

جامعة التحدي
كلية العلوم - قسم الكيمياء
مصراته

دراسة طيفية للتأثير المتبادل بين بعض العناصر الانتقالية والأورثوفينيلين ثنائي الأمين

قدمت هذه الرسالة استكمالاً لمتطلبات الإجازة العالية 'الماجستير'
بتاريخ 1996 / 7 / 9 أفرنجي بقسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة التحدي

مقدمة من

علي محمد عبدالهادي الصل
بكالوريوس كيمياء
كلية العلوم - مصراته

إشراف

د. سهل محمد علي النقاش
أستاذ مساعد بقسم الكيمياء-كلية العلوم-مصراته

جامعة التحدي
كلية العلوم/قسم الكيمياء
مصراته

دراسة طيفية للتأثير المتبادل بين بعض العناصر الإنتقالية والأورثوفينيلين ثنائي الأمين

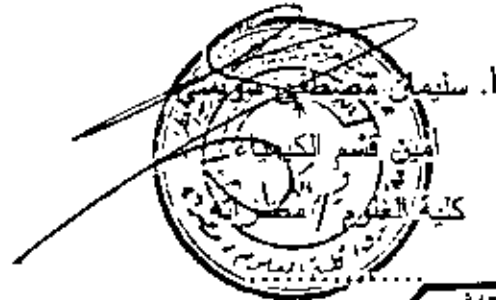
إعداد

علي محمد عبدالمعالي الحل
بكالوريوس علوم كيمياء

نوقشت هذه الرسالة يوم الثلاثاء الموافق 1996 / 7 / 9 افرنجي من قبل اللجنة المشكلة من

التوقيع

1. أ.د. عوض عبدالحميد الحصادي
مقرر اللجنة
أستاذ بكلية العلوم - جامعة قارون
2. د. محمد علي الطريحي
عضواً
أستاذ بكلية العلوم - جامعة ناصر
3. د. سهيل محمد علي النقاشر
مشرف وعضو
أستاذ بكلية العلوم - جامعة التحدي



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿قُلْ هَلْ يَسْتَوِي الَّذِينَ يَعْلَمُونَ وَالَّذِينَ لَا يَعْلَمُونَ﴾

﴿لَا يَعْلَمُونَ إِلَّا مَا يَتَذَكَّرُ أُولُوا الْأَلْبَابِ﴾

صَلَّى اللَّهُ الْعَظِيمِ

الأسماء

أبي ولدي

وأبي جميع أفراد أسرتي

شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم والحمد لله رب العالمين

يطيب لي أن أزجي بخالص شكري، وجميل عرفاتي للأستاذ الدكتور سهل محمد علي النقاش، الذي تولى الإشراف على هذا البحث، وتابعه خطوة خطوة، ناصحاً وموجهاً، حتى استوى على الحالة التي هو عليها الآن.

كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ مفتاح عبدالله السيوي عميد كلية العلوم، الذي لم يدخر وسعاً في سبيل توفير ما يحتاجه العمل في هذا البحث من مستلزمات، وكذلك الدكتور غفار حسين موسى مقرر لجنة الدراسات العليا لما أبداه من عون، وكذلك الدكتور مقداد رحيم الذي قرأ البحث وأزال ما يعترض البحوث العلمية عادة من الإغلاط التحوية واللغوية.

كما لا يفوتني تقديم الشكر والعرفان لكل من أسهم في تقديم العون لنا في توفير أجهزة ضرورية أو مواد مهمة، أو إرشادات لاغنى عنها، وأخص منهم:

الإخوة: أساتذة قسم الكيمياء.

الإخوة: العاملين في المختبر المركزي بالشركة الليبية للحديد والصلب، وأخص بالذكر منهم المهندس عادل محمد مريويص، والأخوة في مركز كرزاز لإعادة تأهيل المعاقين، والأخوة في المختبر المركزي لتحليل المياه، والأخوة في المختبر المركزي لتحليل الأغذية، والأخ عبد الرحمن الفيتوري الذي تولى طباعة هذا البحث.

كما أشكر الأخوة في قسم الكيمياء بجامعة قاريونس وعمر المختار.

أما أفراد أسرتي فقد شاركوني في هموم هذا البحث منذ أن كان فكرة حتى نضج ثمرة، وأتى أكله، فجزاهم الله عني خير الجزاء.

علي (اصل)

فهرس المحتويات

الصفحة	الموضوع
أ	الملخص العربي
	الجزء الأول
	المقدمة
1	المعدات 1.1
6	نظرية فيرنر في التناسق 2.1
7	استقرارية المعدات 3.1
7	طبيعة الأيون الفلزّي 1.3.1
9	طبيعة العضيدة 2.3.1
	الجزء الثاني
	العملي
11	تحضير المحاليل 1.2
13	الأجهزة 2.2
14	الطرق الطيفية المستخدمة لتحديد صيغ المعدات وثوابت استقرارها 3.2
14	طريقة المتخيرات المستمرة "طريقة جرب" 1.3.2
16	طريقة النسب المولية 2.3.2
19	تأثير المتخيرات التجريبية 4.2
19	تأثير الرقم الهيدروجيني 1.4.2
19	تأثير التركيز الابتدائي 2.4.2
20	تأثير درجة الحرارة 3.4.2
20	تأثير الزمن 4.4.2
	الجزء الثالث
	النتائج والمناقشة
21	التفاعل بين النحاس الثاني (II) Cu والأورثوفينيلين ثنائي الأمين 1.3
28	الإرتباط [2 : 1] 2.3

الصفحة	الموضوع
34	3.3 تأثير المتغيرات التجريبية على المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
34	1.3.3 تأثير الرقم الهيدروجيني
37	2.3.3 تأثير التركيز الابتدائي
40	3.3.3 تأثير الزمن
42	4.3.3 تأثير درجة الحرارة
44	4.3 الإرتباط [1 : 1]
50	5.3 تأثير المتغيرات التجريبية على المعقد $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$
50	1.5.3 تأثير الرقم الهيدروجيني
52	2.5.3 تأثير التركيز الابتدائي
54	3.5.3 تأثير الزمن
57	4.5.3 تأثير درجة الحرارة
59	6.3 حساب ثوابت الإستقرار لمعقد النحاس الثنائي
62	7.3 ملخص تفاعل النحاس الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين
66	8.3 التفاعل بين الحديد الثنائي (II) Fe والأورثوفينيلين ثنائي الأمين
71	9.3 الإرتباط [3 : 1]
78	10.3 الإرتباط [2 : 1]
84	11.3 تأثير المتغيرات التجريبية على معقد الحديد الثنائي
84	1.11.3 تأثير الرقم الهيدروجيني
89	2.11.3 تأثير التركيز الابتدائي
93	3.11.3 تأثير الزمن
98	4.11.3 تأثير درجة الحرارة
103	12.3 حساب ثوابت الإستقرار لمعقد الحديد الثنائي
105	13.3 ملخص نتائج تفاعل الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين
107	المراجع
I	الملخص الإنجليزي

الملخص العربي

Arabic Abstract

يتضمن هذا البحث دراسة للتفاعل الحادث بين النحاس الثنائي (Cu^{2+}) والحديد الثنائي (Fe^{2+}) مع عضيدة الأورثوفينيلين ثنائي الأمين (O-Phenylenediamine).

ولقد استخدم في هذه الدراسة طريقتان من الطرق الطيفية، هما: طريقة المتغيرات المستمرة وطريقة النسب المولية. وتم استخدام طريقة المتغيرات المستمرة لتحديد عدد المعقدات الناتجة من تفاعل الحديد الثنائي (Fe^{2+}) والنحاس الثنائي (Cu^{2+}) مع العضيدة عند أرقام هيدروجينية معينة. والنتائج المتحصل عليها من الطريقة السابقة أكدت باتباع طريقة النسب المولية.

علاوة على ذلك تمت دراسة تأثير المتغيرات التجريبية مثل الرقم الهيدروجيني، والتركيز، والزمن ودرجة الحرارة على مدى تكون المعقد. بالإضافة إلى ذلك تم حساب ثوابت الإستقرار (K) للمعقدات اثنائية.

الجزء الأول:

المقدمة

INTRODUCTION

المقدمة INTRODUCTION

1.1 المعقدات Complexes:

إن للمركبات التناسقية (المعقدات) استخدامات وتطبيقات واسعة، في حياتنا اليومية، ففي التعدين مثلاً، يتم استخلاص الذهب والفضة عن طريق تحويلهما إلى معقدات السيانيد المقابلة، كذلك يتم استخلاص وتنقية النيكل عن طريق تحويله إلى مركب غاز معقد $(Ni(CO)_4)$ (2,1).

أما استخدامات المعقدات وتفاعلاتها في الصناعة فهي كثيرة نذكر منها: استخدامها في صناعة المنظفات (Detergents)، فمن المعروف أن للعامل التناسقي متعدد ثلاثي الفوسفات (tripolyphosphate) دور كبير في تقدم هذا النوع من الصناعة وخاصة في صناعة المنظفات التي يمكن استخدامها في المياه العسرة وذلك راجع إلى قدرته الكبيرة على التفاعل مع الأيونات المسببة للعسر وتكوين معقدات ذائبة معها. (3)

أيضاً من التطبيقات الهامة للمعقدات وتفاعلاتها هو دخولها في المجال الدوائي والطبي، فمن المعروف أن العوامل التناسقية مثل الـ (EDTA) ومركب (BAL) (3,2) - ثنائي مركب بروبانول) تستخدم كعلاج لحالات التسمم بالرصاص والزنبق حيث أن للعوامل سابقة الذكر قدرة على تكوين معقدات ذائبة مع كلا الأيونين. (4)

ومن جهة أخرى أثبتت الدراسات الحديثة أن بعض المعقدات الأминية لبعض العناصر الانتقالية لها القدرة على إعاقة وإيقاف نمو الخلايا السرطانية ومن أمثلة هذه المركبات هي معقدات البلاتين الثنائي مثل (ثنائي كلورو ثنائي أمين البلاتين (II)) و (ثنائي كلورو إيثيلين ثنائي أمين البلاتين (II)). (5)

كذلك لا ننسى استخدام المعقدات مثل معقدات الحديد الثلاثي مع الـ EDTA والتي تستخدم لعلاج الآفات الزراعية التي تصيب النباتات مثل نقص الحديد (Iron chlorosis) والذي له تأثير كبير على أغلب النباتات خصوصاً الحمضيات. (5)

ومن هنا تأتي أهمية دراسة المعقدات وخواصها المختلفة من استقرارية وذائبية وغيرها من الخواص التي من الممكن أن توظف في تطبيقات عملية مفيدة. ومن المعروف أن أكثر العناصر

قدرة على تكوين المعقدات هي العناصر الإنتقالية (Transition elements) كذلك فإن نسبة كبيرة من معقدات هذه العناصر لها تطبيقات عملية كثيرة.

درست عناصر هذه المجموعة على أساس دورية الخواص الكيميائية والفيزيائية لعناصرها فضلاً عن اشتراكها في صفات عامة من حيث تفاعلاتها الكيميائية ونشاطاتها المختلفة. أطلق على المجموعة الأولى من العناصر الإنتقالية مجموعة العناصر (d) (d-Block Elements)، على أساس أن قلبك (d) الأخير في بنائها الذري غير مكتمل بالعدد الكافي من الإلكترونات (عشرة إلكترونات)، أو بمعنى آخر غير مشبع سواء أكان ذلك في الحالة الذرية الحرة أو إحدى حالاتها التأكسدية.⁽¹⁾

ومجموعة (d) من العناصر الإنتقالية تأخذ مكانها في ثلاث سلاسل من الجدول الدوري تسمى بالسلاسل الإنتقالية، وتقع تحت بعضها البعض وتقابل الدورات الرابعة والخامسة والسادسة، وعدد عناصر كل سلسلة عشرة (ثلاثون عنصر للسلاسل الثلاث)، فالسلسلة الأولى (تقابل الدورة الرابعة) تبدأ بعنصر السكندنيوم (Sc) وعدده الذري (21) وتنتهي بعنصر الزنك (الخاصين) (Zn) وعدده الذري (30) وتوزيعها الإلكتروني ينتهي بـ $4s 3d$. أما السلسلة الثانية (تقابل الدورة الخامسة) فتبدأ بعنصر الإيتريوم (Y) وعدد الذري (39) وتنتهي بعنصر الكاديوم (Cd) والذي عدده الذري (48) وتوزيعها الإلكتروني ينتهي بـ $5s 4d$ ، أما السلسلة الثالثة (تقابل الدورة السادسة) فتبدأ بعنصر اللانثانيوم (La) والذي عدده الذري (57) ثم الهافنيوم (Hf) وعدده الذري (72) وتنتهي بعنصر الزنبيق (Hg) الذي عدده الذري (80) وتوزيعها الإلكتروني $6s 5d$ ، نلاحظ بالنسبة لعناصر السلسلة الثالثة أن الأعداد الذرية لآتزداد بالتدرج كما هو قبلاً، ويعود ذلك إلى أن عنصر السيريوم (Ce) والذي له العدد الذري (58) يكون له التوزيع الإلكتروني $6s^2 4f^1 5d^1$ وهكذا تضاف إلكترونات إلى فلك $4f$ بينما الأمر مختلف في حالة اللانثانيوم، لأن فلك $4f$ أعلى طاقة من فلك $5d$ وهكذا بالنسبة للعناصر التي تلي اللانثانيوم (من الهافنيوم حتى الزنبيق).⁽²⁾

إن عناصر المجموعة (d) في الجدول الدوري تشغل عمودياً العوائل من IB إلى 8B على أساس مجموع إلكترونات غلاف التكافؤ، وكما هو متبع في مثل هذه الحالة. وكل عائلة تشمل عمودياً ثلاثة عناصر، حيث يعود العنصر الأول إلى السلسلة الإنتقالية الأولى والثاني إلى السلسلة الإنتقالية الثانية وهكذا فإن العنصر الثالث يعود للسلسلة الإنتقالية الثالثة ومن ثم فإن عناصر الحديد (Fe) والكوبلت (Co) والنيكل (Ni) من السلسلة الإنتقالية الأولى وعناصر الروتينيوم (Ru) والروديوم (Rh) والبلاديوم (Pd) من السلسلة الإنتقالية الثانية، وكذلك عناصر الأوزميوم

(Os) والإيريديوم (Ir) والبلاتين (Pt) من السلسلة الإنتقالية الثالثة. هذه العناصر التسعة تتشابه أفقياً أكثر من تشابهها عمودياً، لذا سميت بالثلاثيات وكل ثلاثية منسوبة إلى أحد عناصرها الأكثر شيوعاً، وعلى هذا الأساس سميت مجموعة الحديد والكوبلت والنيكل بثلاثية الحديد، وسميت مجموعة الروتينيوم والروديوم والبلاديوم بثلاثية البلاديوم، مجموعة الأوزميوم والإيريديوم والبلاتين بثلاثية البلاتين.⁽³⁾

أما العنصر التاسع في السلسلة الأولى وهو النحاس (Cu) وعدده الذري (29) فهو يشغل العائلة IB، وأخيراً الزنك وعدده الذري (30) ويشغل العائلة IIB.

إن العناصر الثلاثة الأخيرة من السلاسل الإنتقالية الثلاث، الزنك والكاديوم والزنبيق لا ينطبق عليها تعريف العناصر الإنتقالية، لأنه لا تعرف لها مركبات ذات حالات تأكسدية أعلى من (+2)، وبهذا فإن أفلاك (d) التكافؤية لها مشبعة بالإلكترونات فهي تكون ضمن العناصر الممثلة في الجدول الدوري، لكن تشابه خواصها وتفاعلاتها مع العناصر الإنتقالية جعلها امتداداً لها.

أما العناصر الإنتقالية الأخرى والمسماة مجموعة (f) (f-Block Elements) أو مجموعة العناصر الأرضية النادرة (Rare Earth Elements)، فهي عناصر انتقالية في حالاتها الحرة أو في إحدى حالاتها التأكسدية تكون أفلاك (f) التكافؤية لها غير مشبعة بالإلكترونات.⁽³⁾

وتتقسم عناصر مجموعة (f) على سلسلتين، أولهما تسمى باللانثانات (Lanthanides) وهي أربعة عشر عنصراً وتأتي بعد عنصر اللانثانيوم (La) وعدده الذري (57) وتبدأ بعنصر الميريوم (Ce) وعدده الذري (58) وتنتهي بعنصر اللوتيتيوم (Lu) وعدده الذري (71). أما السلسلة الثانية فتسمى بالأكتيونات (Actinides) لوقوعها بعد عنصر الأكتينيوم (Ac) وعدده الذري (89)، وهي أيضاً أربعة عشر عنصراً تبدأ بعنصر الثوريوم (Th) وعدده الذري (90) وتنتهي بعنصر اللورنسيوم (Lr) وعدده الذري (103)، ومعظم عناصر الأكتينات نشطة إشعاعياً وغير متوفرة في الطبيعة، بل يمكن الحصول عليها من عناصر أخرى.⁽³⁾

لم تكن عناصر سلسلة الأكتينات بوضعها الحالي معروفة حيث كان يعتقد أن عناصر الأكتينيوم ^{89}Ac والثوريوم ^{90}Th والبروتكتينيوم ^{91}Pa واليورانيوم ^{92}U هي آخر عناصر الجدول الدوري ولكن بعد معرفة خواص عنصري النبتونيوم ^{93}Np والبلوتونيوم ^{94}Pu في عام 1941 (العالم مكملان McMillan أستطاع إنتاج النبتونيوم عام 1940) ثم توالى اكتشاف العناصر

الأخرى بحيث أمكن تثبيت عناصر السلسلة كاملة على أساس تشابه خواصها الكيميائية والفيزيائية وبصورة دورية حسب ازدياد أعدادها الذرية.

وكما هو شائع في توزيع العناصر في الجدول الدوري بصورة عامة في دورات (سلاسل) نجد أن الأعداد الذرية تزداد من اليسار إلى اليمين ضمن الدورة الواحدة، هذا يعني أن عدد الإلكترونات يزداد بالاتجاه نفسه، وذلك بإضافة إلكترون إلى غلاف التكافؤ، وتصاحب ذلك زيادة في تأثير الشحنة الموجبة للنواة نتيجة لزيادة عدد البروتونات.

نلاحظ مثلاً في الدورة الثالثة التي تبدأ بالصوديوم وتنتهي بالأرجون أن الإلكترونات الخارجية لعناصر هذه الدورة يحجب بعضها البعض الآخر عن التأثير بالشحنة الموجبة للنواة والذي يزداد من اليسار إلى اليمين بصورة ضعيفة. على ضوء ذلك فإن أنصاف الأقطار الذرية تقل بصورة واضحة بزيادة العدد الذري من الصوديوم ($_{11}\text{Na}$) إلى الأرجون ($_{18}\text{Ar}$)، ونتيجة لنقصان أنصاف الأقطار الذرية فإن السالبية الكهربية (Electronegativity) وطاقة التأين (Ionization Energy) تزدادان من اليسار إلى اليمين ضمن الدورة وبصورة واضحة، أما بالنسبة للعناصر الانتقالية فإن هذا الميل يختلف، فمثلاً عند النظر إلى عناصر السلسلة الانتقالية الأولى (الدورة الرابعة من الجدول الدوري) بدءاً بالسكانديوم ($_{21}\text{Sc}$) إلى النحاس ($_{29}\text{Cu}$)⁽⁴⁾ فإن شحنة النواة تزداد بالطبع ولكن الإلكترونات تكون مضافة إلى الغلاف الثانوي الداخلي (3d)، وهنا فإن إلكترونات (3d) هذه سوف تحجب إلكترونات (4s) عن زيادة تأثير الشحنة الموجبة للنواة بصورة أو بأخرى، وتكون أكثر فعالية من قدرة إلكترونات الغلاف الخارجي على الحجب عن بعضها البعض، لذا فإن أنصاف الأقطار الذرية سوف تقل بزيادة العدد الذري لعناصر السلسلة الانتقالية ولكن بصورة أقل مما يحدث لعناصر الدورة الثالثة الممتدة (Representative Elements).

للسبب نفسه فإن السالبية الكهربية وطاقة التأين تزدادان قليلاً من السكانديوم إلى النحاس، مقارنة لما يحدث من زيادة عند الاتجاه من الصوديوم إلى الأرجون.

إن العناصر الانتقالية أقل موجبة كهربية (Electropositivity) (أكثر سالبة كهربية) من العناصر القلوية وعناصر القلويات الأرضية، وعلى الرغم من ذلك فإن جهود اختزالها القياسية السالبة تظهر أنها تستطيع التفاعل مع الحوامض القوية مثل حامض الهيدروكلوريك محررة غاز الهيدروجين، يستثنى من ذلك النحاس الذي له جهد إختزال موجب فهو لا يحرر الهيدروجين.

على أي حال فإن معظم العناصر الإنتقالية تعد خاملة تجاه الحوامض وتفاعلاتها لا تستمر أو تكون بطيئة أحياناً، وذلك لتكون طبقة من الأوكسيد تمنع استمرار اتصال المعدن بالحامض،⁽⁴⁾ وخير مثال على ذلك تفاعل الكروم مع الحوامض مع أن جهد أختزاله القياسي عال نسبياً ($E^\circ = -0.74$)، إلا أن تكون أوكسيد الكروم Cr_2O_3 يغلف (Coating) المعدن ويمنع استمرار التفاعل.

إن لبعض عناصر السلسلتين الثانية والثالثة جهود اختزال موجبة، لذا فهي لا تذوب في الحوامض المخففة، لذا فإن قيم جهود الإختزال السالبة لمعظم العناصر الإنتقالية تؤدي إلى توظيف هذه الخاصية في استخداماتها كأقطاب موجبة في الخلايا الكهروكيميائية وبالأخص عند ربطها مع قطب الهيدروجين.

إن كثافة العناصر الإنتقالية عالية فمثلاً نجد أن الكثافة تتراوح بين 3 غم/سم³ للسكانديوم و 22.6 غم/سم³ للأريديوم والأوزميوم، والكثافة العالية سببها الوزن الذري العالي والحجم الذري الصغير ورزم الذرات المتقاربة.⁽⁴⁾ معظم العناصر الإنتقالية تتبلور على هيئة سداسي السطوح أو مكعب متقارب الرزم أو مكعب مركزي الجسم ولها درجات انصهار عالية. العناصر الإنتقالية الواقعة بعد العنصر الخامس من كل سلسلة تحتاج إلى طاقة عالية لفقدان إلكتروناتها الخارجية لإعطاء أيونات موجبة وذلك لزيادة تأثير الشحنة الموجبة للنواة.

إن معظم مركبات العناصر الممثلة في الجدول الدوري بيضاء أو عديمة اللون إذا كانت بحالة بلورية منفردة، بينما بلورات مركبات العناصر الإنتقالية تبدي ألواناً أخاذة، والصفة الأخرى الهامة لمركبات العناصر الإنتقالية هي أن معظمها بارامغناطيسية (Paramagnetic)، أي تتجذب باتجاه المجال المغناطيسي الخارجى لوجود إلكترونات منفردة في تركيبها كما أن كيمياء العناصر الإنتقالية تغطي عليها قابلية هذه العناصر لتكوين مركبات معقدة أو إعطائها أيونات معقدة، والمقصود بالأيون المعقد أو الجزيئة المعقدة أنها مادة متعددة الذرات تحتوي على ذرة أو أيون معدني محاط بعدة عضائد (Ligands)، والعضيدة إما أن تكون أيوناً أو جزيئة مرتبطة بالأيون المركزي ربطاً تناسقياً، والتناسق (Coordination) هذا يتطلب وجود مزدوج إلكترونى حر مصدره العضيدة (على الأيون أو إحدى ذراته أو إحدى ذرات الجزيئة) وقلبك فارغ عند الذرة المعدنية المركزية. وعلى هذا الأساس يمكن أن ينظر إلى التناسق وتكوين الأيون المعقد على أنه تفاعل حامض لويس مع قاعدة لويس. الحامض هو أيون أو ذرة المعدن المستقبلية للإلكترونات والقاعدة هي العضيدة المانحة للإلكترونات.⁽⁵⁾

ويسمى عدد العضائد التي تترتب هندسياً حول الذرة المركزية أو الأيون المركزي بعدد التناسق (Coordination number). إن أكثر أعداد التناسق شيوعاً هي (4) و (6) ، والعدد التناسقي (4) يعطي شكلاً هندسياً أو فراغياً للأيون المعقد أو الجزيئة المعقدة إما أن يكون رباعي السطوح (Tetrahedral) أو مستوي مربعي (Square planer) اعتماداً على نوع العضيدة، بينما العدد التناسقي (6) يعطي للأيون المعقد شكلاً هندسياً هو ثماني الأوجه أو ثماني السطوح (Octahedral).

إن العضيدة يمكن أن تتناسق مع الذرة المركزية أو الأيون المركزي من موقع واحد لاحتوائها على مزدوج إلكتروني حر واحد وتسمى أحادية السن (Monodentate) ، أو أنها تملك مزدوجين إلكترونيين حريين على ذرتين مختلفتين فتسمى مثل هذه المعقدات بالمخيلية (Chelating)، والعضيدة هنا تسمى ثنائية السن (bidentate) وهكذا فإن هناك عضائد متعددة السن (polydentate).⁽⁶⁾

هناك بعض العضائد تملك على ذرة من ذراتها مزدوجين إلكترونيين حريين، وبذا يمكن للعضيدة هذه أن تكون جسراً بين أيونين معدنيين والمعقدات الناتجة تسمى بالمعقدات الجسرية (Bridge Complexes).

2.1 نظرية فيرنر في التناسق Werner's Coordination Theory:

لقد طرح الكثير من العلماء تفسيرات مختلفة لتكوين المعقدات كان أكثرها منصباً على أساس تفاعلات الإضافة (Addition Reactions)، أو استخدام نظرية السلسلة في المركبات العضوية لتفسير تكون المعقدات، والأمر لا يعدو كونه اقتراضات أو نظريات طرحت من قبل العديدين منهم كـ"Graham" عام 1837 و"كلاوس" Claus عام 1854 و"بلومستراند" Blomstrand عام 1869 وأخيراً "جورجنسن" Jorgensen عام 1878. لكن فيرنر في نظريته التي أعلنها عام 1893 أوجد تفسيراً منطقياً ومقبولاً لتكوين المعقدات مما جعل الكيمياء غير العضوية تقفز خطوات سريعة إلى الأمام.⁽⁶⁾

لقد امتلكت نظرية فيرنر الإجابة على التساؤلات حول بعض التفاعلات الكيميائية، فمثلاً ما كان يطرح حول تفاعل ثلاثي كلوريد الكوبلت (Co Cl₃) والأمونيا (NH₃) وكلاهما مركب مستقر لينتج معقد له الصيغة Co Cl₂ . 6NH₃.

ولتوضيح الأمر افترض فيرنر أن العناصر عموماً تظهر نوعين من التكافؤ، هما التكافؤ الأولي (Primary Valence) ويقابله بالمفهوم الشائع حالياً العدد التأكسدي (Oxidation Number) والتكافؤ الثانوي (Secondary Valence) ويقابله حديثاً العدد التناسقي (Coordination Number)، على هذا الأساس فإن للكوبلت في المعقد $(\text{Co Cl}_2 \cdot 6\text{NH}_3)$ تكافؤاً أولياً هو (3) وتكافؤاً ثانوياً هو (6)، وفي أيامنا هذه نكتب صيغة المعقد كالاتي: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ لنشير إلى أن جزيئات الأمونيا وأيون الكوبلت تشكل أيوناً معقداً، أما أيونات الكلوريد فإنها ليست جزءاً من هذا الأيون المعقد ولكنها ترتبط به بواسطة قوى أيونية (تجاذب إلكتروستاتيكي بين أيون موجب وأيون سالب)، وهكذا فإن التكافؤين السابقين يتم إنباعهما بواسطة أيونات الكلوريد وجزيئات الأمونيا. (6)

لقد أرمى فيرنر قواعد الكيمياء الفراغية للمركبات التناسقية واستطاع هو نفسه تحضير مئات من المركبات التناسقية المعقدة وخلال مدة ليست طويلة من حياته، وتلك المعقدات دعمت بخواصها وتراكيبها نظريته، وهكذا تم تطوير العديد من النظريات لتفسير الربط في المعقدات وبالأخص معقدات العناصر الإنتقالية وهذه النظريات هي:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| نظرية رابطة التكافؤ | (V. B. T) (Valence Bond Theory). |
| نظرية الأفلاك الجزيئية | (M. O. T) (Molecular Orbital Theory). |
| وأخيراً؛ نظرية المجال البلوري | (C. F. T) (Crystal Field Theory). |

والنظرية الأخيرة تعتبر أكثر النظريات تطابقاً مع الخواص المغناطيسية والألوان لكثير من المعقدات. (7,8,9)

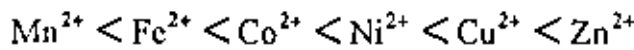
3.1 استقرارية المعقدات Stability of Complexes:

مادامنا قد عرفنا كيفية تكون المعقدات فلا بد لنا من معرفة العوامل التي تؤثر في استقراريتها عند تكونها إذ أن استقراريتها تجعلنا نستطيع تحليلها ودراستها طيفياً وهناك عوامل عديدة تؤثر في استقرارية (ثبات) المعقدات هي كالاتي:

1.3.1 طبيعة الأيون الفلزي Nature of the Metal Ion:

إن أيونات الفلزات القلوية والأترية الأرضية (مجموعة البريليوم) لها توزيعات إلكترونية تشبه التوزيع الإلكتروني للغازات النبيلة، ثم إن عناصر اللانثانات والأكتينيدات تشترك في كونها

لا تكون معقدات مستقرة بأعداد كبيرة وفي الأغلب فإن معقداتها أقل استقراراً من معقدات عناصر السلاسل الإنتقالية الثلاث، وأكثر معقداتها استقراراً تلك التي تكونها مع بعض الأيونات السالبة صغيرة الحجم كالفلوريد مثلاً أو مع عضيدة تمتلك ذرة أكسجين تستطيع منح مزدوج إلكتروني، أو مع بعض العضائد التي تحتوي ذرة نيتروجين كما هو في الـ (EDTA). وأشهر الأمثلة على ذلك تكون معقدات الكلوروفيل من أيونات المغنيسيوم (Mg^{2+}) وحلقة البروفيرين. هناك أيونات فلزية تمتلك ثمانية عشر إلكترونات في غلافها الخارجي ومن أمثلتها Ti^{4+} ، Cd^{2+} ، Hg^{2+} ، Zn^{2+} ، Cu^{+} ، Au^{+} ، Ag^{+} ، Sn^{4+} فإنها تكون معقدات مستقرة مع الهاليدات والأمونيا والسيانيدات خاصة وأن استقراريتها تزداد بازدياد حجم الأيون الفلزي، أما بالنسبة للعناصر الإنتقالية فإن الأيونات ثنائية التكافؤ منها (أي من Mn^{2+} إلى Zn^{2+}) فإن زيادة الاستقرار تزداد باتجاه الزنك أي باتجاه نقص أنصاف الأقطار الأيونية وهذا عكس ما حدث في المجموعة الأولى، ثم إن الإستقرارية تخضع للعلاقة التي وضعت من قبل ارفنك وويليمر (12،11،10) (Irving - Williams) حيث أوضحت العلاقة -ولأكثر من ثمانين عضيدة- بأن الإستقرارية يمكن ترتيبها كالتالي:



ومن السهل ربط الأمر بزيادة جهدي التآين (الأول والثاني) باتجاه نفسه فضلاً عن ذلك فإن الأمر يمكن أن ينسحب على الألفة الإلكترونية لأن العلاقة طردية بين كل من السالبية الكهربائية وجهد التآين.

وهناك حقيقة لابد من الإشارة إليها وهي أن لبعض العناصر الإنتقالية المذكورة سابقاً حالات تأكسد أخرى أعلى من (M^{2+}) تكون معقدات أكثر استقراراً، أي أن الأمر له علاقة بزيادة الشحنة على الأيون الفلزي وفي بعض المعقدات يمكن أن يزداد استقرار المعقد نتيجة لتكون الترابط الخلفي أو الرجوعي (Back Bonding) أي أن الأيون الفلزي يمنح فلماً فارغاً في العضيدة مزدوجاً إلكترونياً ولهذا فإن عناصر الدورة الثانية تكون مناسبة أكثر من غيرها لهذا الأمر. (2)

2.3.1 طبيعة العضيدة :Nature of Ligand

وجد عملياً بأن العناصر الواقعة إلى يمين الجدول الدوري، أي التي لها سالبية كهربائية عالية تكون معقدات أكثر استقراراً، فمثلاً نجد أن الهالوجينات يزداد استقرار معقداتها مع الفلزات بزيادة السالبية الكهربائية، ويمكن أن نكتب ترتيبها من حيث استقرار معقداتها كالآتي:



لكن بعض الفلزات الإنتقالية تكون معقدات مع الهالوجينات باستقرارية تتبع عكس الترتيب السابق، كما هو حاصل في حالة الأيونات Pt^{2+} ، Hg^{2+} ، Ag^+ ، Cu^+ ، Cd^{2+} (13).

إن أهم صفة للعضائد والتي لها مدلول مباشر على استقرارية المعقدات التي تكونها، هي القاعدية وكانت قد درست من قبل العالم "بيير Bierrum" ولأول مرة، وذلك عند بحثه في استقرارية معقدات الأمينات مع كل من Ag^+ و Hg^{2+} ، حيث وجد أن النسبة بين ثابت استقرار أمين الفلز وقاعدية العضيدة تساوي مقداراً ثابتاً ولسلسلة من العضائد كالأمينات الأولية مثلاً، وبالطبع عند ثبوت العوامل الأخرى.

أما العضائد المخيلية (Chelating Ligands) فإنها تكون معقدات أكثر استقراراً من العضائد الأخرى، فمثلاً معقدات الإيثيلين ثنائي أمين (en) (Ethylenediamine) تكون أكثر استقراراً من معقدات الأمونيا وباقي الأمينات الأحادية، كذلك فإن العضائد المخيلية تكون حلقات عند ارتباطها مع الأيونات المعدنية فمثلاً الـ (en) تكون حلقة خماسية مما يزيد من استقرار المعقد الناتج في حين أن ثنائي أمينو بروبان (Diaminopropane) يكون حلقة سداسية، وهكذا ولكن الإستقرارية تقل في حالة زيادة عدد ذرات النيتروجين في العضيدة كما هو حاصل في ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين (dien) (Diethylenetriamine) التي تحتوي على ثلاث ذرات نيتروجين تشترك في تكوين حلقتين خماسيتين مع الأيون المعدني، وبالطريقة نفسها فإن الحوامض الكربوكسيلية الأمينية $(HOOC CH_2)_2 N (CH_2)_n N (CH_2 COOH)_2$ تقل استقرارية معقداتها مع الأيونات الموجبة إذا زادت قيمة (n) عن (2) وذلك راجع إلى تكون حلقات سداسية في حالة (n = 3) وسباعية في حالة (n = 4) وهكذا. (14)

وعندما تحتوي العضيدة على ترائق مع عدم تشبع فإن الحلقة السداسية التي تكونها العضيدة المترافقة (Conjugate Ligand) مع الأيون المعدني تكون أكثر استقراراً من غيرها، وذلك لوجود الطنين (Resonance)، ومن جهة أخرى فإن العضائد الكبيرة تسبب إعاقة فراغية

(steric Hindrance) مما يقلل استقرارية معقداتها مع الأيونات المعدنية إلى حد كبير، وخير مثال على ذلك معقدات (2 - ميثيل - 8 - هيدروكسي كوينولين) (2-Methyl -8-hydroxy quinoline) مع بعض الأيونات الفلزية التي تكون أقل استقراراً من معقدات الأيونات الفلزية نفسها مع العضيدة (8 - هيدروكسي كوينولين) (8-hydroxy quinoline) مع أن لها القوة القاعدية نفسها.⁽⁴⁾

الجزء الثاني:

العملي

EXPERIMENTAL

العملي EXPERIMENTAL

1.2 تحضير المحاليل Preparation of Solutions:

1.1.2 تحضير محلول كبريتات النحاس Cooper Sulphate:

تمت إذابة الكمية اللازمة من كبريتات النحاس (proanalyzi merck, analar grade) (26.760 غم) في كمية ملائمة من الماء المقطر (1000 سم³) (الماء المستخدم لتحضير جميع المحاليل مقطر مرتين) للحصول على محلول من هذه المادة بتركيز 0.1 مولاري.

2.1.2 تحضير محلول كبريتات الحديدوز Ferrous Sulphate:

بإضافة الكمية اللازمة من كبريتات الحديدوز (proanalyzi merck, analar grade) (25.991 غم) في كمية من الماء المقطر (1000 سم³) للحصول على محلول من هذه المادة بتركيز 0.1 مولاري، مع إضافة 5 مل من حامض الكبريتيك المركز لكل 1000 سم³ من المحلول لمنع عملية الترسيب.

ونظراً لأن للكثير من الأيونات المرتبطة بالأيون المعقد حزم امتصاص يمكن لوجودها أن يحدث تداخل، فمثلاً لتنترات والنيتريت وأيونات الأوكسي السالبة (Oxyanion) حزم امتصاص قوية في المنطقة فوق البنفسجية (التي لا تتداخل مع أطيف d - d) وأخرى ضعيفة عند 000.30 سم⁻¹ حوالي 10، مشابهة لحزم امتصاص d - d لذا فهناك احتمال حدوث خطأ في تشخيص هذه الحزم كحزم d - d.

