknak, vagy más olyan vegyületek elemeinek felelnének meg, amelyekből képződhetett volna.



20. ábra. A  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \times 10\text{H}_2\text{O}$  XRD diffrakciós mintája hőkezelés előtt és után

A  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \times 10\text{H}_2\text{O}$  pordiffraktogramját indexeltük, meghatároztuk, hogy a vegyület hexagonális kristályrendszerhez tartozik, következő rácsparaméterekkel:  $a=10.1414 \text{ \AA}$ ,  $c=16.8306 \text{ \AA}$ .

Összehasonlítva a tömegváltozásokat és a kapott pordiffraktogramokat 250 és 400°C közötti melegítés során megállapítottuk, hogy a 355°C-on lévő endoterm effektus valószínűleg a dehidratált  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$  vegyület polimorf átalakulásának felel meg.

A 620°C-on látható endoterm effektus megfelel a  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$  bomlásának. Ezt megerősíti az, hogy a hűlési görbén az exoterm effektus 694°C-on a  $\text{WO}_3$  polimorf átalakulásának felel meg és a diffraktogram pedig tartalmaz  $\text{WO}_3$  fázist.

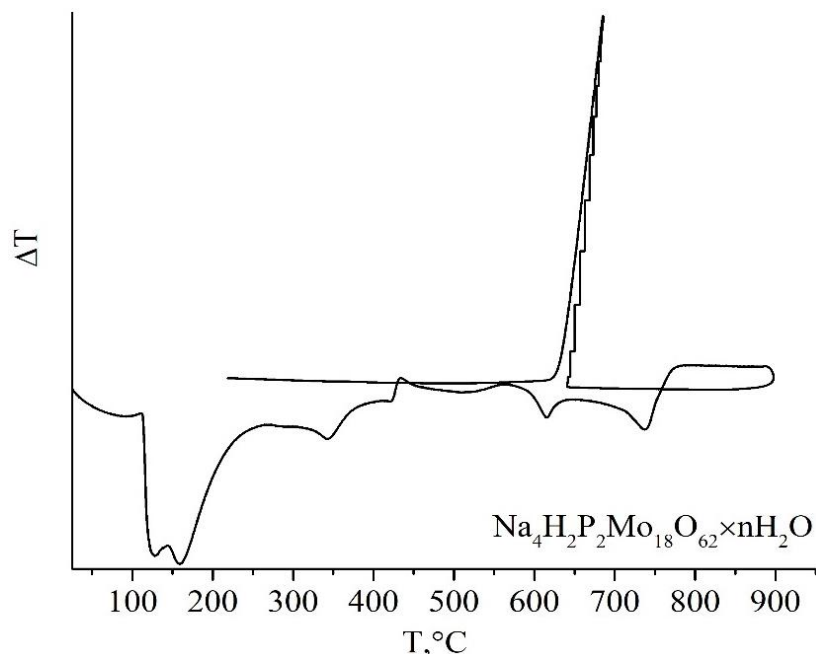
### 3.1.3. A nátrium-hidrogén-18-molibdo-2-foszfát $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \times n\text{H}_2\text{O}$ előállítása és vizsgálata

Az előállítást a Brauer szerinti leírás alapján oldatból végeztük (БРАУЭР et al., 1985). 40 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ -ot feloldottunk 250 ml vízben és keverés közben 6 ml 85%-os  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -et és 37,3%-os  $\text{HCl}$ -t adagoltunk. A keletkezett sárga oldatot visszafolyós hűtővel összesen körülbelül 10 órát forraltuk. A forralást 2 órán át végeztük minden nap (5 napon keresztül). Majd mindig a végén lezártuk dugóval, hogy korlátozzuk az oxidációt. Ha láttuk, hogy az oldat kezd zöldülni, akkor egy kis koncentrált  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ot csepegtettünk bele. A 10 óra forralás leteltével még 15 percig folytattuk a folyamatot, de már hűtő nélkül az oxidálószer eltávozása érdekében. Majd lezártuk megint dugóval. Néhány nap után sem figyelhettük meg a kis kristályok keletkezését. Ezért tovább hagytuk állni, majdnem minden nap néztük, hogy történt-e valamilyen változás az oldatunkban. A kristályok 6 hónap után nőtek ki. Sárga, vízben oldódó kristályokat kaptunk (21. ábra). Kitermelés  $\approx 20 \%$ .



21. ábra. A nátrium-hidrogén-18-molibdo-2-foszfát

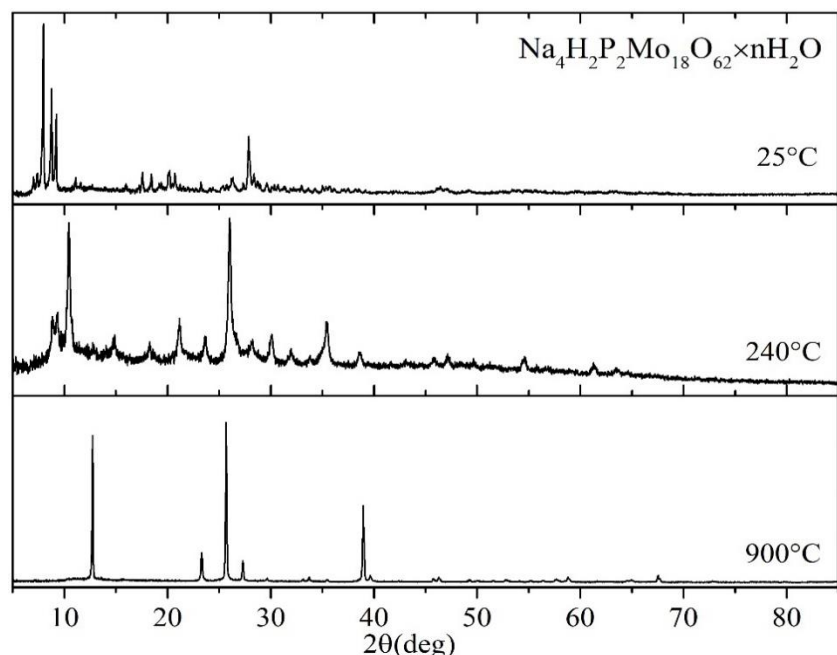
A  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times n\text{H}_2\text{O}$  DTA görbén több endoterm effektust is láthatunk. Az első két effektus  $130^\circ\text{C}$  és  $154^\circ\text{C}$  fokon megfelel a víz molekulák elvesztésének. A  $300^\circ\text{C}$  és  $650^\circ\text{C}$  közötti endoterm effektusok valószínűleg a  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$  bomlásának felelnek meg és további vizsgálatokat igényelnek. Az endoterm effektus  $742^\circ\text{C}$ -on megfelel a  $\text{MoO}_3$  és  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  elegy olvadásának (22. ábra).



**22. ábra.** A  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times n\text{H}_2\text{O}$  DTA görbéje

A tömegváltozása alapján kiszámoltuk a vegyület víz tartalmát. A vizsgálat során kiderült, hogy a nátrium-hidrogén-18-molibdo-2-foszfát 20 mol víz molekulát tartalmaz és a képlete:  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$ .

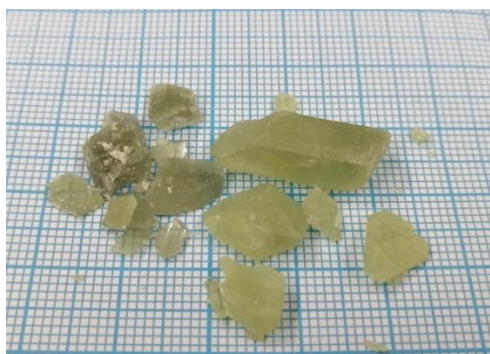
Az irodalomban nem található információ a  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  kristályszerkezetéről, viszont a vizsgált minta diffraktogramja (23. ábra) azonban nem tartalmaz idegen fázisokat.  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  kristályosodik triklin kristályrendszerben, következő rácsparaméterekkel:  $a=16.2145\text{Å}$ ,  $b=9.8933\text{Å}$ ,  $c=8.9117\text{Å}$ ,  $\alpha=113.27^\circ$ ,  $\beta=96.02^\circ$ ,  $\gamma=94.82^\circ$ .