في حين نلاحظ أن بعض الأيونات المرتبطة الأخرى لا تعطي مثل هذه الحزم مثل SO_4^{2-} و Cl^- و ClO_4^- (7).

ومن هنا استخدمنا أيون الكبريتات SO_4^{2-} كأيون مرتبط منعا لحدوث خطأ ناتج من تداخل الإمتصاصات.

3.1.2 تحضير محلول الأورثوفينيلين ثنائي الأمين (O-phenylene diamine):

هذه المادة تعد من ضمن الأمينات الأروماتية ثنائية الأمين، ومن المعروف أن هذه الفصيلة من المواد سهلة التأكسد عند تعرضها للهواء. (19,18)

ومن هنا فمن الضروري تنقية المادة قدر الإمكان للتخلص من الجزء المتأكسد قبل استخدامها والمحافظة عليها من التأكسد طيلة فترة الدراسة.

وبناءً على ذلك فقد قمنا بإجراء إعادة بلورة لكمية مناسبة من الأورثوفينيلين ثنائي الأمين قبل استخدامها، ولقد تمت إعادة البلورة للمادة باستخدام الماء الساخن كمذيب كذلك تم تجفيف المادة بعد إعادة بلورتها تحت أجواء مفرغة من الهواء وعند درجة حرارة 75°م.

وبعد ذلك تمت إذابة الكمية اللازمة من هذه المادة (10.814 غم) في حجم ملانم من الماء المقطر (1000 سم³) للحصول على محلول منها بتركيز 0.1 مولاري، ومن ثم مررنا غاز النيتروجين في هذا المحلول لطرد الهواء الموجود بداخله، كذلك فقد تم حفظ المحلول تحت النيتروجين وفي مكان مظلم لمنع تأكسده.

4.1.2 محلول هيدروكسيد البوتاسيوم:

Potassium Hydroxide Solution:

تمت إذابة الكمية اللازمة من هيدروكسيد البوتاسيوم (proanalyzi merck, analar grade) (0.0560 غم) في كمية مناسبة من الماء المقطر (1000 سم³) للحصول على محلول بتركيز 0.001 مولاري وذلك لاستخدامه في ضبط الرقم الهيدروجيني (الـ pH).

5.1.2 محلول حامض الهيدروكلوريك:

Hydrochloric acid Solution:

تم تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 0.001 مولاري لاستخدامه في ضبط الرقم الهيدروجيني.

2.2 الأجهزة Instruments:

1.2 مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

U.V and Visible spectrophotometer:

في البداية قمنا باستخدام ثلاثة أجهزة طيفية للمقارنة بين حساسيتها واختيار إحداها والأجهزة هي:

1. DR. LANGE U.V/Vis Spectrophotometer, CADAS 100, (West Germany).

(هذا الجهاز خاص بالمختبر المركزي لتحليل المياه بمصراته)

2. SP 8 - 200 U.V/Vis Spectrophotometer, PYE UNICAM (England).

(هذا الجهاز خاص بالشركة الليبية للحديد والصلب).

3. DR. LANGE U.V/Vis Spectrophotometer, LS500, (West Germany).

(هذا الجهاز خاص بأمانة الصحة بمصراته)

ومن خلال النتائج المتحصل عليها وجدنا أن الجهاز الأخير (3) يعتبر أكثرها دقة وحساسية مما جعلنا نعتمد عليه في بحثنا هذا.

2.2.2 جهاز قياس الرقم الهيدروجيني pH METER :

(WTW) - Portable pH - Meter 8120 weilheim i. OB (West Germany).

3.2.2 الموازين:

استخدم في هذه الدراسة ميزان الكتروني من النوع Sartorius Basic نسبة الخطأ فيه (± 0.0001) .

4.2.2 الفرن المستخدم للتجفيف:

هو من النوع:

HERAEUS Typ RVT 360 HANAU (Germany).

3.2 الطرق الطيفية المستخدمة لتحديد صيغ المعقدات وثوابت استقرارها:

Spectrophotometric Methods for Determination Stoichiometry and Stability of Complexes:

1.3.2 طريقة المتغيرات المستمرة (طريقة جوب):

Continuous Variation Method:

هذه الطريقة أكتشفت من قبل جوب⁽²⁰⁾ (Job)، وطورت من قبل فازبورج وكوبير⁽¹⁷⁾ (Vosburgh and Cooper). وطبقاً لهذه الطريقة يتم في البداية تجهيز محلولين بتركيزين متساويين من الأيون المعدني والعضيدة وباستخدام هذين المحلولين يتم تحضير مجموعة من العينات ذات الحجم الثابت بحيث يتغير الكسر المولي للأيون المعدني خلال هذه العينات من صفر إلى 1.00 .

كذلك يجب تثبيت باقي المتغيرات التجريبية التي من الممكن أن تؤثر في تكون المعقد مثل درجة الحرارة والرقم الهيدروجيني، وفي هذه الدراسة تمت السيطرة على الرقم الهيدروجيني باستخدام محلولي هيدروكسيد البوتاسيوم وحامض الهيدروكلوريك المخففين المناسبين لهذا الأمر. ولتحديد عدد المعقدات المتكونة والأطوال الموجية المقابلة لأكثر امتصاصات هذه المعقدات فقد تم إجراء مسح للطول الموجي لكل عينة في المنطقة المراد الدراسة عندها، وهي هنا المنطقة الواقعة بين 350 إلى 800 نانومتر.

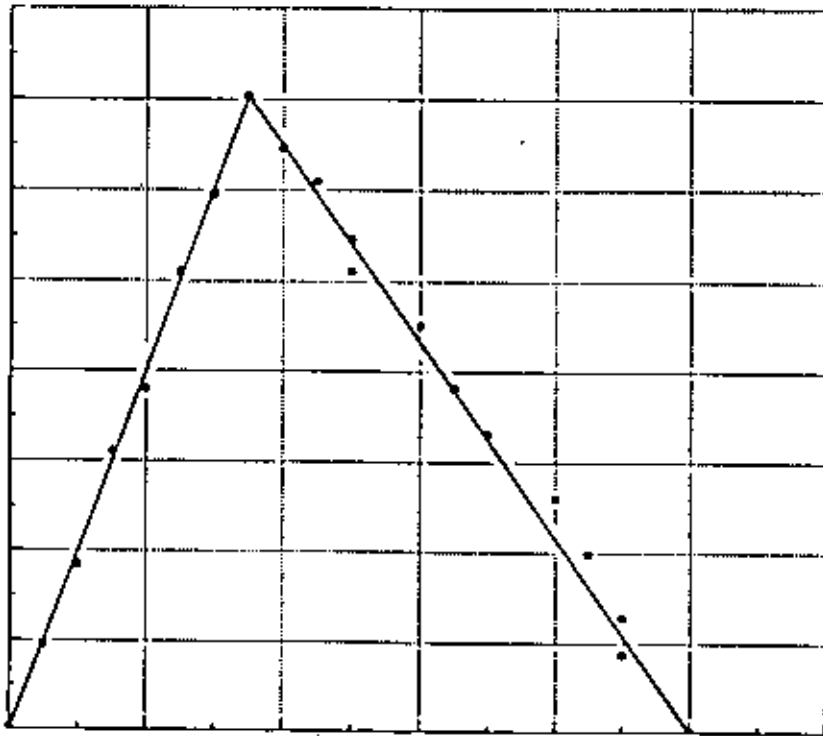
ومن النتائج المتحصل عليها يمكن ملاحظة أن قمم الامتصاص تحدث إما عند طول موجي ثابت، وهذا يدل على تكون معقد واحد في كل العينات، أو أن تحدث قمم الامتصاص عند عدة أطوال موجية، وهذا يدل على تكون أكثر من معقد، وهنا يمكن القول أن عدد المعقدات المتكونة يكون بعدد الأطوال الموجية التي تحدث عندها قمم الامتصاص. وبعد تحديد عدد المعقدات المتكونة والأطوال الموجية التي تعطي عندها هذه المعقدات أكبر امتصاصات يتم اختيار أحد الأطوال الموجية، ويقاس الامتصاص لكل العينات عند هذا الطول الموجي بقصد دراسة المعقد الذي يعطي أكبر امتصاص عند الطول الموجي الذي تم اختياره.

ومن نتائج القياسات يتم تصحيح الامتصاص لكل عينة وذلك بطرح مجموع امتصاصي تركيز الأيون المعدني والعضيدة من امتصاص العينة.

من المتوقع، وحسب هذه الطريقة، أن الإمتصاص سيزداد تدريجياً بداية من العينة ذات الكسر المولي صفر للأيون المعدني وحتى الوصول إلى عينة معينة (x) حيث نلاحظ عندها أكبر امتصاص ثم يبدأ الإمتصاص بالإنخفاض.

إن العينة (x) التي تعطي أكبر امتصاص تكون هي العينة المحتوية على النسبة الصحيحة (من الأيون المعدني إلى العضيدة) التي يتكون بها المعقد وبذلك فإنه عند رسم منحنى يوضح العلاقة بين الإمتصاص والكسر المولي للأيون المعدني، فإننا سنلاحظ ظهور قمة في المنحنى كما هو موضح في الشكل (1.2) وعند تحديد الكسر المولي للأيون المعدني $\left(\frac{M}{M+L}\right)$ المقابل لقمة المنحنى فإنه يمكن معرفة النسبة (L : M) التي يتكون بها المعقد المدروس ومنها يمكن تحديد صيغته.

الإمتصاص



الكسر المولي $\left(\frac{M}{M+L}\right)$

الشكل (1.2) يوضح الشكل العام لمنحنى طريقة المتغيرات المستمرة "طريقة جوب" (17،20)

إن الزيادة في الإمتصاص المصاحبة لتغير قيم الكسر المولي من صفر إلى الكسر المولي للعينة (x) المحتوية على النسبة (M : L) التي يتكون بها المعقد تعزى إلى الزيادة في تركيز المعقد الناتجة عن الزيادة في تركيز الأيون المعدني [M] ، في حين أن تركيز العضيدة [L]

يوجد بوفرة ولا يمكن أن يستهلك بأكمله إلا عند العينة (x) والتي عندها يتم استهلاك كل التراكيز الموجودة من [M] و [L] وبذلك نحصل على أكبر تركيز من المعقد مما يؤدي إلى الحصول على أكبر امتصاص.

أما الإنخفاض في الإمتصاص المصاحب للزيادة في الكسر المولي للأيون المعدني $\left(\frac{M}{M+L}\right)$ بعد العينة (x) فيعزى إلى النقص في تركيز العشيبة [L] ، في حين يكون تركيز الأيون المعدني [M] موجوداً بزيادة. إن النقص في تركيز العشيبة يؤدي إلى نقص في تكون المعقد مما يؤدي إلى نقص في الإمتصاص.

2.3.2 طريقة النسب المولية Molar Ratio Method:

أول من استخدم هذه الطريقة هما يو وجونز⁽¹⁶⁾ (Yoe - Jones) وتطبق هذه الطريقة بشكل مشابه للطريقة السابقة حيث يتم في البداية تجهيز محلولين بتركيزين متساويين من الأيون المعدني والعشيبة وباستخدام هذين المحلولين يتم تحضير مجموعة من العينات المختوية على نسب مولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ مختلفة تضم كل النسب التي يكون تكون المعقدات بها محتملاً.

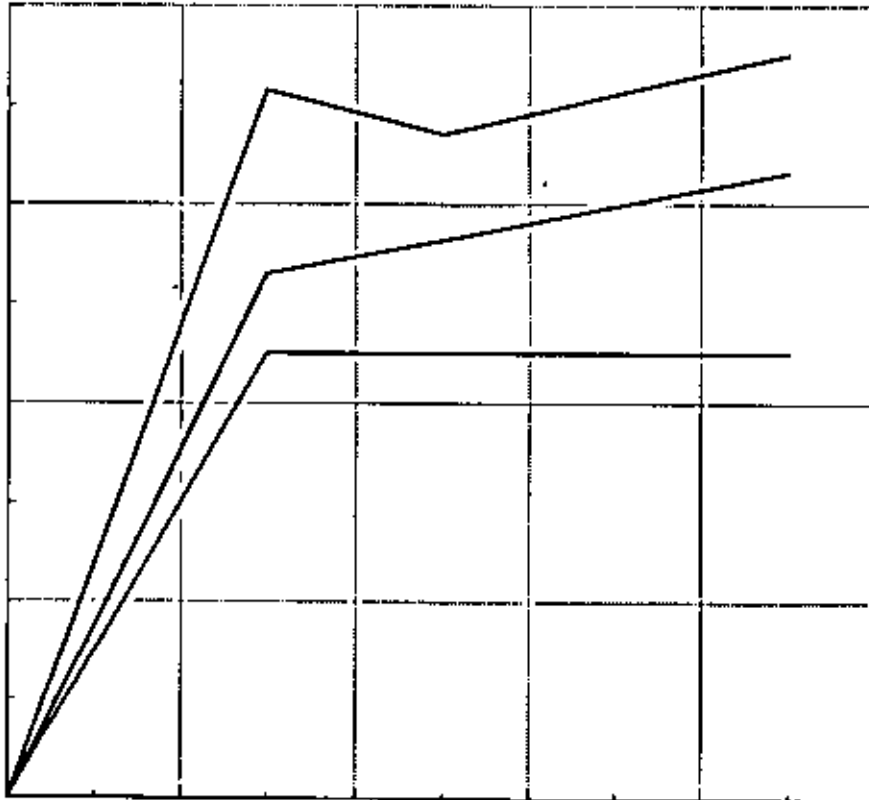
ويتم ذلك عن طريق تثبيت تركيز الأيون المعدني في كل العينات وتغيير تركيز العشيبة من عينة إلى أخرى (وحيث أن التركيزين المستخدمين من الأيون المعدني والعشيبة متساويان لذلك يمكن الاستدلال على النسبة $\left(\frac{L}{M}\right)$ بالحجم). كذلك فإنه من الضروري أن يكون لكل العينات الحجم نفسه، ويمكن تحقيق ذلك باستخدام الماء المقطر مع مراعاة ضبط الرقم الهيدروجيني لكل العينات وتحضيرها عند درجة الحرارة نفسها.

وبعد تجهيز العينات يتم تحديد عدد المعقدات المتكونة والأطوال الموجية التي تمتص عندها هذه المعقدات بالطريقة السابقة نفسها (المذكورة في طريقة المتغيرات المستمرة) ففي حالة تكون معقد واحد فإن أكبر امتصاصات ستظهر عند طول موجي ثابت تقريباً. وبذلك يتم تصحيح الإمتصاص لكل عينة بالطريقة نفسها المتبعة سابقاً ويرسم منحنى يوضح العلاقة بين الإمتصاص والنسبة المولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ والتي تمثل عدد مولات العشيبة (L) لكل مول واحد من الأيون المعدني (M).

إن المنحنى في هذه الحالة سيأخذ إما شكل المنحنى (ب أو جـ) من الشكل (2.2)، ومن نقطة التقاطع يمكن تحديد النسبة المولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ ومنها صيغة المعقد.

أما في حالة تكون أكثر من معقد في العينات فإن أكبر امتصاصات ستظهر عند أكثر من طول موجي ويكون عدد المعقدات المتكونة بعدد الأطوال الموجية المقابلة لقمم الامتصاص وفي هذه الحالة تتم دراسة كل معقد على حدة وذلك بقياس امتصاص كل العينات عند الطول الموجي الذي يمتص عنده هذا المعقد وبعد تصحيح الامتصاص يتم رسم منحنى يوضح العلاقة بين الامتصاص والنسبة المولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ وفي هذه الحالة فإن المنحنى سوف يظهر كما في الشكل (2.2) ومن عدد الإنكسارات الحادثة في المنحنى يمكن تحديد عدد المعقدات الناتجة. كذلك من النسب المولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ المقابلة لكل انكسار يمكن تحديد صيغة كل معقد.

الامتصاص



النسبة المولية $\frac{L}{M}$

الشكل (2.2) يوضح الأشكال المتوقعة لطريقة النسب المولية (16).

- (أ) في حالة تكون أكثر من معقد
 (ب) في حالة تكون معقد واحد (العضيدة (L) تمتص عند الطول الموجي الذي تمت عنده الدراسة).
 (ج) في حالة تكون معقد واحد (العضيدة (L) لا تمتص عند الطول الموجي الذي تمت عنده الدراسة).

وفي حالة تكون أكثر من معقد وكما ذكرنا سابقاً، يستدل على ذلك بعدد الأطوال الموجية المقابلة لقمم الإمتصاص ومن عدد الإنكسارات الظاهرة في منحنى طريقة النسب المولية، فإنه يجب تطبيق الطريقتين عند كل الأطوال الموجية التي تقابل قمم الإمتصاص وذلك في حالة مايراد دراسة كل المعقدات.

إن النتائج المتحصل عليها لا يمكن الاعتداد بها إلا في حالة تطابقها في كلتا الطريقتين.

ويمكن أن تعزى الزيادة في الإمتصاص المصاحبة للزيادة في النسبة المولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ من صفر إلى النسبة المولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ المقابلة لنقطة الإنكسار إلى الزيادة في تركيز المعقد في العينة، حيث أن تركيز الأيون المعدني $[M]$ في كل العينات ثابت في حين أن تركيز العضيدة متغير من عينة إلى أخرى، وبذلك فإن الزيادة في الإمتصاص ستستمر مع الزيادة في تركيز العضيدة التي تسبب زيادة في تكون المعقد حتى الوصول إلى العينة التي تحتوي على النسبة المولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ التي يتكون بها المعقد وبعد هذه العينة نلاحظ أن الإمتصاص يثبت تقريباً هذا إذا كانت العضيدة ذاتها لا تمتص، إما إذا كانت العضيدة تمتص عند الطول الموجي الذي تجرى عنده الدراسة فسنلاحظ أن الإمتصاص يزداد ولكن بشكل قليل كما هو موضح في المنحنى (ب) في الشكل (2.2).

4.2 تأثير المتغيرات التجريبية:

Effects of Experimental Variables:

لقد قمنا بدراسة تأثير كل من الرقم الهيدروجيني، والتركيز، والزمن ودرجة الحرارة على مدى تكون المعقدات الناتجة من تفاعل كل من النحاس الثنائي (Cu^{2+}) والحديد الثنائي (Fe^{2+}) مع الأورثوفينيلين ثنائي أمين وذلك بعد إثبات تكونها وتحديد صيغها التركيبية.

ولقد استخدمنا طرقاً طيفية لإجراء هذه الدراسات آخذين بنظر الاعتبار تثبيت كل المتغيرات التجريبية ماعدا المتغير الذي تحت الدراسة.

1.4.2 تأثير الرقم الهيدروجيني Effect of (pH):

يتم في البداية تطبيق الطريقتين الطيفيتين اللتين سبق شرحهما (طريقة النسب المولية وطريقة المتغيرات المستمرة) عند أرقام هيدروجينية مختلفة وفي الغالب عند ثلاثة أرقام هيدروجينية تشمل كل مناطق الرقم الهيدروجيني (الحامضية، المتعادلة والقاعدية). وذلك للتأكد من أن التغير في الرقم الهيدروجيني لا يؤدي إلى تغير في صيغ المعقدات الناتجة.

ومن ثم تجري دراسة أكثر تفصيلاً توضح من خلالها مدى تأثير كل معقد على انفراد بالتغير في الرقم الهيدروجيني وذلك بتحضير مجموعة من العينات المحتوية على الأيون المعدني والعضيدة وبنسبة تكون المعقد محل الدراسة. هذه العينات يتم تثبيت جميع المتغيرات التجريبية لها ما عدا الرقم الهيدروجيني والذي يضبط بحيث يتغير من عينة إلى أخرى، وغالباً ما يكون ذلك ضمن المدى من $\text{pH} = 2.00$ إلى $\text{pH} = 9.00$ ، وبذلك يتم تغطية كل مناطق الرقم الهيدروجيني.

وبعد تجهيز هذه العينات يتم قياس امتصاصها عند الطول الموجي المميز للمعقد المدروس، ومن النتائج يمكن ملاحظة مدى تأثير تكون المعقد بالتغير في الرقم الهيدروجيني.

2.4.2 تأثير التركيز الابتدائي Effect of Initial Concentration:

بالطريقة نفسها تجري في البداية دراسة لمعرفة ما إذا كان التغير في التركيز يؤدي إلى تغير في صيغ المعقدات الناتجة أم لا، وذلك بتطبيق طريقتي المتغيرات المستمرة والنسب المولية عند مجموعة من التراكيز عادةً (0.01 ، 0.05 ، 0.1 مولاري).

وبعد التأكد من أن المعقدات المتكونة لها الصيغ نفسها خلال كل التراكيز يتم إجراء دراسة تبين مدى تأثير كل معقد منها على حدة بالتغير في التركيز، حيث تحضر مجموعة من العينات المحتوية على المعقد المراد دراسة تأثير التغير في التركيز عليه بشرط استخدام التركيز نفسه من الأيون المعدني والعضيدة للعيونة الواحدة، في حين تكون التراكيز المستخدمة مختلفة من عينة إلى أخرى (أي أن كل عينة تحضر باستخدام التركيز نفسه من الأيون المعدني والعضيدة ولكن العينة التي تليها تحضر باستخدام تركيز آخر وهكذا)، مع مراعاة ضبط باقي المتغيرات التجريبية لكل العينات.

وبعد تجهيز العينات يتم قياس امتصاصها عند الطول الموجي المميز للمعقد المدروس، ومن نتائج القياسات يمكن ملاحظة مدى تأثير تكون المعقد اعتماداً على تغير التركيز.

3.4.2 تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature:

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة وذلك بقياس الامتصاص لمجموعة من العينات المحتوية على المعقد المدروس والمحضرة عند درجات حرارة مختلفة.

ويتم تحضير هذه العينات عن طريق ضبط درجة حرارة محلول الأيون المعدني ومحلول العضيدة كلاً على حدة إلى درجة الحرارة المطلوبة، ومن ثم مزجها ونسبة تكون المعقد تحت الدراسة مع مراعاة ضبط باقي المتغيرات التجريبية وثبيتها لكل العينات.

وبعد تجهيز العينات يتم قياس امتصاصها عند الطول الموجي المميز للمعقد، ومن نتائج القياسات يمكن ملاحظة مدى تأثير تكون المعقد بالتغير في درجة الحرارة.

4.4.2 تأثير الزمن Effect of Time:

قمنا بدراسة تأثير الزمن في المعقدات الناتجة من تفاعل الحديد الثنائي (Fe^{2+}) والنحاس الثنائي (Cu^{2+}) مع الأورثوفينيلين ثنائي أمين، وذلك عن طريق قياس امتصاص هذه المعقدات بعد فترات زمنية مختلفة بداية من لحظة تكونها وحتى فترات زمنية تصل إلى (4) أشهر بعد تحضيرها، والقصد من هذه الدراسةيضاح تأثير الزمن في استقرارية ومدى تكون المعقدات الناتجة من تفاعل المواد السابقة. ففي حالة زيادة الامتصاص بمرور الزمن فإن ذلك يدل على زيادة في تكون المعقد، إما إذا حدث نقص في الامتصاص فهذا يشير إلى تفكك المعقد وعدم استقراره بمرور الزمن، أما في حالة ثبات الامتصاص وعدم تأثره بمرور الزمن فهذا يدل على استقرار المعقد وعدم تفككه.

الجزء الثالث:

النتائج والمناقشة

RESULTS and DISCUSSION

1.3 التفاعل بين النحاس الثنائي (Cu (II) والأورثوفينيلين ثنائي الأمين:

The Reaction of Cu(II) with (O-Phenylenediamine) :

لوحظ أن التفاعل بين النحاس (Cu^{2+}) الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين في الوسط المائي وفي مجال من الرقم الهيدروجيني ودرجات الحرارة يعطي لونين مختلفين، مما يشير إلى تكون معقدتين يختلف كل منهما عن الآخر وهذا الاختلاف في اللون يظهر اعتماداً على التغير في عدد مولات الأورثوفينيلين ثنائي الأمين بالنسبة للمول الواحد من النحاس الثنائي (Cu^{2+}). ولهذا فقد أصبح من الضروري تحديد ما إذا كان هذا التفاعل ينتج معقداً واحداً أو أكثر.

ومن هنا فقد تم اتباع طريقتين من الطرق الطيفية المستخدمة لتحديد الصيغة أو الصيغ الجزيئية للمعقد أو المعقدات الناتجة، وهما طريقة المتغيرات المستمرة وطريقة النسب المولية.

وبتطبيق هاتين الطريقتين فإنه يمكننا التأكد من عدد المعقدات الناتجة وصيغها، وذلك في حالة تطابق النتائج بين كلتا الطريقتين. وقبل استخدام هاتين الطريقتين كان من الضروري إجراء تجربة نحدد من خلالها وبشكل أكيد عدد المعقدات الناتجة، واعتماداً على نتائج هذه التجربة يمكننا تحديد الأطوال الموجية التي تمتص عندها هذه المعقدات.

لقد تم إجراء هذه التجربة بتحضير مجموعة من العينات المحتوية على النحاس الثنائي (Cu^{2+}) والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسب مولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ مختلفة بحيث تشمل كل النسب التي من المحتمل أن تتكون بها المعقدات، كذلك تم تحضير هذه العينات تحت الظروف التجريبية نفسها من الرقم الهيدروجيني ودرجات الحرارة، كما هي موضحة في الجدول رقم (1.3).

الجدول (1.3)

يوضح (λ_{max}) و (A_{max}) لعينات تحتوي على نسب مولية (M : L) مختلفة.

$\lambda =$ من 350 إلى 800 نانومتر $[Cu^{2+}] = [L] = 0.01$ مولاري

$T = 18^\circ C$

الرقم الهيدروجيني = 5.00

رقم العينة	حجم Cu^{2+} بـ cm^3	حجم L بـ cm^3	M : L	الطول الموجي المقابل لأكبر امتصاص (λ_{max})	أكبر امتصاص للعينة (A_{max})
1	20.00	0.00	-	800	0.077
2	15.00	5.00	-	444	0.406
3	14.00	6.00	-	444	0.881
4	13.00	7.00	-	444	1.020
5	10.00	10.00	1 : 1	446	1.325
6	7.00	13.00	-	446	1.295
7	6.70	13.30	1 : 2	424	1.528
8	5.00	15.00	1 : 3	424	1.359
9	4.00	16.00	1 : 4	422	0.969
10	3.40	16.60	1 : 5	422	0.798
11	2.90	17.10	1 : 6	424	0.567
12	2.50	17.50	1 : 7	424	0.301
13	1.00	19.00	-	422	0.200
14	0.00	20.00	-	420	0.150

L تمثل العضيدة (الأورثوفينيلين ثنائي الأمين).

ملاحظة: يلاحظ من هذا الجدول أن كل العينات تمتص إما عند الطول الموجي 424 نانومتر أو 444 نانومتر، وهذا يدل على تكوين معقدين فقط كل منهما يمتص عند طول موجي معين.

بعد ذلك قمنا بقياس الإمتصاص لهذه العينات في المدى من 350 إلى 800 نانومتر، والنتائج التي حصلنا عليها مدونة في الجدول (1.3) نفسه ومن هذه النتائج لوحظ أن كل العينات المحضرة تمتص إما عند الطول الموجي 424 نانومتر أو عند الطول الموجي 444 نانومتر.

وهذا يدل دلالة أكيدة على وجود معقدين فقط في هذه العينات، أحدهما يمتص عند الطول الموجي 424 نانومتر والآخر يمتص عند الطول الموجي 444 نانومتر.

وقد تم اختيار ستة أطيف لست عينات، وهي الموضحة في الأشكال (1.3 ، 2.3 ، 3.3) حيث يبدو واضحاً في الشكل (1.3) الطيفان (أ و ب) وهما للعينتين (2 و 5) على التوالي.

نلاحظ أنه في كلا الطيفين أن الإمتصاص يحدث عند الطول الموجي 444 نانومتر ولكن الإمتصاص في الطيف (ب) يكون أكثر شدة.

كذلك يبدو واضحاً من الشكل (2.3) الطيفان (أ و ب) وهما للعينتين (7 و 8) على التوالي وهنا أيضاً نلاحظ أن الإمتصاص يحدث عند الطول الموجي 424 نانومتر لكلا العينتين ولكن امتصاص العينة (7) يكون أكثر شدة.

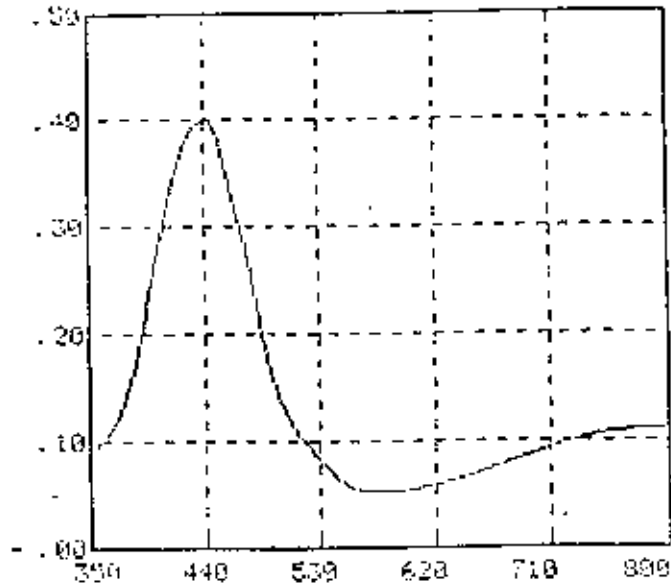
أما الطيفان المرفقان في الشكل (3.3) (أ و ب) فهما للعينتين (1 و 14) ويمثلان امتصاص النحاس الثنائي (Cu^{2+}) والأورثوفينيلين ثنائي الأمين على التوالي.

مما سبق نستنتج أن التفاعل بين النحاس الثنائي (Cu^{2+}) والأورثوفينيلين ثنائي الأمين يعطي معقدين فقط، أحدهما يمتص عند الطول الموجي 444 نانومتر، والآخر يمتص عند الطول الموجي 424 نانومتر، كذلك نستطيع القول بأن هذا التفاعل لايعطي معقداً ثالثاً تكون فيه النسبة بين النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي أمين هي (1 : 3).

وهذا يمكن استنتاجه من النتائج المدونة في الجدول (1.3) حيث نلاحظ أن أكبر امتصاص تم الحصول عليه عند الطول الموجي 444 كان للعينة رقم (5) والتي تحتوي على النسبة ($M : L = 1 : 1$) (الشكل 1.3 الطيف ب).

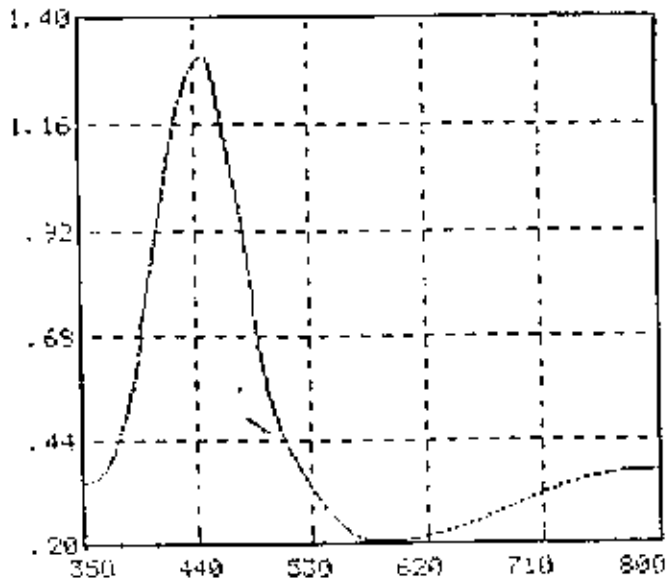
كذلك فإن أكبر امتصاص حدث عند الطول الموجي 424 نانومتر كان للعينة رقم (7) والتي تحوي النسبة ($M : L = 1 : 2$) (الشكل 2.3 الطيف أ) في حين أن العينة رقم (8) والتي تحتوي على النسبة ($M : L = 1 : 3$) أعطت امتصاصاً عند الطول الموجي نفسه 424 نانومتر ولكن بشدة أقل (الشكل 3.3 الطيف ب)، وهذا يدل على عدم تكون معقد جديد في هذه العينة.

begin: 800 nm End: 350 nm
 Resolution: 1 nm
 A min: .059 at $\lambda = 589$ nm
 A max: .466 at $\lambda = 446$ nm



(i)

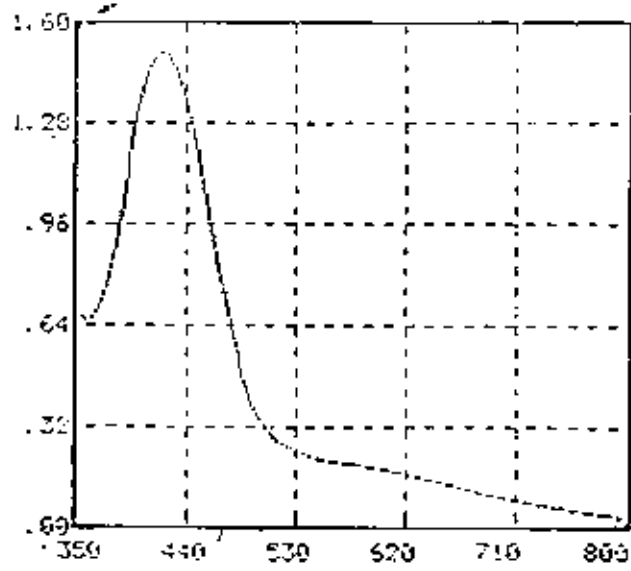
begin: 800 nm End: 350 nm
 Resolution: 2 nm
 A min: .221 at $\lambda = 588$ nm
 A max: 1.325 at $\lambda = 446$ nm



(ii)

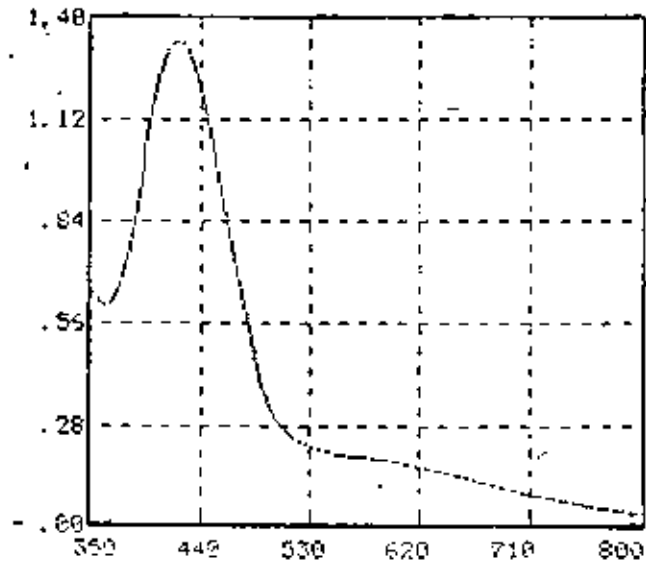
الشكل (1.3)

Begin: 350 nm End: 800 nm
 Resolution: 2 nm
 A min: .635 at $\lambda =$ 800 nm
 A max: 1.528 at $\lambda =$ 424 nm



(i)

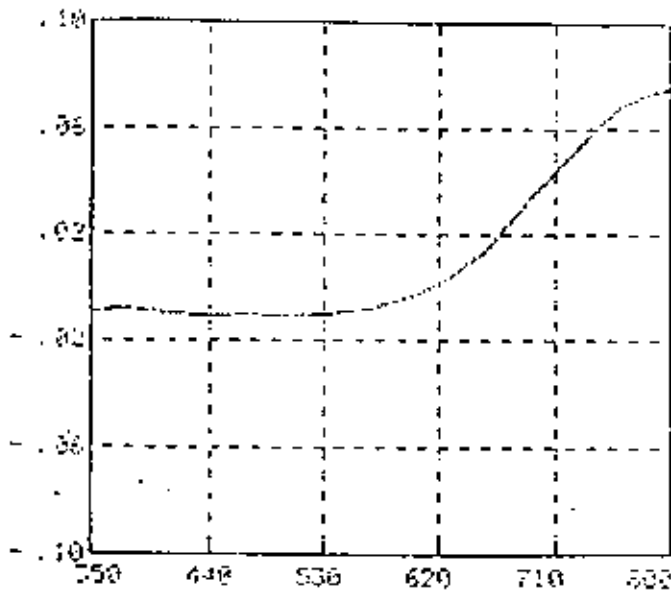
Begin: 350 nm End: 800 nm
 Resolution: 2 nm
 A min: .654 at $\lambda =$ 800 nm
 A max: 1.359 at $\lambda =$ 424 nm



(ii)

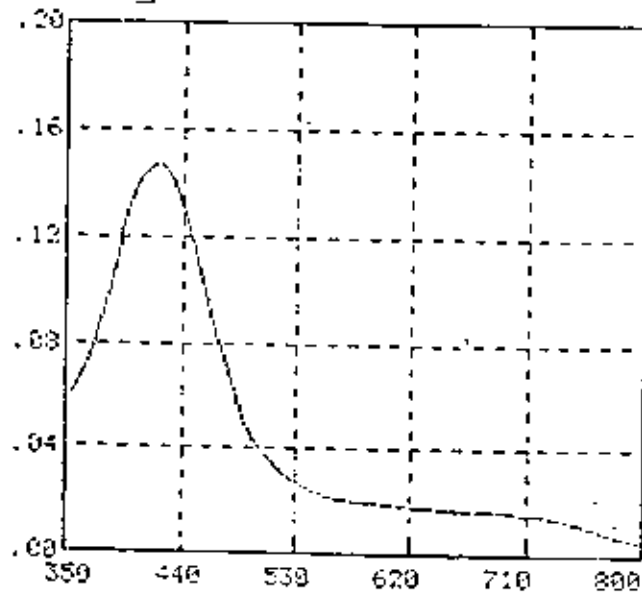
الشكل (2.3)

Begin: 800 nm End: 350 nm
 Resolution: 2 nm
 R min: .000 at $\lambda =$ 496 nm
 R max: .077 at $\lambda =$ 800 nm



(b)

Begin: 800 nm End: 350 nm
 Resolution: 2 nm
 R min: .007 at $\lambda =$ 796 nm
 R max: .150 at $\lambda =$ 420 nm



(c)

الشكل (3.3)

ويمكن أن يعزى ذلك إلى صعوبة استبدال جزيئتي الماء الخامسة والسادسة من المعقد $[Cu L_2 (H_2O)_2]^{2+}$ حيث أن لأيون النحاس الثنائي في هذا المعقد التركيب الإلكتروني (d^9) الخاضع لتأثير "جان - تيلر". (8,21,22)

وتتص نظرية جان - تيلر على أن الجزيئات غير الخطية (Non Linear Molecules) يجب أن يحدث فيها تشوه وذلك في الحالة الإلكترونية متساوية الطاقة. إن هذا التشوه مرده إلى تحرك إثنين من العضائد اللتين تحتلان موقعين متقابلين على المحور (Z) في ثماني السطوح مثلاً، بحيث تصبحان أقرب أو أبعد عن الأيون المركزي مما يسبب انخفاضاً في التنافر حوله ويختل توزيع الطاقة، وعندئذٍ تصبح الجزيئة مشوهة. وعلى ذلك فإن تأثير العضائد سيكون ضعيفاً على الأفلاك المشتركة في تكوين المعقد على امتداد محور (Z) وهي dyz , dxz , dz^2 مما يجعل هذه الأفلاك أكثر استقراراً.

إن الترتيب الإلكتروني الأكثر عرضة لتأثير جان - تيلر هو الترتيب الذي يحتوي على إلكترون مفرد في الفلك dz^2 كما هو الحال في معقدات النحاس الثنائي (d^9). (24,8)

ومن المعروف أيضاً أن الحلقات المخيلية تميل إلى تقليل تشوه المعقدات عن الشكل ثماني السطوح وذلك لأن للكلاّب مسافة تثبيت مفضلة وهي المسافة بين الذرات التي يتم من خلالها للتاسق. (24)

ومن هنا فإنه في حالة إدخال ثلاث جزيئات من الأورثوفينيلين ثنائي أمين على أيون النحاس الثنائي، فسوف ينتج معقد ثماني السطوح إما مشوه نتيجة لتأثير "جان - تيلر" وذلك سيؤدي إلى إجهاد حلقتين كلايين مما يقلل استقرار المعقد المتكون، أو أن ينتج معقد ثماني السطوح غير مشوه نتيجة لتأثير الحلقات الكلايبية، وهنا فإن المعقد المتكون سينفكر إلى التثبيت الناتج عن تشوه "جان - تيلر".

وهذا يدعم عدم إمكانية الحصول على نتائج تدل على تكون المعقد $[Cu L_3]^{2+}$.

إن النتائج السابقة متوافقة مع النتائج التي أشار إليها فليبيس ووليمز (24) من تفاعل النحاس الثنائي مع الـ (en) حيث وجد أن قيمة K_3 (مقياس الميل لإضافة متصلة (en) ثالثة) هي الأقل بالمقارنة مع قيم K_3 لمجموعة من الأيونات الأخرى مع أن قيم K_1 و K_2 للنحاس الثنائي هي الأعلى، (26,25) ويعود هذا الإنقثار للتثبيت إلى التشوه الملازم لأيون النحاس الثنائي (d^9)، فمثلاً في حالة المعقد سداسي الماء للنحاس الثنائي $[Cu (H_2O)_6]^{2+}$ يبدو التشوه واضحاً بابتعاد جزيئتي الماء الموجودتين في وضع مضاد حول أيون النحاس. (29,28,27)

كذلك فإن المعقد $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ يتشوه بسرعة بابتعاد جزيئتي الماء الموجودتين في وضع مضاد حول أيون النحاس ولا يرافق هذا التشوه أي تغيير أو إجهاد في حلقتي الـ (en).⁽²⁴⁾ وهذا ما يحدث في حالة المعقد $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ الناتج من تفاعل النحاس الثاني مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين مما يصعب استبدال جزيئتي الماء الخامسة والسادسة الموجودتين في وضع مضاد حول الأيون المركزي وهو النحاس الثاني. هذه النتائج التي حصلنا عليها قد تم التأكد من مدى صحتها باتباع طريقتي المتغيرات المستمرة والنسب المولية كل على انفراد وعند أطوال موجية محددة.

2.3 الإرتباط [2 : 1] The [1 : 2] Chelate:

لإثبات تكون المعقد الذي فيه نسبة النحاس الثاني (Cu^{2+}) إلى الأورثوفينيلين ثنائي الأمين هي (2 : 1)، تم اتباع طريقة المتغيرات المستمرة والنتائج التي تحصلنا عليها من هذه الطريقة أكدت بتطبيق طريقة النسب المولية.

وطبقاً لطريقة المتغيرات المستمرة تم تحضير مجموعة من العينات المائية التي تحتوي على الأيون المعدني (النحاس الثاني Cu^{2+}) والعضيدة (الأورثوفينيلين ثنائي الأمين) بحيث يتغير الكسر المولي للأيون المعدني $\left(\frac{M}{M+L}\right)$ خلال هذه العينات من 0.00 إلى 1.00.

وحضرت هذه العينات تحت الظروف التجريبية نفسها من درجة حرارة ورقم هيدروجيني فكانت درجة الحرارة 18°م أما الرقم الهيدروجيني $\text{pH} = 5.00$ ، وبذلك أمكن الحصول على مجموعة من العينات ذات الحجم الثابت والمحتوية على كسور مولية مختلفة.

وبعد تحضير هذه العينات قيس امتصاصها عند الطول الموجي 424 نانومتر، والنتائج المتحصل عليها ملخصة في الجدول (2.3) من هذه النتائج عند رسم امتصاص المعقد $(A_m - A_c)$ مقابل الكسر المولي للنحاس الثاني نحصل على المنحني الموضح في الشكل (4.3).

ومن هذا المنحني يمكن ملاحظة أن الإمتصاص يزداد بداية من العينة رقم (1) وحتى العينة رقم (14) حيث يكون عندها أكبر امتصاص وبعد هذه العينة يبدأ الإمتصاص بالإنخفاض ويعزى ذلك إلى زيادة تكون المعقد بداية من العينة (2) إلى العينة (14) حيث تكون كل التراكيذ الموجودة من الأيون المعدني والعضيدة قد استهلكت في تكوين المعقد (أي أن العينة (14) تحتوي على أكبر تركيز من المعقد المتكون) وبالرجوع إلى الجدول (2.3) نلاحظ أن العينة (14) تحتوي على النسبة $(M : L = 1 : 2)$ أما الإنخفاض في الإمتصاص في العينات ما بعد

الجدول (2.3)

يوضح نتائج طريقة المتغيرات المستمرة.

$$\lambda = 424 \text{ نانومتر}$$

$$[L] = [Cu^{2+}] = 0.01 \text{ مولاري}$$

$$T = 18^\circ \text{م}$$

$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.00$$

$A_m - A_c$	A_c	A_m	$\frac{M}{M+L}$	حجم L بـ cm^3	حجم Cu^{2+} بـ cm^3	رقم العينة
0.000	0.000	0.000	1.00	0.00	10.00	1
0.173	0.008	0.181	0.95	0.50	9.50	2
0.255	0.015	0.270	0.90	1.00	9.00	3
0.396	0.023	0.419	0.85	1.50	8.50	4
0.522	0.030	0.552	0.80	2.00	8.00	5
0.662	0.038	0.700	0.75	2.50	7.50	6
0.763	0.045	0.808	0.70	3.00	7.00	7
0.901	0.053	0.954	0.65	3.50	6.50	8
1.022	0.060	1.082	0.60	4.00	6.00	9
1.075	0.068	1.143	0.55	4.50	5.50	10
1.093	0.075	1.168	0.50	5.00	5.00	11
1.121	0.083	1.204	0.45	5.50	4.50	12
1.292	0.090	1.382	0.40	6.00	4.00	13
1.407	0.098	1.505	0.35	6.50	3.50	14
1.190	0.105	1.295	0.30	7.00	3.00	15
1.020	0.113	1.133	0.25	7.50	2.50	16
0.760	0.120	0.880	0.20	8.00	2.00	17
0.621	0.128	0.749	0.15	8.50	1.50	18
0.370	0.135	0.505	0.10	9.00	1.00	19
0.190	0.143	0.333	0.05	9.50	0.50	20
0.000	0.150	0.150	0.00	10.00	0.00	21

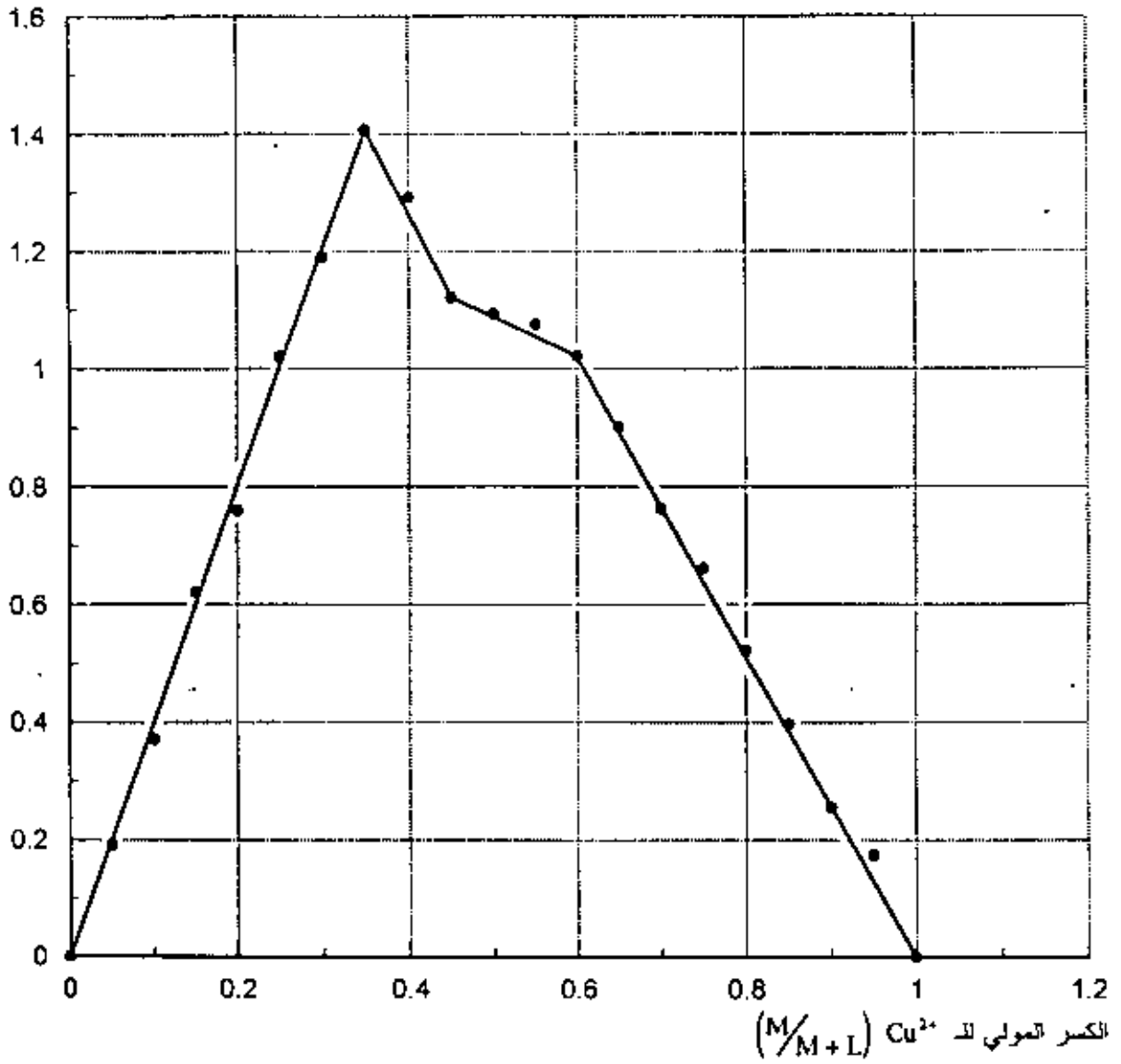
A_m الإمتصاص المقاس للعينة عند الطول الموجي 424 نانومتر.

A_c الإمتصاص المتوقع للعينة حسابياً وطبقاً لامتصاص المكونات عند نفس الطول الموجي.

$A_m - A_c$ تمثل صفاتي امتصاص المعد المتكون عند نفس الطول الموجي.

طريقة المتغيرات المستمرة

الإمتصاص



الشكل (4.3) يوضح العلاقة بين الإمتصاص والكسر المولي

لنحاس الثاني عند الطول الموجي 424 نانومتر

العينة (14) فهو يعزى إلى النقص في تركيز النحاس الثاني والذي يترتب عليه نقص في تكوين المعقد مما يؤدي إلى نقص في الامتصاص.

كذلك فإن النقص في الامتصاص في العينات مقابل العينة (14) يعزى إلى النقص في تكوين المعقد الناجم عن النقص في تركيز العضية (الأورثوفينيلين ثنائي الأمين).

ولذلك نلاحظ أن قمة المنحني الموضح في الشكل (4.3) تقابل الكسر المولي (0.333) وهذا يعني أن المعقد الناتج من تفاعل النحاس الثاني (Cu^{2+}) والأورثوفينيلين ثنائي الأمين تكون فيه النسبة بينهما هي (1 : 2) على التوالي وبذلك تكون له الصيغة $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ كذلك نلاحظ في المنحني نفسه إنكسار يقابل الكسر المولي (0.5) وهذا يشير إلى تكون معقد آخر تكون فيه النسبة المولية بين النحاس الثاني والأورثوفينيلين ثنائي الأمين هي (1 : 1). ولكن هذا المعقد يعطي أكبر امتصاص له عند طول موجي آخر غير الطول الموجي الذي تمت عنده هذه الدراسة.

ولتأكيد النتائج التي تحصلنا عليها من طريقة المتغيرات المستمرة، قمنا بتطبيق طريقة النسب المولية، حيث تم تحضير مجموعة من العينات ثابتة الحجم المحتوية على النحاس الثاني والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسب مولية مختلفة تشمل أغلب النسب التي تتكون بها المعقدات علماً بأن كل العينات حضرت تحت الظروف نفسها من درجة حرارة ورقم هيدروجيني وهي $\text{pH} = 5.00$.

ومن ثم وبعد تجهيز هذه العينات، قيس امتصاصها عند الطول الموجي 424 نانومتر، والنتائج التي حصلنا عليها مدونة في الجدول (3.3).

من هذه النتائج عند رسم الامتصاص مقابل النسبة المولية (L/M) نحصل على المنحني الموضح في الشكل (5.3)، ومن هذا المنحني يبدو واضحاً إنكسار المقابل للنسبة المولية ($L/M = 2.00$) وهذا يدل على أن العينات المحضرة تحتوي على معقد تكون فيه النسبة بين النحاس الثاني والأورثوفينيلين ثنائي الأمين هي (1 : 2) على الترتيب وبذلك تكون له الصيغة $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

أيضاً نلاحظ في المنحني نفسه وجود إنكسار يقابل النسبة المولية ($L/M = 2.00$) وهذا يشير إلى وجود معقد آخر في العينات، هذا المعقد تكون فيه النسبة بين الأيون المعدني والعضية هي (1 : 2) ويعطي أكبر امتصاص له عند طول موجي غير الذي تمت عنده هذه الدراسة.

الجدول (3.3)

يوضح نتائج طريقة النسب المولية.

$$\lambda = 424 \text{ نانومتر}$$

$$T = 18^\circ \text{م}$$

$$[Cu^{2+}] = [L] = 0.01 \text{ مولاري}$$

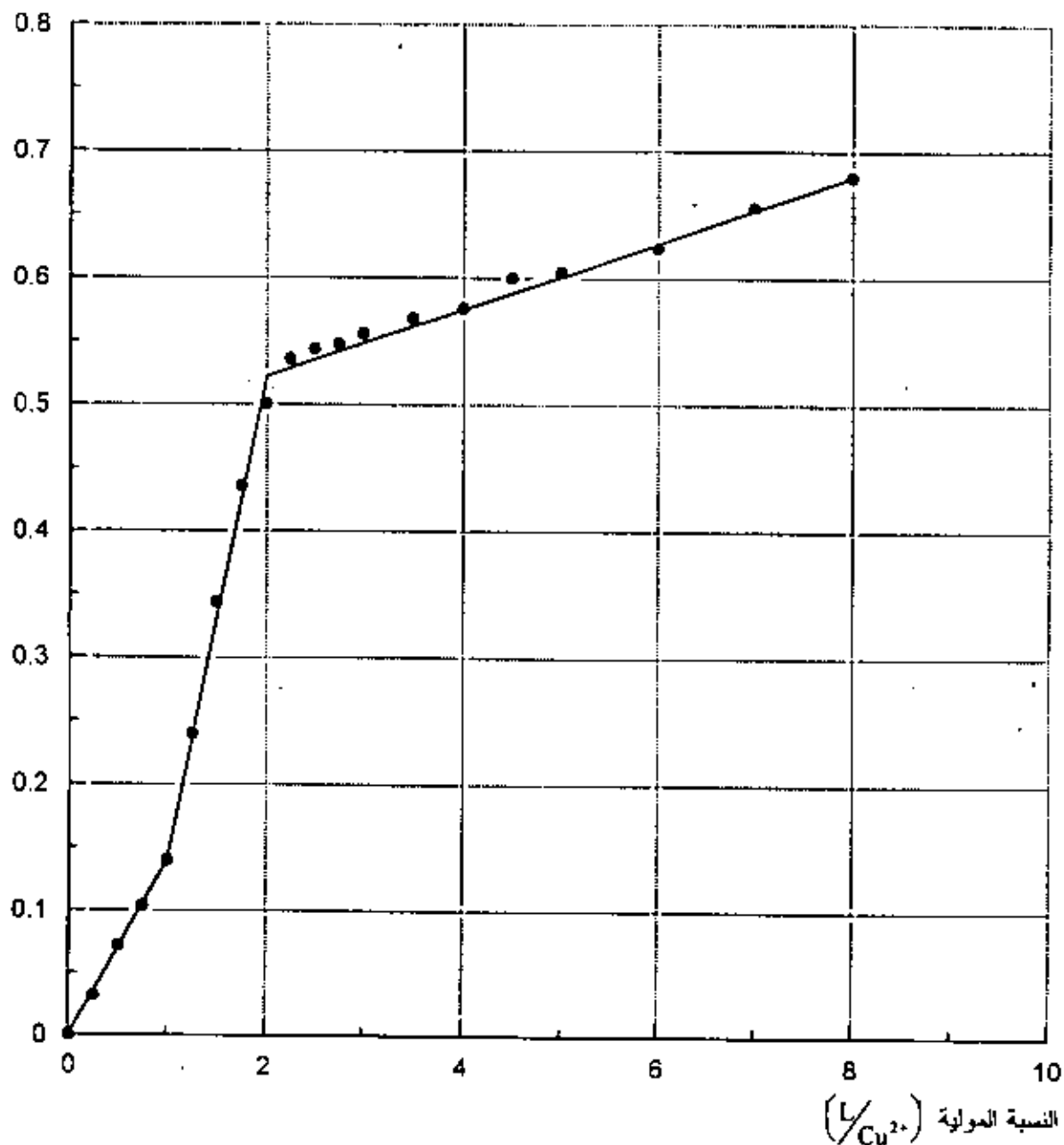
$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.00$$

$A_m - A_c$	A_c	A_m	$\frac{L}{M}$	حجم L بـ cm^3	حجم Cu^{2+} بـ cm^3	رقم العينة
0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	1.00	1
0.032	0.004	0.036	0.25	0.25	1.00	2
0.072	0.008	0.080	0.50	0.50	1.00	3
0.104	0.011	0.115	0.75	0.75	1.00	4
0.140	0.015	0.155	1.00	1.00	1.00	5
0.240	0.019	0.259	1.25	1.25	1.00	6
0.344	0.023	0.367	1.50	1.50	1.00	7
0.436	0.026	0.462	1.75	1.75	1.00	8
0.501	0.030	0.531	2.00	2.00	1.00	9
0.536	0.034	0.570	2.25	2.25	1.00	10
0.544	0.038	0.582	2.50	2.50	1.00	11
0.548	0.041	0.589	2.75	2.75	1.00	12
0.556	0.045	0.601	3.00	3.00	1.00	13
0.568	0.053	0.621	3.50	3.50	1.00	14
0.576	0.060	0.636	4.00	4.00	1.00	15
0.600	0.068	0.668	4.50	4.50	1.00	16
0.605	0.075	0.680	5.00	5.00	1.00	17
0.624	0.090	0.714	6.00	6.00	1.00	18
0.656	0.105	0.761	7.00	7.00	1.00	19
0.680	0.120	0.800	8.00	8.00	1.00	20
0.000	0.135	0.135	∞	9.00	0.00	21

 A_m الإمتصاص المقاس للعينة عند الطول الموجي 424 نانومتر. A_c الإمتصاص المتوقع للعينة حسابياً وطبقاً لإمتصاص المكونات عند نفس الطول الموجي. $A_m - A_c$ تمثل صافي امتصاص المعقد المتكون عند نفس الطول الموجي.

طريقة النسب المولية

الإمتصاص



الشكل (5.3) يوضح العلاقة بين الإمتصاص والنسبة المولية L/M عند الطول الموجي 424 نانومتر

3.3 تأثير المتغيرات التجريبية على المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$:

Effect of Experimental Variables:

1.3.3 تأثير الرقم الهيدروجيني (pH) Effect of (pH):

لقد تم التأكد من أن للرقم الهيدروجيني تأثير كبير على مدى تكون المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ الناتج من تفاعل النحاس الثنائي (Cu^{2+}) مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين. ففي البداية تم إجراء دراسة تبين أن التغير في الرقم الهيدروجيني لا يؤدي إلى تغير في صيغ المعقد الناتجين وذلك عند الأرقام الهيدروجينية (5 و 7 و 9) وكانت النتائج مطابقة للنتائج التي حصلنا عليها سابقاً، حيث وجد أنه عند كل الأرقام الهيدروجينية السابقة يتكون معقدان فقط أحدهما له الصيغة $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ والآخر له الصيغة $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

ومن ثم أجرينا دراسة تبين مدى تأثير المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ بالتغير في الرقم الهيدروجيني حيث قمنا بتحضير مجموعة من العينات المحتوية على النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسبة (1 : 2) على الترتيب وبأوساط من الأرقام الهيدروجينية المختلفة (من pH = 2.00 إلى pH = 9.00) كذلك تم تثبيت كل المتغيرات التجريبية الأخرى مثل درجة الحرارة، والتركيز، وبعد فترة زمنية ثابتة من تحضير كل عينة من هذه العينات قيس امتصاصها عند الطول الموجي 424 نانومتر والجدول (4.3) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها. من هذه النتائج عند رسم الإمتصاص مقابل الرقم الهيدروجيني نحصل على المنحني الموضح في الشكل (6.3).

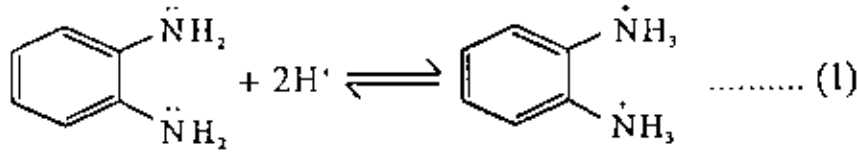
الجدول (4.3)

$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{L}] = 0.01$ مولاري $\lambda = 424$ نانومتر $T = 19^\circ\text{C}$

رقم العينة	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
الرقم الهيدروجيني	2.00	3.00	4.00	4.50	5.00	5.50	6.00	6.50	7.00	8.00	9.00
الإمتصاص	1.005	1.134	1.348	1.455	1.499	1.445	1.305	1.113	0.813	0.643	0.621

من المنحني نلاحظ أن امتصاص المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ يزداد بزيادة الرقم الهيدروجيني من 2.00 إلى 5.00 ومع الإستمرار في زيادة الرقم الهيدروجيني نلاحظ أن الإمتصاص يبدأ بالنقصان من الرقم الهيدروجيني 5.00 وحتى الرقم الهيدروجيني 9.00 ، ويمكن أن يعزى

الإتخفاض في الإمتصاص المصاحب للنقص في الرقم الهيدروجيني من 5.00 إلى 2.00 إلى تأثير الزيادة في تركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ والذي يسبب نقصاً في تكون المعقد، هذا النقص ناجم عن زيادة تكون الأيون الموجب لثنائي الأمين (كما هو موضح في المعادلة (1)).



(أ)
الأورثوفينيلين ثنائي الأمين
"تقدر على التشنق"

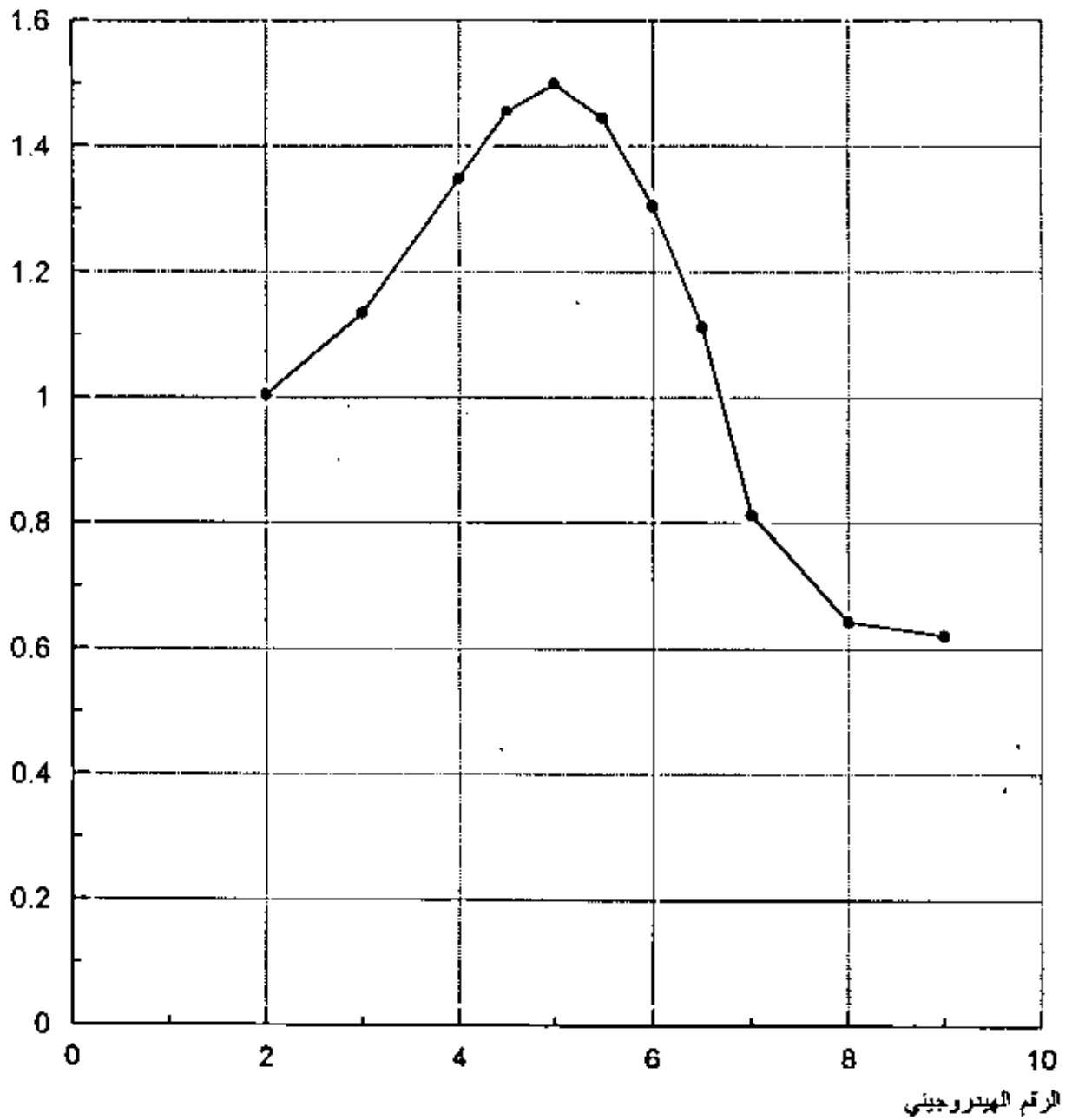
(ب)
الأيون الموجب للأورثوفينيلين ثنائي الأمين
"غير قادر على التشنق"

هذا الأيون الموجب ليس له القدرة على التفاعل وتكوين المعقد وذلك لانشغال الأزواج الإلكترونية الموجودة على ذرتي النيتروجين، وبالرجوع للمعادلة (1) يمكن ملاحظة أن المركب (أ) والذي يمثل الأورثوفينيلين ثنائي الأمين له القدرة على التناقص في حين أنه بانخفاض الرقم الهيدروجيني (أي بزيادة تركيز أيونات الهيدروجين حيث أن $\text{pH} = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$) فإن المركب (أ) يتحول إلى المركب (ب) غير القادر على التناقص مما يقلل تكون المعقد وبالتالي نلاحظ نقصاً في الإمتصاص.

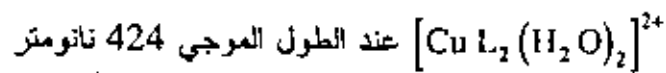
أما النقص في الإمتصاص المصاحب للزيادة في الرقم الهيدروجيني من 5.00 إلى 9.00، فهو يعزى إلى نقص في تكون المعقد ناتج عن تأثير تكون هيدروكسيد النحاس $\text{Cu}(\text{OH})_2$ وبالتحديد فإن هيدروكسيد النحاس يبدأ في التكون بداية من الرقم الهيدروجيني 6.00. (30)

وبناءً على ماسبق من نتائج فإن أفضل مجال من الرقم الهيدروجيني لتكوين المعقد $[\text{Cu L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ هو ذلك الواقع بين الرقم الهيدروجيني 4.50 وحتى 5.50 .

الإمتصاص



الشكل (6.3) يوضح تأثير الرقم الهيدروجيني على امتصاص المعقد



2.3.3 تأثير التركيز الابتدائي Effect of Initial Concentration

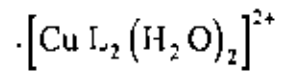
في البداية قمنا بتطبيق طريقتي المتغيرات المستمرة والنسب المولية على تفاعل النحاس الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين، وذلك خلال مدى واسع من التراكيز وكان القصد من هذه التجارب معرفة ما إذا كان التغيير في التركيز يؤدي إلى تغيير في صيغة المعقدات الناتجة أم لا.

وكانت نتائج هذه التجارب تؤكد تكون معقدين فقط وهما $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ و $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ومن ثم أجرينا دراسة تبين مدى تأثير المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ بتغيير التركيز الابتدائي لكل من النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين المستخدمين لتحضيره، حيث قمنا بتحضير مجموعة من العينات المحتوية على النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي أمين بنسبة (1 : 2) على الترتيب، وتم تحضير هذه العينات تحت الظروف نفسها من الحرارة والرقم الهيدروجيني، في حين تم استخدام التركيز نفسه من الأيون المعني والمضيفة لتحضير العينة الواحدة مع اختلاقتها من عينة إلى أخرى. ومن ثم قيس امتصاص هذه العينات بعد فترة زمنية ثابتة من تحضير كل منها عند الطول الموجي 424 نانومتر، النتائج التي تم الحصول عليها ملخصة في الجدول (5.3).

ومن النتائج السابقة عند رسم الامتصاص مقابل التركيز نحصل على المنحنى الموضح في الشكل (7.3) ويبدو واضحاً من المنحنى أن الامتصاص يزداد بزيادة التركيز حتى الوصول للعينة السابعة، حيث يلاحظ بعد هذه العينة ثبات الامتصاص وهذا يدل على أن المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ يتبع قانون "بير" خلال مدى معين من التراكيز.

الجدول (5.3)

يوضح النتائج التي حصلنا عليها من دراسة تأثير التركيز على امتصاص المعقد



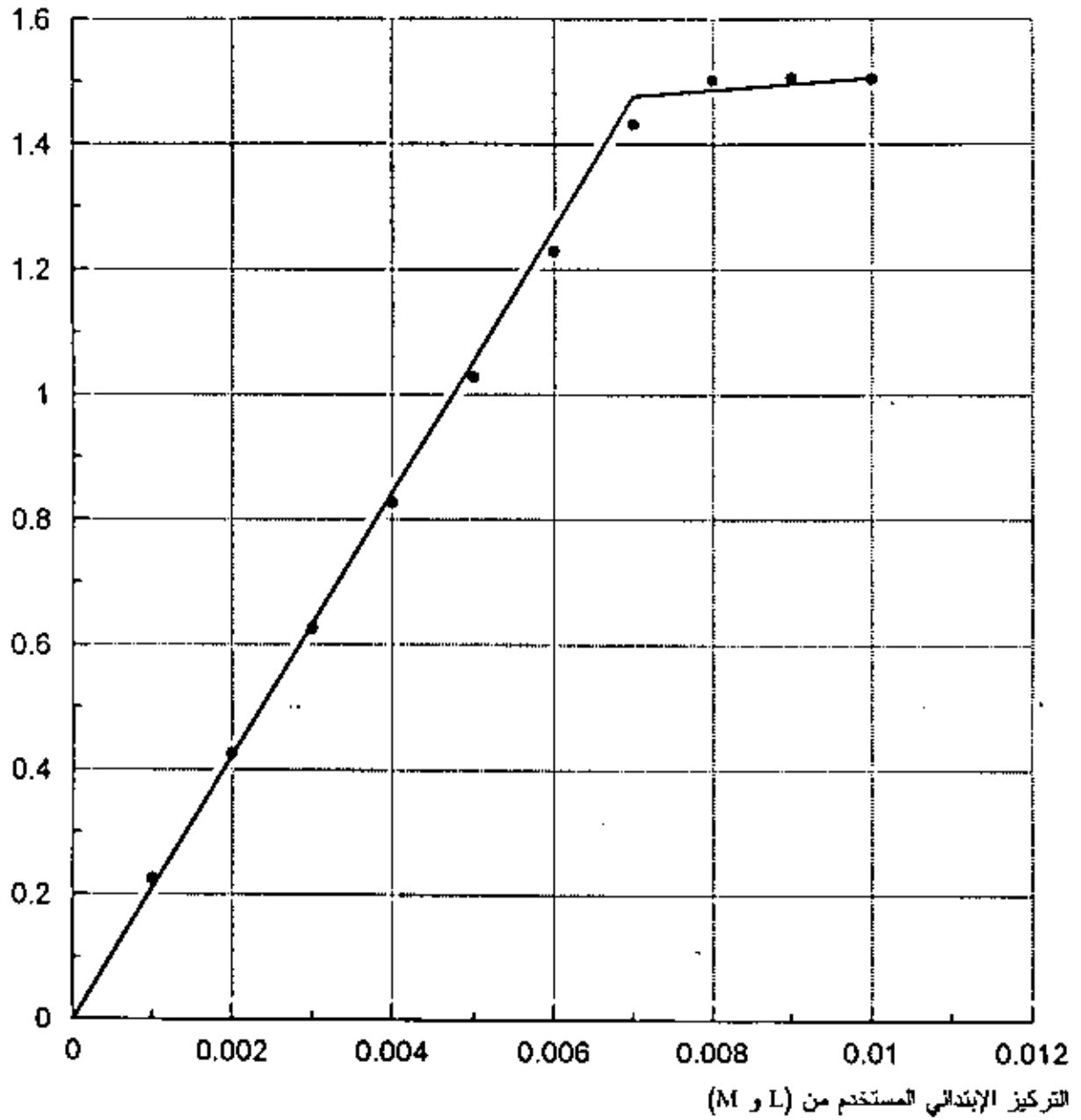
$$\lambda = 424 \text{ نانومتر}$$

$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.00$$

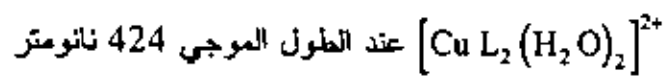
$$T = 19^\circ \text{م}$$

الإمتصاص	تركيز (L) M	تركيز (Cu^{2+}) M	رقم العينة
0.225	0.001	0.001	1
0.426	0.002	0.002	2
0.626	0.003	0.003	3
0.827	0.004	0.004	4
1.028	0.005	0.005	5
1.229	0.006	0.006	6
1.431	0.007	0.007	7
1.501	0.008	0.008	8
1.505	0.009	0.009	9
1.504	0.010	0.010	10
1.504	0.011	0.011	11
1.506	0.012	0.012	12

الإمتصاص



الشكل (7.3) يوضح تأثير التغير في التركيز على امتصاص المعقد



3.3.3 تأثير الزمن :Effect of Time

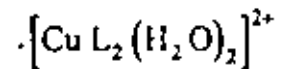
قمنا بدراسة تأثير الزمن على استقرارية ومدى تكون المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ الناتج من تفاعل النحاس الثنائي مع الأورثوفينولين ثنائي الأمين عن طريق قياس امتصاصه بعد فترات زمنية مختلفة من تحضيره عند الطول الموجي 424 نانومتر.