**23. ábra.** A  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times n\text{H}_2\text{O}$  XRD diffrakciós mintája hőkezelés előtt és után

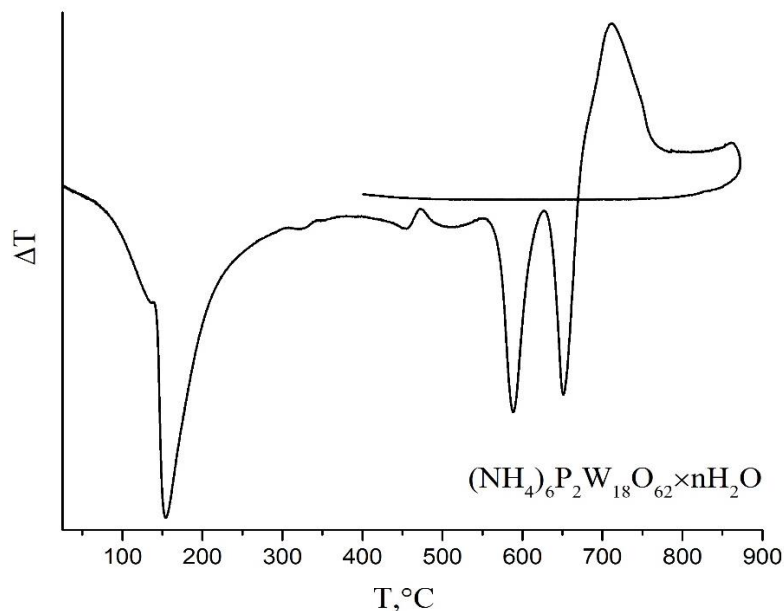
### 3.1.4. Az ammónium-18-volframo-2-foszfát $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times n\text{H}_2\text{O}$ előállítása és vizsgálata

A polioxometalátot az (KEHRMANN, 1892) (JANDER és BANTHIEN, 1936)-ban leírt módszer alapján állítottuk elő: 1 mol  $\text{Na}_2\text{WO}_4\times 2\text{H}_2\text{O}$  feloldottunk forró vízben és hozzáadtunk 4 mol 85 %-os ortofoszforsavat. A kapott sárga oldatot 3-5 órán keresztül forraltuk visszafolyós hűtővel, közben egyfolytában kevergettük. A melegítés végén néhány csepp koncentrált salétromsavat csepegtettünk. Az oldat lehűlése során kevés szilárd  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ot adtunk, hogy kicsapódjon a heteropolivegyületünk és az oldat színtelenné váljon. Átkristályosítottuk forró vízben. Zöldes-sárga vízben jól oldódó kristályokat kaptunk (24. ábra). Kitermelés  $\approx 58\%$ .



**24. ábra.** Az ammónium-18-volframo-2-foszfát

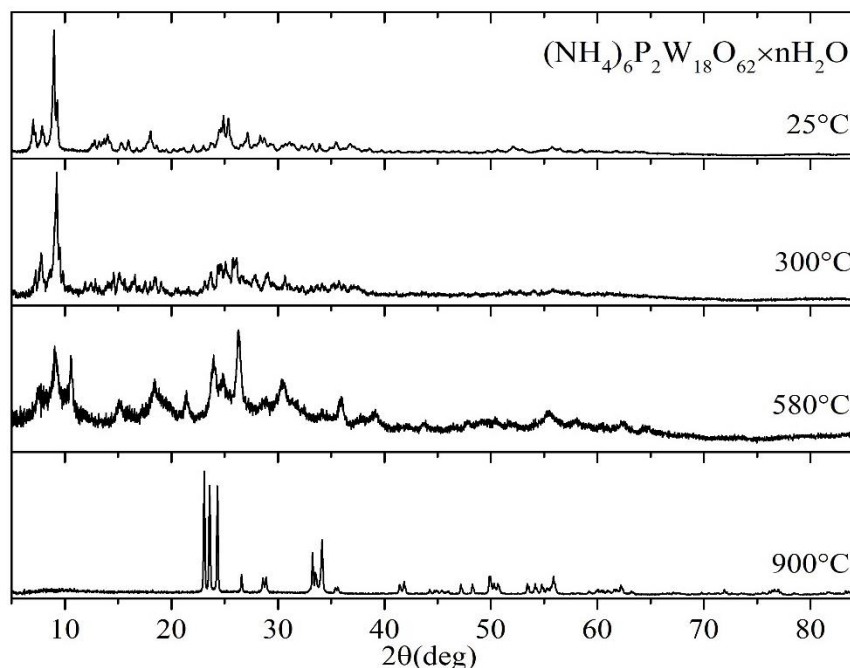
Az  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \times n\text{H}_2\text{O}$  DTA görbájén három endoterm effektus látható. Az első endoterm effektus  $150^\circ\text{C}$ -nál megfelel a vizsgált vegyület teljes dehidratációjának. Az  $590^\circ\text{C}$  és  $650^\circ\text{C}$ -on lévő endoterm effektusok valószínűleg az  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})$  bomlásának felelnek meg és további vizsgálatokat igényelnek (25. ábra).



**25. ábra.** A  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \times n\text{H}_2\text{O}$  DTA görbéje

Megvizsgáltuk a mintát röntgenfázis-analízissel is. Az elméleti diffraktogramja nem volt meg az adatbázisban, azonban a vizsgált minta diffraktogramja (26. ábra) nem tartalmaz idegen fázisokat.

A tömegváltozás alapján kiszámoltuk az ammónium-18-volframo-2-foszfát víz tartalmát a vegyületben. Az adataink alapján a vegyület 14 mol víz molekulát tartalmaz –  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \times 14\text{H}_2\text{O}$ .



**26. ábra.** A  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$  XRD diffrakciós mintája hőkezelés előtt és után

Melegítés után ( $900^\circ\text{C}$ ) láthatjuk, hogy a minta  $\text{WO}_3$  fázist tartalmaz. A vizsgált vegyület monoklin kristályrendszerben kristályosodik, következő rácspáraméterekkel:  $a=13.6551\text{Å}$ ,  $b=18.8096\text{Å}$ ,  $c=12.4821\text{Å}$ ,  $\beta=103.03^\circ$ .

A továbbiakban csak három vegyülettel folytattuk a munkánkat –  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  és  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ , mivel ezek a vegyületek jól oldódnak vízben, ellentétben az  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2. A polioxometalátok redoxi tulajdonságai

#### 3.2.1. A polioxometalátok stabilitása pH és idő függvényében

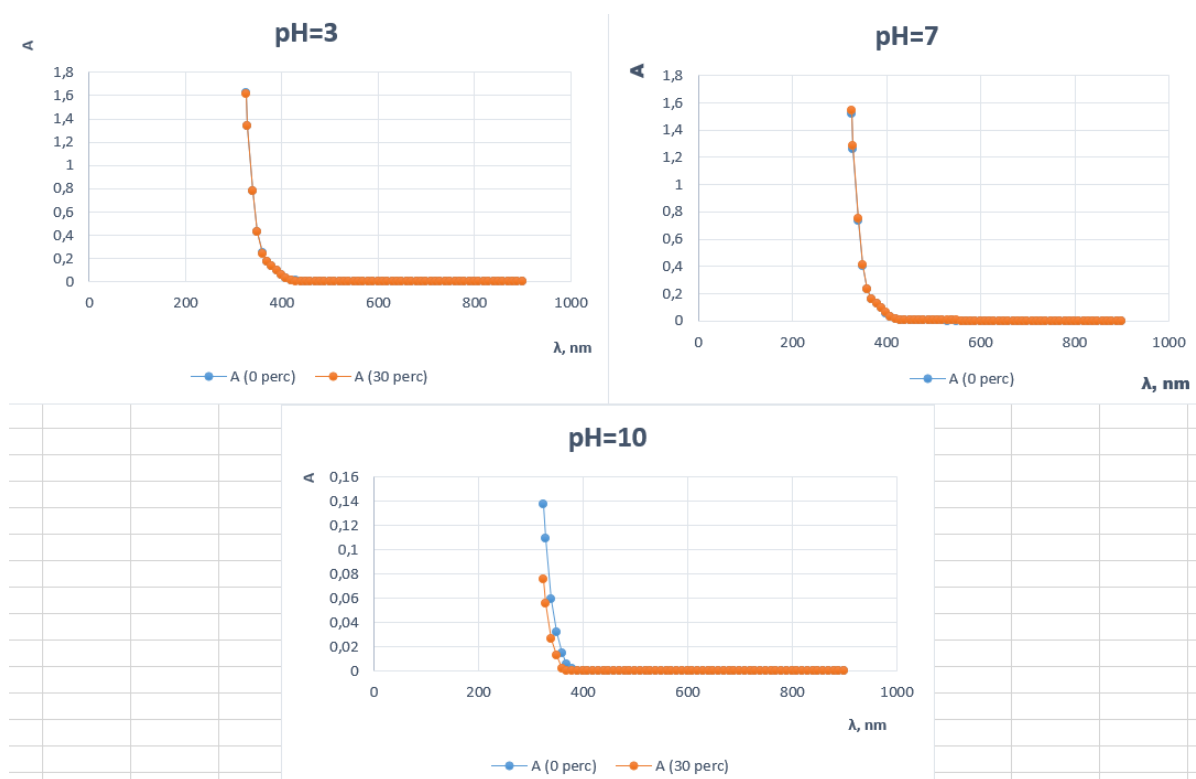
Az irodalomban leírnak megfelelően a polioxometalátok rendelkeznek oxidáló tulajdonságokkal. Erélyes oxidálószernek bizonyultak. A felhasználásuk szempontjából nagyon fontos tudnunk, hogy milyen közegben maradnak stabilak és mutatják ezeket a tulajdonságokat. Emiatt először megvizsgáltuk a POM-ok stabilitását pH-tól függően, illetve pH és idő függvényében.

A következő vizsgálatokhoz a  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  és  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$  vegyületekből  $10^{-4}$  M koncentrációjú oldatokat készítettünk. Az oldatok pH függésének a vizsgálatára oldatok sorozata volt készítve, amelyeknek 1-től 12-ig be volt állítva a

pH. A pH-t 0,01 M HCl és KOH oldatokkal állítottuk be. Az oldatok pH meghatározásához előre kalibrált WTW Multi 350i műszert használtunk. Az elkészített oldatoknak UV-VIS spektrofotométeren 325-900 nm között 10 nm-ként megmértük az abszorbanciáját. Az abszorbancia méréseket 0 és 30 perc után végeztük el.

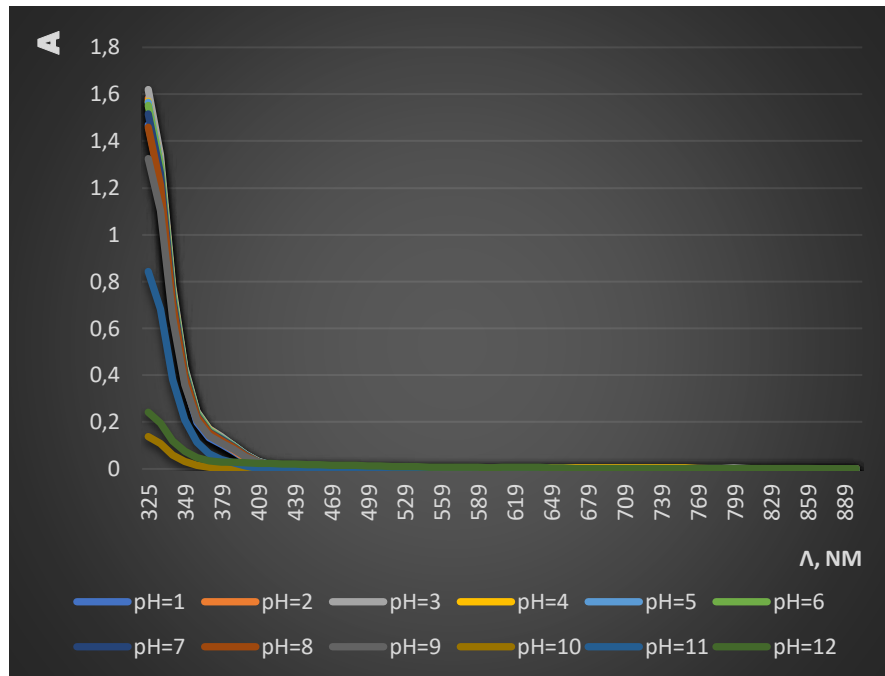
### Az $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ stabilitása pH és idő függvényében.

A  $10^{-4}$  M koncentrációjú  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$  oldat halvány zöldes színű. Az  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$  oldat pH-ja egyenlő 6,379. Láthatjuk, hogy az idő elteltével savas és semleges közegben majdnem változatlan az abszorbancia érték, de ha a  $\text{pH} > 9$ , 30 perc elteltével eléggé csökken az értéke, az oldat átlátszatlaná, azaz a vegyület instabillá válik (27. ábra).



**27. ábra.** Az  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$  abszorbancia változása pH és időtől (0 perc; 30 perc) függően

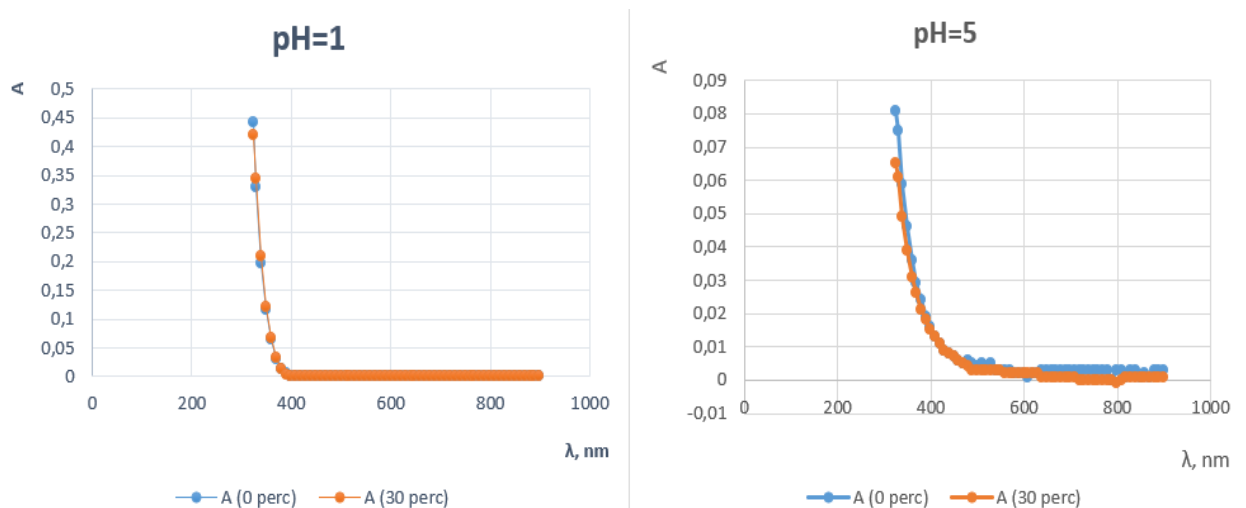
Ha csak a pH függést figyeljük meg, akkor azt láthatjuk, hogy a vegyület savas közegben 3-as pH-nál mutat legmagasabb abszorbanciát ( $A=1,62$ ). Ez azt jelenti, hogy ennél a pH-nál a legstabilabb;  $\text{pH}=11$ -nél már elveszíti tulajdonságait (28. ábra).  $\text{pH}=13$  és  $14$ -nél – az oldat zavaros.



28. ábra. Az  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \times 14\text{H}_2\text{O}$  abszorbancia változása pH-tól függően

### A $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \times 20\text{H}_2\text{O}$ stabilitása pH és idő függvényében.

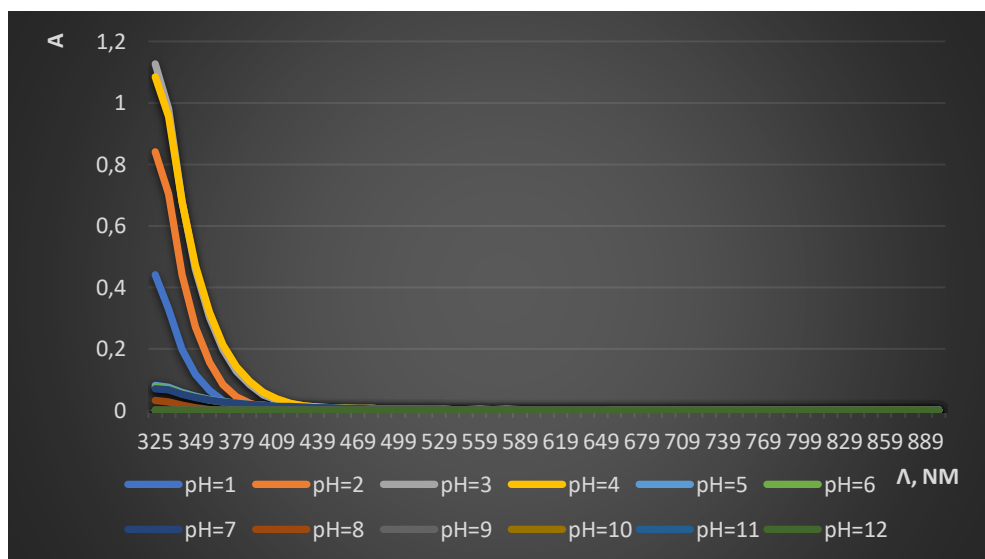
A  $10^{-4}$  M koncentrációjú  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \times 20\text{H}_2\text{O}$  oldat halvány sárgás színű és pH-ja 3,55-nek felel meg. Az figyelhető meg, hogy a vegyület abszorbancia értéke 0 és 30 perc közt nem mutat nagy eltérést savas és semleges közegben, lúgosban pedig már igen (29.ábra).



29. ábra. A  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \times 20\text{H}_2\text{O}$  abszorbancia változása pH és időtől (0 perc; 30 perc) függően