ومن النتائج المدونة في الجدول رقم (6.3) عند رسم امتصاص المعقد مقابل الزمن نحصل على المنحني الموضح في الشكل (8.3) ومن هذه النتائج نلاحظ أن المعقد يتكون حال خلط محلول العضية مع محلول الأيون المعدني، ولكن هذا التفاعل لا يكون تاماً حيث وجد أن الإمتصاص يزداد بشكل كبير نسبياً خلال الساعات العشر الأولى، في حين أن الزيادة في الإمتصاص خلال الساعات التي تليها تكون ضئيلة جداً.

كذلك فإنه عندما تم قياس امتصاص المعقد بعد زمن قدره 4 أشهر من تحضيره فإننا حصلنا على الإمتصاص نفسه المتحصل عليه بعد 24 ساعة وهذا يدل على استقرار المعقد وعدم تفككه بمرور الزمن.

الجدول (6.3)

يوضح النتائج التي حصلنا عليها من دراسة تأثير الزمن على امتصاص المعقد



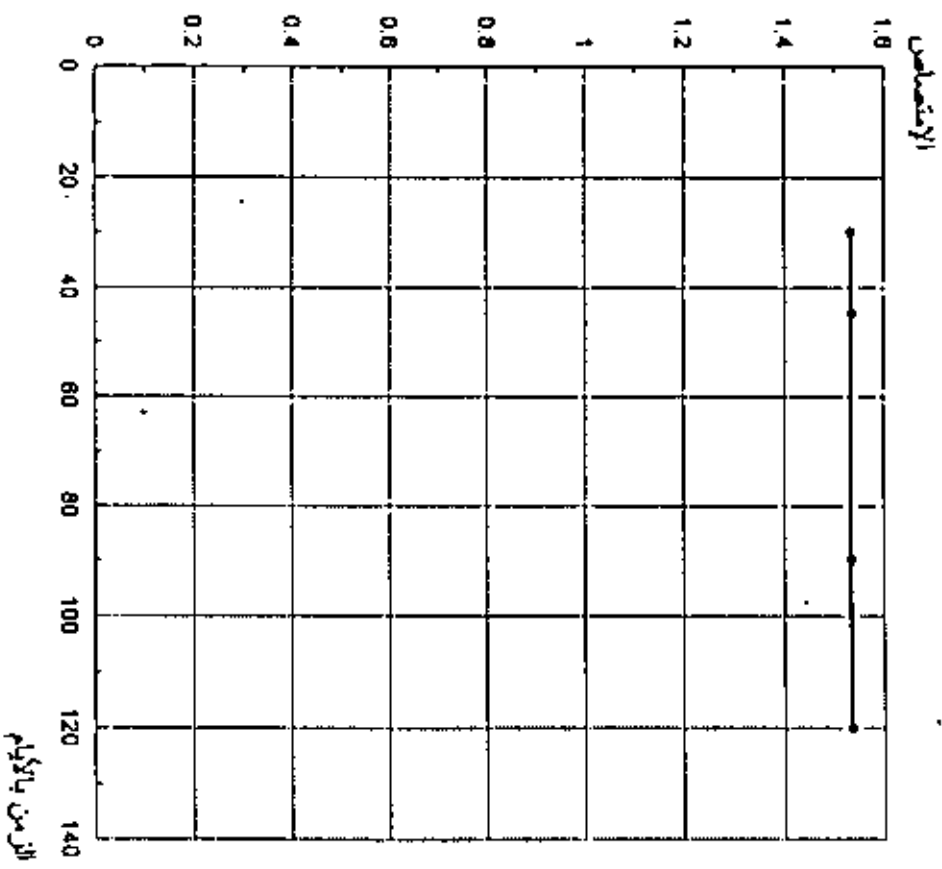
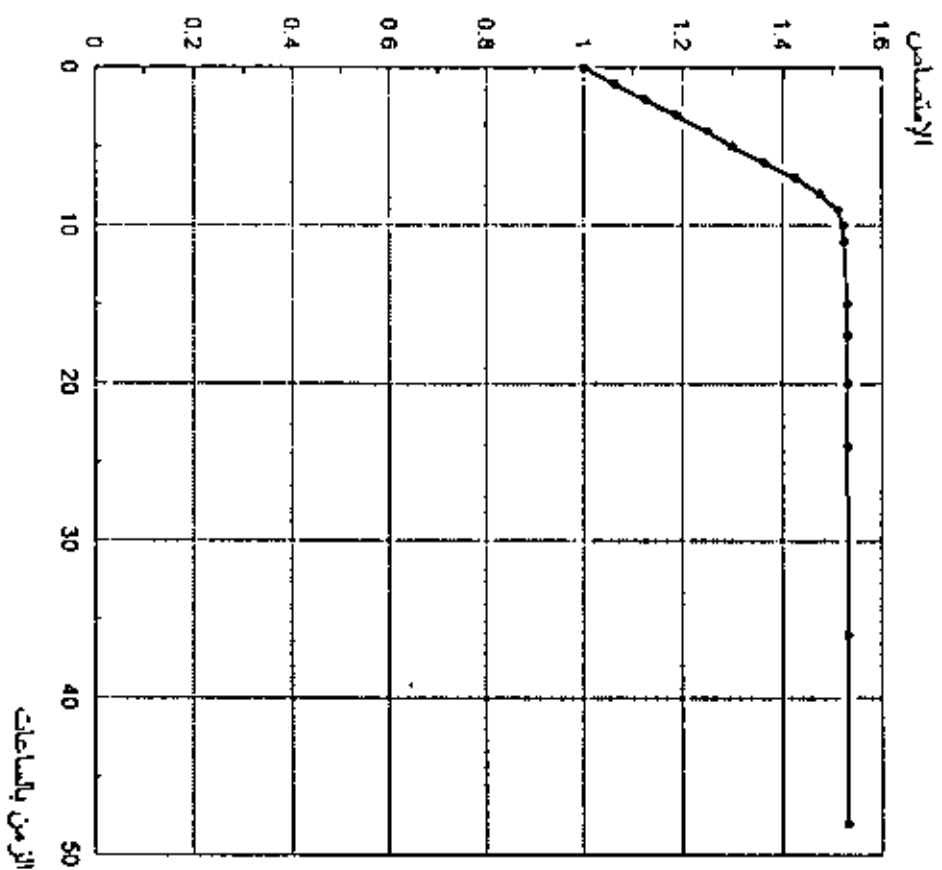
$$\lambda = 424 \text{ نانومتر}$$

$$[\text{L}] = [\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ مولاري}$$

$$T = \text{من } 18^\circ \text{م إلى } 20^\circ \text{م}$$

$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.00$$

الإمتصاص	الفترة الزمنية التي تم بعدها القياس	تسلسل القياس	الإمتصاص	الفترة الزمنية التي تم بعدها القياس	تسلسل القياس
1.523	11 ساعة	12	1.001	حال الخلط	1
1.530	15 ساعة	13	1.063	بعد ساعة	2
1.530	17 ساعة	14	1.125	بعد ساعتان	3
1.531	20 ساعة	15	1.188	بعد 3 ساعات	4
1.530	24 ساعة	16	1.250	بعد 4 ساعات	5
1.532	36 ساعة	17	1.300	بعد 5 ساعات	6
1.531	48 ساعة	18	1.362	بعد 6 ساعات	7
1.532	بعد 30 يوماً	19	1.425	بعد 7 ساعات	8
1.534	بعد 45 يوماً	20	1.475	بعد 8 ساعات	9
1.533	بعد 90 يوماً	21	1.512	بعد 9 ساعات	10
1.534	بعد 120 يوماً	22	1.522	بعد 10 ساعات	11



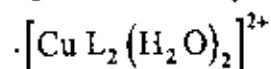
الشكل (8.3) يوضح تأثير الزمن في امتصاص المركب $[Cu L_2 (H_2O)_2]^{2+}$ عند الطول الموجي 424 نانومتر

4.3.3 تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature:

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على مدى تكون المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ضمن المدى المحصور بين 5°م إلى 90°م وذلك بتحضير مجموعة من العينات المحتوية على النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسبة (1 : 2) على الترتيب عند درجات حرارة مختلفة داخل المدى المذكور، وحضرت كل هذه العينات عند الرقم الهيدروجيني نفسه (5.00) مع استخدام التركيز نفسه من النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين (0.01 M) لتحضير كل العينات، كذلك فقد قيس امتصاصها بعد زمن ثابت من تحضير كل عينة عند الطول الموجي 424 نانومتر ومن النتائج المتحصل عليها والملخصة في الجدول (7.3) عند رسم الإمتصاص مقابل درجة الحرارة نحصل على المنحني الموضح في الشكل (9.3) ومنه نلاحظ أن لدرجة الحرارة تأثيراً ملحوظاً على امتصاص المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

الجدول (7.3)

يوضح النتائج التي حصلنا عليها من دراسة تأثير درجة الحرارة على المعقد



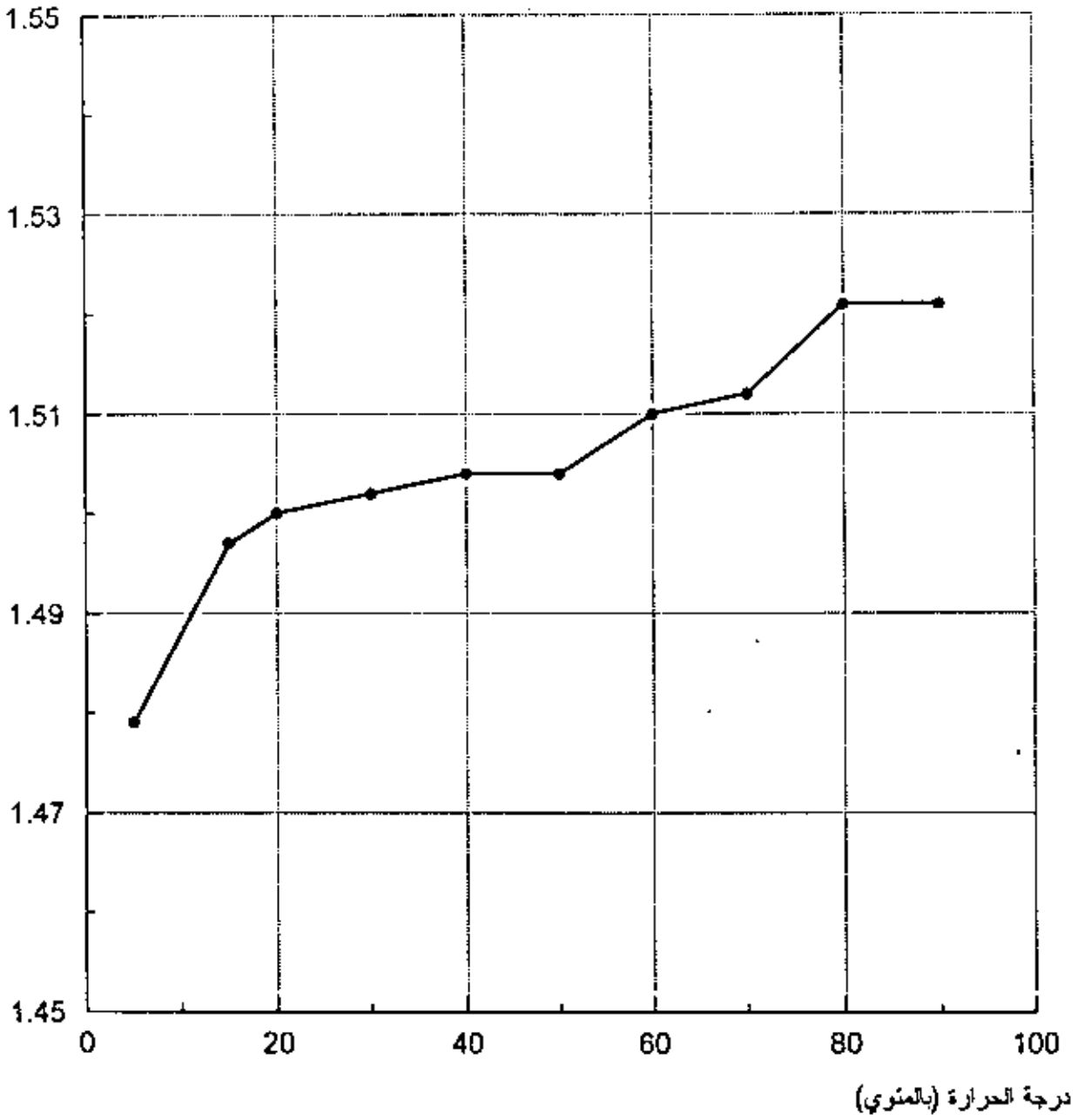
$$\lambda = 424 \text{ نانومتر}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{L}] = 0.01 \text{ مولاري}$$

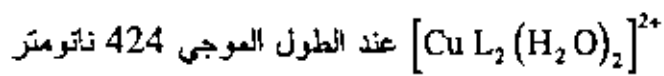
$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.00$$

رقم العينة	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
درجة الحرارة	5	15	20	30	40	50	60	70	80	90
الإمتصاص	1.479	1.497	1.500	1.502	1.504	1.504	1.510	1.512	1.521	1.521

الإمتصاص



الشكل (9.3) يوضح تأثير درجة الحرارة على امتصاص المعقد



4.3 الإرتباط [1 : 1] The [1 : 1] Chelate

كما ذكرنا سابقاً ص 23 أن التفاعل بين النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين يعطي معقدين فقط أحدهما يمتص عند الطول الموجي 424 نانومتر وهو المعقد $[Cu L_2 (H_2O)_2]^{2+}$ والذي تمت دراسته سابقاً، والآخر يمتص عند الطول الموجي 444 نانومتر وهو المعقد الذي تكون فيه النسبة بين النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين هي (1 : 1) وبالتالي تكون له الصيغة $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$.

وعند قياس امتصاص المعقد $[Cu L_2 (H_2O)_2]^{2+}$ عند الطول الموجي 444 نانومتر كان مساوياً لـ (1.260). في حين يكون امتصاص المعقد $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$ عند الطول الموجي نفسه هو (1.325) ومن هنا نلاحظ أن الفرق بين امتصاص المعقدين هو (0.065).

ولهذا ولدراسة المعقد $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$ يلزم اختيار طول موجي مناسب يكون عنده الفرق بين امتصاص المعقدين كبيراً نسبياً، وتم هنا اختيار الطول الموجي 460 نانومتر والذي يكون عنده امتصاص المعقد $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$ مساوياً لـ (1.287) في حين يكون امتصاص المعقد $[Cu L_2 (H_2O)_2]^{2+}$ هو (0.750) وهكذا يمكن اعتبار الطول الموجي 460 نانومتر مناسباً جداً لدراسة المعقد $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$ حيث نلاحظ أن الفرق بين امتصاص المعقدين أصبح كبيراً نسبياً (0.537).

ولتأكيد تكون المعقد ذي الصيغة $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$ تم تطبيق الطريقتين الطيفيتين (طريقة المتغيرات المستمرة، وطريقة النسب المولية).

وطبقاً لطريقة المتغيرات المستمرة تم تحضير مجموعة من العينات المحتوية على النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بحيث يتغير الكسر المولي للنحاس الثنائي خلال هذه العينات من 0.00 إلى 1.00 في حين تم ضبط الرقم الهيدروجيني لكل العينات عند (pH = 5.00) وكانت درجة الحرارة 18°م.

ومن ثم قيس امتصاص هذه العينات عند الطول الموجي المقترح 460 نانومتر والنتائج التي تم الحصول عليها ملخصة في الجدول (8.3)، ومن هذه النتائج عند رسم امتصاص المعقد $(A_m - A_c)$ مقابل الكسر المولي للنحاس الثنائي $(M/M+L)$ نحصل على المنحنى الموضح في الشكل (10.3).

ويبدو واضحاً من المنحنى أن القمة تقابل الكسر المولي (0.5) وهذا يدل على أن المعقد المتكون في هذه العينات، والذي يمتص عند الطول الموجي 460 نانومتر تكون فيه النسبة بين

الجدول (8.3)

يوضح نتائج طريقة المتغيرات المستمرة.

$$\lambda = 460 \text{ نانومتر}$$

$$[L] = [Cu^{2+}] = 0.01 \text{ مولاري}$$

$$T = 18^\circ \text{م}$$

$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.00$$

$A_m - A_c$	A_c	A_m	$\frac{M}{M+L}$	حجم L cm^3	حجم Cu^{2+} cm^3	رقم العينة
0.000	0.000	0.000	1.00	0.00	10.00	1
0.120	0.005	0.125	0.95	0.50	9.50	2
0.290	0.009	0.299	0.90	1.00	9.00	3
0.371	0.014	0.385	0.85	1.50	8.50	4
0.510	0.019	0.529	0.80	2.00	8.00	5
0.630	0.023	0.653	0.75	2.50	7.50	6
0.790	0.028	0.818	0.70	3.00	7.00	7
0.900	0.033	0.933	0.65	3.50	6.50	8
1.000	0.037	1.037	0.60	4.00	6.00	9
1.150	0.042	1.192	0.55	4.50	5.50	10
1.240	0.047	1.287	0.50	5.00	5.00	11
1.010	0.051	1.061	0.45	5.50	4.50	12
0.810	0.057	0.867	0.40	6.00	4.00	13
0.690	0.060	0.750	0.35	6.50	3.50	14
0.630	0.065	0.695	0.30	7.00	3.00	15
0.580	0.070	0.650	0.25	7.50	2.50	16
0.451	0.074	0.525	0.20	8.00	2.00	17
0.370	0.080	0.450	0.15	8.50	1.50	18
0.240	0.084	0.324	0.10	9.00	1.00	19
0.100	0.090	0.190	0.05	9.50	0.50	20
0.000	0.093	0.093	0.00	10.00	0.00	21

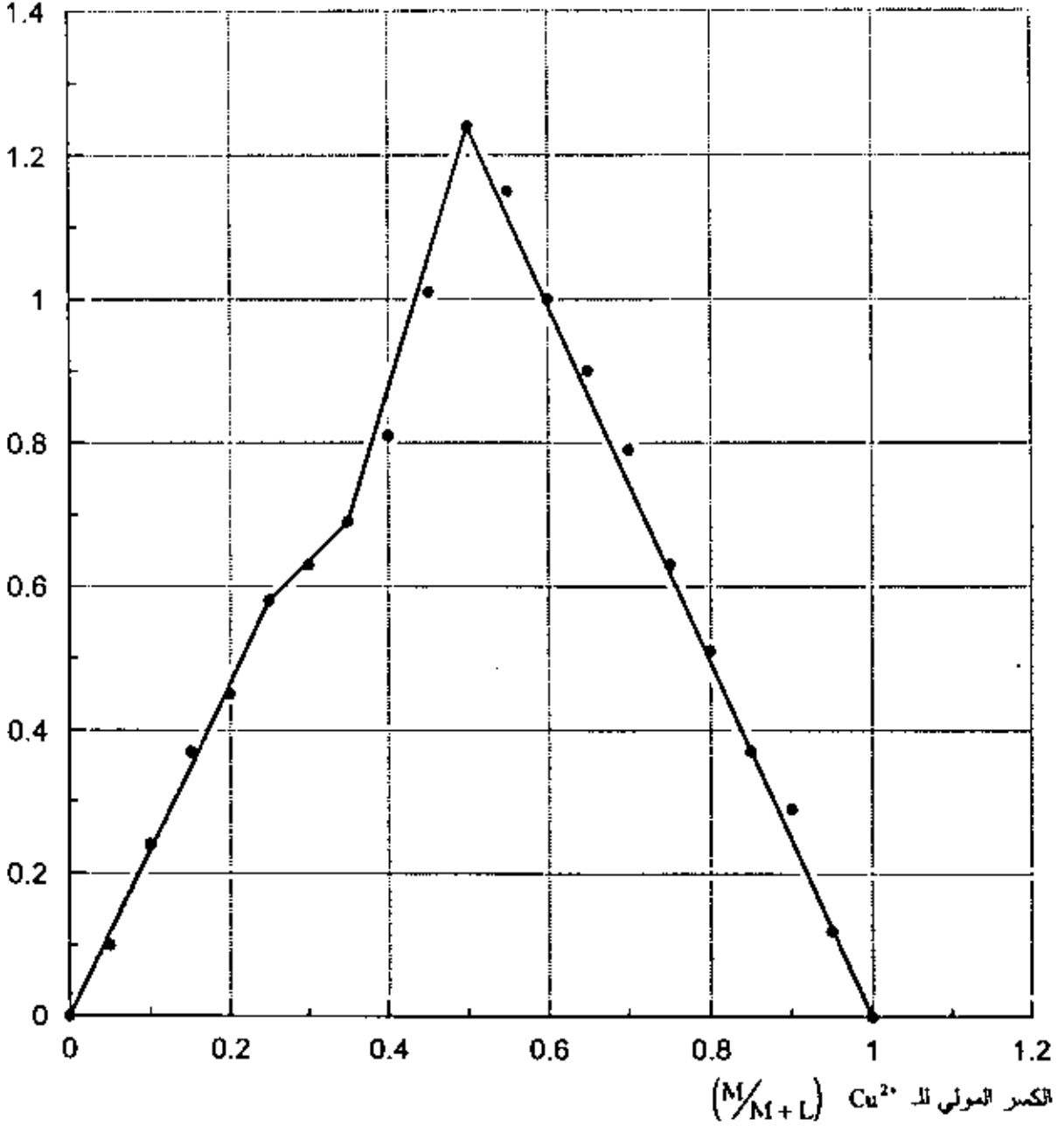
A_m الإمتصاص المقاس للعينة عند الطول الموجي 460 نانومتر.

A_c الإمتصاص المتوقع للعينة حسابياً وطبقاً لإمتصاص المكونات عند نفس الطول الموجي.

$A_m - A_c$ تمثل صفائي إمتصاص المعقد المتكون عند نفس الطول الموجي.

طريقة المتغيرات المستمرة

الإمتصاص



الشكل (10.3) يوضح العلاقة بين الإمتصاص والكسر المولي للنحاس الثنائي عند 460 نانومتر

النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين هي (1 : 1) وبذلك تكون له الصيغة $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ولقد تم تأكيد هذه النتائج بتطبيق طريقة النسب المولية، حيث تم تحضير مجموعة من العينات المحتوية على النحاس الثنائي والعضيدة بنسب مولية مختلفة، وذلك بتثبيت تركيز الأيون المعدني وتغيير تركيز العضيدة من عينة إلى أخرى، كذلك فقد تمت السيطرة على باقي المتغيرات التجريبية فضببط الرقم الهيدروجيني عند (pH = 5.00) ودرجة الحرارة 19°م.

ومن النتائج المتحصل عليها والمملخصة في الجدول (9.3) عند رسم امتصاص المعقد $(A_m - A_0)$ مقابل النسبة المولية (L/M) نحصل على المنحني الموضح في الشكل (11.3) ومن هذا المنحني نلاحظ ظهور انكسارين أحدهما يقابل النسبة المولية $(L/M = 1)$ وهذا يدل على وجود معقد في هذه العينات يمتص عند الطول الموجي 460 نانومتر، وتكون نسبة الأيون المعدني فيه إلى العضيدة هي (1 : 1) وبذلك تكون له الصيغة $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ في حين يظهر الإنكسار الثاني مقابلاً للنسبة المولية $(L/M = 2)$ وهذا يدل على وجود معقد آخر في العينات المحضرة تكون فيه النسبة بين الأيون المعني والعضيدة هي (2 : 1) على الترتيب، وبذلك تكون له الصيغة $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

وهذا يدعم النتائج المتحصل عليها سابقاً من الدراسة التي أجريت عند الطول الموجي 424 نانومتر.

وطبقاً لما قدمه بك⁽³¹⁾ (Beck) فإنه بالرجوع إلى منحني طريقة المتغيرات المستمرة يمكن تحديد ما إذا كانت $(1 = L = M)$ أو $(1 < L = M)$ ، وذلك بالنسبة للمعقد المتكون بين الأيون المعدني (M) والعضيدة (L) بنسبة (1 : 1) ومن الشكل (10.3) نلاحظ عدم ظهور انعطافات نسبة القطع المكافئ عند الكسور المولية $\frac{M}{M+L} = 1$ و $\frac{M}{M+L} = 0$ ، وهذا يدل على أن المعقد المتكون بين النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسبة (1 : 1) تكون فيه $(1 = L = M)$ ، أي أن هذا المعقد يحتوي على أيون مركزي واحد وبذلك تكون له الصيغة $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

الجدول (9.3)

يوضح نتائج طريقة النسب المولية.

$$\lambda = 460 \text{ نانومتر}$$

$$[Cu^{2+}] = [L] = 0.01 \text{ مولاري}$$

$$T = 19^\circ \text{ م}$$

$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.00$$

$A_m - A_c$	A_c	A_m	$\frac{L}{M}$	حجم ل. ب cm^3	حجم Cu^{2+} ب cm^3	رقم العينة
0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	1.00	1
0.126	0.005	0.131	0.25	0.25	1.00	2
0.266	0.009	0.275	0.50	0.50	1.00	3
0.392	0.014	0.406	0.75	0.75	1.00	4
0.510	0.019	0.529	1.00	1.00	1.00	5
0.539	0.023	0.562	1.25	1.25	1.00	6
0.546	0.028	0.574	1.50	1.50	1.00	7
0.557	0.033	0.590	1.75	1.75	1.00	8
0.595	0.037	0.632	2.00	2.00	1.00	9
0.602	0.042	0.644	2.25	2.25	1.00	10
0.616	0.047	0.663	2.50	2.50	1.00	11
0.618	0.051	0.669	2.75	2.75	1.00	12
0.629	0.056	0.685	3.00	3.00	1.00	13
0.636	0.060	0.696	3.25	3.25	1.00	14
0.643	0.065	0.708	3.50	3.50	1.00	15
0.648	0.070	0.718	3.75	3.75	1.00	16
0.650	0.074	0.724	4.00	4.00	1.00	17
0.000	0.093	0.093	∞	5.00	0.00	18

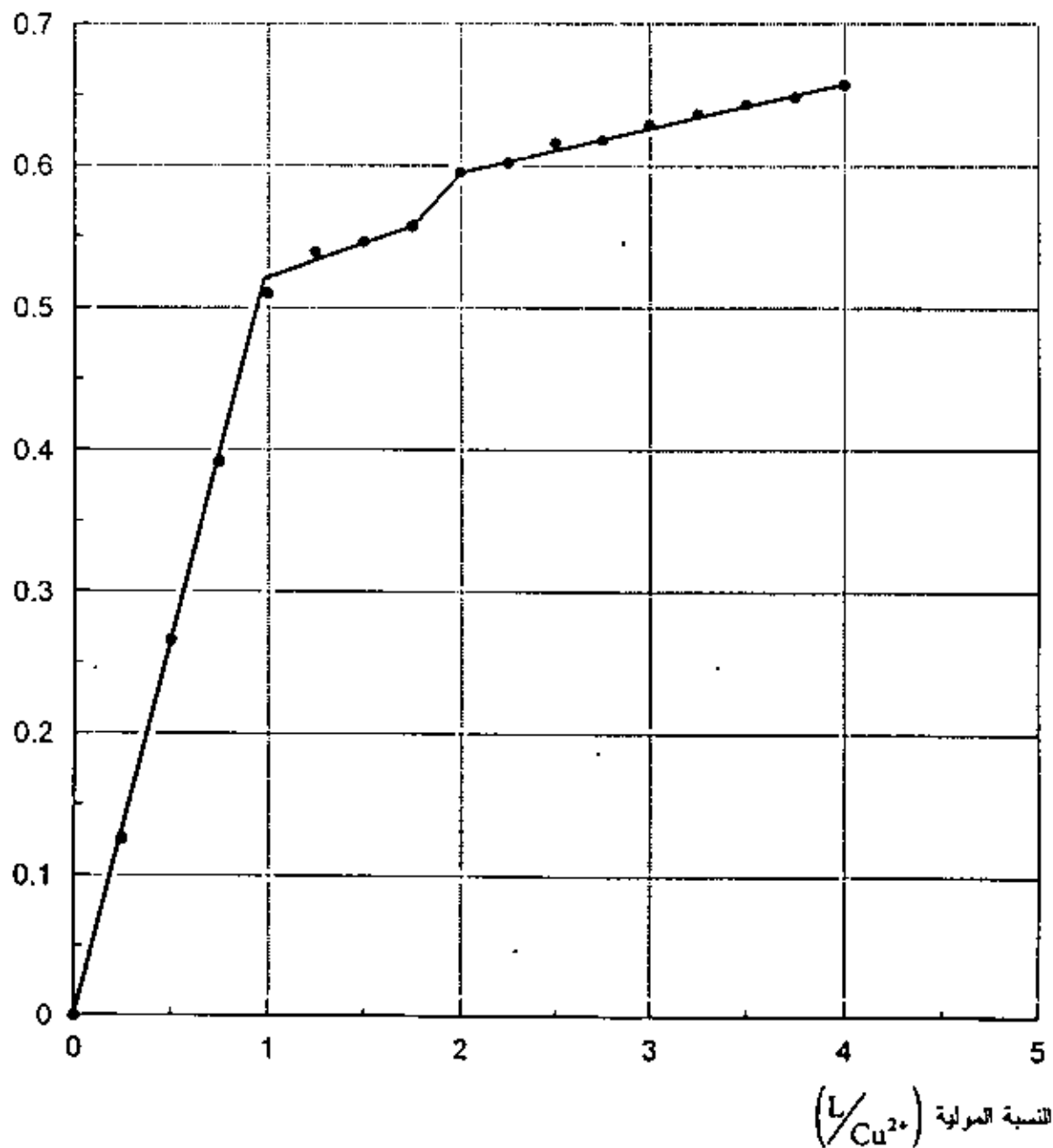
A_m الامتصاص المقاس للعينة عند الطول الموجي 460 نانومتر.

A_c الامتصاص المتوقع للعينة حسابياً طبقاً لامتصاص المكونات عند نفس الطول الموجي.

$A_m - A_c$ تمثل صفاتي امتصاص المعقد المتكون عند نفس الطول الموجي.

طريقة النسب المولية

الإمتصاص



الشكل (11.3) يوضح العلاقة بين الإمتصاص والنسبة

المولية $\frac{L}{M}$ عند الطول الموجي 460 نانومتر

5.3 تأثير المتغيرات التجريبية على المعقد $[\text{Cu L}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$:

Effect of Experimental Variables:

1.5.3 تأثير الرقم الهيدروجيني (pH) Effect of (pH):

تمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني على مدى تكون المعقد $[\text{Cu L}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ بالطريقة نفسها التي تمت بها دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني في مدى تكون المعقد $[\text{Cu L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ص 34 مع مراعاة أن تحتوي العينات المحضرة على النسبة (1 : 1) من النحاس الثنائي إلى الأورثوفينيلين ثنائي الأمين كذلك يجب قياس الامتصاص لهذه العينات عند الطول الموجي 460 نانومتر.

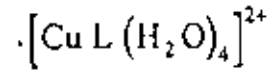
ومن النتائج المتحصل عليها والملخصة في الجدول (10.3) عند رسم الامتصاص مقابل الرقم الهيدروجيني، فإننا نحصل على المنحني الموضح في الشكل (12.3)، ومن المنحني نلاحظ أن المعقد $[\text{Cu L}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ يتأثر بالتغير في الرقم الهيدروجيني وبالمنحني نفسه الذي يتأثر به المعقد $[\text{Cu L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ حيث نلاحظ أن أفضل امتصاص يمكن الحصول عليه للمعقد $[\text{Cu L}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ عند الطول الموجي 460 نانومتر يكون عند الرقم الهيدروجيني (4.50)، كذلك فإنه يمكن أن يعزى الانخفاض في الامتصاص المرافق للزيادة في الرقم الهيدروجيني أعلى من (4.50) إلى النقص في تكون المعقد نتيجة تداخل تكون هيدروكسيد النحاس $\text{Cu}(\text{OH})_2$ والذي يبدأ في الترسب بداية من الرقم الهيدروجيني (6.00)⁽³⁰⁾، أما الانخفاض في الامتصاص المرافق للنقص في الرقم الهيدروجيني من 4.5 إلى 2.00، فيمكن أن يعزى إلى النقص في تكوين المعقد الناجم عن زيادة تركيز أيونات الهيدروجين $[\text{H}^+]$ ، حيث أن

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = \log \left[\frac{1}{[\text{H}^+]} \right]$$

الأمين غير القادر على التفاعل مع النحاس الثنائي نتيجة انشغال الأزواج الإلكترونية الموجودة على ذرتي النيتروجين كما هو موضح في المعادلة (1) ص 35.

الجدول (10.3)

يوضح النتائج التي حصلنا عليها من دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني على المعقد



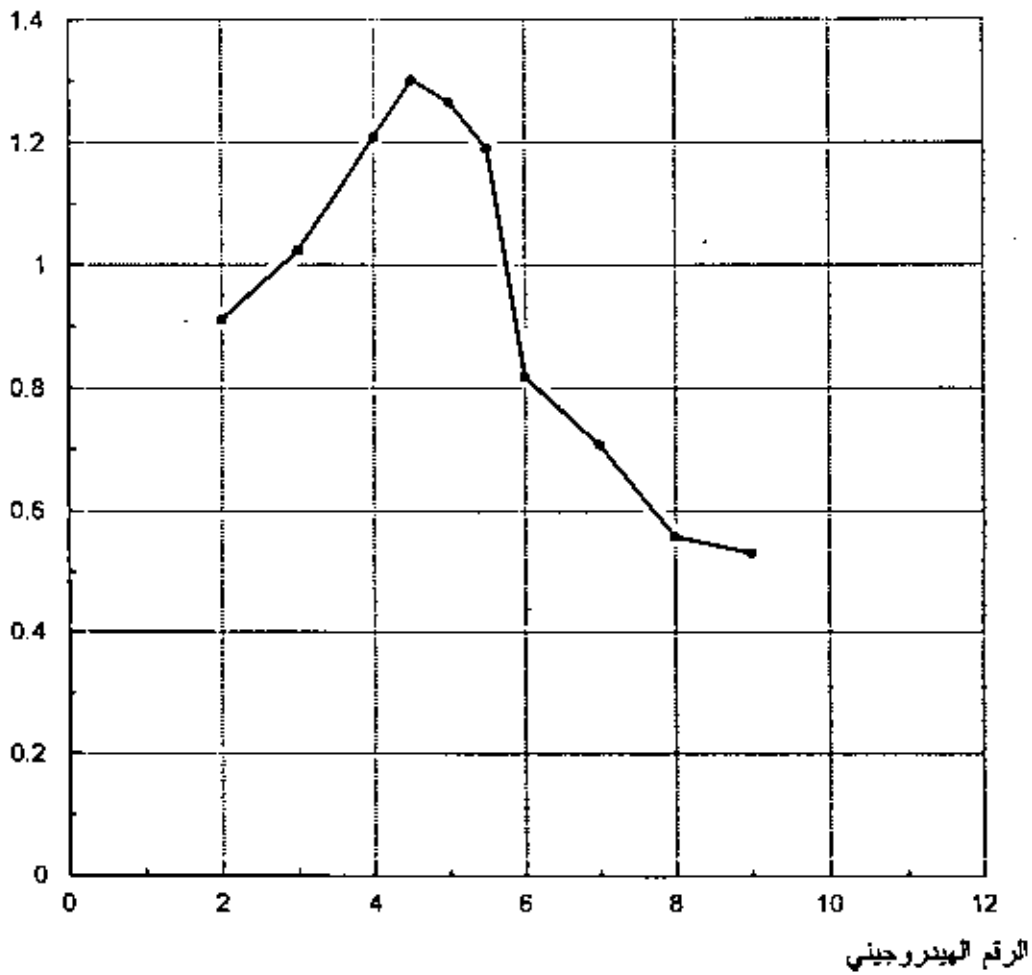
$$T = 19^\circ\text{م}$$

$$\lambda = 460 \text{ نانومتر}$$

$$[\text{L}] = [\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ مولاري}$$

رقم العينة	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
الرقم الهيدروجيني	2.00	3.00	4.00	4.50	5.00	5.50	6.00	6.50	7.00	8.00	9.00
الإمتصاص	0.911	1.023	1.209	1.301	1.265	1.190	0.986	0.818	0.708	0.558	0.531

الإمتصاص



الشكل (12.3) يوضح تأثير التغير في الرقم الهيدروجيني على امتصاص

المعقد $[\text{Cu L}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ عند الطول الموجي 460 نانومتر

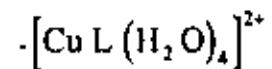
2.5.3 تأثير التركيز الابتدائي Effect of Initial Concentration:

قمنا بدراسة تأثير التركيز الابتدائي على مدى تكون المعقد $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$ بالطريقة نفسها التي استخدمت لدراسة تأثير التركيز الابتدائي في مدى تكون المعقد $[Cu L_2 (H_2O)_2]^{2+}$ مع مراعاة تحضير العينات بحيث تحتوي على النسبة (1 : 1) من النحاس الثنائي إلى الأورثوفينيلين ثنائي الأمين بدلاً من (2 : 1)، كذلك يجب أن يتم قياس الامتصاص عند الطول الموجي المميز للمعقد المدروس وهو 460 نانومتر، في حين تم ضبط الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة للعينات المحضرة عند $pH = 5.00$ و $19^\circ C$ ومن نتائج هذه الدراسة والملخصة في الجدول (11.3) عند رسم امتصاص المعقد مقابل التركيز الابتدائي المستخدم لتحضير العينات نحصل على المنحني الموضح في الشكل (13.3).