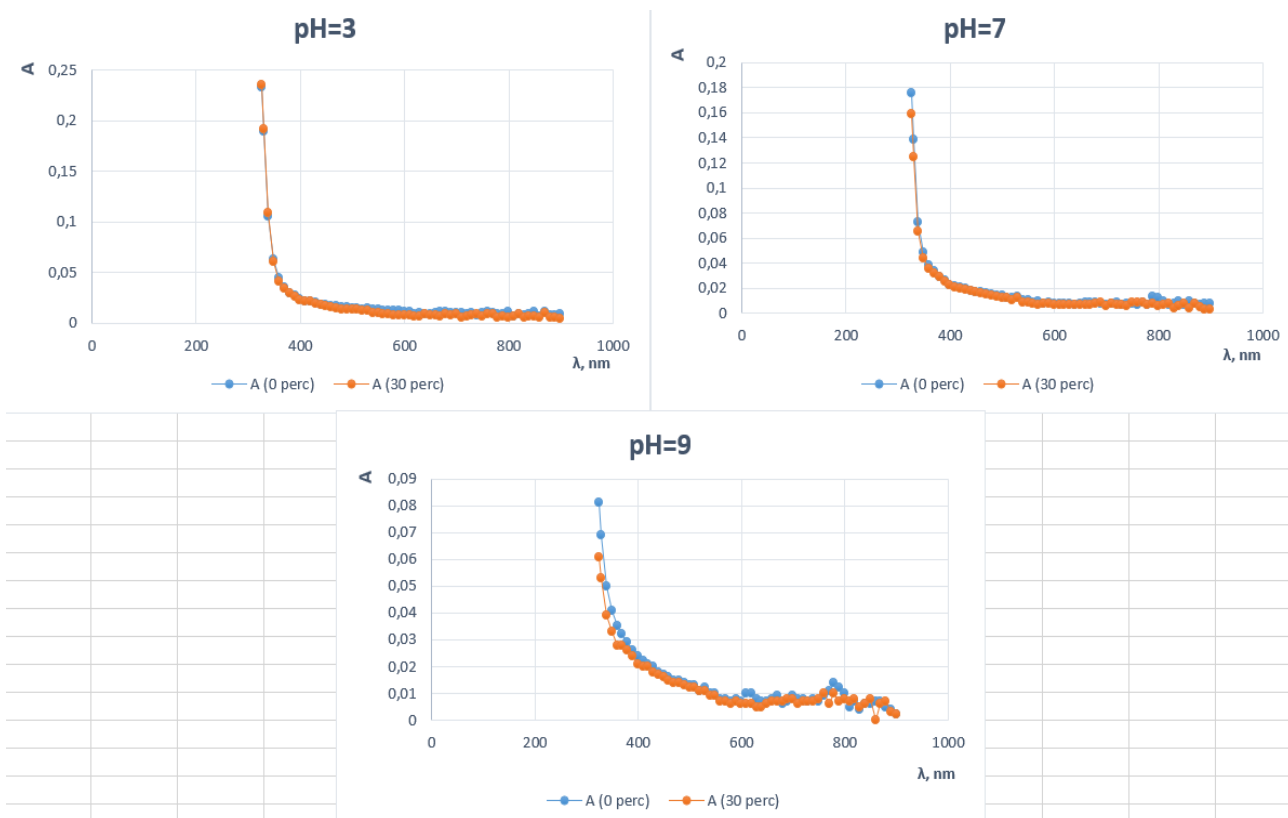
$\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  savas közegben mutat a legnagyobb stabilitást, semlegesben is még megőrzi tulajdonságait, viszont lúgosban már az oldat zavarossá válik, abszorbancia értéke közelít a 0-hoz, vagyis ebben a közegben a POM instabil. pH=3-nál legmagasabb az abszorbanciája: 1,127 A (30. ábra). pH=11-től 14-ig az oldatok színtelenek.



**30. ábra.** A  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  abszorbancia változása pH-tól függően

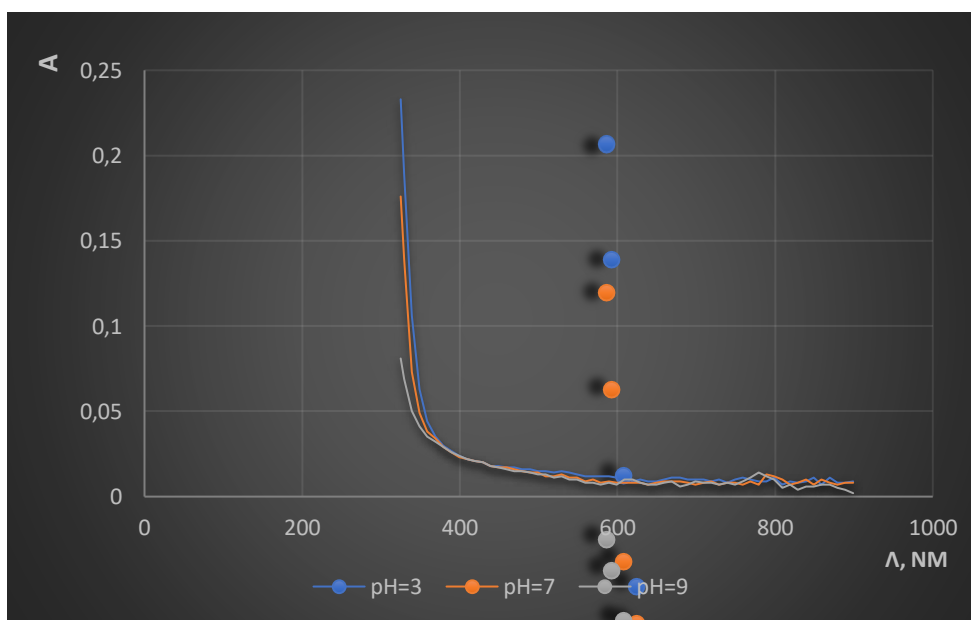
#### **A $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$ stabilitása pH és idő függvényében.**

A  $10^{-4}$  M  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  oldat pH-ja 3,7. A kapott oldat színtelen és átlátszó. Megfigyelhető, hogy 3-as pH-nál 30 perc elteltével egy kicsivel nagyobb a vegyület abszorbanciája, ellentétben a 7-es és 9-es pH-nál, ahol az abszorbancia értéke idővel csökken. Ebből kifolyólag mondhatjuk, hogy a  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  savas közegben stabil, lúgos közegben pedig veszít a tulajdonságaiból (31. ábra).



**31. ábra.** A  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \times 10\text{H}_2\text{O}$  abszorbancia változása pH és időtől (0 perc; 30 perc) függően

pH=3-nál a nátrium-12-volframofoszfát abszorbanciája a maximális: 0,236 A (32. ábra).



**32. ábra.** A  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \times 10\text{H}_2\text{O}$  abszorbancia változása pH-tól függően

A vizsgálat során meghatároztuk, hogy mindhárom polioxometalát 3-as pH-nál a legstabilabb. Láthatjuk, hogy közülük a nátrium-12-volframofoszfát rendelkezik a legkisebb abszorbancia képességgel.

### 3.2.2. A polifenolok mennyiségének vizsgálata

Mivel ezek a vegyületek oxidálószer, előzőleg reagáltattuk őket egy redukálószerrel, nevezetesen az aszkorbinsavval, hogy megnézzük, hogy melyik adja leghamarabb és szemmel jól látható analitikai jelet. A kísérlet során kiderült, hogy a nátrium-hidrogén-18-molibdo-2-foszfát és az ammónium-18-volframo-2-foszfát azonnal reagálnak az aszkorbinsavval, mély kék színt alkotva, viszont a nátrium-12-volframofoszfát elég lassan mutatja oxidatív tulajdonságait, amelyet gyenge analitikai jel követ. Ebből kifolyólag, a további munkánkat a nátrium-hidrogén-18-molibdo-2-foszfáttal és az ammónium-18-volframo-2-foszfáttal folytattuk.

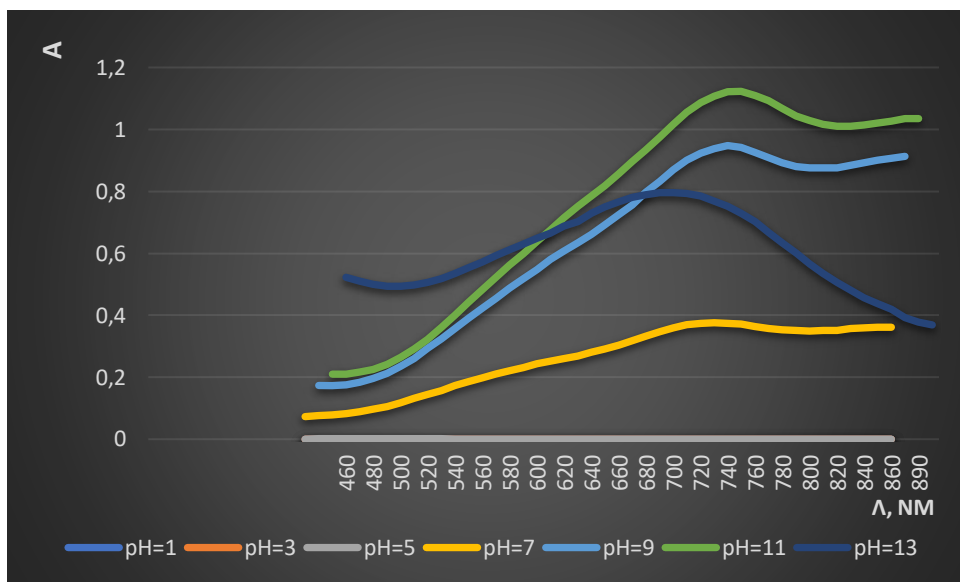
A galluszsav (IUPAC neve – trihidroxibenzoésav, összegképlete:  $C_7H_6O_5$ ) – a polifenolok egyik olyan aromás szerves képviselője, amely három hidroxid csoporttal rendelkezik. Nagyon sok élelmiszerben, mint például a teában, zöldségekben, gyümölcsökben (eper, szőlő, banán) található. A természetben az egyik legelterjedtebb növényi sav. Fehér vagy sárgás színű kristályok, rosszul oldódnak vízben. Monohidrát  $C_7H_6O_5 \cdot H_2O$  formájában használják, fehér porszerű anyag, amely már jól oldódik vízben. Az egyik felhasználási területe, mint antioxidáns (BRUCKNER, 1977).

Mivel a polioxometalátok oxidálószer és a galluszsav pedig redukálószer, ezért számunkra fontos volt kideríteni, hogy melyek azok a körülmények (pH), amelyen ez a két vegyület egymással reagál és a reakció után is stabilan marad.

#### **Galluszsav kölcsönhatása $(NH_4)_6(P_2W_{18}O_{62}) \times 14H_2O$ -al**

A vizsgálathoz egy  $10^{-4}$  M koncentrációjú galluszsav oldatot (pH-ja 5,162) készítettünk és  $10^{-3}$  M koncentrációjú  $(NH_4)_6(P_2W_{18}O_{62}) \times 14H_2O$  oldatot használtunk. 1:1 arányban összeöntöttük őket, beállítottuk a megfelelő pH-t 1-től 14-ig, vártunk 15 percet és megmértük az abszorbanciáját UV-VIS spektrofotométeren 460-900 nm között 10 nm-ként.

A vizsgálat során azt figyeltük meg, hogy savas közegben nem megy végbe a redoxi reakció, az oldat szintelen maradt, de lúgosban pH=9 és 11 között maximális az abszorbancia – 2,858 A 760 nm hullámhosszúságon; az oldatok mély kék színűvé alakultak (33. ábra).

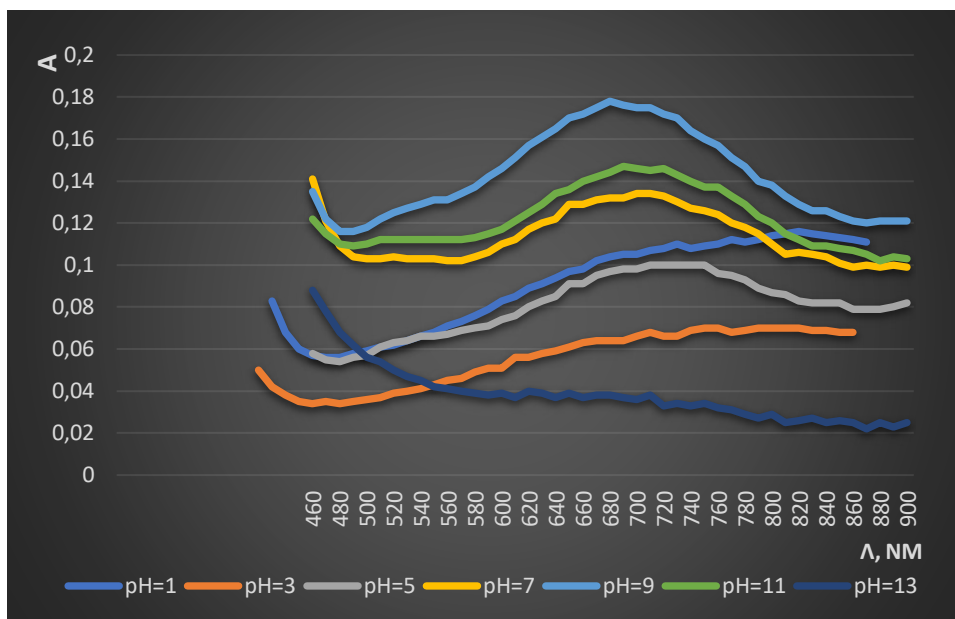


33. ábra. A galluszsav +  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \times 14\text{H}_2\text{O}$  abszorbancia változása pH-tól függően

#### Galluszsav kölcsönhatása $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \times 20\text{H}_2\text{O}$ -al

Ugyan úgy, mint az első esetben felhasználtunk  $10^{-4}$  M galluszsav és  $10^{-3}$  M  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \times 20\text{H}_2\text{O}$  oldatokat. 1:1 arányban összeöntöttük őket, beállítottuk a megfelelő pH-t 1-től 14-ig, vártunk 15-20 percet és megmértük az abszorbanciáját UV-VIS spektrofotométeren 460-900 nm között 10 nm-ként.

A következő eredményeket kaptuk: a maximum abszorbancia értékeket pH 9-nél mutatja, viszont az értéke az jóval kisebb, mint az ammónium-18-volframo-2-foszfát esetében (34. ábra). A keletkezett oldatok halvány zöldes színűek, tehát nincs meg a mély kék szín, ez a gyenge analitikai jelre utal.

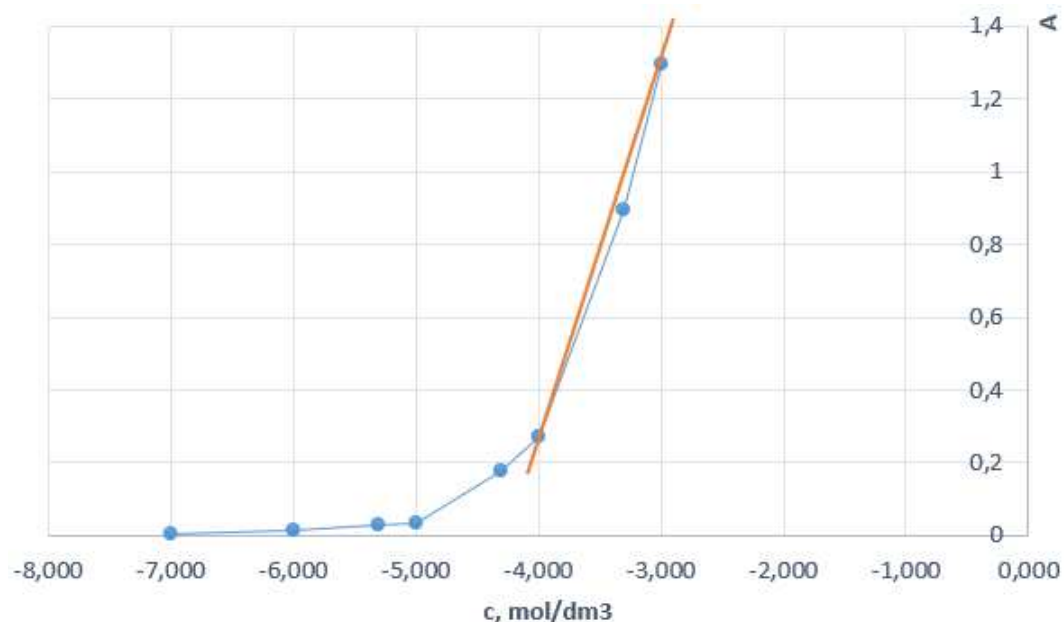


**34. ábra.** A galluszsav +  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \times 20\text{H}_2\text{O}$  abszorbancia változása pH-tól függően

A továbbiakban már csak a  $10^{-3}$  M koncentrációjú ammónium-18-volframo-2-foszfáttal  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \times 14\text{H}_2\text{O}$  folytattuk a munkát.

### 3.2.3. Polifenolok meghatározása különböző teákban

Ahhoz, hogy meghatározzuk a polifenolok teljes tartalmát például a teában szükségünk volt egy kalibrációs görbére. Mint referencia anyagot a galluszsavat használtuk. A kalibrációs görbét különböző koncentrációjú galluszsav oldatokból állítottuk össze:  $1 \times 10^{-3}$  M;  $0,5 \times 10^{-3}$  M;  $1 \times 10^{-4}$  M;  $0,5 \times 10^{-4}$  M;  $1 \times 10^{-5}$  M;  $0,5 \times 10^{-5}$  M;  $1 \times 10^{-6}$  M és  $1 \times 10^{-7}$  M. Mindegyik koncentrációjú oldathoz adtunk megfelelő mennyiségű  $10^{-3}$  M  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \times 14\text{H}_2\text{O}$ -ot és egy-két csepp telített borax oldatot a pH 9-9,5 beállítása érdekében. Ezután hagytuk állni az oldatokat 10-15 percig. A következő lépésben pedig megmértük mindnek az abszorbanciáját 760 nm hullámhosszúságon. Így kaptuk meg a kívánt kalibrációs görbénket (35. ábra).



**35. ábra.** A polifenolok meghatározásához szükséges kalibrációs görbe

A  $10^{-3}$  M és a  $10^{-4}$  M koncentráció között 99 %-ú egyenes vonal van, a továbbiakban ebben a koncentráció tartományban dolgoztunk.

Maga a vegyület (galluszsav) antioxidáns tulajdonságokkal rendelkezik, azaz lassítja az öregedési folyamatokat az emberi szervezetben. Tehát minél több van belőle egy teában, annál jobb. De melyik teában van belőle a legtöbb? Zöld vagy fekete? Ezekre a kérdésekre szeretnénk megadni a választ, felhasználva a polioxometalát vegyületeket.

A kutatás során öt féle teát vizsgáltunk meg: „Lovare” (fekete tea), „Бесіда” (fekete tea), „Фіточай” (zöld tea), „Greenfield” (fekete tea) és „TienShan” (zöld leveles tea).

Teakivonatok elkészítése: egy főzőpohárba kimértünk 2,5 g teát és öntöttünk hozzá 200 ml vizet. 45 perc forralás után hagytuk kihűlni. Ezt követően leszűrtük és egy 250 ml-es lombikba vittük át a szűrletet és vízzel feltöltöttük jelig. A referencia oldat 2,5 ml teából, 17,5 ml vízből és néhány csepp borax oldatból (pH=9) készült. A másik oldat pedig: 2,5 ml tea + 7,5 ml víz + 10 ml  $10^{-3}$  M  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \times 14\text{H}_2\text{O}$  + néhány csepp telített borax oldat (pH=9). Miután megmértük, a következő eredményeket kaptuk:

## 2. Táblázat. A különböző teák abszorbancia értékei

Tea	Abszorbancia ( $\lambda=760$ nm)	Polifenolok koncentrációja, $10^{-3}$ mol/dm <sup>3</sup>
„Lovare”	1,166	1,664
„Бесіда”	1,146	1,646
„Фіточай”	0,444	0,229
„Greenfield”	0,589 (kétszeresen hígítottuk)	1,412
„TienShan”	0,836 (kétszeresen hígítottuk)	2,264

Láthatjuk, hogy a „TienShan” (zöld tea) és „Lovare” (fekete tea) teákban található a legtöbb polifenol, míg a „Фіточай” (zöld tea) tartalmazza a legkevesebbet.