ومن هذا المنحني نلاحظ أن المعقد $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$ يتبع قانون بير في مدى معين من التراكيز.

الجدول (11.3)

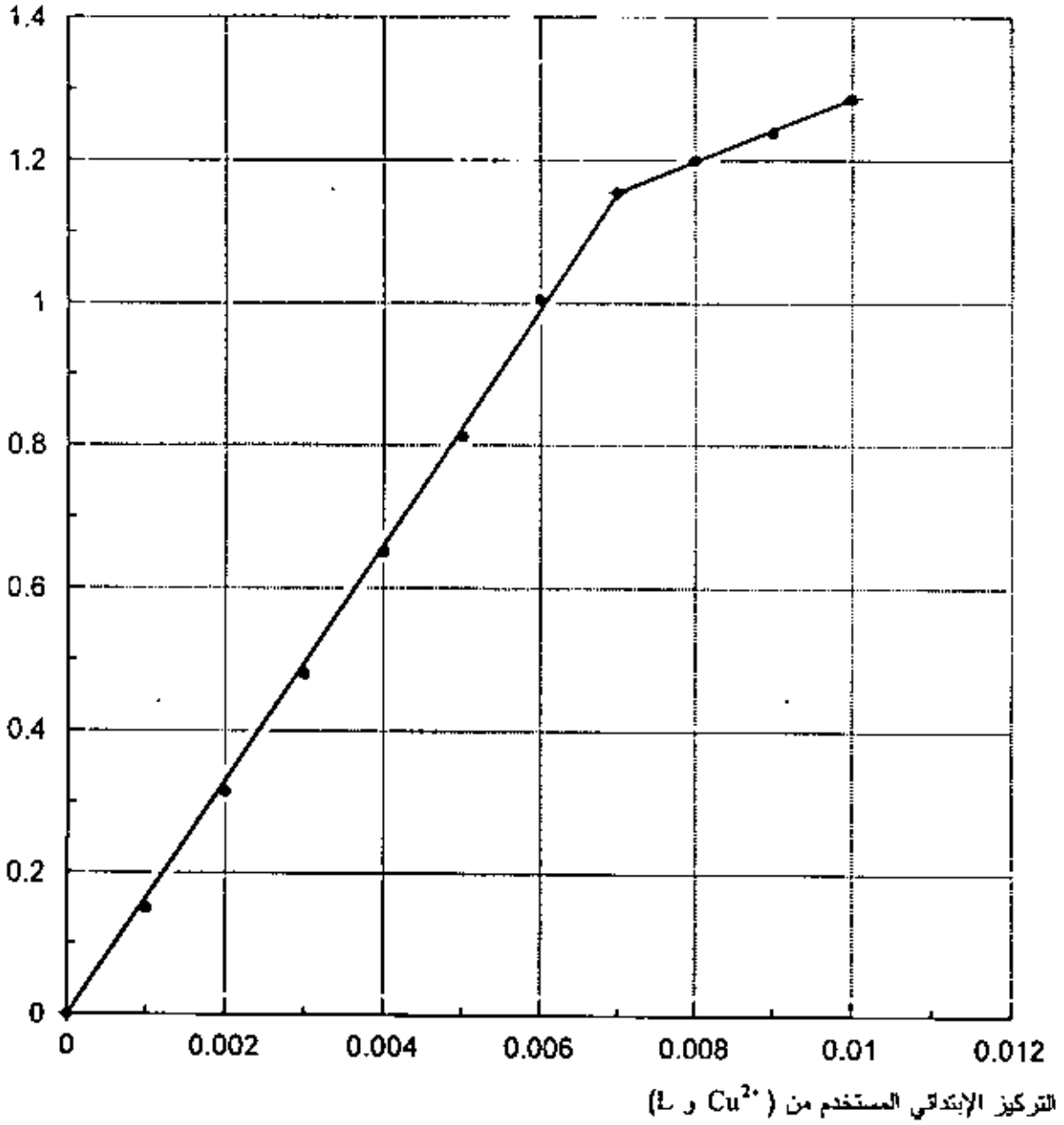
• يوضح النتائج التي حصلنا عليها من دراسة تأثير التركيز الابتدائي على امتصاص المعقد



الرقم الهيدروجيني = 5.00 $\lambda = 460$ نانومتر $T = 19^\circ C$

رقم العينة	تركيز (Cu^{2+}) M	تركيز (L) M	الامتصاص
1	0.001	0.001	0.150
2	0.002	0.002	0.315
3	0.003	0.003	0.480
4	0.004	0.004	0.651
5	0.005	0.005	0.812
6	0.006	0.006	1.005
7	0.007	0.007	1.155
8	0.008	0.008	1.200
9	0.009	0.009	1.238
10	0.010	0.010	1.285
11	0.011	0.011	1.284

الإمتصاص



الشكل (13.3) يوضح العلاقة بين امتصاص المعقد $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$

والتركيز الابتدائي عند الطول الموجي 460 نانومتر

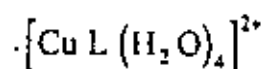
3.5.3 تأثير الزمن :Effect of Time

قمنا بقياس امتصاص عينة تحتوي على النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسبة (1 : 1) بعد فترات زمنية مختلفة بقصد دراسة تأثير الزمن على استقرارية ومدة تكون المعقد $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$ ، وتمت هذه الدراسة خلال مدى من درجات الحرارة يتراوح من 18° إلى 20°م وكان الرقم الهيدروجيني للعينة 5.00 في حين قيس امتصاص العينة عند الطول الموجي 460 نانومتر.

ومن النتائج المتحصل عليها والمملخصة في الجدول (12.3) عند رسم امتصاص المعقد مقابل الزمن نحصل على المنحني الموضح في الشكل (14.3) ويبدو واضحاً من هذا المنحني أن الإمتصاص يزداد مع زيادة الزمن وذلك خلال الساعات السبع الأولى، ثم نلاحظ استقرار الإمتصاص بعد ذلك، وهذا يدل على أن المعقد $[Cu L (H_2O)_4]^{2+}$ يتكون حال خلط محلول النحاس الثنائي مع محلول الأورثوفينيلين ثنائي الأمين، ويستمر هذا التفاعل حتى مرور سبع ساعات تقريباً حيث نلاحظ بعدها استقراراً في الإمتصاص، وحتى عند قياس امتصاص المعقد بعد زمن قدره 4 أشهر، فإننا نلاحظ أنه يعطى الإمتصاص الذي حصلنا عليه بعد 8 ساعات نفسه، وهذا يدل على استقرار المعقد وعدم تفككه بمرور الزمن.

الجدول (12.3)

يوضح النتائج التي حصلنا عليها من دراسة تأثير الزمن على امتصاص المعقد



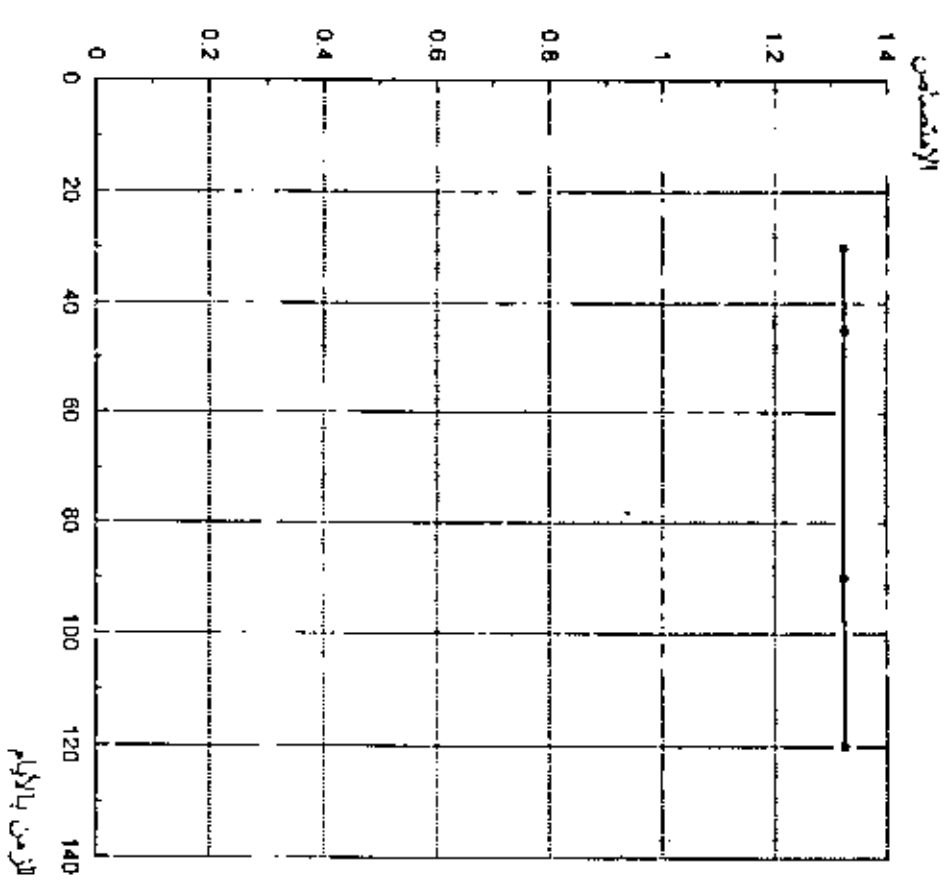
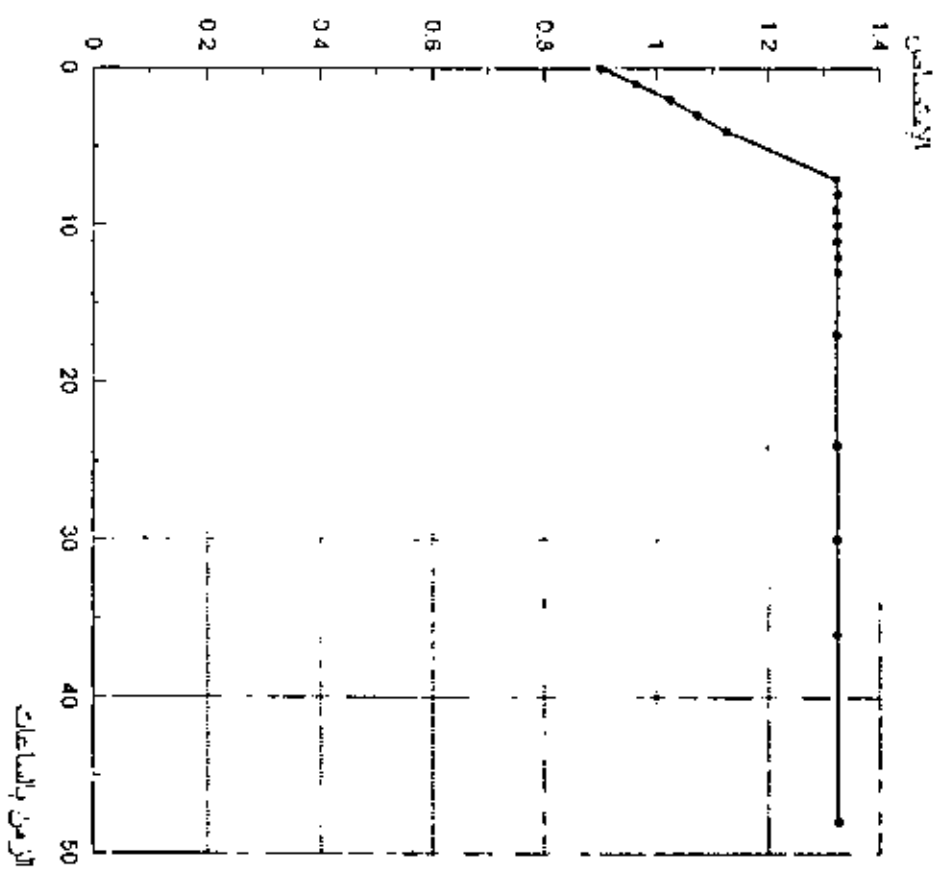
$$\lambda = 460 \text{ نانومتر}$$

$$[Cu^{2+}] = [L] = 0.01 \text{ مولاري}$$

$$T = 18^\circ \text{ م إلى } 20^\circ \text{ م}$$

$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.00$$

الإمتصاص	الفترة الزمنية التي تم بعدها القياس	تسلسل القياس	الإمتصاص	الفترة الزمنية التي تم بعدها القياس	تسلسل القياس
1.325	بعد 13 ساعة	12	0.900	حال الخلط	1
1.323	بعد 17 ساعة	13	0.963	بعد ساعة واحدة	2
1.324	بعد 24 ساعة	14	1.025	بعد ساعتان	3
1.324	بعد 30 ساعة	15	1.073	بعد 3 ساعات	4
1.324	بعد 36 ساعة	16	1.125	بعد 4 ساعات	5
1.326	بعد 48 ساعة	17	1.322	بعد 7 ساعات	6
1.322	بعد 30 يوماً	18	1.325	بعد 8 ساعات	7
1.325	بعد 60 يوماً	19	1.323	بعد 9 ساعات	8
1.323	بعد 90 يوماً	20	1.325	بعد 10 ساعات	9
1.325	بعد 120 يوماً	21	1.324	بعد 11 ساعة	10
			1.326	بعد 12 ساعة	11



الشكل (14.3) يوضح تأثير الزمن في امتصاص المصق $[CuL(11_2O)_4]^{2+}$ عند الطول الموجي 46 نانومتر

4.5.3 تأثير درجة الحرارة: Effect of Temperature:

أجرينا دراسة تبين تأثير درجة الحرارة على مدى تكون المعقد $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ وذلك بتحضير مجموعة من العينات المحتوية على النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسبة (1 : 1) عند درجات حرارة مختلفة كما هي موضحة في الجدول (13.3).

وبعد تحضير هذه العينات وضبط الرقم الهيدروجيني لها عند (pH = 5.00) تم قياس امتصاصها عند الطول الموجي 460 نانومتر.

ومن النتائج المتحصل عليها والملخصة في الجدول (13.3) نفسه، عند رسم الإمتصاص مقابل درجة الحرارة نحصل على المنحني الموضح في الشكل (15.3) والذي يبين أن لدرجة الحرارة تأثيراً واضحاً على تكون المعقد $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ، يستدل عليه من الزيادة في الإمتصاص المصاحبة للزيادة في درجة الحرارة.

الجدول (13.3)

يوضح النتائج التي حصلنا عليها من دراسة تأثير درجة الحرارة على امتصاص المعقد $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

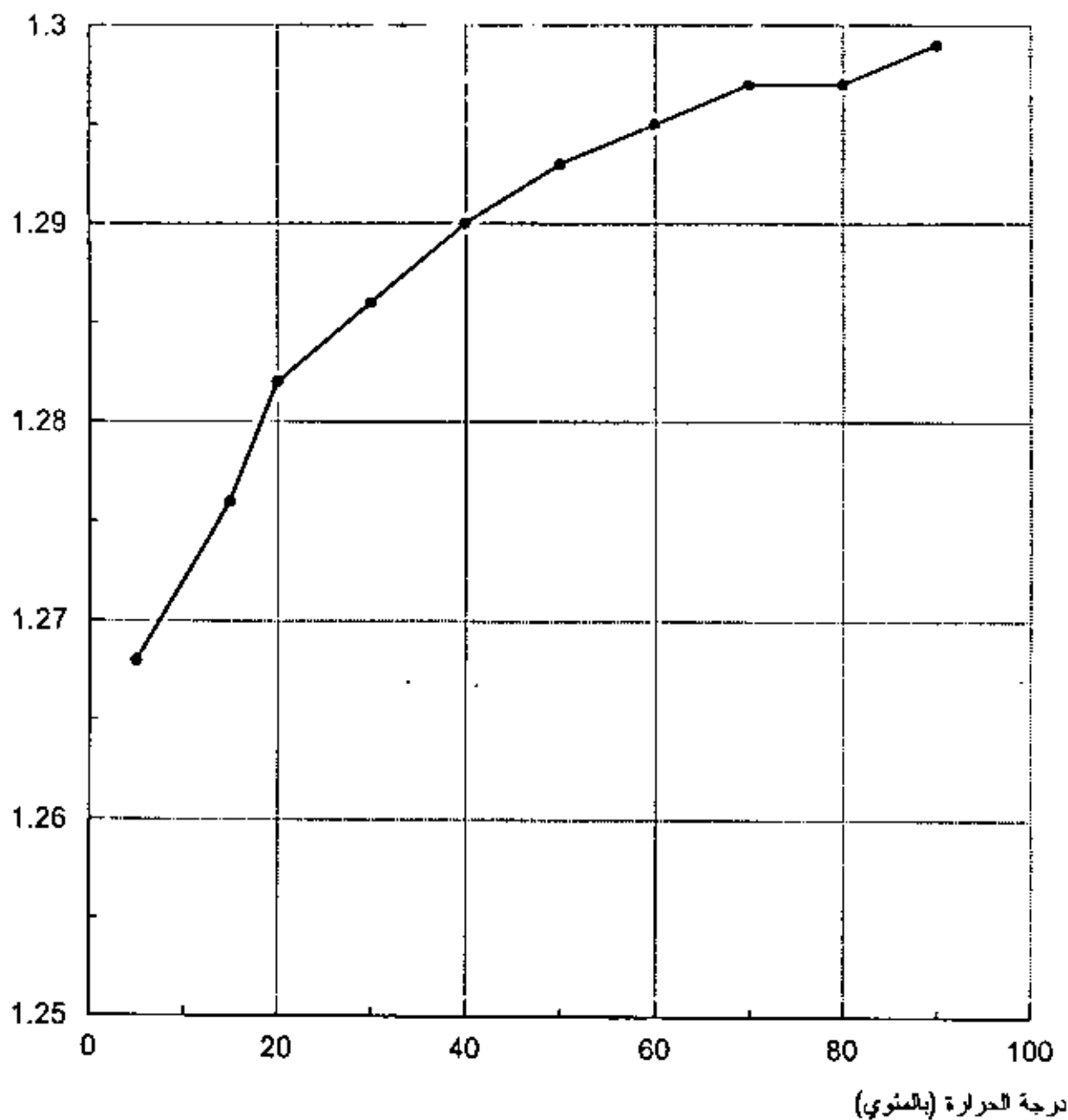
$$\lambda = 460 \text{ نانومتر}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{L}] = 0.01 \text{ مولاري}$$

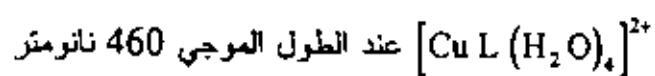
$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.00$$

رقم العينة	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
درجة الحرارة	5	15	20	30	40	50	60	70	80	90
الإمتصاص	1.268	1.276	1.282	1.286	1.290	1.293	1.295	1.297	1.297	1.299

الإمتصاص

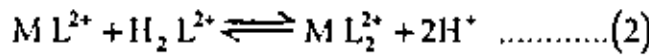
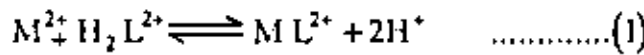


الشكل (15.3) يوضح تأثير درجة الحرارة على امتصاص المعقد



6.3 حساب ثوابت الإستقرار لمعدني النحاس الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين:

توجد عدة طرق لحساب ثوابت الإستقرار لأنظمة المعقدات (معدن - عضيدة)، ولكن هذه الطرق تختلف في دقتها والظروف التي تستخدم فيها، فمثلاً إحدى الطرق المستخدمة لحساب ثوابت استقرار المعقدات هي الطرق الجهدية (Potentiometric) والتي تعتمد على قياس الرقم الهيدروجيني (pH)، حيث أن أي محلول لمعدن ثنائي (M^{2+}) يضاف إلى محلول يحتوي على عضيدة أمينية ثنائية (كلاوية) (L) هذه العضيدة يمكن أن تتحول إلى أيون موجب ثنائي (H_2L^{2+}) في الوسط الحامضي بتأثير أيونات (H^+) فإنه يمكن تطبيق المعادلات الآتية على التفاعل الحادث في المحلول(31):



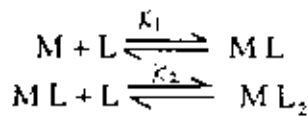
إن عملية التناقص وتكوين المعقد هنا ستؤدي إلى زيادة في تركيز أيونات الهيدروجين [H^+] والتي من الممكن أن تحسب ومن ثم تستخدم في تعيين ثابت الإستقرار(32).

كذلك من الطرق الأخرى المستخدمة لحساب ثابت الإستقرار هي تلك المعتمدة على تعيين تركيز كل الجزينات في المحلول (مواد داخلية ونتيجة من التفاعل)، وهذه الطرق تختلف عن بعضها البعض من حيث الكيفية المستخدمة لتحديد تركيز هذه الجزينات.

إن الطريقة الجهدية العامة لتعيين ثوابت الإستقرار تم شرحها نظرياً من قبل بيرم(33) (Bjerrum). إن الطريقة التجريبية العملية لشيريك ومارتيل(34) (Chaberek & Marteel) والتي تعتمد على المعايرات (للأحماض الأمينية على سبيل المثال) تم تطبيقها باستخدام محلول قلوي، واستخدمت هذه الطريقة لتحديد ثوابت التكوين والتفكك في الأوساط المتعادلة، أما في حالة الأوساط الحامضية القوية (أرقام هيدروجينية منخفضة) فإن دقة نتائجها غير معروفة، ولذلك أجريت محاولات من قبل نايمان ودي(35,36) (Nayan - Dey) لتطوير هذه الطريقة، وتم تطبيقها على العديد من الأنظمة وأعطت نتائج مشجعة لأغلبها. أما في دراستنا هذه فقد قمنا بحساب ثوابت الإستقرار للمعقدات المدروسة اعتماداً على الطرق الطيفية المستخدمة لتحديد صيغ هذه المعقدات(37) (طريقة النسب المولية وطريقة المتغيرات المستمرة)، وبصفة عامة عند استخدام هاتين الطريقتين وفي حالة تكون أكثر من معقد للتفاعل الواحد فإن حسابات ثوابت الإستقرار

المعتمدة على طريقة المتغيرات المستمرة لا يعتد بها كثيراً، في حين تكون الحسابات المعتمدة على طريقة النسب المولية أكثر دقة. (16)

خطوات تفاعل تكوين معقد النحاس الثاني:



حيث أن M تمثل النحاس الثاني (Cu^{2+}) و L تمثل العبيدة (الأورثوفينيلين ثنائي أمين).

أولاً: حساب K_1

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$[ML] = C_m \times \frac{(A_m - A_c)}{A_\infty}$$

ومن منحنى طريقة النسب المولية الشكل (11.3) فإن:

$$0.510 = (A_m - A_c) \quad \text{(امتصاص المعقد من المنحنى)}$$

$$0.513 = A_\infty \quad \text{(الامتصاص المحسوب من التقاطع)}$$

$$C_m \quad \text{(التركيز الابتدائي)} = 0.01 \text{ مولاري.}$$

$$\therefore [ML] = 0.01 \times \frac{0.510}{0.513} = 9.94 \times 10^{-3}$$

$$[M] = 0.01 - 9.94 \times 10^{-3} = 6.00 \times 10^{-3}$$

$$[L] = 0.01 - 9.94 \times 10^{-3} = 6.00 \times 10^{-3}$$

$$K_1 = \frac{9.94 \times 10^{-3}}{(6.00 \times 10^{-3})^2} = 2761111.1$$

$$\log K_1 = 6.44$$

ثانياً: حساب K_2 :

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

$$[ML_2] = C_m \times \frac{(A_m - A_c)}{A_\infty}$$

ومن منحني طريقة النسب المولية الشكل (5.3) فإن:

$$0.501 = (\text{امتصاص المعقد من المنحني}) [\text{Cu L}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} (A_m - A_c)$$

$$0.522 = (\text{الإمتصاص المحسوب من التقاطع}) A_c$$

$$C_m (\text{التركيز الابتدائي}) = 9.94 \times 10^{-3} \text{ مولاري.}$$

$$\therefore [\text{ML}_2] = 9.94 \times 10^{-3} \times \frac{0.501}{0.522} = 9.54 \times 10^{-3}$$

$$[\text{ML}] = 9.94 \times 10^{-3} - 9.54 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-4}$$

$$[\text{L}] = (2 \times 9.94 \times 10^{-3}) - (2 \times 9.54 \times 10^{-3}) = 8.00 \times 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{9.54 \times 10^{-3}}{4.00 \times 10^{-4} \times 8.00 \times 10^{-4}} = 29812.5$$

$$\log K_2 = 4.47$$

7.3 ملخص نتائج تفاعل النحاس الثنائي (Cu^{2+}) مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين:

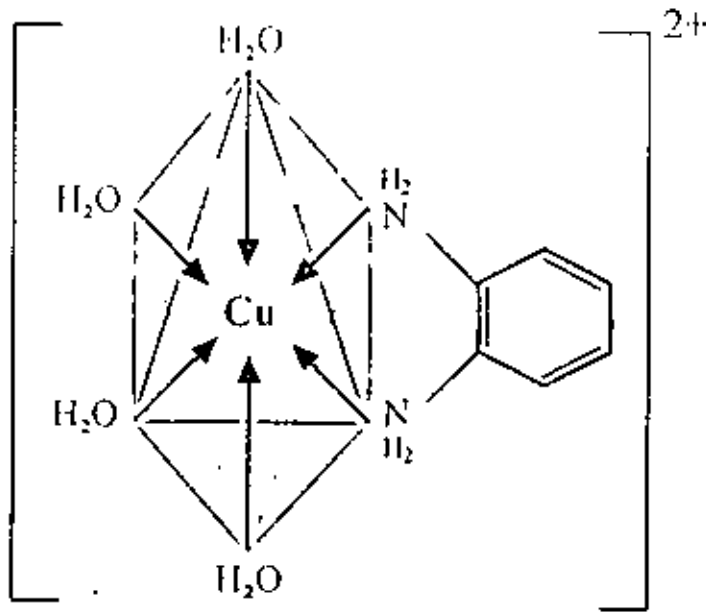
من النتائج السابقة نستطيع القول بأن التفاعل بين النحاس الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين في الوسط المائي يعطي معقدين أحدهما له الصيغة $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ وهو ناتج من إحلل جزيئة واحدة من العضيدة محل جزيئتي ماء، وهذا المعقد يمتص في المنطقة المرئية عند الطول الموجي 446 نانومتر، أما المعقد الآخر فله الصيغة $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ وهو ناتج من إحلل جزيئتين من العضيدة محل أربع جزيئات ماء، ويمتص هذا المعقد في المنطقة المرئية أيضاً وعند الطول الموجي 424 نانومتر ومما سبق يتضح أن (الأورثوفينيلين ثنائي الأمين) يعتبر أقوى من الماء كعضيدة، أي أنها ستأخذ مكاناً قبل الماء في السلسلة الكيميائية الطيفية (Spectrochemical Series) وهذا نستدل عليه من كونها قد أزاحت الماء من المعقد $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ وحلت محله.

إن ماسبق متوافق مع الحقيقة القائلة بأن أغلب العضائد النيتروجينية تكون أقوى من العضائد الأوكسجينية وهذا راجع إلى طبيعة ذرة النيتروجين ذات السالبية الأقل من ذرة الأوكسجين. (1)

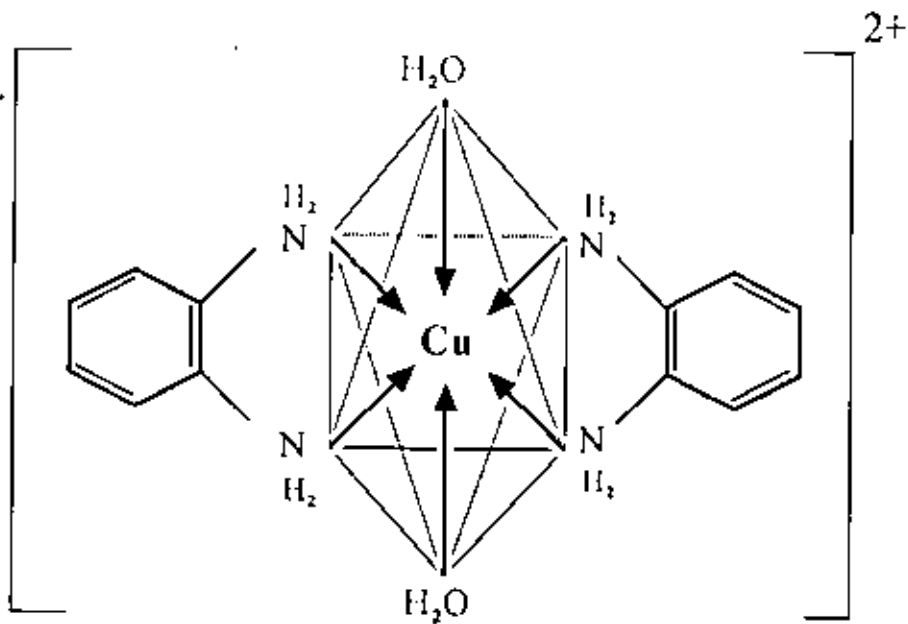
كذلك فإن النتائج المتحصل عليها متوافقة مع ما هو متوقع طيفياً فالمعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ يمتص عند الطول الموجي ذي الطاقة الأعلى 424 نانومتر، وهذا يعزى إلى أن لهذا المعقد انقلاصاً (Splitting) في المجال البلوري أكبر من الإنفلاق الحادث في المعقد $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ وذلك طبقاً لنظريتي (C. F. T.) و (M. O. T.)، (8) حيث نجد أن المعقد $[\text{Cu L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ يحتوي على جزيئتين من العضيدة في حين أن المعقد $[\text{Cu L} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ يحتوي على جزيئة واحدة فقط.

ومن النتائج السابقة نستطيع القول أن لكلا معقدي النحاس الثنائي اللذان تمت دراستهما الشكل الفراغي ثنائي السطوح المشوه كأغلب معقدات النحاس الثنائي (d^9) (23.12.1) (أنظر الشكل 16.3) وعلى الرغم من أن التشوه في معقدات النحاس الثنائي أمر مؤكد، إلا أنه لا يوجد اتفاق عام حول ما إذا كان التشوه في معقد معين يكون على هيئة انضغاط أو استطالة. (39.38)

كذلك يتضح مما سبق أن العضيدة (الأورثوفينيلين ثنائي الأمين) تتفاعل كعضيدة ثنائية السن (bidentate ligand)، وهذا يمكن ملاحظته من صيغة المعقدين الناتجين حيث أنه في الخطوة الأولى تم إحلل جزيئة واحدة من العضيدة محل جزيئتي ماء في المعقد



الشكل الفراغي للمعقد $[CuL(H_2O)_4]^{2+}$



الشكل الفراغي للمعقد $[CuL_2(H_2O)_2]^{2+}$

L تمثل العضيدة (الأورثوفينيلين ثنائي الأمين).

$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ وبذلك تكون المعقد $[CuL(H_2O)_4]^{2+}$ وبمد ذلك تم إحلل جزيئة أخرى من العضيدة محل جزيئتين أخريتين من الماء وتكون المعقد $[CuL_2(H_2O)_2]^{2+}$ في حين لم يتكون أي معقد آخر يحتوي على ثلاث أو أربع أو خمس أو ست جزيئات من العضيدة، مما يؤكد أن العضيدة المستخدمة هي عضيدة ثنائية السن.

أيضاً مما يدعم هذا التفسير هو عدم إمكانية الحصول على معقد للنحاس الثنائي يحتوي على ثلاث جزيئات من العضيدة وكما ذكرنا سابقاً يعزى هذا إلى تداخل تأثير جان - تيلر وتأثير المتصلات ثنائية السن أنظر ص 27 (تأثير جان - تيلر والمتصلات الكلايية) كذلك فإن كل النتائج السابقة متماشية مع الشكل الفراغي للعضيدة، حيث أنها عبارة عن حلقة بنزين تتصل بها مجموعتا أمين متجاورتان. وكما هو معروف فإن لحلقة البنزين شكلاً فراغياً مستويًا، وبالتالي فإن العضيدة سوف يكون لها الشكل الفراغي المستوي نفسه، مما يسهل ارتباطها مع الأيونات المعدنية المختلفة.

ومن نتائج حسابات ثوابت الإستقرار تبين أن K_1 و K_2 لمعقدي النحاس مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين أقل من K_1 و K_2 لمعقدي النحاس مع الـ en، وهذه النتائج متوقعة حيث أن لك en قاعدية أعلى من قاعدية الأورثوفينيلين ثنائي الأمين كما هو موضح في الجدول أدناه. ومن المعروف أن لقاعدية العضيدة تأثيراً كبيراً على استقرارية المعقدات، فكلما زادت قاعدية العضيدة زاد استقرار المعقد المتكون. (13.7)

وهذا يدل على وجود علاقة مناسبة بين قاعدية العضيدة (التي يستدل عليها من قيمة K_6) وثابت استقرار المعقد ($\log K$)، ولكن مثل هذه العلاقة المتبادلة لعدد من العضائد وخاصة التي تكون فيها ذرة النيتروجين هي الذرة الواهبة عادة تكون غير واضحة،⁽⁷⁾ وهذا ما يعطل الفرق القليل بين ثوابت الإستقرار المحسوبة لمعقدي النحاس الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين ولمعقدي النحاس الثنائي مع الـ en مقارنة بالفرق الكبير في القاعدية بين العضيدتين.

المعضيدة	K_6	$\log K_1$	$\log K_2$
الـ en (2)	0.85×10^{-4}	10.55	9.05
الأورثوفينيلين ثنائي أمين	3.00×10^{-10}	6.44	4.47

• ملاحظة: كل من الأورثوفينيلين ثنائي الأمين والـ en تكون حلقة خماسية عند ارتباطها مع الأيون المعدني.

ومن جهة أخرى فإن احتمال وجود ترابط π في معقدي النحاس مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين يجعل لهما ثوابت استقرار مرتفعة نسبياً، وهذا ما يعوض النقص في الاستقرار الناتج عن ضعف قاعدية العضيدة. هذا الترابط π ينشأ بين أفلاك (d) للنحاس الثاني و π^* للنظام الأروماتي.

إن احتمال وجود هذا الترابط مطروح على أساس وجوده في بعض معقدات العناصر الإنتقالية مع البيريدين والتي لها أشكال فراغية مشابهة. (24)

8.3 التفاعل بين الحديد الثنائي (Fe(II)) والأورثوفينيلين ثنائي الأمين:

The Reaction of Fe(II) With (O-Phenylenediamine) :

عند تفاعل الحديد الثنائي (Fe^{2+}) مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين في وسط مائي وفي مدى محدد من الرقم الهيدروجيني ودرجات الحرارة، لوحظ ظهور لونين مختلفين مما يشير إلى تكون معقدتين كل منهما بلون خاص.

كذلك وجد أنه يمكن الحصول على هذين اللونين بتغيير نسبة خلط المادتين، وهذا يدل على أن التغير في اللون يعتمد على التغير في النسبة بين عدد مولات المادتين.

ومن هنا فقد أصبح من الضروري إجراء دراسة على هذا التفاعل تحدد من خلالها عدد المعقدات المتكونة وصيغة كل منها.

بدأنا هذه الدراسة بإجراء تجربة كان الهدف منها تحديد عدد المعقدات الناتجة، وكذلك الطول الموجي الممتص لكل معقد، وتم تحضير عدد من العينات المحتوية على الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي أمين، بحيث تعطى هذه العينات كل النسب بين الأيون المعدني والمضيفة (M : L) والتي من الممكن أن تتكون بها المعقدات كما هو مبين في الجدول (14.3).

وتم تحضير كل هذه العينات تحت ظروف ثابتة من الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة، فكان الرقم الهيدروجيني لكل العينات 5.50 أما درجة الحرارة فكانت 19°م.

وبعد تحضير هذه العينات تم أخذ الطيف لها في المدى من 350 إلى 800 نانومتر والنتائج التي حصلنا عليها ملخصة في نفس الجدول (14.3).

من هذه النتائج نلاحظ أن جميع العينات لها قمة امتصاص إما عند الطول الموجي 440 أو 420 نانومتر، وهذا يدل على أن هذه العينات تحتوي على معقدتين فقط، أحدهما يمتص عند الطول الموجي 440 نانومتر والآخر يمتص عند الطول الموجي 420 نانومتر وقد تم اختيار ستة أطيايف لست عينات منها وهي الموضحة في الأشكال (17.3 ، 18.3 ، 19.3) حيث يبدو واضحاً من الشكل (17.3) أن الطيفين (أ و ب) وهما للعينتين (9 و 12) على التوالي في الجدول (14.3).

الجدول (14.3)

يوضح (λ_{max}) و (A_{max}) لعينات تحتوي على نسب مولية (M : L) مختلفة.