Mint referencia módszert a polifenolok koncentrációjának meghatározására a Leventhal-módszert (permanganometriai módszer) használtuk (CHAUDHARY és SINGH, 1995) (БЕЛЪТЮКОВА és БЫЧКОВА, 2013). A módszer a polifenolok kálium-permanganáttal való savas közegben történő oxidációs reakcióján alapul, indikátor és indigoszulfonsav jelenlétében, amely az egyenértékűség pontban színét kékről sárgára változtatja. Mivel hogy a  $\text{KMnO}_4$  felhasználásakor nem csak a polifenolok, hanem más vegyületek is oxidálódnak, ezért gyakran nagyobb eredményeket ad ez a módszer.

A készített  $\text{KMnO}_4$  oldatot hitelesítettük oxálsav oldattal. A felhasznált  $\text{KMnO}_4$  oldat 0,095 N.

Először a készített galluszsav oldatot titráltuk.  $\text{KMnO}_4$  és galluszsav a következő reakcióegyenlet szerint lép kölcsönhatásba (CHAUDHARY és SINGH, 1995) (БЕЛЪТЮКОВА és БЫЧКОВА, 2013):  $4\text{MnO}_4^- + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 + 8\text{H}^+ = 4\text{Mn}^{2+} + 7\text{CO}_2 \uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$ .

A készített galluszsav oldat koncentrációja  $1,04 \times 10^{-3}$  M, ami megegyezik a tényleges koncentrációval.

A titrálandó elegy elkészítése: 5 ml tea, 5 ml indigoszulfonsav, néhány csepp indikátor és 20 ml víz. A fogyott kálium-permanganát mennyiségét táblázatba foglaltuk:

**3. Táblázat.** A titrálásnál fogyott kálium-permanganát mennyiség

<b>Tea</b>	<b>KMnO<sub>4</sub> fogyott, ml</b>	<b>Polifenolok koncentrációja, 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup></b>
„Lovare”	2,2	2,090
„Бесіда”	2,2	2,090
„Фіточай”	1,3	1,235
„Greenfield”	2	1,900
„TienShan”	2,7	2,565

Az összes esetben a kapott eredmények magasabbak, mint a POM esetében. De az általános tendencia megmarad: „TienShan” és „Lovare” teákban található a legtöbb polifenol, míg a „Фіточай” tartalmazza a legkevesebbet.



## ÖSSZEFOGLALÁS

A szakdolgozat során a következő vegyületeket állítottuk elő vizes oldatból:  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$ , továbbá differenciális termikus, röntgenfázisú és spektrofotometriás analízis módszerekkel átfogó vizsgálatokat végeztünk rajtuk.

Az  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  vegyületek esetében először volt megvizsgálva a termikus viselkedésük ilyen tág hőmérsékleti tartományban. Meghatároztuk a dehidratációs és bomlási hőmérsékleteket. Az  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  vegyületek számára először voltak megállapítva az elementáris cella rácsparaméterei, az  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$  esetében pedig megerősítettük a szakirodalomban leírt kristályszerkezetét.

Meghatároztuk, hogy az  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  oldataik  $\text{pH}<7$ -nél stabilak. A legerősebb oxidáló tulajdonságok  $\text{pH}=3$ -nál mutatkoznak meg.

Az aszkorbin- és galluszsav oldatok segítségével vizsgáltuk az  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  vegyületek redoxi tulajdonságait. Megállapítottuk, hogy a legígéretesebb polioxometalát, gyakorlati felhasználás szempontjából az  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ .

Az  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$  vegyület felhasználásával meghatároztuk a polifenolok teljes tartalmát különböző teákban. A kapott adatok jól egyeznek a klasszikus Leventhal módszer eredményeivel.

## РЕЗЮМЕ

Під час виконання роботи проведено синтез з водних розчинів сполук:  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  та проведено їх усестороннє дослідження методами диференційного термічного, рентгенівського фазового та спектрофотометричного аналізів.

Для сполук  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  вперше проведено дослідження термічної поведінки у широкому температурному інтервалі. Встановлено температури дегідратації та розкладу. Для сполук  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  вперше розраховано параметри елементарної комірки, а для сполуки підтверджено  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 6\text{H}_2\text{O}$  її структуру.

Встановлено, що розчини сполук  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$  є стабільними при  $\text{pH}<7$ . Найсильніші окиснювальні властивості проявляють при  $\text{pH}=3$ .

На основі модельних розчинів аскорбінової та галової кислот проведено дослідження окисно-відновних властивостей сполук  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$ . Встановлено, що найбільш перспективною для практичного використання є  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ .

Використовуючи сполуку  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$  здійснено визначення суми поліфенольних сполук у різних видах чаю. Отримані дані добре узгоджуються з результатами згідно класичного методу Левенталя.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. ALTOMARE, A. – CUOCCI, C. – GIACOVAZZO, C. – MOLITERNI, A. – RIZZI, R. – CORRIERO, N. – FALCICCHIO, A. (2013): EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. – *J. Appl. Crystallogr.*, 46, p. 1231-1235.
2. ATOVMYAN, L.O. – D'YACHENKO, O.A. (1969): The X-ray structural investigation of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  crystals. – *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 10, p. 504-507.
3. BIJELIC, A. – AURELIANO, M. – ROMPEL, A. (2018): The antibacterial activity of polyoxometalates: structures, antibiotic effects and future perspectives. – *Chem Commun (Camb.)*, 54(10), p. 1153–1169.
4. BLAINSKI, A. – GISELY, C. L. – PALAZZO DE MELLO, J. C. (2013): Application and Analysis of the Folin Ciocalteu Method for the Determination of the Total Phenolic Content from *Limonium Brasiliense* L. – *Molecules*, 18, p. 6852-6865.
5. BLAZEVIC, A. – ROMPEL, A. (2016): The Anderson–Evans polyoxometalate: From inorganic building blocks via hybrid organic–inorganic structures to tomorrows “Bio-POM”. – *Coordination chemistry reviews* 307:1, p. 42-64.
6. BOEYENS, J.C.A. – MCDUGAL, G.J. – van SMIT, J. (1976): Crystallographic study of the ammonium/potassium 12-molybdophosphate ion-exchange system. – *Journal of Solid State Chemistry*, 18, p. 191-199.
7. BRIAND, L. E. (2003): The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds A review of their properties and applications. – *Applied Catalysis A: General* 256, p. 37-50.
8. BROWN, M. E. (2001): Introduction to thermal analysis. Techniques and applications. – Kluvert Academic Pulishers, p. 264.
9. BRUCKNER, Gy. (1977): Szerves kémia II-1. kötet. Izociklusos vegyületek. I. Aromás vegyületek. Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest, 1005 pp.
10. CHAUDHARY, R. B. – SINGH S. N. (1995): Studies in oxidation of gallic acid. – *Asian journal of chemistry*, 7:1, p. 99-104.
11. CLEMENTE-JUAN, J. M. – CORONADO, E. – GAITA-ARINO, A. (2012): Magnetic polyoxometalates: from molecular magnetism to molecular spintronics and quantum computing. – The Royal Society of Chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 41, p. 7464-7478.

12. CORONADO, E. – DELHAÈS, P. – GATTESCHI, D. – MILLER, J. S. (2013): *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. – Springer Science & Business Media, p. 592.
13. DALE, L. P. (2016): *Handbook of Inorganic Compounds*. CRC Press, p. 581.
14. EVANS, H. T. – GATEHOUSE, B. M. – LEVERETT, P. (1975): Crystal Structure of the Heptamolybdate (VI) (paramolybdate) ion,  $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ , in the ammonium and potassium tetrahydrate salts. – *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, Inorganic Chemistry*, p. 505-514.
15. GOUZERH, P. – CHE, M. (2006): Polyoxometalates (POMs) revisited and the “missing link” between the bottom up and top down approaches. – *L’actualité chimique*, p. 298.
16. GUIXIAN, L. – DING, Y. – WANG, J. – WANG, X. – SUOA, J. (2007): New progress of Keggin and Wells–Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions. – *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 262, p. 67–76.
17. GUMEROVA, N. I. – AL-SAYED, E. – KRIVOSUDSKÝ, L. – ČIPIČIĆ-PALJETAK, H. – VERBANAC, D. – ROMPEL, A. (2018): Antibacterial Activity of Polyoxometalates Against *Moraxella catarrhalis*. – *Front. Chem.*, 6:336.
18. GUMEROVA, N. I. – ROMPEL, A. (2018): Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. – *Nature reviews, chemistry* 2:0112, p. 20.
19. HASENKNOPE, B. (2005): Polyoxometalates: introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications. – *Frontiers in Bioscience*, 10, p. 275 – 287.
20. HATAKEYAMA, T. – ZHENHAI, L. (1998): *Handbook of thermal analysis*. John Wiley & Sons Ltd, p. 452.
21. HUTIN, M. – ROSNES, M. H. – LONG, D.-L. – CRONIN, L. (2013): Polyoxometalates: Synthesis and Structure – From Building Blocks to Emergent Materials. In: Jan Reedijk és Kenneth Poepelmeier (szerk.): *Comprehensive Inorganic Chemistry II, Vol 2*. Oxford: Elsevier, p. 241-269.
22. JANDER, G. – BANTHIEN, H. Z. (1936): *Aporg. Allgem. Chem.*, 229, 142 pp.
23. *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A*. (2013): Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing, 1, p. 6291–6312.
24. KEHRMANN, F. Z. (1892): *Aporg. Allgem. Chem.*, 1, 432 pp.
25. KRAUS, W. – NOLZE, G. (1996): Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. – *J. Appl. Crystallogr.*, V.29, Part 3, p. 301-303.