$\lambda =$ من 350 إلى 800 نانومتر

$[Fe^{2+}] = [L] = 0.1$ مولاري

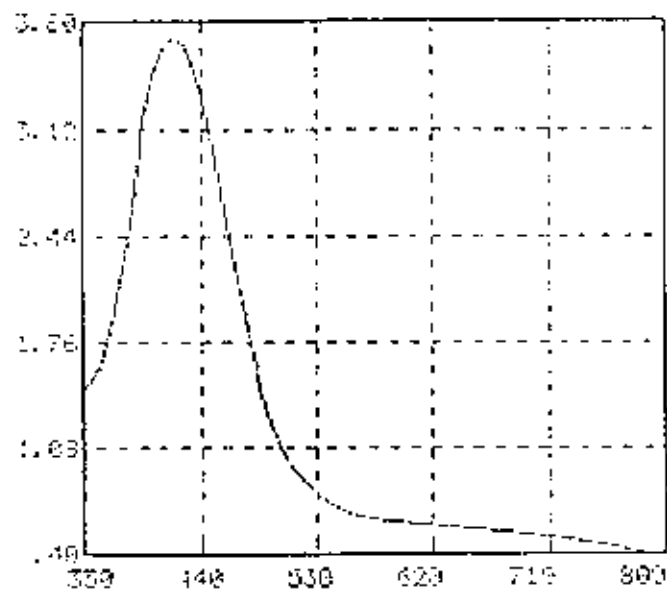
$T = 19^\circ C$

الرقم الهيدروجيني = 5.50

رقم العينة	حجم Fe^{2+} بـ cm^3	حجم L بـ cm^3	M : L	الطول الموجي المقابل لأكبر امتصاص (λ_{max})	أكبر امتصاص للعينة (A_{max})
1	10.00	0.00	-	350 نانومتر	0.017
2	6.00	4.00	-	442 نانومتر	2.189
3	5.50	4.50	-	442 نانومتر	2.475
4	5.00	5.00	1 : 1	440 نانومتر	2.700
5	4.50	5.50	-	442 نانومتر	2.906
6	4.00	6.00	-	442 نانومتر	3.107
7	3.40	6.60	1 : 2	438 نانومتر	3.562
8	3.00	7.00	-	440 نانومتر	3.201
9	2.50	7.50	1 : 3	422 نانومتر	3.730
10	2.00	8.00	1 : 4	420 نانومتر	3.372
11	1.70	8.30	1 : 5	420 نانومتر	2.590
12	1.40	8.60	1 : 6	422 نانومتر	2.481
13	0.50	9.50	-	420 نانومتر	0.944
14	0.00	10.00	-	420 نانومتر	1.512

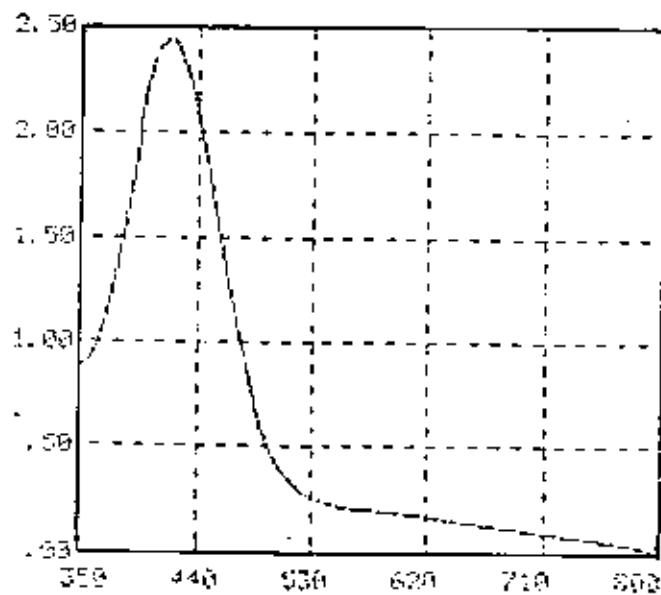
L تمثل العضيدة (الأورثوفينيلين ثنائي الأمين).

Begin: 800 nm End: 350 nm
 Resolution: 2 nm
 0 min: 1.419 at $\lambda =$ 800 nm
 0 max: 3.730 at $\lambda =$ 420 nm



(i)

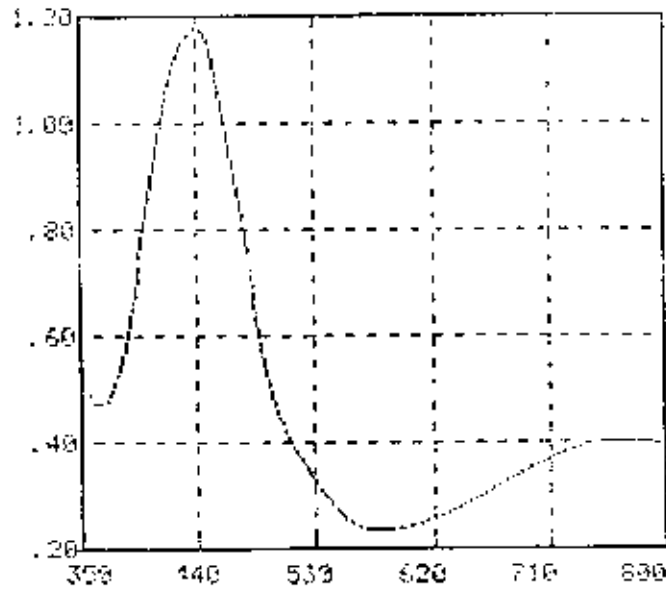
Begin: 800 nm End: 350 nm
 Resolution: 2 nm
 0 min: 1.000 at $\lambda =$ 800 nm
 0 max: 2.481 at $\lambda =$ 420 nm



(ii)

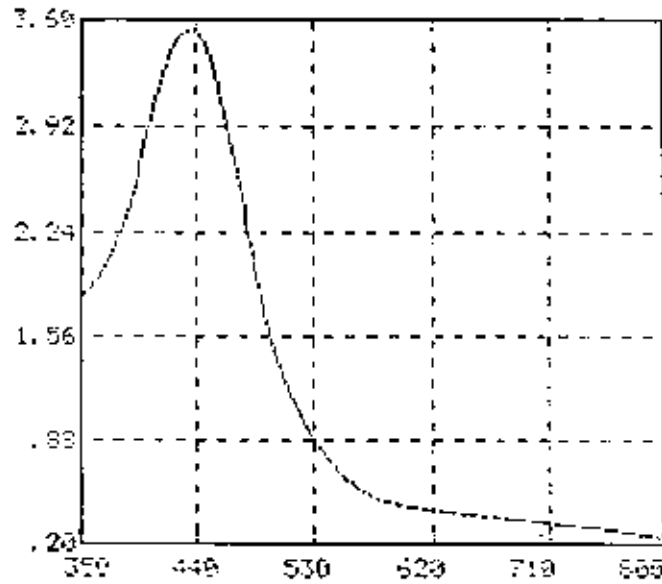
الشكل (17.3)

Resolution: 2 nm
 R min: .249 at $\lambda = 530$ nm
 R max: 1.169 at $\lambda = 442$ nm



(a)

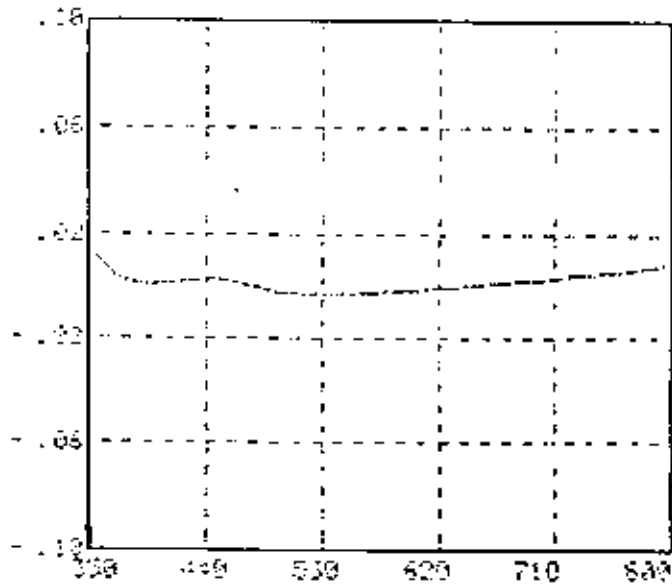
Begin: 300 nm End: 350 nm
 Resolution: 2 nm
 R min: .285 at $\lambda = 500$ nm
 R max: 3.562 at $\lambda = 448$ nm



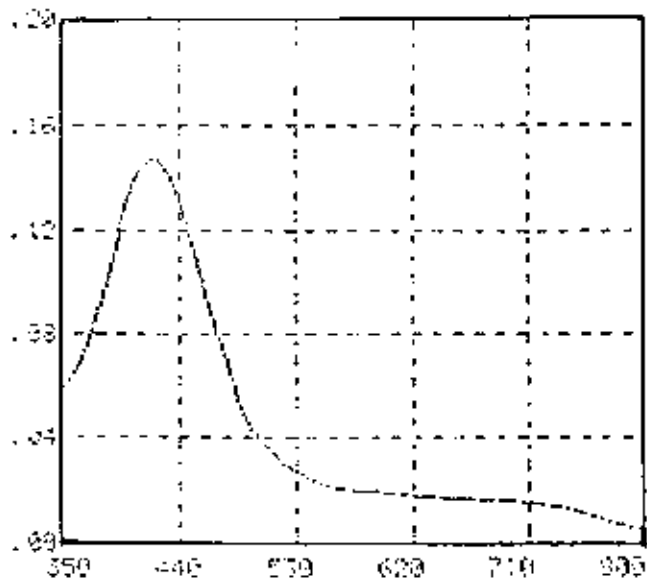
(b)

الشكل (18.3)

Resolution	W	W _{0.5}	λ
1 min	1.032	at 1%	524 nm
2 max	1.017	at 1%	550 nm



Resolution	W	W _{0.5}	λ
1 min	1.007	at 1%	796 nm
2 max	1.150	at 1%	620 nm



الشكل (19.3)

ويمكن ملاحظة أن كلاً من العينتين تمتص عند الطول الموجي 420 نانومتر ولكن العينة رقم (9) تكون لها شدة امتصاص أكبر كذلك نلاحظ في الشكل (18.3) الطيفان (أ ، ب) وهما للعينتين (2 ، 7) من الجدول (14.3) وهنا نلاحظ أيضاً أن كلتا العينتين تمتصان عند الطول الموجي 440 نانومتر ولكن العينة رقم (7) لها شدة امتصاص أكبر. أما الشكل (19.3) فهو يوضح طيف الإمتصاص لكل من أيون الحديد الثنائي (Fe^{2+}) (الطيف أ) والأورثوفينيلين ثنائي الأمين (الطيف ب) بتركيز 0.1 مولاري لكليهما. كذلك نلاحظ أن العينة (14) والتي تحتوي على الأورثوفينيلين ثنائي الأمين تمتص عند الطول الموجي نفسه الذي تمتص عنده بعض العينات الأخرى ولكن بشدة امتصاص منخفضة.

أما أيون الحديد الثنائي (Fe^{2+}) فإن أكبر امتصاص له يكون عند الطول الموجي 350 نانومتر. في حين أنه لا يعطي امتصاصاً عند الطولين الموجيين 420 و 440 نانومتر.

وبعد معرفة عدد المعقدات الناتجة والأطوال الموجية التي تمتص عندها هذه المعقدات قمنا بدراسة طيفية لتحديد صيغها واستقراريتها، وذلك بتطبيق طريقتي المتغيرات المستمرة والنسب المولية.

9.3 الإرتباط [3 : 1] The [1 : 3] Chelate :

قمنا بتطبيق طريقة المتغيرات المستمرة لإثبات تكون المعقد $[FeL_3]^{2+}$ ، وذلك بتحضير مجموعة من العينات التي تحتوي على الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين، بحيث يتغير الكسر المولي للحديد الثنائي خلال هذه العينات من 0.00 إلى 1.00 عن طريق تغيير نسبة الحديد الثنائي إلى الأورثوفينيلين ثنائي الأمين من عينة إلى أخرى.

وقد تم تحضير كل هذه العينات تحت الظروف نفسها من الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة، وبهذا أمكن الحصول على مجموعة من العينات المتساوية الحجم والمحضرة تحت نفس الظروف التجريبية والمحتوية على كمور مولية $\left(\frac{M}{M+L}\right)$ مختلفة.

وبعد تجهيز هذه العينات قيس امتصاصها عند الطول الموجي 420 نانومتر وهو الطول الموجي الذي تعطي عنده العينة رقم (9) أكبر امتصاص وهي المحتوية على النسبة (3 : 1) من الحديد الثنائي إلى الأورثوفينيلين ثنائي الأمين حسب النتائج المدونة في الجدول (14.3)، [لاحظ العينة رقم (9) في الجدول المذكور والطيف الخاص بها في الشكل (17.3)].

ونتائج قياس الإمتصاص المتحصل عليها مدونة في الجدول (3-15).

من هذه النتائج عند رسم امتصاص المعقد $(A_m - A_0)$ (الإمتصاص بعد تصحيحه طبقاً لإمتصاص الأيون المعدني والعضيدة عند الطول الموجي نفسه) مقابل الكسر المولي للحديد الثنائي نحصل على المنحني الموضح في الشكل (3-20).

الجدول (15.3)

يوضح نتائج طريقة المتغيرات المستمرة.

$$\lambda = 420 \text{ نانومتر}$$

$$[L] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ مولاري}$$

$$T = 19^\circ \text{C}$$

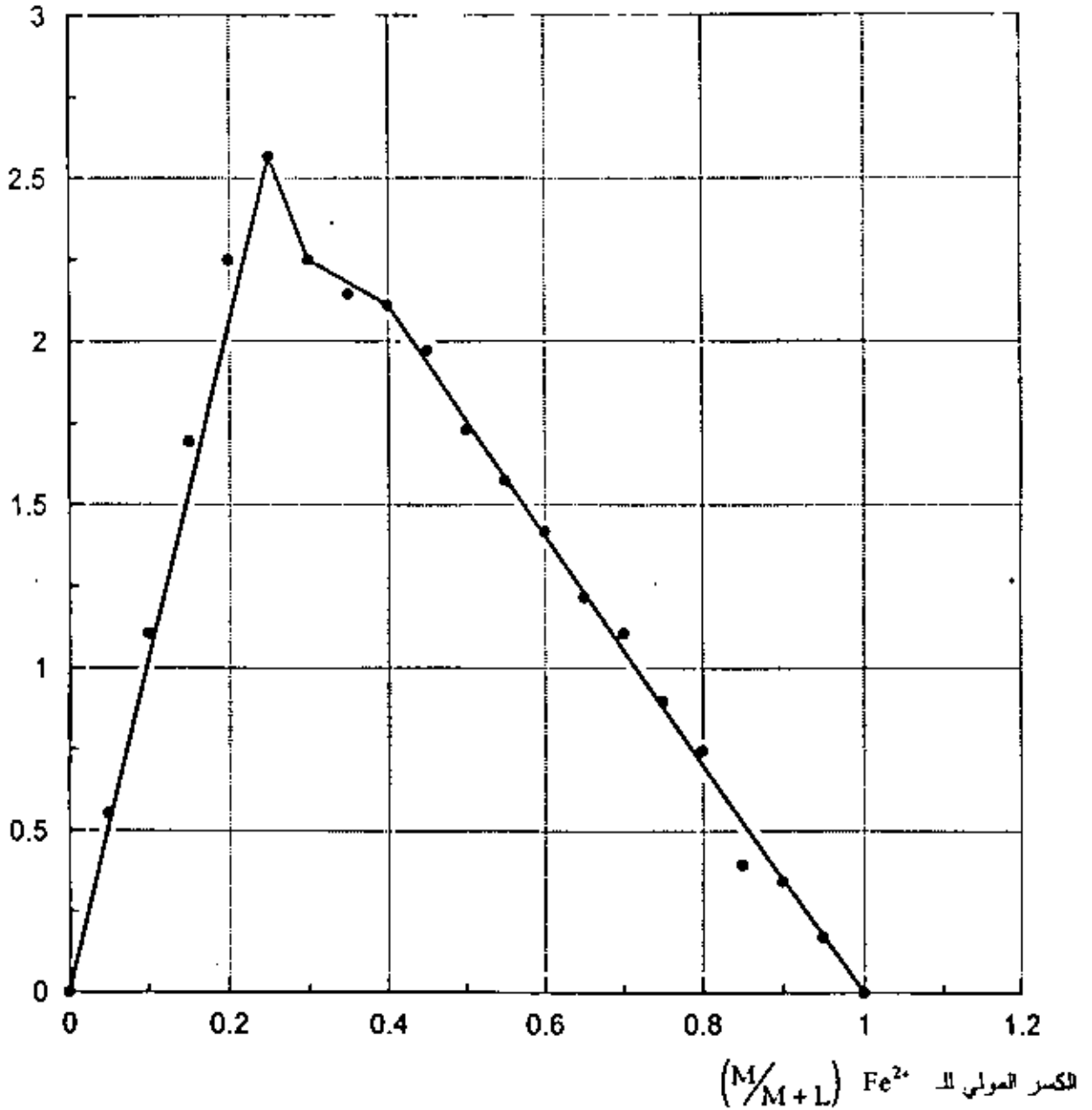
الرقم الهيدروجيني = 5.50

$\Lambda_m - A_c$	A_c	Λ_m	$\frac{M}{M+L}$	حجم L بـ cm^3	حجم Fe^{2+} بـ cm^3	رقم العينة
0.000	0.000	0.000	1.00	0.00	5.00	1
0.172	0.076	0.248	0.95	0.25	4.75	2
0.346	0.151	0.497	0.90	0.50	4.50	3
0.397	0.227	0.624	0.85	0.75	4.25	4
0.747	0.302	1.049	0.80	1.00	4.00	5
0.899	0.378	1.277	0.75	1.25	3.75	6
1.107	0.454	1.561	0.70	1.50	3.50	7
1.217	0.529	1.746	0.65	1.75	3.25	8
1.419	0.605	2.024	0.60	2.00	3.00	9
1.574	0.680	2.254	0.55	2.25	2.75	10
1.730	0.756	2.486	0.50	2.50	2.50	11
1.972	0.832	2.804	0.45	2.75	2.25	12
2.111	0.907	3.018	0.40	3.00	2.00	13
2.145	0.983	3.128	0.35	3.25	1.75	14
2.249	1.058	3.307	0.30	3.50	1.50	15
2.566	1.134	3.700	0.25	3.75	1.25	16
2.249	1.210	3.459	0.20	4.00	1.00	17
1.695	1.285	2.980	0.15	4.25	0.75	18
1.107	1.361	2.468	0.10	4.50	0.50	19
0.554	1.436	1.990	0.05	4.75	0.25	20
0.000	1.512	1.512	0.00	5.00	0.00	21

 A_m الإمتصاص المقاس للعينة عند الطول الموجي 420 نانومتر. A_c الإمتصاص المتوقع للعينة حسابياً طبقاً لإمتصاص المكونات عند الطول الموجي نفسه. $(A_m - A_c)$ تمثل صفائي إمتصاص المعقد المتكون عند الطول الموجي نفسه.

طريقة المتغيرات المستمرة

الإمتصاص



الشكل (20.3) يوضح العلاقة بين الإمتصاص والكسر المولي

لـ Fe^{2+} عند الطول الموجي 420 نانومتر

من المنحني يبدو واضحاً أن القمة تقابل الكسر المولي (0.25) أي تقابل العينة رقم (16) والمحتوية على النسبة $(M : L) = (1 : 3)$ مما يدل على أن العينات المحضرة تحتوي على معقد يمتص عند الطول الموجي 420 نانومتر، تكون نسبة الأيون المعدني فيه إلى العضيدة هي (3 : 1) وبهذا تكون له الصيغة $[FeL_3]^{2+}$.

هذه النتائج التي حصلنا عليها من طريقة المتغيرات المستمرة تم تأكيدها بتطبيق طريقة النسب المولية، حيث تم تحضير مجموعة من العينات المحتوية على الحديد الثنائي (Fe^{2+}) والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بحيث تحوي هذه العينات نسباً مولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ مختلفة تشمل جميع النسب التي من المحتمل أن يتكون بها المعقد، كما هي موضحة في الجدول (16.3).

ولقد تم تحضير هذه العينات بتثبيت تركيز الحديد الثنائي (Fe^{2+}) في كل العينات وتغيير تركيز الأورثوفينيلين ثنائي الأمين من عينة إلى أخرى، كذلك كان لكل العينات الحجم نفسه وحضرت تحت نفس الظروف من المتغيرات التجريبية.

وبعد تحضير هذه العينات تم قياس امتصاصها عند الطول الموجي المميز للمعقد وهو 420 نانومتر والنتائج التي تم الحصول عليها ملخصة في الجدول (16.3) من هذه النتائج وعند رسم امتصاص المعقد $(A_m - A_c)$ مقابل النسبة المولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ والتي تمثل (عدد مولات الأورثوفينيلين ثنائي الأمين لكل مول واحد من الحديد الثنائي) حصلنا على المنحني الموضح في الشكل (21.3).

من هذا المنحني نستنتج أن العينات المحضرة تحتوي على معقد يمتص عند الطول الموجي 420 نانومتر، وأن هذا المعقد تكون له الصيغة $[FeL_3]^{2+}$ أي أن نسبة الحديد الثنائي فيه إلى الأورثوفينيلين ثنائي الأمين هي (3 : 1) وقد تم استنتاج ذلك من التقاطع الذي يقابل $\left(\frac{L}{M} = 3.00\right)$.

كذلك نلاحظ في المنحني الموضح في الشكل (20.3) إنحاء يقابل الكسر المولي $\left(\frac{L}{M+L} = 0.35\right)$ ، وهذا يدل على وجود معقد آخر في العينات المحضرة، هذا المعقد يمتص عند طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي يمتص عنده المعقد $[FeL_3]^{2+}$ ، ويمكن بسهولة معرفة صيغة هذا المعقد عن طريق تحديد الكسر المولي $\left(\frac{M}{M+L}\right)$ المقابل للإنكسار،

الجدول (16.3)

يوضح نتائج طريقة النسب المولية.

$$\lambda = 420 \text{ نانومتر}$$

$$[L] = [Fe^{2+}] = 0.1 \text{ مولاري}$$

$$T = 19^\circ \text{م}$$

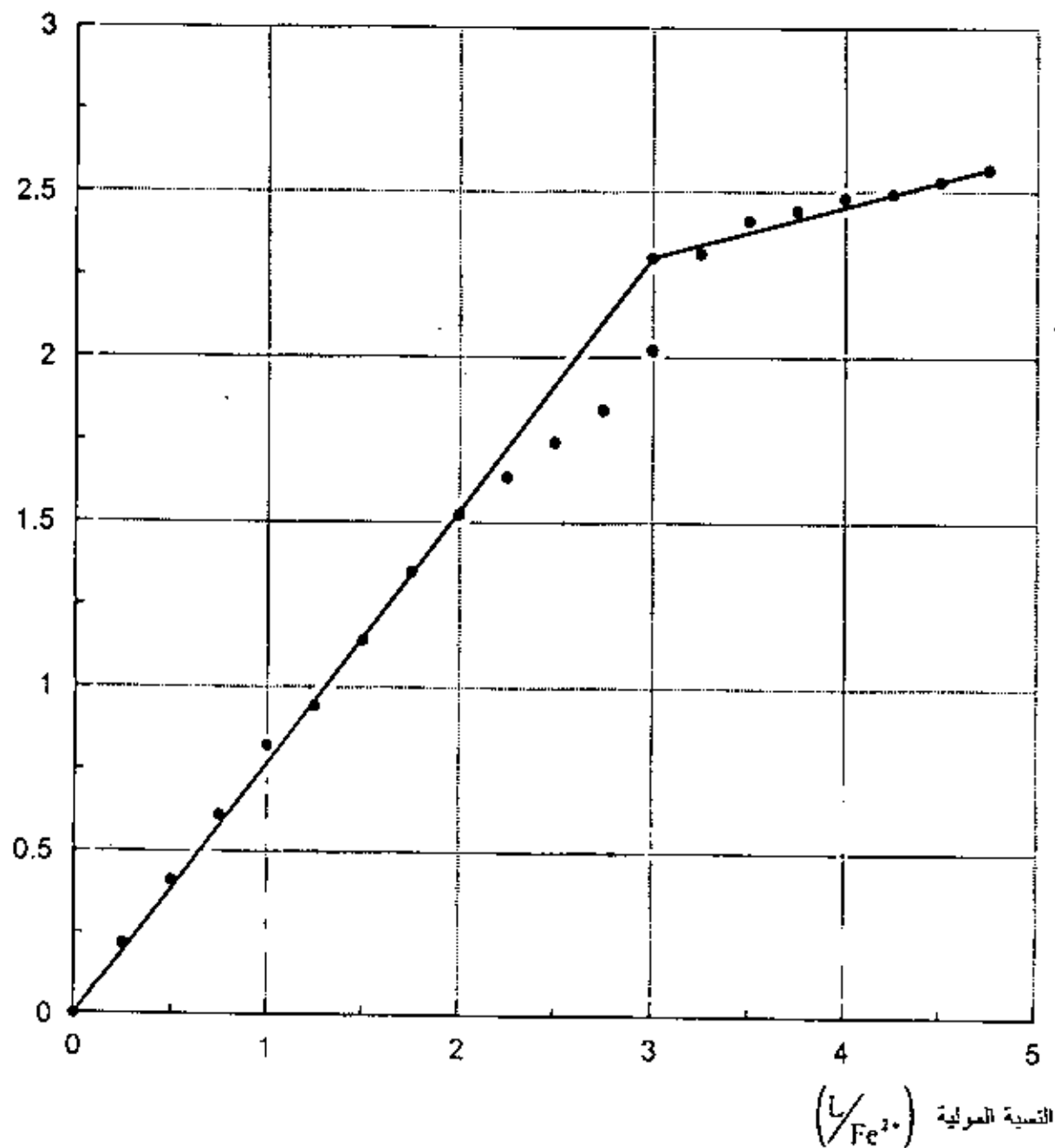
$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.50$$

$A_m - A_c$	A_c	A_m	$\frac{L}{M}$	حجم L cm^3	حجم Fe^{2+} cm^3	رقم العينة
0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	1.00	1
0.218	0.075	0.293	0.25	0.25	1.00	2
0.409	0.150	0.559	0.50	0.50	1.00	3
0.610	0.225	0.835	0.75	0.75	1.00	4
0.822	0.300	1.122	1.00	1.00	1.00	5
0.943	0.375	1.318	1.25	1.25	1.00	6
1.142	0.450	1.592	1.50	1.50	1.00	7
1.350	0.525	1.875	1.75	1.75	1.00	8
1.524	0.600	2.124	2.00	2.00	1.00	9
1.638	0.675	2.313	2.25	2.25	1.00	10
1.744	0.750	2.494	2.50	2.50	1.00	11
1.841	0.825	2.666	2.75	2.75	1.00	12
2.022	0.900	2.922	3.00	3.00	1.00	13
2.313	0.975	3.288	3.25	3.25	1.00	14
2.411	1.050	3.461	3.50	3.50	1.00	15
2.442	1.125	3.567	3.75	3.75	1.00	16
2.480	1.200	3.680	4.00	4.00	1.00	17
2.493	1.275	3.768	4.25	4.25	1.00	18
2.530	1.350	3.880	4.50	4.50	1.00	19
2.567	1.425	3.992	4.75	4.75	1.00	20
0.000	1.512	1.512	∞	5.00	0.00	21

 A_m الامتصاص المقاس للعينة عند الطول الموجي 420 نانومتر. A_c الامتصاص المتوقع للعينة حسابياً طبقاً لامتصاص المكونات عند الطول الموجي نفسه. $(A_m - A_c)$ تمثل صفائي امتصاص المعقد المتكون عند الطول الموجي نفسه.

طريقة النسب المولية

الإمتصاص



الشكل (21.3) يوضح العلاقة بين الإمتصاص والنسبة المولية L/M

عند الطول الموجي 420 نانومتر

وهو هنا (0.35) أي أن النسبة بين الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين فيه هي (1 : 2) وبذلك تكون له الصيغة $[Fe L_2 (H_2O)_2]^{2+}$.

ومن بداية هذه الدراسة وحسب النتائج المدونة في الجدول (14.3) توقعنا تكون معقدين نتيجة التفاعل بين الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين، بناءً على ظهور الإمتصاصات عند طولين موجيين والنتائج السابقة، والمعتمدة على طريقتي المتغيرات المستمرة، والنسب المولية تدعم هذه التوقعات آنفة الذكر.

ولكن لتأكيد هذه التوقعات ولتحديد صيغة المعقد الثنائي المتكون يجب تطبيق الطريقتين الطيفيتين عند الطول الموجي 440 نانومتر والذي يتوقع أن يكون مميزاً لهذا المعقد. ومن خلال النتائج يمكن إثبات وجود معقد آخر من عدمه كذلك يمكن تحديد صيغته وثابت استقراره.

10.3 الإرتباط [2 : 1] The [1:2] chelate:

لتأكيد تكون معقد آخر تكون النسبة فيه بين الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين هي (1 : 2) قمنا بتطبيق طريقة المتغيرات المستمرة أولاً ثم طريقة النسب المولية ثانياً، وذلك لزيادة التأكد من النتائج.

وطبقاً لطريقة المتغيرات المستمرة حُضرت مجموعة من العينات المحتوية على الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين، بحيث كان الكسر المولي للحديد الثنائي يتغير خلال هذه العينات من 0.00 إلى 1.00، كما تم تحضير كل العينات تحت الظروف نفسها من الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة.

وبعد تجهيز هذه العينات قيس امتصاصها عند الطول الموجي 450 نانومتر. وقد اخترنا الطول الموجي 450 نانومتر بدلاً من الطول الموجي 440 نانومتر، لزيادة الفرق بين امتصاص المعقدين، وذلك لأن الفرق بين امتصاص المعقدين عند الطول الموجي 440 نانومتر هو (0.200)، أما عند الطول الموجي المقترح فإن المعقد $[Fe L_2 (H_2O)_2]^{2+}$ له امتصاص يزيد بالقيمة (0.488) على امتصاص المعقد $[Fe L_3]^{2+}$.

والتصد من ذلك هو الزيادة في دقة النتائج، حيث أنه عند الطول الموجي 450 نانومتر تكون التداخلات بين امتصاصات المعقدين أقل ما يمكن.

ونتائج هذه الدراسة ملخصة في الجدول (17.3) من هذه النتائج عند رسم امتصاص المعقد $(A_m - A_c)$ مقابل الكسر المولي للحديد الثنائي نحصل على المنحني الموضح في الشكل (22.3).

الجدول (17.3)

يوضح نتائج طريقة المتغيرات المستمرة.

$$\lambda = 450 \text{ نانومتر}$$

$$T = 20^\circ \text{م}$$

$$[Fe^{2+}] = [L] = 0.1 \text{ مولاري}$$

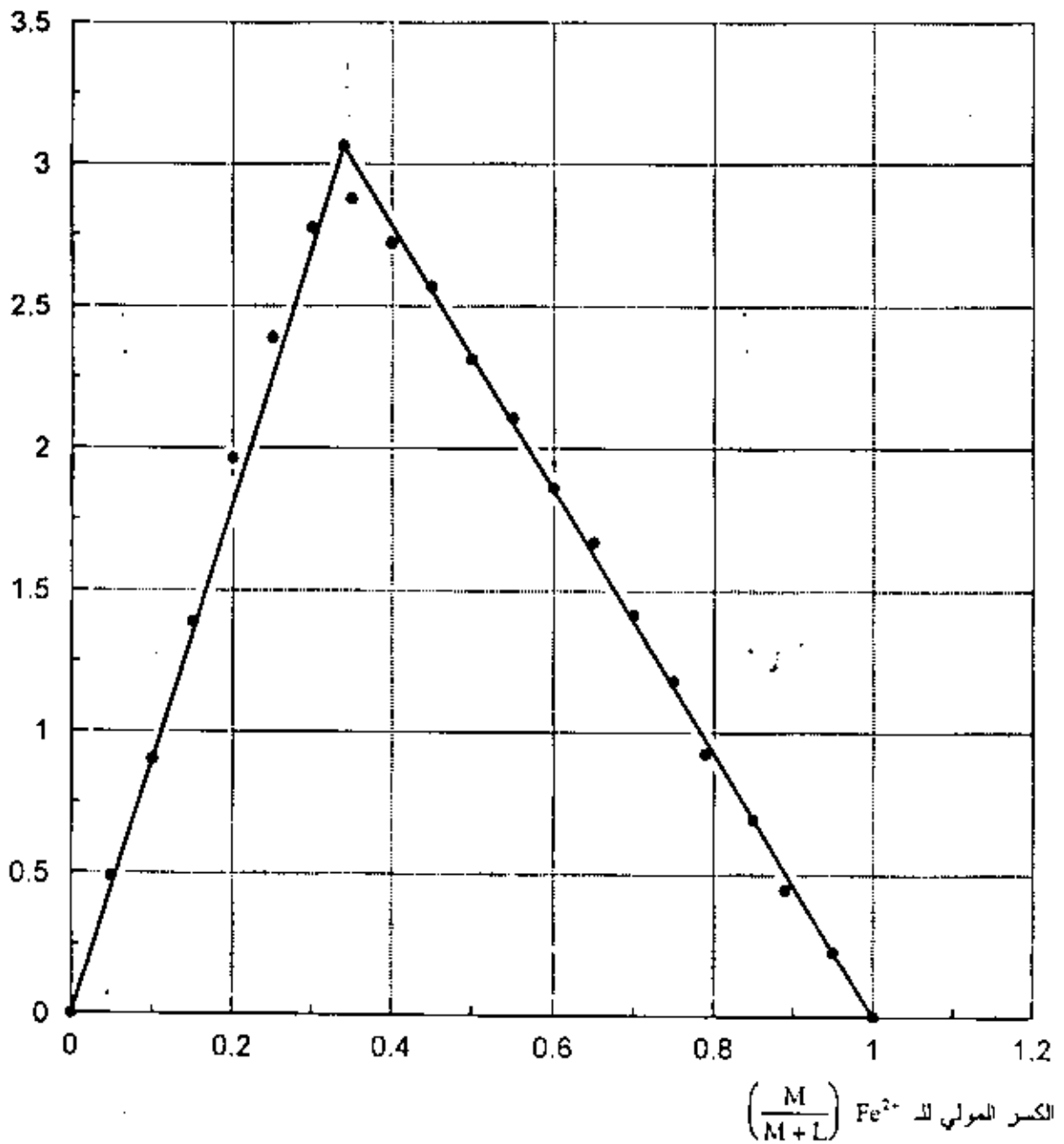
$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.50$$

$A_m - A_c$	A_c	A_m	$\frac{M}{M+L}$	حجم L بـ cm^3	حجم Fe^{2+} بـ cm^3	رقم العينة
0.000	0.000	0.000	1.00	0.00	5.00	1
0.231	0.048	0.279	0.95	0.25	4.75	2
0.449	0.096	0.545	0.90	0.50	4.50	3
0.694	0.144	0.838	0.85	0.75	4.25	4
0.925	0.192	1.117	0.80	1.00	4.00	5
1.182	0.240	1.422	0.75	1.25	3.75	6
1.414	0.288	1.702	0.70	1.50	3.50	7
1.670	0.336	2.006	0.65	1.75	3.25	8
1.863	0.384	2.247	0.60	2.00	3.00	9
2.107	0.432	2.539	0.55	2.25	2.75	10
2.313	0.480	2.793	0.50	2.50	2.50	11
2.570	0.528	3.098	0.45	2.75	2.25	12
2.724	0.576	3.300	0.40	3.00	2.00	13
2.878	0.624	3.502	0.35	3.25	1.75	14
2.776	0.672	3.448	0.30	3.50	1.50	15
2.390	0.720	3.110	0.25	3.75	1.25	16
1.966	0.768	2.734	0.20	4.00	1.00	17
1.388	0.816	2.204	0.15	4.25	0.75	18
0.901	0.864	1.765	0.10	4.50	0.50	19
0.488	0.912	1.400	0.05	4.75	0.25	20
0.000	0.960	0.960	0.00	5.00	0.00	21

 A_m الإمتصاص المقاس للعينة عند الطول الموجي 450 نانومتر. A_c الإمتصاص المتوقع للعينة حسابياً طبقاً لامتنصاص المكونات عند الطول الموجي نفسه. $(A_m - A_c)$ تمثل صافي امتصاص العنصر المكون عند الطول الموجي نفسه.

طريقة المتغيرات المستمرة

الإمتصاص



الشكل (22.3) منحنى يوضح العلاقة بين الإمتصاص والكسر المولي

للحديد الثنائي عند الطول الموجي 450 نانومتر

من المنحني يمكن استنتاج أن المعقد المتكون في كل عينة والذي يمتص عند الطول الموجي 450 نانومتر، تكون فيه النسبة بين الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين هي (2 : 1) وذلك يبدو واضحاً من المنحني، حيث نلاحظ أن القمة تقابل الكسر المولي (0.35) وهذا يشير إلى العينة رقم (14) المحتوية على النسبة $(M : L) = (1 : 2)$ ومن هنا فإن المعقد الناتج تكون له الصيغة $[Fe L_2 (H_2O)_2]^{2+}$.

وللتأكد من النتائج التي تم الحصول عليها من الطريقة السابقة (طريقة المتغيرات المستمرة) قمنا بتتبع طريقة النسب المولية باستخدام التركيز نفسه المستخدم سابقاً من الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين، وهو (0.1 مولاري)، وتحت الظروف نفسها من الرقم الهيدروجيني (pH = 5.50) ودرجة الحرارة (20°C).

وبعد تجهيز العينات طبقاً لطريقة النسب المولية قيس امتصاصها عند الطول الموجي 450 نانومتر، والنتائج المتحصل عليها ملخصة في الجدول (18.3).

من هذه النتائج عند رسم امتصاص المعقد $(A_m - A_c)$ مقابل النسبة المولية $\left(\frac{L}{M}\right)$ تحصل على المنحني الموضح في الشكل (23.3).

ومن هذا المنحني نلاحظ أن الإنكسار يحدث مقابل النسبة المولية (2.00) وهذا يدل على أن العينات المحضرة والمدرسة تحتوي على معقد تكوّن بين الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسبة (2 : 1) على الترتيب، وبذلك تكون له الصيغة $[Fe L_2 (H_2O)_2]^{2+}$ ، حيث حلست جزيئتان من الأورثوفينيلين ثنائي الأمين محل أربع جزيئات ماء في المعقد $[Fe (H_2O)_6]^{2+}$.

الجدول (18.3)

يوضح نتائج طريقة النسب المولية.

$$\lambda = 450 \text{ نانومتر}$$

$$T = 20^\circ \text{م}$$

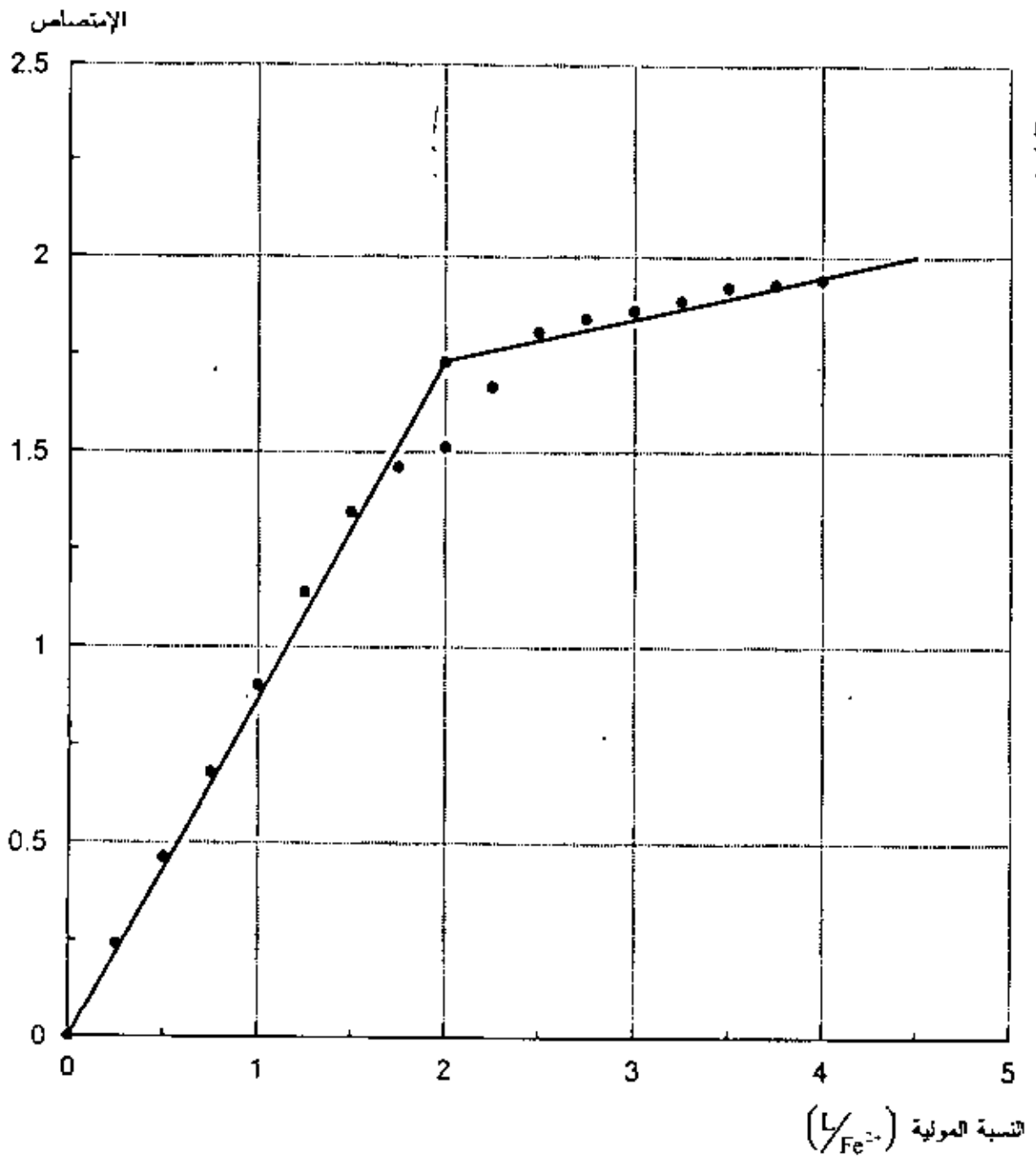
$$L = 0.1 = \text{Fe}^{2+} \text{ مولاري}$$

$$5.50 = \text{الرقم الهيدروجيني}$$

$A_m - A_c$	A_c	A_m	$\frac{L}{M}$	حجم L cm^3	حجم Fe^{2+} cm^3	رقم العينة
0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	1.00	1
0.241	0.048	0.289	0.25	0.25	1.00	2
0.463	0.096	0.559	0.50	0.50	1.00	3
0.680	0.144	0.824	0.75	0.75	1.00	4
0.902	0.192	1.094	1.00	1.00	1.00	5
1.139	0.240	1.379	1.25	1.25	1.00	6
1.345	0.288	1.633	1.50	1.50	1.00	7
1.461	0.336	1.797	1.75	1.75	1.00	8
1.512	0.384	1.896	2.00	2.00	1.00	9
1.666	0.432	2.098	2.25	2.25	1.00	10
1.807	0.480	2.287	2.50	2.50	1.00	11
1.840	0.528	2.368	2.75	2.75	1.00	12
1.86	0.576	2.438	3.00	3.00	1.00	13
1.897	0.624	2.521	3.25	3.25	1.00	14
1.921	0.672	2.593	3.50	3.50	1.00	15
1.928	0.720	2.648	3.75	3.75	1.00	16
1.941	0.768	0.708	4.00	4.00	1.00	17
0.000	0.960	0.960	∞	5.00	0.00	18

 A_m الإمتصاص المقاس للعينة عند الطول الموجي 450 نانومتر. A_c الإمتصاص المتوقع للعينة حسابياً طبقاً لإمتصاص المكونات عند الطول الموجي نفسه. $(A_m - A_c)$ تمثل صافي امتصاص المعقد المتكون عند الطول الموجي نفسه.

طريقة النسب المولية



الشكل (23.3) يوضح العلاقة بين الإمتصاص والنسبة المولية $\frac{L}{M}$

عند الطول الموجي 450 نانومتر

11.3 تأثير المتغيرات التجريبية على معقد الحديد الثنائي (Fe^{2+}):

Effects of Experimental Variables of (Fe^{2+}) Complexes:

1.11.3 تأثير الرقم الهيدروجيني (pH) Effect of (pH):

قمنا بدراسة تأثير التغير في الرقم الهيدروجيني على مدى تكون المعقدين $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ و $[FeL_3]^{2+}$ ، وذلك بعد التأكد من أن التغير في الرقم الهيدروجيني لا يؤدي إلى تكون معقدات ذات صيغ أخرى، حيث قمنا في البداية بتطبيق طريقتي المتغيرات المستمرة والنسب المولية على تفاعل الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين عند الأرقام الهيدروجينية (5.00، 7.00، 9.00)، ولقد كانت النتائج مطابقة للنتائج التي حصلنا عليها سابقاً، حيث وجد أن هذه التفاعل ينتج عنه تكون معقدتين فقط أحدهما له الصيغة $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ وهو ناتج من إحلل جزئيتين من الأورثوفينيلين ثنائي الأمين محل أربع جزيئات ماء في المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ والمعقد الآخر له الصيغة $[FeL_3]^{2+}$ ، وهو ناتج عن إحلل ثلاث جزيئات من الأورثوفينيلين ثنائي الأمين محل ستة جزيئات ماء، وذلك عند كل الأرقام الهيدروجينية سالفة الذكر. ومن ثم أجرينا دراسة توضح مدى تأثير كلا المعقدتين بالتغير في الرقم الهيدروجيني، حيث تم تحضير مجموعة من العينات المحتوية على الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسبة (1 : 3) على الترتيب، وتم ضبط الرقم الهيدروجيني لهذه العينات من pH = 2.00 إلى pH = 9.00، كما هو موضح في الجدول (19.3).

وبعد تجهيز هذه العينات قيس امتصاصها عند الطول الموجي المميز للمعقد $[FeL_3]^{2+}$ وهو 420 نانومتر والنتائج التي حصلنا عليها ملخصة في الجدول السابق نفسه.

من هذه النتائج عند رسم العلاقة بين الإمتصاص والرقم الهيدروجيني نحصل على المنحني الموضح في الشكل (24.3)، ومن المنحني نلاحظ أن الإمتصاص يزداد بزيادة الرقم الهيدروجيني من pH = 2.00 إلى pH = 5.50، وهذا يعزى إلى النقص في تركيز أيون الهيدروجين الموجب $[H^+]$ ، مما يقلل تكون الأيون الموجب للأورثوفينيلين ثنائي الأمين والذي يتكون حسب المعادلة (1) ص 35 سالفة الذكر وحيث أنه كلما قل تكون هذا الأيون الموجب زاد تكون المعقد (كما ذكرنا سابقاً عند دراسة تأثير التغير في الرقم الهيدروجيني على معقد النحاس الثنائي).

لذلك فإننا نلاحظ زيادة في الإمتصاص مصاحبة للزيادة في الرقم الهيدروجيني من pH = 2.00 إلى pH = 5.50، كذلك في المنحني نفسه نلاحظ نقصاً في الإمتصاص مصاحباً

للزيادة في الرقم الهيدروجيني من $\text{pH} = 5.50$ إلى $\text{pH} = 9.00$ وهذا يعزى إلى تداخل تكون هيدروكسيد الحديد $\text{Fe}(\text{OH})_2$ والذي يبدأ في الترسيب بداية من الرقم الهيدروجيني 6.00 (30).

إن تكون هذا الهيدروكسيد يعيق تكون المعقد ولهذا نلاحظ الإنخفاض في الإمتصاص المصاحب للزيادة في الرقم الهيدروجيني أعلى من $\text{pH} = 5.50$.

الجدول (19.3)

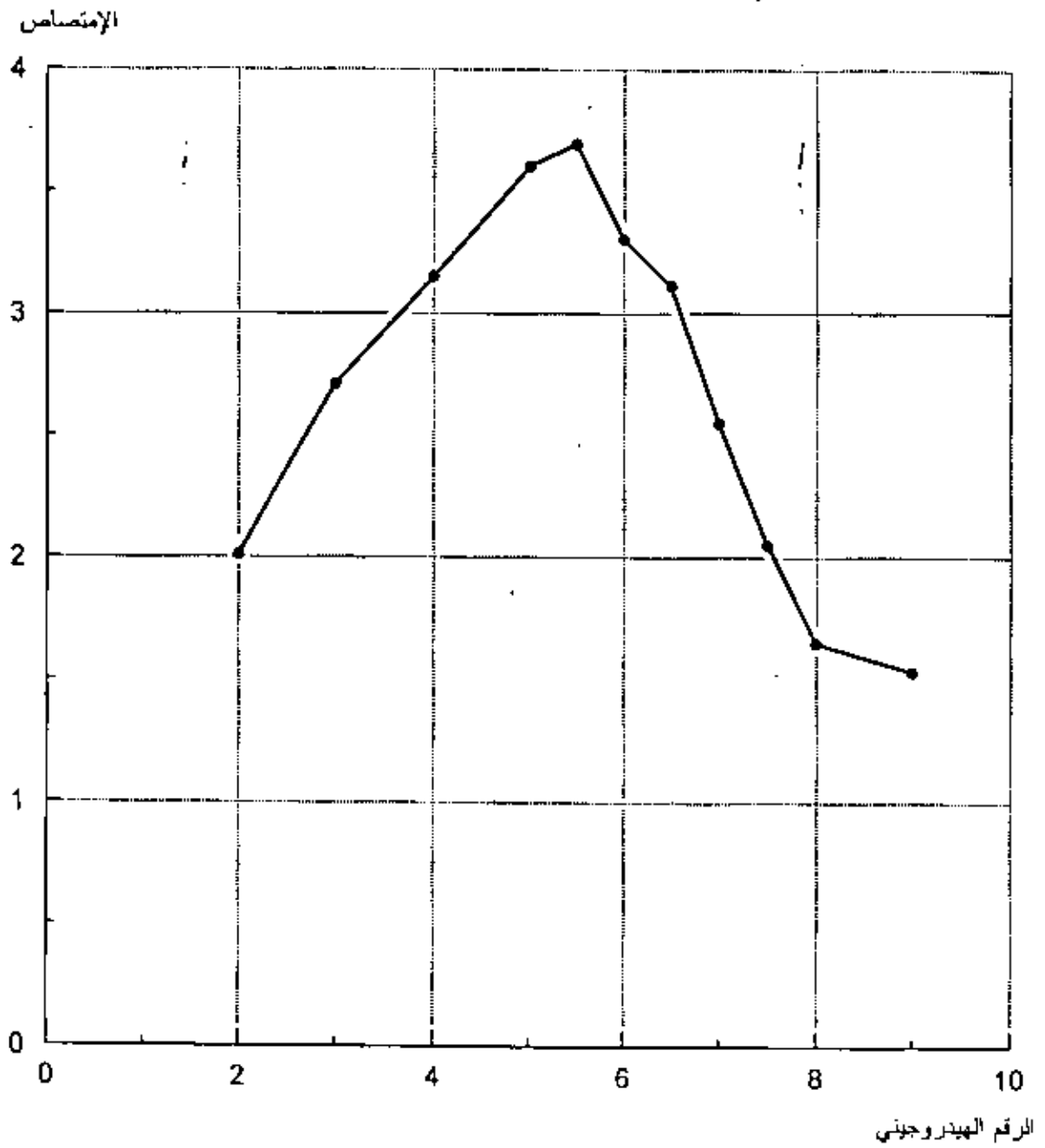
يوضح تأثير التغير في الرقم الهيدروجيني على امتصاص المعقد $[\text{FeL}_3]^{2+}$ عند الطول الموجي 420 نانومتر.

$$\lambda = 420 \text{ نانومتر}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{L}] = 0.10 \text{ مولاري}$$

$$T = 20^\circ \text{م}$$

رقم عينة	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ترقم الهيدروجيني	2.00	3.00	4.00	5.00	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	9.00
الإمتصاص	2.010	2.710	3.150	3.602	3.692	3.302	3.111	2.550	2.050	1.650	1.533



الشكل (24.3) يوضح تأثير التغير في الرقم الهيدروجيني على امتصاص

المعقد $[FeL_3]^{2+}$ عند الطول الموجي 420 نانومتر.

وبالطريقة نفسها تمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني في مدى تكون المعقد $[\text{Fe L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ، حيث حضرت مجموعة من العينات التي تحتوي على الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسبة (2 : 1) على التوالي، وتم ضبط الرقم الهيدروجيني لهذه العينات ضمن المدى الواقع بين $\text{pH} = 2.00$ إلى $\text{pH} = 9.00$ ، وبعد تحضير هذه العينات قيس امتصاصها عند الطول الموجي المميز للمعقد $[\text{Fe L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ، وهو 450 نانومتر، والنتائج التي حصلنا عليها ملخصة في الجدول (20.3).

من هذه النتائج، وعند رسم الامتصاص مقابل الرقم الهيدروجيني نحصل على المنحنى الموضح في الشكل (25.3) ومنه نلاحظ أن تكون المعقد $[\text{Fe L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ يتأثر بالتغير في الرقم الهيدروجيني بشكل مشابه لتأثر تكون المعقد $[\text{Fe L}_3]^{2+}$.

الجدول (20.3)

يوضح تأثير التغير في الرقم الهيدروجيني في امتصاص المعقد $[\text{Fe L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ عند الطول الموجي 450 نانومتر.

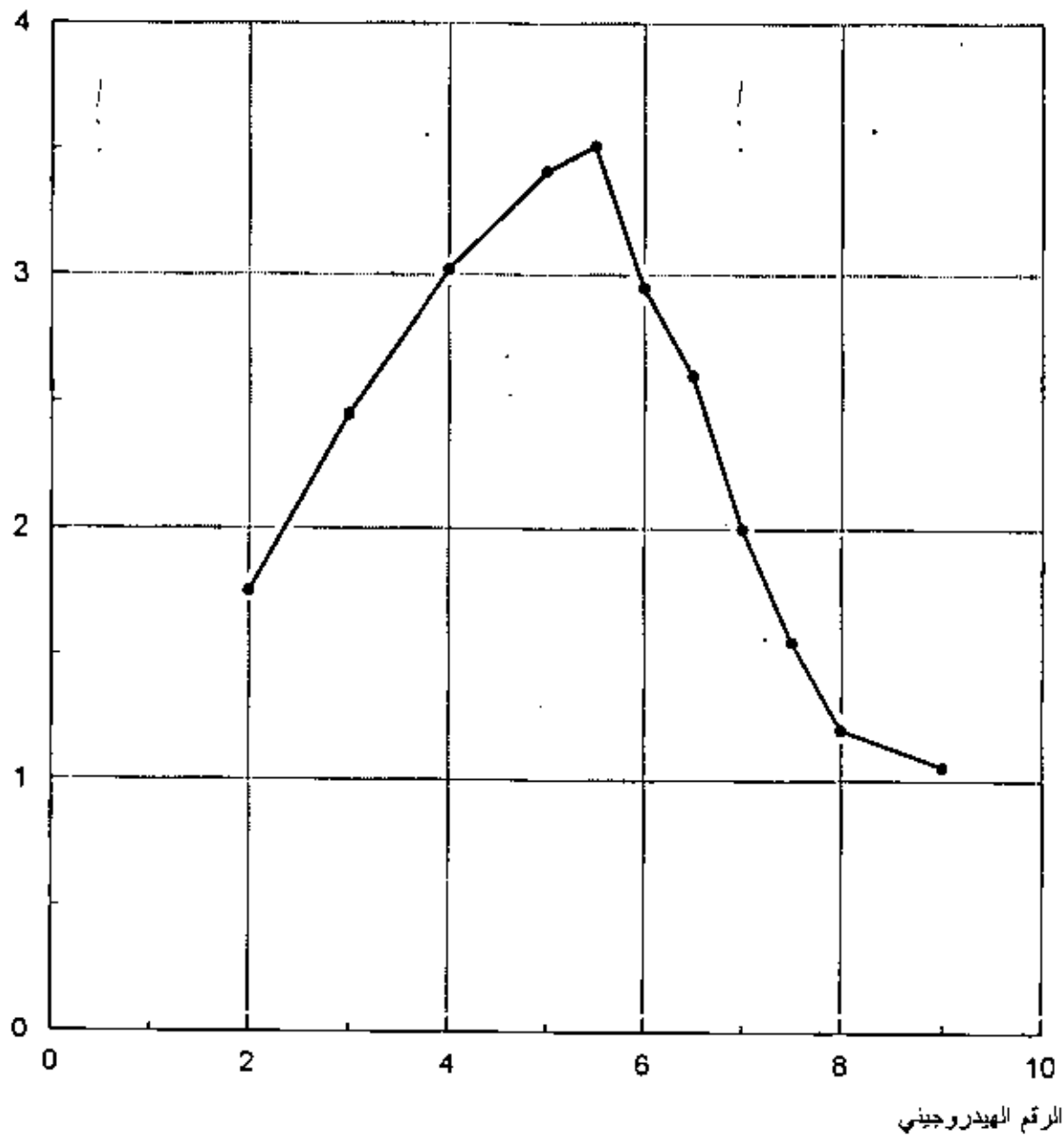
$$\lambda = 450 \text{ نانومتر}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{L}] = 0.10 \text{ مولاري}$$

$$T = 20^\circ \text{م}$$

رقم العينة	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
الرقم الهيدروجيني	2.00	3.00	4.00	5.00	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	9.00
الامتصاص	1.751	2.450	3.022	3.411	3.512	2.949	2.603	2.000	1.551	1.202	1.055

الإمتصاص



الشكل (25.3) يوضح تأثير التغير في الرقم الهيدروجيني على امتصاص

المعقد $[\text{Fe L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ عند الطول الموجي 450 نانومتر.

2.11.3 تأثير التركيز الابتدائي Effect of Initial Concentration

في البداية قمنا بتطبيق طريقتي المتغيرات المستمرة والنسب المولية على تفاعل الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين عند التراكيز (0.01 ، 0.05 ، 0.001 مولاري) والهدف من ذلك هو التأكد من أن التغيير في التركيز لا يؤدي إلى تكون معقدات جديدة، أو تغيير في صيغ المعقدات الناتجة، ومن هذه الدراسة تبين أن هذا التفاعل يعطي معقدين فقط عند كل التراكيز وهما $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ و $[FeL_3]^{2+}$ ، ومن ثم وبعد هذه الدراسة أجرينا دراسة أخرى تبين تأثير التغيير في التركيز على مدى تكون كلا المعقدين مستبدلين على ذلك بالإمتصاص، حيث تم تحضير مجموعة من العينات المختبرة على الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين بنسبة (1 : 3) وتحت نفس الظروف من الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة في حين تم استخدام نفس التركيز من الحديد الثنائي والأورثوفينيلين ثنائي الأمين لتحضير العينة الواحدة مع اختلاف التراكيز من عينة إلى أخرى.

وبعد تجهيز هذه العينات قيس امتصاصها عند الطول الموجي 420 نانومتر بقصد معرفة تأثير التغيير في التركيز في مدى تكون المعقد $[FeL_3]^{2+}$ ، والنتائج التي حصلنا عليها ملخصة في الجدول (21.3).

وبالطريقة نفسها تمت دراسة تأثير التغيير في التركيز على مدى تكون المعقد $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ ، مع مراعاة قياس الإمتصاص عند الطول الموجي 450 نانومتر، والنتائج التي حصلنا عليها من هذه الدراسة ملخصة في الجدول (22.3).

ومن النتائج الملخصة في الجدولين (21.3 و 22.3) عند رسم الإمتصاص بيانياً مقابل التركيز الابتدائي المستخدم، نحصل على المنحنيين الموضحين في الشكلين (26.3 و 27.3) ومنهما نلاحظ أن كلا المعقدين يتبعان قانون "بير" ضمن المدى الذي تمت خلاله الدراسة.

الجدول (21.3)

يوضح تأثير التركيز الابتدائي المستخدم في مدى تكون المعقد $[\text{FeL}_3]^{2+}$ $19^\circ\text{T} = \text{م}^\circ$ $420 = \lambda$ نانومتر

الرقم الهيدروجيني = 5.50

الإمتصاص	تركيز M (L)	تركيز $M'(\text{Fe}^{2+})$	رقم العينة
0.038	0.001	0.001	1
0.074	0.002	0.002	2
0.112	0.003	0.003	3
0.149	0.004	0.004	4
0.184	0.005	0.005	5
0.222	0.006	0.006	6
0.257	0.007	0.007	7
0.298	0.008	0.008	8
0.332	0.009	0.009	9
0.369	0.010	0.010	10

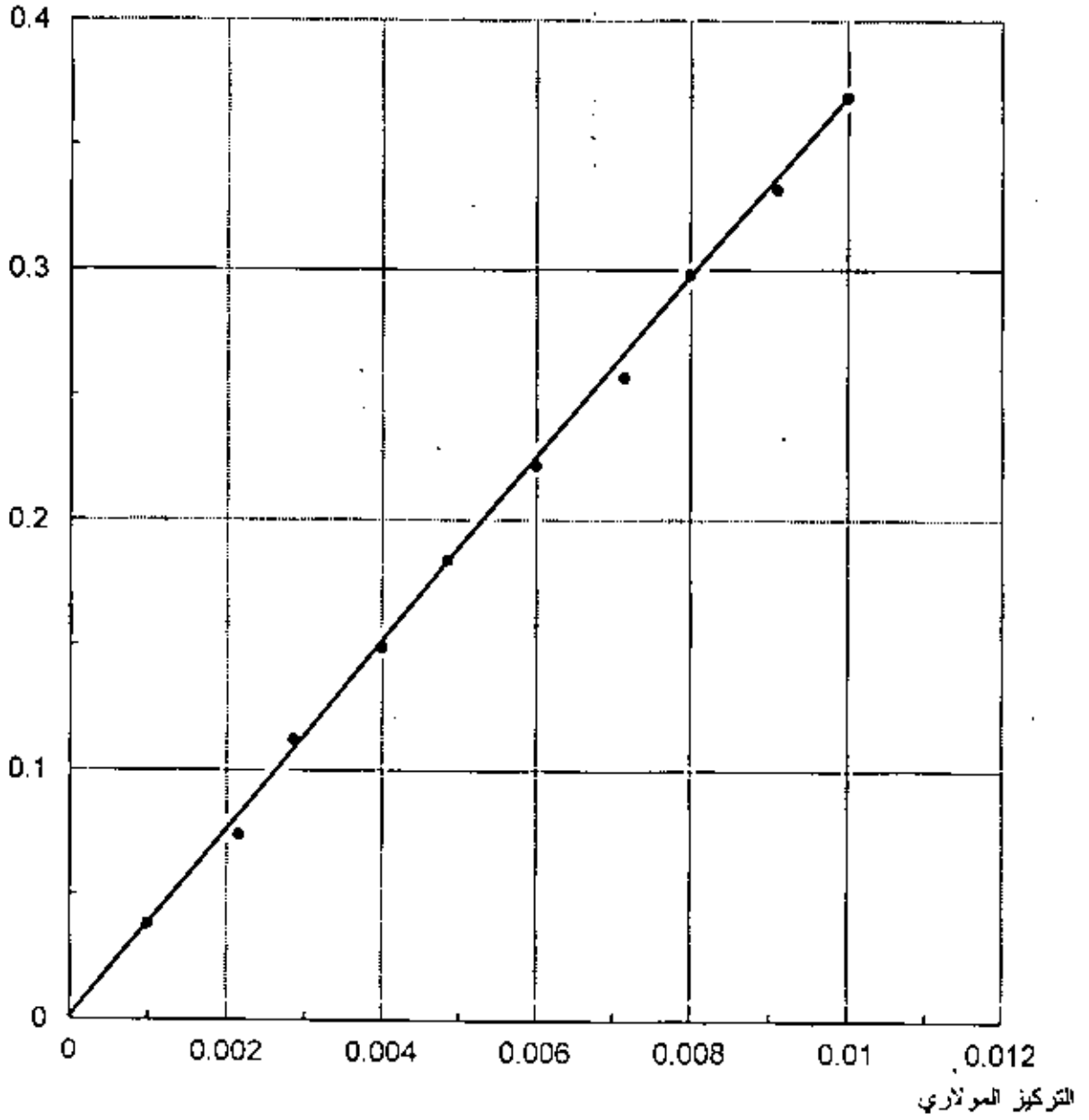
الجدول (22.3)

يوضح تأثير التركيز الابتدائي المستخدم في مدى تكون المعقد $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ $19^\circ\text{T} = \text{م}^\circ$ $450 = \lambda$ نانومتر

الرقم الهيدروجيني = 5.50

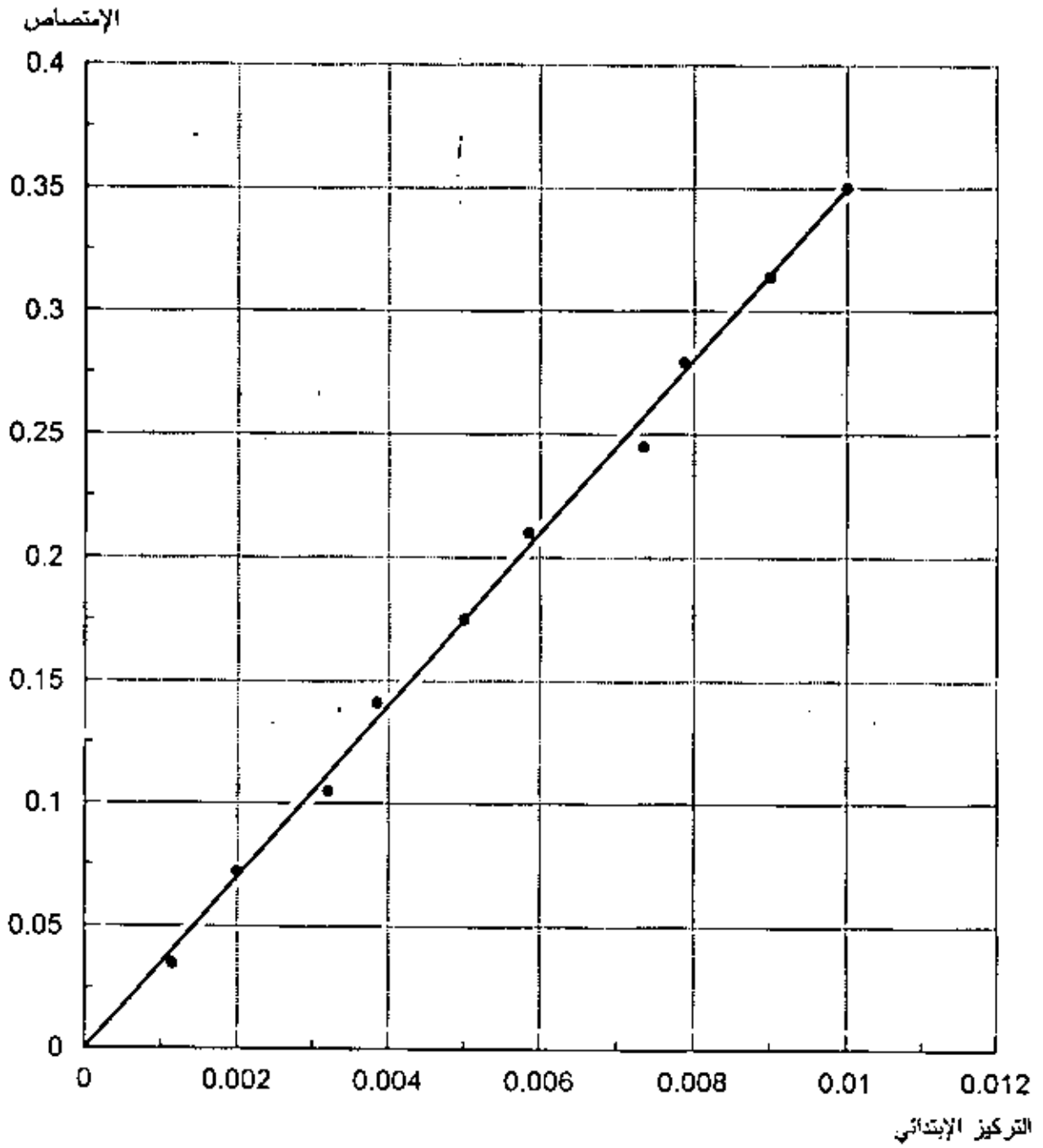
الإمتصاص	تركيز M (L)	تركيز $M(\text{Fe}^{2+})$	رقم العينة
0.035	0.001	0.001	1
0.071	0.002	0.002	2
0.105	0.003	0.003	3
0.141	0.004	0.004	4
0.175	0.005	0.005	5
0.210	0.006	0.006	6
0.245	0.007	0.007	7
0.279	0.008	0.008	8
0.314	0.009	0.009	9
0.350	0.010	0.010	10

الإمتصاص



الشكل (26.3) يوضح تأثير التركيز الابتدائي المستخدم على امتصاص

المعقد $[Fe L_3]^{2+}$ عند الطول الموجي 420 نانومتر



الشكل (27.3) يوضح تأثير التركيز الإبتدائي المستخدم على امتصاص

المعدن $[Fe L_2 (H_2O)_2]^{2+}$ عند الطول الموجي 450 نانومتر

3.11.3 تأثير الزمن :Effect of Time

قمنا بدراسة تأثير الزمن في استقرارية ومدى تكون المعقدين $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ و $[FeL_3]^{2+}$ ، وتمت هذه الدراسة بالطريقة نفسها التي تمت بها دراسة تأثير الزمن على معقدي النحاس، حيث قمنا بقياس الإمتصاص لكلا معقدي الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين، بعد فترات زمنية مختلفة، كل منهما عند الطول الموجي المميز له.

ومن النتائج التي حصلنا عليها والملخصة في الجدولين (23.3 و 24.3) وهما للمعقدين $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ و $[FeL_3]^{2+}$ على الترتيب، فإنه عند رسم منحنى يوضح العلاقة بين الإمتصاص والزمن نحصل على الشكلين (28.3 و 29.3)، ومن هذين الشكلين يمكن استنتاج أن المعقدين يتكونان حال خلط محلول الحديد الثنائي مع محلول الأورثوفينيلين ثنائي الأمين، ولكن تكون المعقدين لا يكون تاماً من البداية، فكما نلاحظ من المنحنيين أن الإمتصاص لكلا المعقدين يزداد مع الزمن بشكل خطي تقريباً من لحظة الخلط وحتى زمن معين، ثم نلاحظ بعد ذلك استقرار الإمتصاص وهذا يدل على وجود زيادة في تكون المعقدين، مع مرور الزمن، وذلك داخل حد التناسب في المنحنيين. كذلك فإنه عند قياس امتصاص المعقدين بعد فترة زمنية تصل إلى (3) أشهر حصلنا على نفس الإمتصاص المتحصل عليه من القياس بعد (24) ساعة وهذا يدل على استقرارية المعقدين وعدم تفككهما مع مرور الزمن.

الجدول (23.3)

يوضح تأثير الزمن على امتصاص المعقد $[FeL_3]^{2+}$.