26. LAIA, V.-N. – CRONIN, L. (2017): Design and synthesis of polyoxometalate-framework materials from cluster precursors. – *Nature reviews. Materials*. Volume 2:17054.
27. LEI, S. – ZHOU, J. – ZHANG, Z. – DANG, H. (2004): Synthesis and tribological behavior of surface modified  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  nanoparticles. – *Wear* 256, p. 176-181.
28. LIMEI, A. – WANG, Z. – FENGWEI, H. – WU, Q. (2018): Synthesis and conductive performance of polyoxometalate acid salt gel electrolytes. – *RSC Advances*, 59.
29. LINDQVIST, I. (1950): The structure of the paramolybdate ion. – *Acta Crystallographica*: 3, p. 159-160.
30. LISSEL, E. – JANSEN, M. – JANSEN, E. – WILL, G. (1990): Bestimmung der Kristallstruktur von  $\text{T-Na}_3\text{PO}_4$  mit Roentgenund Neutronenpulvertechniken. – *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 192, p. 233-243.
31. LÓPEZ, X. – CARBÓ, J. J. – BO, C. – POBLET, J. M. (2012): Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective. – *Chem. Soc. Rev.*, 41, p. 7537-7571.
32. LÓPEZ, X. – FERNÁNDEZ, J. A. – POBLET, J. M. (2006): Redox properties of polyoxometalates: new insights on the anion charge effect. – *The Royal Society of Chemistry. Dalton Trans.*, p. 1162-1167.
33. MALEKI, F. – MAHJOUR, A. R. – POURAYOUBI, M. (2007): Crystal structure of sodium 12-molybdophosphate hexadecahydrate. – *Analytical sciences*, 23, p. 137-138.
34. MARINE, T. (2015): Applications of Polyoxometalates in Medicine and their Putative Mechanisms of Action, p. 1-35.
35. METTLER, T. (2015): UV/VIS spectrophotometry – Fundamentals and Applications. – *ResearchGate*, p. 53.
36. MOMMA, K. – IZUMI, F. (2011): VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. – *J. Appl. Crystallogr.*, 44, p. 1272-1276.
37. NAN, G. – HANJUN, S. – KAI, D. – JINSONG, R. – TAICHENG, D. – CAN, X. – XIAOGANG, Q. (2014): Transition-metal-substituted polyoxometalate derivatives as functional anti-amyloid agents for Alzheimer's disease. – *Nature communications* 5:3422.
38. OUAHIBA, B. – ABBESSI, M. – BELGHICHE, R. – OUAHAB, L. (2013): Wells-Dawson Polyoxometalates  $[\text{HP}_2\text{W}_{18-n}\text{Mo}_n\text{O}_{62}]\text{Fe}_{2.5}, x\text{H}_2\text{O}$ ;  $n = 0, 6$ : Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic application for dyes oxidation. – *Comptes Rendus Chimie, Elsevier Masson*.

39. PACHECO-COELLO, F. – PERAZA-MARRERO, M. – OROSCO-VARGAS, C. – RAMIREZ-AZUAJE, D. – PINTO-CATARI, I. (2020): Determination of total phenolic compounds and evaluation of the antioxidant activity of commercial and artisanal green tea traded in Maracay, Venezuela. – *Bolivian Journal of Chemistry*, 37(1), p. 28-33.
40. PECHARSKY, V. K. (2005): *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. – Springer Science+Business Media, Inc., p. 713.
41. PIMPINAN, S. – CHALAT, S. – PIMSIRI, T. – CHI-MING, H. – WARANGKANA, S. (2020): Assessing Polyphenol Components and Antioxidant Activity during Fermented Assam Tea Ball Processing. – *Sustainability*, 12, p. 5853.
42. POPA, A. – SASCA, V. – KIŠ, E. E. – MARINKOVI-NEDUCIN, R. – BOKOROV, M. T. – HALASZ, J. (2005): Structure and texture of some Keggin type heteropolyacids supported on silica and titania. – *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7:6, p. 3169-3177.
43. ROMANELLI, G. P. – AUTINO, J. C. (2009): Recent Applications of Heteropolyacids and Related Compounds in Heterocycles Synthesis. – *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 6, p. 359-366.
44. SAFA, A. I. – PAK, L. L. – KENNETH, E. D. – MALLOW, W. A. – DZIUK, J. J. (1984): Catalytic effect of sodium 12-molybdosilicate and sodium 12-molybdophosphate on calcination of calcium carbonate. – *Thermochimica Acta*, 78, p. 309-322.
45. SÁNCHEZ, P. A. A. (2014): Electronic effects governing the redox properties of polyoxometalates. – *Quantum Chemistry Group, Departament de Química Física i Inorgànica*. Tarragona, p. 174.
46. STRANDBERG, R. (1975): Multicomponent polyanions. 12. The crystal structure of  $\text{Na}_2\text{Mo}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}(\text{H}_2\text{O})_{24}$ , a compound containing sodiumcoordinated 18-molybdodiphosphate anions. – *Acta Chemica Scandinavica, Series A*: 29, p. 350-358.
47. VISHNIKIN, A. B. – SKLENÁŘOVÁ, H. – SOLICH, P. – PETRUSHINA, G. A. – TSIGANOK, L. P. (2011): Determination of Ascorbic Acid with Wells-Dawson Type Molybdophosphate in Sequential Injection System. – *Analytical Letters*, 44:1-3, p. 514-527.
48. WALSH, J. J. – BOND, A. M. – FORSTER, R. J. – KEYES, T. E. (2016): Hybrid polyoxometalate materials for photo(electro-) chemical applications. – *Coordination Chemistry Reviews*, 306, p. 217–234.

49. XIAOXIANG, X. – SHUNHANG, W. (2020):  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-H}_3\text{PO}_4$  composites as efficient proton conductors at intermediate temperatures. – *Journal of Materials Science & Technology*, 37, p. 128-134.
50. YA-FENG, L. – XIAO-LIN, Q. – YUE, X. – WEN-YUAN, G. – YUE, G. (2013): Synthesis, Structure, and Characterization of Keggin-Type Germanate. – Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Chemistry*, 2013:639409, p. 6.
51. YANG, G. – ZHAO, J. – LI, Y. – CHEN, L. (2016): *Chem. Commun.*, doi: 10.1039/C5CC10447E.
52. БАЯНОВ, В. А. (2015): Кинетика образования германомолибденового гетерополианиона в водных растворах: дис. канд. хим. наук. – Спб., 111 с.
53. БЕЛТЮКОВА, С. В. – БЫЧКОВА, А. А. (2013): Биологически активные полифенолы и методы их определения. – *Харчова наука і технологія*, 3 (24), p. 18-25.
54. БРАУЭР, Г. О. – ГЛЕМЗЕР, Г. – ГРУБЕ, Л. – ГУСТАВ, К. – ГЕРЦОГ, С. – ЛУКС, Г. – МЮЛЛЕР, Х. – ШВАРЦМАН, Е. – ШВОХАУ, К. – ЗИМОН, А. – ШТРЕЛЕ, И. (1985): *Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 5: Пер. с нем./Под ред. Г. Брауэра.* – М.: Мир, 360 с.
55. ДЕНИСЕНКО, Т. А. – ЦЫГАНOK, Л. П. – ВИШНИКИН, А. Б. (2014): Спектрофотометрическое определение кверцетина и суммы полифенолов с использованием 18-молибдодифосфорного гетерополикомплекса. – *Методы и объекты химического анализа*, 9(3), p. 130-138.
56. ЕФИМОВ, А. И. и др. (1983): *Свойства неорганических соединений. Справочник: Химия*, 392 с.
57. КОВБА, Л. М. (1991): *Рентгенография в неорганической химии.* Изд.-во МГУ.
58. ПАНАСЮК, Н. – ТКАЧ, В. (2014): Фізико-хімічні дослідження органічних катіонів водорозчинних вітамінів групи В та біотину. – *Вісник Львівського університету*, 54, p. 213-225.
59. ПЕТРУШИНА, Г. А. – ЦЫГАНOK, Л. П. – ВИШНИКИН, А. Б. (2010): Восстановленный 18-молибдодифосфат – новый реагент для определения нитрит-иона. – *Вопросы химии и химической технологии*, №1.
60. РАБИНОВИЧ, В. А. – ХАВИН, З. Я. (1977): *Краткий химический справочник.* – Л.: Химия, p. 85.
61. СТЕПНОВА, А. Ф. (2017): Синтез и физико-химические исследования изо- и гетерополиметаллатов Ванадия, Молибдена и Вольфрама: дис. канд. хим. наук, Москва, 229 с.