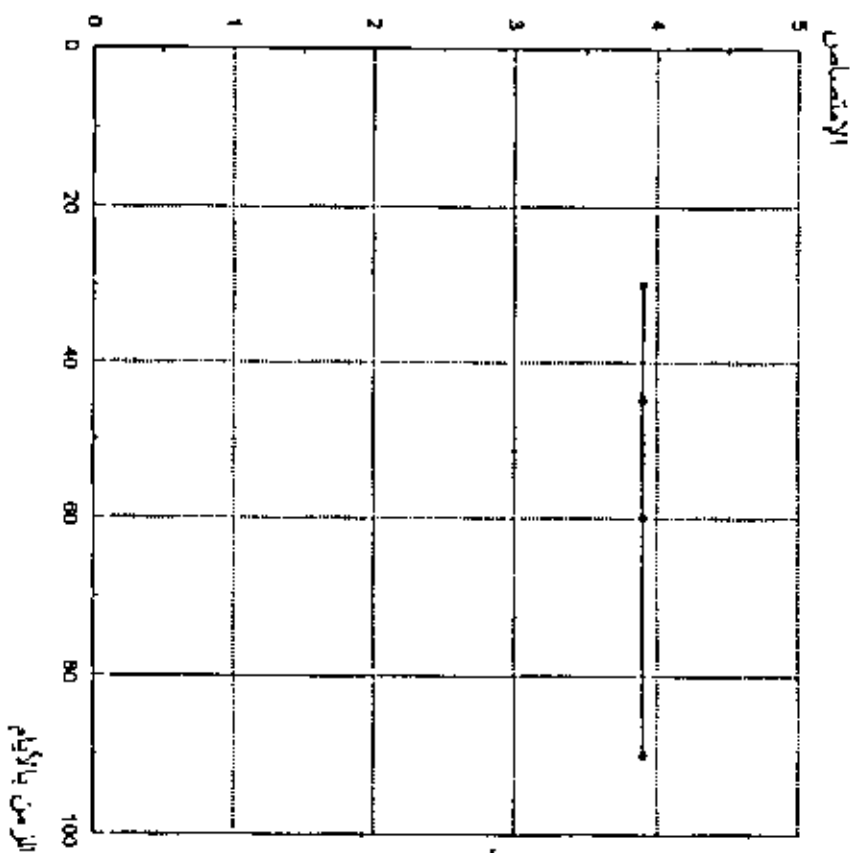
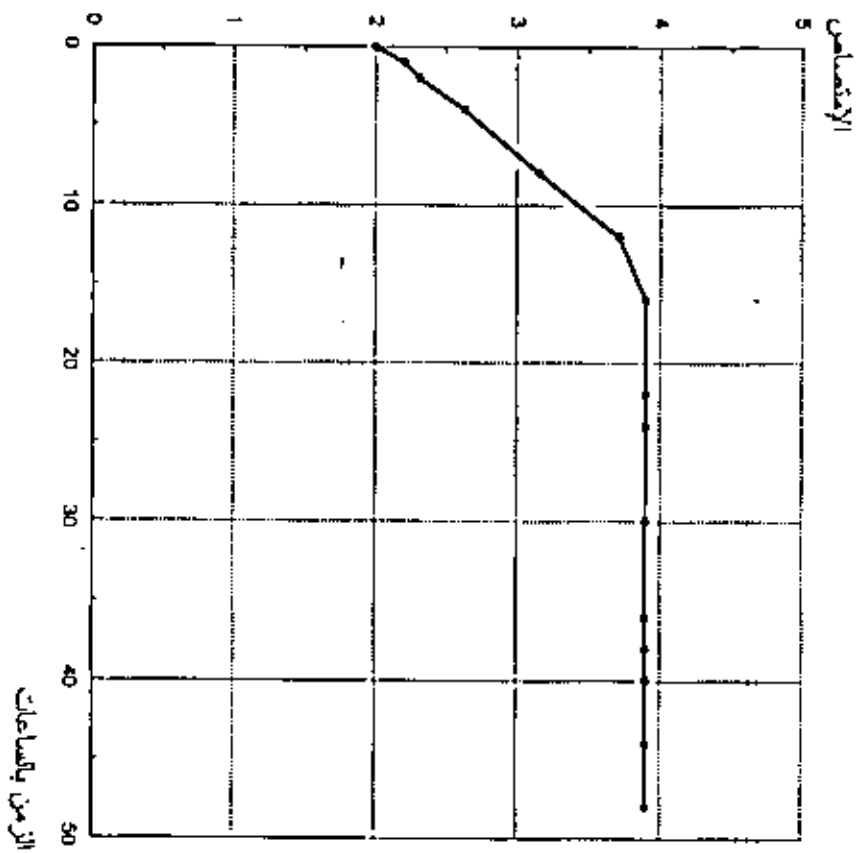
$$\lambda = 420 \text{ نانومتر}$$

$$T = 20^\circ \text{م}$$

$$[L] = [Fe^{2+}] = 0.1 \text{ مولاري}$$

$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.50$$

الإمتصاص	الفترة الزمنية التي تم بعدها القياس	تسلسل القياس	الإمتصاص	الفترة الزمنية التي تم بعدها القياس	تسلسل القياس
3.894	بعد 36 ساعة	11	2.001	حال الخلط	1
3.896	بعد 38 ساعة	12	2.201	بعد ساعة	2
3.898	بعد 40 ساعة	13	2.312	بعد ساعتان	3
3.898	بعد 44 ساعة	14	2.633	بعد 4 ساعات	4
3.898	بعد 48 ساعة	15	3.154	بعد 8 ساعات	5
3.897	بعد 30 يوماً	16	3.712	بعد 12 ساعة	6
3.899	بعد 45 يوماً	17	3.897	بعد 16 ساعة	7
3.898	بعد 60 يوماً	18	3.897	بعد 22 ساعة	8
3.897	بعد 90 يوماً	19	3.898	بعد 24 ساعة	9
			3.896	بعد 30 ساعة	10



الشكل (28.3) يوضح تأثير الزمن في امتصاص المعقد $[Fe L_{\alpha}]^{2+}$ عند الطول الموجي 420 نانومتر

الجدول (24.3)

يوضح تأثير الزمن على امتصاص المعقد $[\text{Fe L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

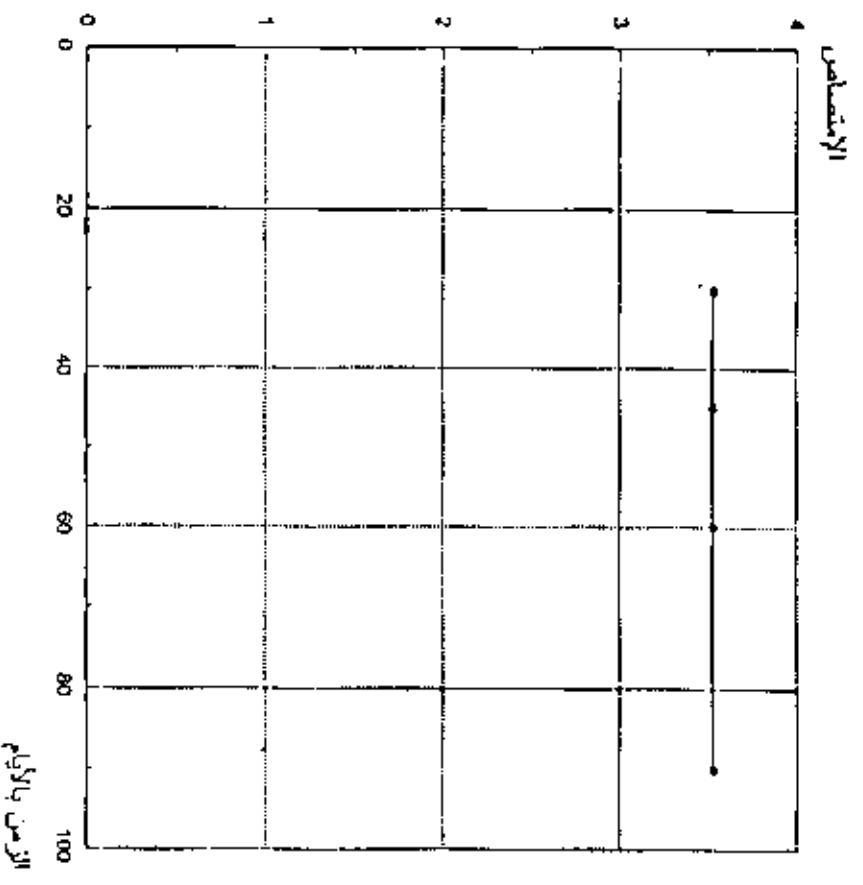
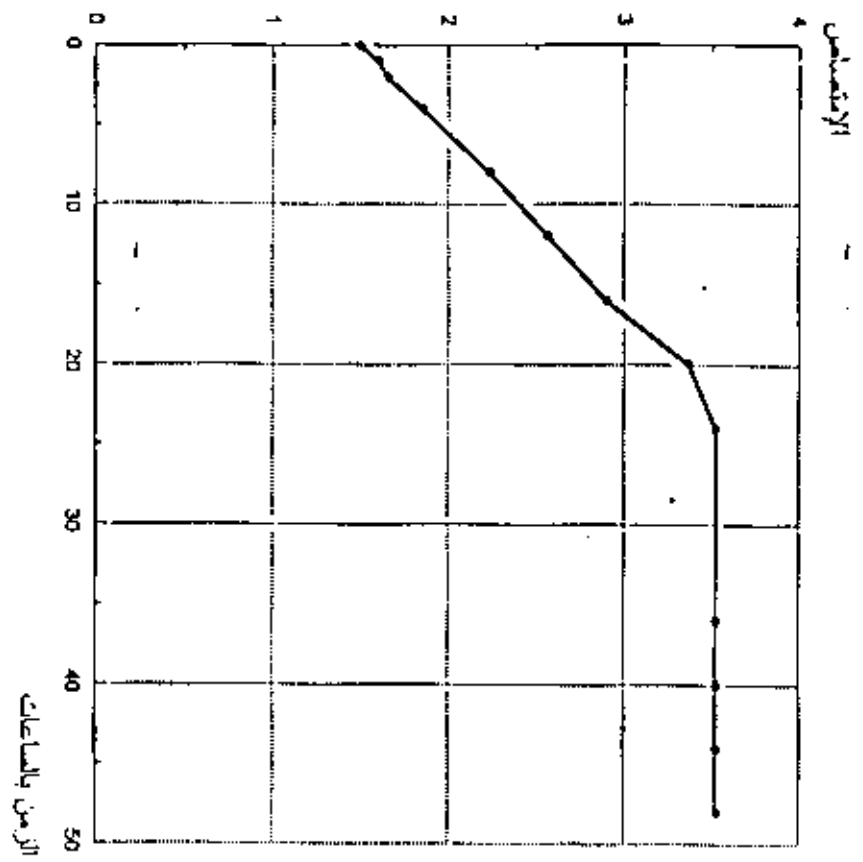
$$\lambda = 450 \text{ نانومتر}$$

$$T = 20^\circ \text{ م}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{L}] = 0.1 \text{ مولاري}$$

$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.50$$

الإمتصاص	الفترة الزمنية التي تم بعدها القياس	تسلسل القياس	الإمتصاص	الفترة الزمنية التي تم بعدها القياس	تسلسل القياس
3.524	بعد 36 ساعة	10	1.487	حال الخلط	1
3.525	بعد 40 ساعة	11	1.600	بعد ساعة	2
3.524	بعد 44 ساعة	12	1.651	بعد ساعتان	3
3.527	بعد 48 ساعة	13	1.854	بعد 4 ساعات	4
3.528	بعد 30 يوماً	14	2.233	بعد 8 ساعات	5
3.526	بعد 45 يوماً	15	2.564	بعد 12 ساعة	6
3.526	بعد 60 يوماً	16	2.900	بعد 16 ساعة	7
3.528	بعد 90 يوماً	17	3.371	بعد 20 ساعة	8
			3.522	بعد 24 ساعة	9



الشكل (29.3) يوضح تأثير الزمن في امتصاص الممتد $[Fe L_2 (H_2O)_2]^{2+}$ عند الطول الموجي 450 نانومتر

4.11.3 تأثير درجة الحرارة :Effect of Temperature

أجرينا دراسة تبين تأثير درجة الحرارة على مدى تكون المعقدين $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ و $[FeL_3]^{2+}$ ، وتمت هذه الدراسة بالطريقة نفسها التي درس بها تأثير التغيير في درجة الحرارة على معقدي النحاس.

حيث حضرت مجموعة من العينات لكلا معقدي الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين عند درجات حرارة مختلفة ضمن المدى (من 5°م إلى 90°م)، ومن ثم قيس امتصاص العينات المحتوية على المعقد $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ عند الطول الموجي 450 نانومتر.

أما العينات المحتوية على المعقد $[FeL_3]^{2+}$ ، فقد قيس امتصاصها عند الطول الموجي 420 نانومتر.

النتائج التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة ملخصة في الجدولين (25.3 و 26.3) وهما يوضحان تأثير التغيير في درجة الحرارة على امتصاص المعقدين $[FeL_3]^{2+}$ و $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ على الترتيب.

من هذه النتائج وعند رسم الإمتصاص بيانياً مقابل درجة الحرارة نحصل على المنحنيين الموضحين في الشكلين (30.3 و 31.3)، ومنهما نلاحظ أن لدرجة الحرارة تأثيراً واضحاً على مدى تكون المعقدين، إذ نلاحظ أنه مع ارتفاع درجة الحرارة يزداد تكون المعقدين، ويبدو هذا التأثير واضحاً عند درجات الحرارة الأقل من 30°م، في حين نلاحظ أن التغيير في الإمتصاص بعد هذه الدرجة من الحرارة يكون أقل نسبياً.

الجدول (25.3)

يوضح تأثير التغير في درجة الحرارة على امتصاص المعقد $[Fe L_3]^{2+}$.

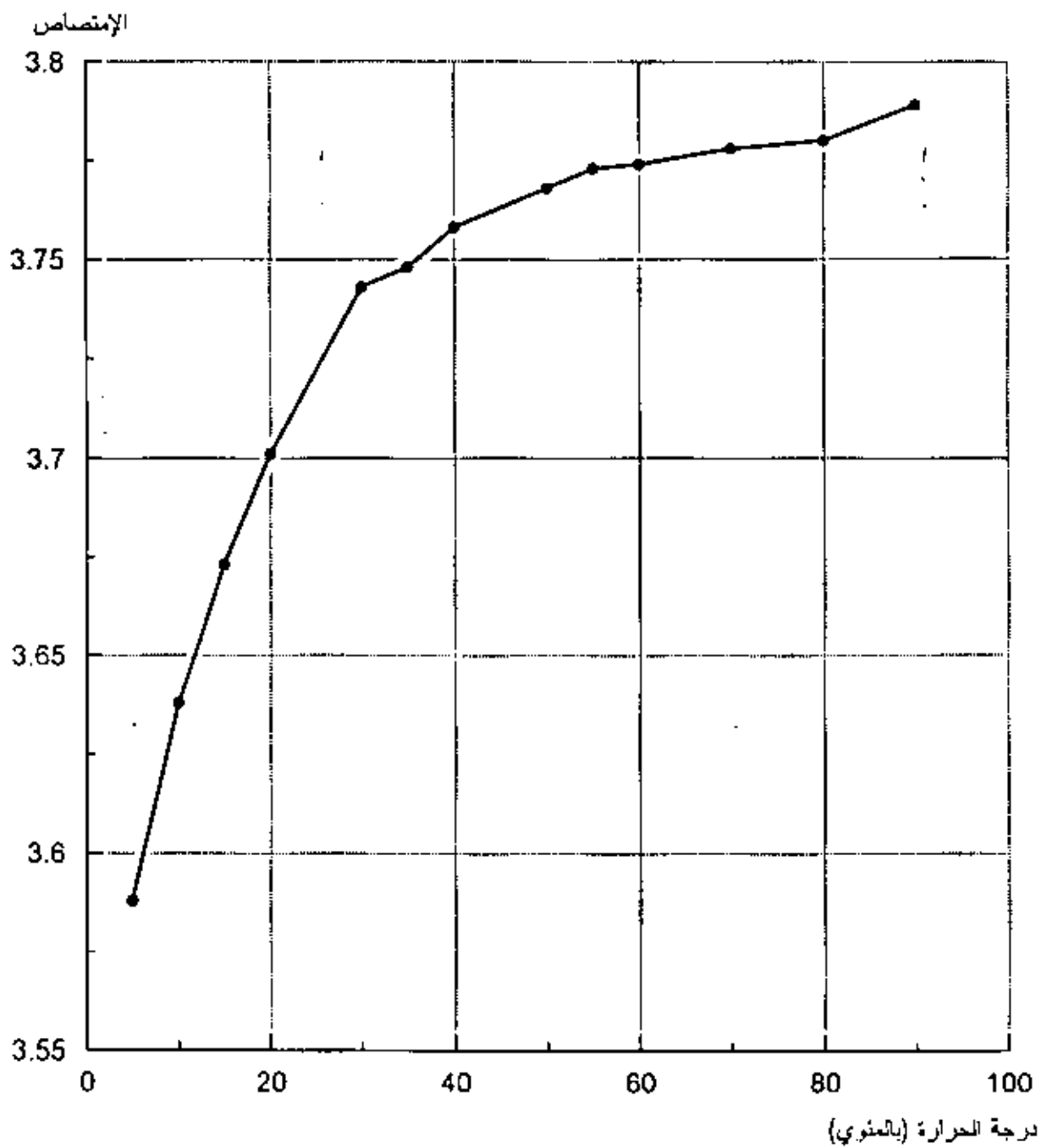
$$\lambda = 450 \text{ نانومتر}$$

$$[L] = [Fe^{2+}] = 0.1 \text{ مولاري}$$

الرقم الهيدروجيني = 5.50

الإمتصاص	درجة الحرارة	رقم العينة
3.588	5	1
3.638	10	2
3.673	15	3
3.701	20	4
3.743	30	5
3.748	35	6
3.758	40	7
3.768	50	8
3.773	55	9
3.774	60	10
3.778	70	11
3.780	80	12
3.789	90	13

درجات الحرارة مقاسة بالمعنوي.



الشكل (30.3) يوضح تأثير التغير في درجة الحرارة على امتصاص
 المعقد $[FeI_3]^{2+}$ عند الطول الموجي 420 نانومتر

الجدول (26.3)

يوضح تأثير التغير في درجة الحرارة على امتصاص المعقد $[\text{Fe L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

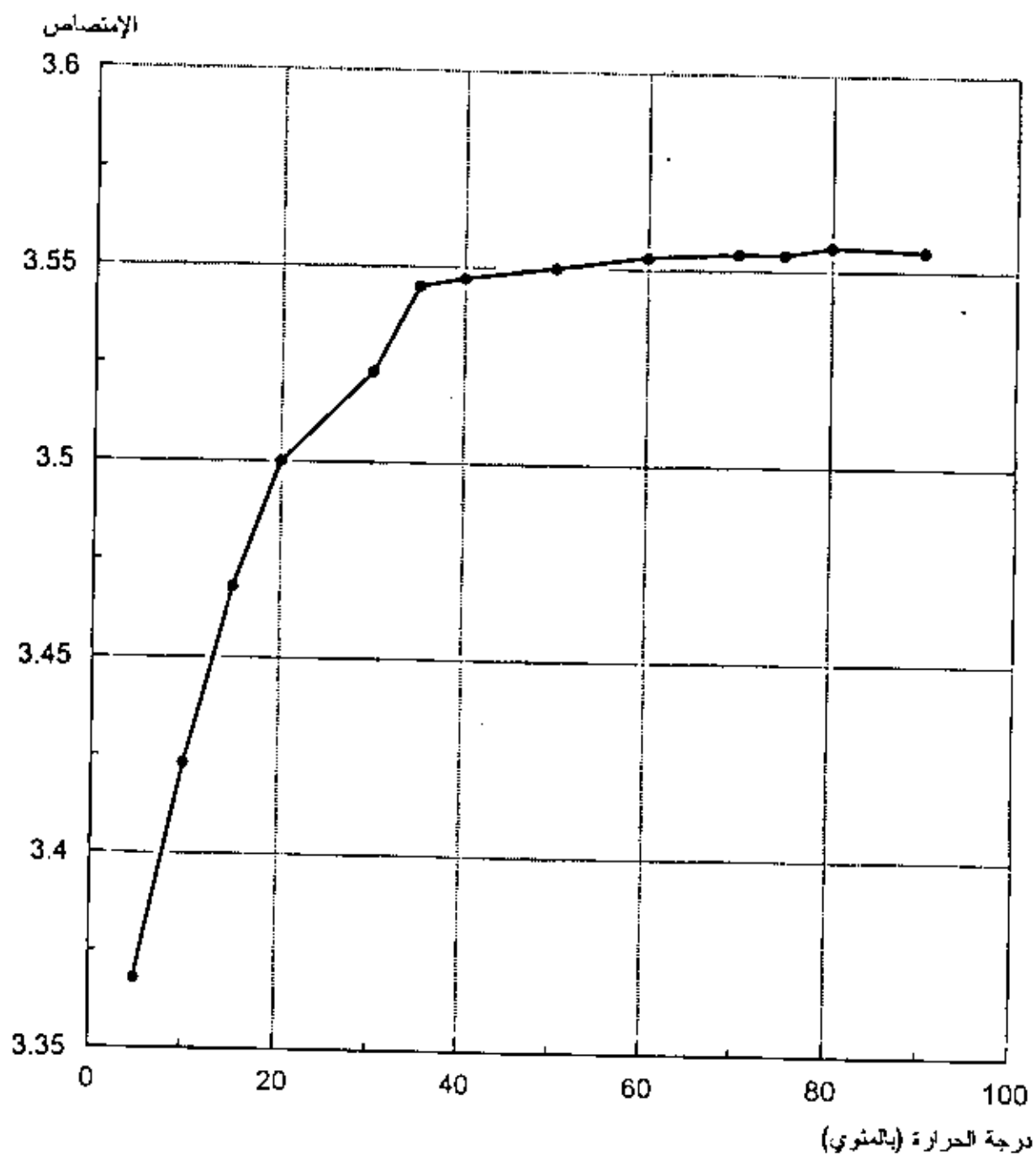
$$\lambda = 450 \text{ نانومتر}$$

$$[\text{L}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ مولاري}$$

$$\text{الرقم الهيدروجيني} = 5.50$$

الإمتصاص	درجة الحرارة	رقم العينة
3.368	5	1
3.423	10	2
3.468	15	3
3.500	20	4
3.523	30	5
3.545	35	6
3.547	40	7
3.550	50	8
3.553	55	9
3.554	60	10
3.554	70	11
3.556	80	12
3.555	90	13

درجات الحرارة المسجلة مقاسة بالمنوي.



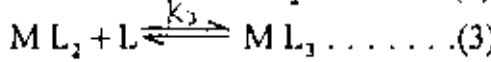
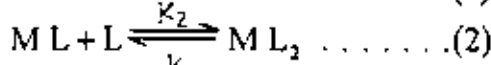
الشكل (31.3) يوضح تأثير التغير في درجة الحرارة على امتصاص

المعقد $[\text{Fe L}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ عند الطول الموجي 450 نانومتر

12.3 حساب ثوابت الإستقرار لمعقدَي الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي

الأمين:

من الدراسة السابقة لتفاعل الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين، تبين أن هذا التفاعل يعطي معقدين هما $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ و $[FeL_3]^{2+}$ ، في حين لم نتمكن من إثبات وجود المعقد $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ ، على الرغم من أن تكون هذا المعقد متوقع نظرياً حسب خطوات التفاعل المبينة أدناه:



حيث M تمثل الأيون المعدني (الحديد الثنائي) و L تمثل العضيدة (الأورثوفينيلين ثنائي الأمين).

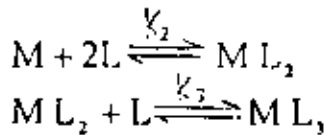
ومن المعادلة الأولى يمكن حساب قيمة K_1 حيث:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

ويمكن أن تعزى عدم إمكانية إثبات وجود المعقد $[FeL(H_2O)_4]^{2+}$ إلى قلة استقراره نسبة إلى استقرار المعقد $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$.

أي أن المعقد $[FeL(H_2O)_4]^{2+}$ ربما يتكون في المحلول، ولكنه سرعان ما يتحول إلى المعقد $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ ، ومن هنا فإنه يصبح من الصعب إدراك وجوده ودراسة استقراره.

ونظراً للسبب سابق الذكر فإننا لم نستطع حساب K_1 ، ومن هنا افترضنا أن التفاعل يسير حسب الخطوات الآتية:



وعليه فإن:

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \quad , \quad K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$$

$$[ML_2] = C_m \times \frac{(A_m - A_c)}{A_c} \quad \text{أولاً: لحساب } K_2 \text{ فإن:}$$

ومن منحنى طريقة النسب المولية الشكل (23.3) فإن:

$$1.512 = (A_m - A_c)$$

$$A_c = (\text{الامتصاص المحسوب من التقاطع}) = 1.73$$

$$C_m = (\text{التركيز الابتدائي}) = 0.1 \text{ مولاري.}$$

$$\therefore [ML_2] = 0.1 \times \frac{1.512}{1.73} = 0.08740$$

$$[M] = 0.1 - 0.08740 = 0.0126$$

$$[L] = 0.2 - (2 \times 0.0874) = 0.0252$$

$$\therefore K_2 = \frac{0.08740}{0.0126 \times (0.0252)^2} = 10922.95$$

$$\therefore \log K_2 = 4.04$$

ثانياً: لحساب K_3 فإن:

$$K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$$

$$[ML_3] = C_m \times \frac{(A_m - A_c)}{A_c}$$

ومن منحنى طريقة النسب المولية الشكل (21.3) فإن:

$$2.022 = (A_m - A_c)$$

$$A_c = (\text{الامتصاص المحسوب من التقاطع}) = 2.300$$

$$C_m = (\text{التركيز الابتدائي}) = 0.08740 \text{ مولاري.}$$

$$\therefore [ML_3] = 0.08740 \times \frac{2.022}{2.300} = 0.07684$$

$$[ML_2] = 0.08740 - 0.07684 = 0.01056$$

$$[L] = (3 \times 0.0874) - (3 \times 0.07684) = 0.03168$$

$$\therefore K_3 = \frac{0.07684}{0.01056 \times 0.03168} = 229.69$$

$$\therefore \log K_3 = 2.36$$

13.3 ملخص نتائج تفاعل الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين:

مما سبق نستنتج أن التفاعل بين الحديد الثنائي (Fe^{2+}) والأورثوفينيلين ثنائي الأمين في الوسط المائي يكون معقدين، أحدهما ناتج من استبدال ست جزيئات ماء بثلاث جزيئات من الأورثوفينيلين ثنائي الأمين، وبذلك تكون له الصيغة $[FeL_3]^{2+}$.

والمعقد الآخر ناتج من استبدال أربع جزيئات من الماء بجزيئتين من الأورثوفينيلين ثنائي الأمين، وبذلك تكون له الصيغة $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ ، ومن النتائج السابقة نستطيع القول أن لكلا معقدي الحديد الثنائي مع هذه العضيدة الشكل الفراغي ثنائي السطوح.

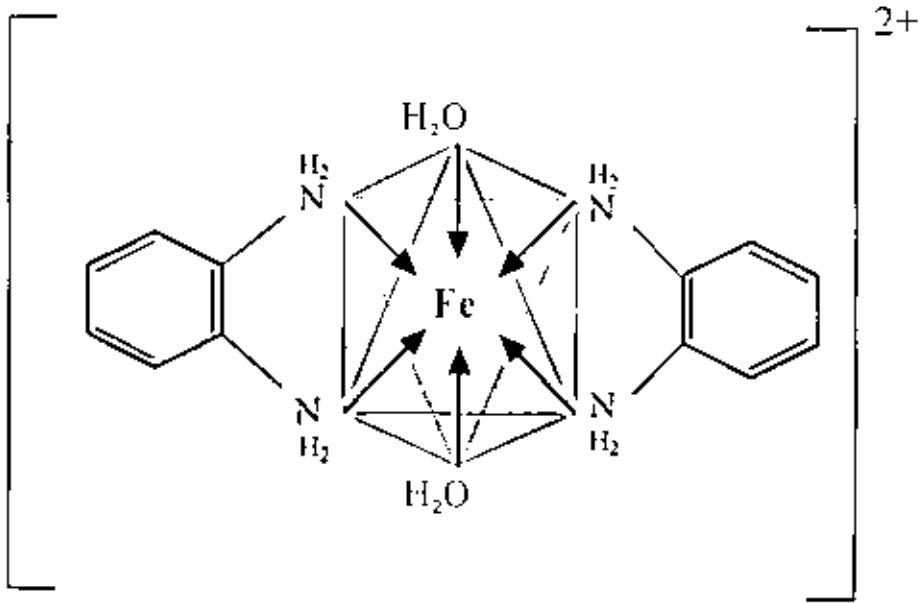
كذلك فإن النتائج التي حصلنا عليها متوافقة مع الحقائق العلمية والنظريات التي تدرس المعقدات، حيث نلاحظ أن المعقد $[FeL_3]^{2+}$ يمتص عند الطول الموجي ذي الطاقة الأعلى 420 نانومتر في حين يمتص المعقد $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ عند الطول الموجي ذي الطاقة الأقل 440 نانومتر، وهذا يتفق مع النظريات التي تفسر ألوان المعقدات، وكمية الربط فيها، مثل نظريتي (M. O. T.) و (C. F. T.) (8.2.1).

ومما يدعم النتائج التي حصلنا عليها سابقاً من دراسة تفاعل النحاس الثنائي مع العضيدة نفسها والتي تبين أن (الأورثوفينيلين ثنائي الأمين) هي عضيدة ثنائية السن، هو عدم إمكانية الحصول على نتائج تشير إلى تكون معقدات للحديد الثنائي والتي تحتوي على أكثر من ثلاث جزيئات من العضيدة.

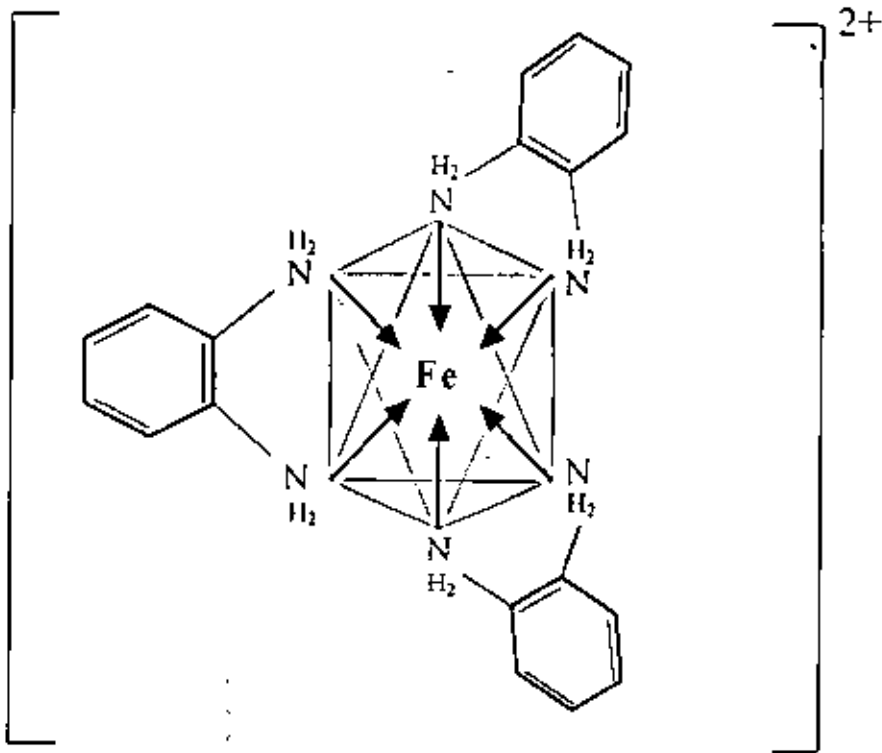
وبناء على ما سبق فإن معقدي الحديد الثنائي سيكون لهما الشكل الفراغي ثنائي السطوح كما هو موضح في الشكل (32.3).

كذلك فإنه من دراسة تفاعل الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين اتضح لنا أن هذا التفاعل لايعطي معقداً تكون النسبة فيه بين الحديد الثنائي والعضيدة هي (1 : 1)، ويمكن أن يعزى هذا إلى قلة استقرار هذا المعقد نسبةً إلى استقرار المعقد الذي يحتوي على النسبة $(L : M) = (2 : 1)$ ، والذي له الصيغة $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$.

وبالتالي فإن المعقد $[FeL(H_2O)_4]^{2+}$ والذي له استقرارية منخفضة في حال تكونه، سرعان ما يتحول إلى المعقد $[FeL_2(H_2O)_2]^{2+}$ الأكثر استقراراً، ومن هنا فإن إدراك وجود هذا المعقد بالطرق الطيفية المستخدمة في هذا البحث أمر غير ممكن.



الشكل الفراغي للمعقد $[FeL_2(H_2O)_3]^{2+}$



الشكل الفراغي للمعقد $[FeL_3]^{2+}$

١. تمثل العضيدة (الأورثوفينيلين ثنائي الأمين).

الشكل (32.3)

كذلك ومن النتائج المتحصل عليها نجد أن لمعددي الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين ثوابت استقرار أقل من نظيراتها لمعددي النحاس الثنائي مع العضيدة نفسها، كما هو موضح في الجدول أدناه:

$\log K_3$	$\log K_2$	$\log K_1$	الأيون المعدني
لم يتكون معقد	4.47	6.44	Cu^{2+}
2.36	4.04	منخفض جداً	Fe^{2+}

وهذا الأمر متوقع فنجد أن لمعددات النحاس الثنائي قِيماً K_1 ، K_2 أكبر من قيم K_1 ، K_2 لمعددات باقي عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى مع العضيدة نفسها. (24,3)

وهذا مطابق للمبدأ الذي وضعه ارفنغ - وليمز،⁽¹¹⁾ والذي يوضح تسلسل استقرارية المعقدات الناتج عن تأثير الأيون المعدني.

كذلك فانه من حسابات ثوابت الإستقرار لمعددي الحديد الثنائي مع الأورثوفينيلين ثنائي الأمين تبين أن K_3 و K_2 أكبر من K_3 و K_2 لمعددي الحديد الثنائي مع الـ en كما هو مبين في الجدول أدناه:

$\log K_3$	$\log K_2$	K_3	العضيدة
2.00	3.3	0.85×10^{-4}	الـ (en) ⁽¹²⁾
2.36	4.04	3.00×10^{-10}	الأورثوفينيلين ثنائي الأمين

وتبدو هذه النتائج غير متوقعة في بداية الأمر، حيث أنه من المعروف وجود تناسب طردي بين استقرارية المعقد وقاعدية العضيدة، وبالرجوع للجدول السابق نلاحظ أن للـ en قاعدية أعلى من قاعدية الأورثوفينيلين ثنائي الأمين، ولقد ثبت وبما لا يدعو للشك، أن استقرارية معقدات كل من Cu^{2+} و Ni^{2+} و Co^{2+} مع الأمينات تعتمد اعتماداً واضحاً على قاعدية العضيدة الأمينية، في حين وجد أن الأمر يصبح معكوساً في حالة معقدات الأمينات مع الحديد الثنائي.⁽⁴⁰⁾

المراجع

REFERENCES

1. Concise Inorganic Chemistry, Fourt Edition, J. D. Lec, Chapmand and Hall. 1993.
2. Inorganic Chemistry, Second Edition, D. F. Shirver, P. W. Atkins and C. H. Langford, Oxford university press Oxford 1994.
3. Inorganic Chemistry, Gany L. Miessler and Donald A. Tarr, Prentice-Hall, Inc. New Jersey 1991.
4. الكيمياء اللاعضوية -العناصر الإنتقالية- مبادئ التتاسق، د. نعمان سعدالدين وآخرين، كلية العلوم جامعة بغداد، 1980.
5. Chemistry, R. Chang, Third Edition, Random House, Inc. New York 1988.
6. الكيمياء اللاعضوية النظري، ترجمة د. عصام جرجيس، كلية التربية، جامعة الموصل، 1983.
7. الكيمياء اللاعضوية والتتاسقية، د. إحسان عبدالغني مصطفى و د. سعدالدين المختار، مطبعة جامعة الموصل، 1988.
8. Inorganic Chemistry, A, G, Sharpe, Longmane Grop Limited, U. K. 1982.
9. Introduction th Modern Inorganic Chemistry, Second Edition, K. M. Mackay and R. A. Mackay, Intrenational Textbook Company - London 1976.
10. Pfciffer, Angew, Chem., 53, 93, (1940).
11. Irving and Williams, J. Chem., Soc, 3192, (1953).
12. Advanced Inorganic Chemistry, F. A. Cotton and G. W. Wilkinson, Fourth Edition, John Wiley-Sons, Inc, U. S. A, 1976.
13. Modern Inorganic Chemistry, J. J. Lagowski, Marcel Dekker, Inc, New York 1973.

14. A. E. Harvey and D. L. Manning, *J. A. Chem Soc* **72**, 4488, (1950).
15. A. E. Harvey and D. L. Manning, *J. A. Chem Soc* **74**, 4744, (1952).
16. J. H. Yoe and A. C. Jones, Inc. *Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).
17. W. C. Vosburgh and G. R. Cooper, *J. Chem. Soc.*, **63**, 437, (1941).
18. *Organic Chemistry, Fifth Edition*, R. T. Morrison and R. N. Boyd, Allyn and Bacon, Inc Boston, London, Sydney and Toronto 1994.
19. الكيمياء العضوية، الطبعة الثانية، ن. باقلوف و أ. تيرينثيف، دار "مير" للطباعة والنشر، موسكو، 1975.
20. Job, P. *Ann. Chim. (Paris)*, **9**, **113** (1928).
21. B. J. Hathaway and A. A. G. Tomlinson. *Coord. Chem. Rev.*, **5**, **143** (1970).
22. J. Gazo., et al, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, **253** (1979).
23. H. A. Jahn and E. Teller, *proc. Roy. Soc., A* **161**, **220** (1973) and H. A. Jahn. *proc. Roy. Soc., A* **164**, **117** (1938).
24. الكيمياء غير العضوية، الجزء الأول، ج. أي. هيوهي، منشورات مجمع اللغة العربية الأردني، 1983.
25. J. Bjerrum and E. J. Nielson, *Acta Chem. Scand*, **2**, **297** (1948).
26. G. Gordon and R. K. Birdwhistell. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, **3567** (1959).
27. B. J. Hathaway and D. E. Billig, *Coord. Chem. Rev.*, **5**, **1** (1970).
28. H. S. Maslen and T. N. Waters, *Coord. Chem. Rev.*, **17**, **137** (1975).
29. H. Sigel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **13**, **394** (1976).
30. *Vogel's Textbook of Quantitative inorganic analysis, Fourth Edition* 1978.
31. M. T. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria*, Van Nostrand, Reinhold Comp., London 1970.

32. R. Nasanen., Suomen Kemistilehti, B 31, 261 (1959).
33. J. Bjerrum, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P. Hassa, and son, Copenhagen 1941.
34. S. Chaberek and A. E. Martell., J. Am. Chem. Soc. 74, 5052 (1952)., 74, 5057 (1952).
35. R. Nayan and A. K. Dey., Ind. J. Chem., 14, 892 (1976).
36. R. Nayan and A. K. Dey., Inorg. Nucl. Chem., 36, 2545 (1974)
37. M. T. Beck, Chemistry of Complex Equilibria, Van Nostrand, London 1976.
38. U. Opik and M. H. L. Pryce. proc. Roy. Soc., A 238, 425 (1957).
39. A. D. Liehr and C. J. Ballhausen. Ann. phys., New York, 3, 304, (1958).
40. J. Sidgwick. Chem. Soc. 63, 433 (1941).

ABSTRACT

This work reports an investigation of the interaction of Cu^{2+} and Fe^{2+} ions with the ligand O-Phenylenediamine (1, 2- diaminobenzene).

Two spectrophotometric methods namely the continuous variations and the molar ratio were used. The continuous variations was applied to determine whether, one complex or more is formed from the reaction of the metal ions (Cu^{2+} and Fe^{2+}) with the ligand in a given pH value. The results which are obtained from the previous method was affirmed by the molar ratio method.

Moreover, the effect of the experimental variables such as pH , concentration, time and temperature upon the extent of complex formation were studied. Also the stability constants (K) for Cu^{2+} and Fe^{2+} complexes were calculated.