62. ШЕВЧЕНКО, Д. С. – БАЯНОВ, В. А. – РАХИМОВА, О. В. (2016): Применение гетерополисоединений в фотометрических методах анализа. – Химические науки, УДК 543.422.3. №8, С.-8.

63. ШПАНЧЕНКО, Р. В. – РОЗОВА, М. Г. (1998): Рентгенофазовый анализ. Москва, р. 25.

**Internetes forrás:**

64. [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)



## ÁBRÁK JEGYZÉKE

<b>1. ábra.</b> "Lindqvist" szerkezet (GOUZERH és CHE, 2006).....	10
<b>2. ábra.</b> "Keggin" szerkezet (GOUZERH és CHE, 2006) .....	11
<b>3. ábra.</b> "Dawson" szerkezet (GOUZERH és CHE, 2006).....	11
<b>4. ábra.</b> "Anderson" szerkezet (GOUZERH és CHE, 2006) .....	12
<b>5. ábra.</b> A POM-ok különböző szerkezeti típusai: a) [ $\{XO_{12}\}M_{12}O_{30}\}^{n-}$ szerkezet (GOUZERH és CHE, 2006); b) $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ szerkezet (HUTIN et al., 2013); c) $XM_{12}O_{36}^{n-}$ Wickley-Yomase szendvics szerkezet (БАЯНОВ, 2015); d) $[M_{10}O_{28}]^{n-}$ szerkezet (БАЯНОВ, 2015); e) $[V^{IV}_{18}O_{42}]^{12-}$ szerkezet (БАЯНОВ, 2015); f) $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$ szerkezet (HUTIN et al., 2013); g) $HX_2M_5O_{23}^{n-}$ Strandberg szerkezet (БАЯНОВ, 2015); h) $XM_9O_{32}^{n-}$ szerkezet (БАЯНОВ, 2015); i) $H_2M_{12}O_{42}^{n-}$ szerkezet (БАЯНОВ, 2015); j) $\alpha-[M_8O_{26}]^{n-}$ szerkezet (БАЯНОВ, 2015); k) $Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}^{8-}$ szerkezet (БАЯНОВ, 2015) (M = Mo, W, V, Nb, Ta).....	13
<b>6. ábra.</b> A $Na_2MoO_4 \times 2H_2O$ kristályszerkezete (АТОВМЯН és D'YACHENKO, 1969) .....	21
<b>7. ábra.</b> Az $(NH_4)_6(Mo_7O_{24}) \times 4H_2O$ kristályszerkezete (LINDQVIST, 1950).....	22
<b>8. ábra.</b> A $Na_3PO_4 \times 12H_2O$ kristályszerkezete (LISSEL et al., 1990).....	22
<b>9. ábra.</b> A $Na_3PMo_{12}O_{40} \times 16H_2O$ kristályszerkezete (MALEKI et al., 2007) .....	23
<b>10. ábra.</b> Az $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \times nH_2O$ kristályszerkezete (BOEYENS et al., 1976).....	23
<b>11. ábra.</b> A $Na_6(P_2Mo_{18}O_{62}) \times 14H_2O$ kristályszerkezete (STRANDBERG, 1975).....	24
<b>12. ábra.</b> A lineáris melegítési rámpa alá eső polimer mintadarabjának a hőmérséklet vázlatos ábrázolása, valamint a megfelelő DTA görbéje (HATAKEYAMA és ZHENHAI, 1998).....	26
<b>13. ábra.</b> Röntgensugár diffraktogram (INTERNETES FORRÁS) .....	27
<b>14. ábra.</b> Az ammónium-12-molibdofoszfát .....	29
<b>15. ábra.</b> A $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \times nH_2O$ DTA görbéje.....	30
<b>16. ábra.</b> A $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \times nH_2O$ XRD elméleti és gyakorlati diffrakciós mintája (KRAUS és NOLZE, 1996) .....	30
<b>17. ábra.</b> A $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \times nH_2O$ XRD diffrakciós mintája melegítés előtt (25 °C) és DTA után (900 °C).....	31
<b>18. ábra.</b> A nátrium-12-volframofoszfát .....	32
<b>19. ábra.</b> $Na_3(PW_{12}O_{40}) \times 10H_2O$ DTA görbéje.....	33
<b>20. ábra.</b> A $Na_3(PW_{12}O_{40}) \times 10H_2O$ XRD diffrakciós mintája hőkezelés előtt és után .....	33
<b>21. ábra.</b> A nátrium-hidrogén-18-molibdo-2-foszfát .....	34

<b>22. ábra.</b> A $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times n\text{H}_2\text{O}$ DTA görbéje .....	35
<b>23. ábra.</b> A $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$ XRD diffrakciós mintája hőkezelés előtt és után .....	36
<b>24. ábra.</b> Az ammónium-18-volframo-2-foszfát.....	36
<b>25. ábra.</b> A $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times n\text{H}_2\text{O}$ DTA görbéje.....	37
<b>26. ábra.</b> A $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ XRD diffrakciós mintája hőkezelés előtt és után .....	38
<b>27. ábra.</b> Az $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ abszorbancia változása pH és időtől (0 perc; 30 perc) függően .....	39
<b>28. ábra.</b> Az $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ abszorbancia változása pH-tól függően.....	40
<b>29. ábra.</b> A $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$ abszorbancia változása pH és időtől (0 perc; 30 perc) függően..	40
<b>30. ábra.</b> A $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$ abszorbancia változása pH-tól függően .....	41
<b>31. ábra.</b> A $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$ abszorbancia változása pH és időtől (0 perc; 30 perc) függően .....	42
<b>32. ábra.</b> A $\text{Na}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\times 10\text{H}_2\text{O}$ abszorbancia változása pH-tól függően .....	42
<b>33. ábra.</b> A galluszsav + $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\times 14\text{H}_2\text{O}$ abszorbancia változása pH-tól függően .....	44
<b>34. ábra.</b> A galluszsav + $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\times 20\text{H}_2\text{O}$ abszorbancia változása pH-tól függően.....	45
<b>35. ábra.</b> A polifenolok meghatározásához szükséges kalibrációs görbe .....	46

## TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE

<b>1. Táblázat.</b> Felhasznált anyagok.....	25
<b>2. Táblázat.</b> A különböző teák abszorbancia értékei .....	47
<b>3. Táblázat.</b> A titrálásnál fogyott kálium-permanganát mennyiség.....	48

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni mindazon személyeknek a segítségét, akik nélkül a szakdolgozatom nem jött volna létre.

Először is szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Filep Mihálynak a sok türelméért és a segítségéért, amivel végig kísérte munkámat. Szakmailag és emberileg is támogatott, ha akadály elé kerültem. Rengeteg hasznos tanáccsal látott el a munkám során, segített mind a szakirodalom feldolgozásában, mind a gyakorlati rész kivitelezésében és az adatok kiértékelésében is egyaránt.

Köszönetet mondok a tanszék minden egyes munkatársának, aki tanácsaival hozzájárult a szakdolgozatom elkészítéséhez.

**Завідувачу кафедри  
Когут Ержебет Імрїївна  
доктор філософії, доцент  
здобувача вищої освіти  
Лїбак Беата Дмитрівна  
студентка IV-го курсу, хімія**

### **ЗАЯВА**

З правилами чинного Положення «Про академічну доброчесність в Закарпатському угорському інституті імені Ф. Ракоці II» від «30» серпня 2019 року, згідно з яким виявлення плагіату є підставою для відмови в допуску роботи до захисту і застосування заходів дисциплінарної та академічної відповідальності, ознайомлений(а).

Про використання Системи виявлення текстових збігів/ідентичності/ схожості в роботах здобувачів вищої освіти повідомлений(а) та надаю свою згоду на обробку та збереження моєї роботи в Базі даних Інституту. Також надаю ЗУІ право на передачу моєї роботи для обробки та збереження в Системі виявлення текстових збігів/ідентичності/схожості та використання роботи для виявлення плагіату в інших роботах, які завантажувалися/завантажуються для перевірки Системою виявлення текстових збігів/ідентичності/схожості та користувачами, які мають доступ до цієї Системи, виключно в обмежених цілях для виявлення плагіату в текстах робіт.

Робота для перевірки Інституту надається в друкованому та електронному варіанті. Електронна версія моєї роботи збігається (ідентична) з друкованою.

---

Дата

---

Підпис

**Dr. Kohut Erzsébet**

**tanszékvezetőnek**

**Libák Beáta**

**IV. évfolyamos, kémia szakos hallgatótól**

## **NYILATKOZAT**

A II. Rákoczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola 2019. augusztus 30-án kelt tudományetikai szabályzatának pontjaival, amelyek szerint plágium felfedezése esetén a diplomamunka nincs védéshez engedve, megismerkedtem.

Tájékoztatást kaptam a plágiumszűrő rendszer használatáról, hozzájárulok a munkám ellenőrzéséhez és tárolásához az intézményi adatbázisban. Felhatalmazom az intézményt, hogy a munkámat ellenőrzés után felhasználhassák a plágiumszűrő program működésénél a további munkák ellenőrzésének folyamatában.

A munkát ellenőrzés céljából elektronikusan és nyomtatott formában is benyújtottam az intézménynek. Munkám elektronikus változata azonos a nyomtatott példánnyal.

---

Dátum

---

Alíírás