



ISSN: 1608-9391
e-ISSN: 2664-2786

Received:17/9/2020
Accepted:16/8/2021

دراسة التوصيلية الكهربائية للمحاليل المائية لبعض معقدات عناصر المنغنيز والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية في درجات حرارية مختلفة

*احمد جسام محمد صبحي الهبيي **محمد يحيى حسين التمر

قسم الكيمياء/ كلية العلوم/ جامعة الموصل

*E-mail: ahmedjassam813@gmail.com

**E-mail: d.altamer56@gmail.com

الملخص

تحضير معقدات بعض عناصر الفلزات الانتقالية مع مركب 1,2-DACH ودراسة توصيليتها في المحيط المائي بدرجات حرارية مختلفة وتحديد سلوكها الألكتروني وتطبيق معادلة لي - ويتن في التوصيلية لدراسة حالات التداخل الجزيئي والأیوني وتحديد نوعها وإيجاد ثابت التجمع الأیوني K_A والمواصلة المكافئة Λ_0 والمواصلة المكافئة الأيونية λ^0 عند التخفيف اللانهائي لأيونات المحلول، وكذلك حساب قيم معدل المسافة بين الأيونات R عند أقل قيمة لمعدل الانحراف القياسي $\Lambda\sigma$ وإيجاد القيم الترموديناميكية لعملية التجمع الأیوني وتشمل كلاً من ΔH , ΔS , ΔG . وناتج والدين Walden-product $(\lambda_{M+2} \eta)$ مقابل مغلوب ثابت العازل للمذيب (1/D). تم تحضير معقدات 1,2-DACH مع كل من الكوبلت (II)، النيكل (II)، النحاس (II)، المنغنيز (II) وتشخيصها بالطرق الطيفية مثل طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والصفات الفيزيائية مثل لون المعقد ودرجة الانصهار وقياسات التوصيلية الكهربائية لمحاليلها يتضمن تحضير محاليل مائية مختلفة التراكيز لكل من معقدات 1,2-DACH مع كل من الكوبلت (II)، النيكل (II)، النحاس (II) المنغنيز (II) ودراسة التوصيلية الكهربائية لتلك المعقدات وتحليلها باستخدام برامج حاسوبية خاصة بمعادلة كولراوش لدراسة السلوك الألكتروني للمعقدات برسم العلاقة بين المواصلة المكافئة ضد جذر التركيز إذ تبين أنها تسلك سلوك الألكترونيات الضعيفة وبرنامج اخر متضمن معادلة لي - ويتن للألكترونيات غير المتماثلة (2:1) وفي درجات حرارية مختلفة (283.16 , 288.16 , 308.16 , 303.16 , 298.16 , 293.16 مطلقاً لحساب قيم كل من، $(\lambda^0_{M^{2+}})$ (R) , (K_A) , $(\sigma\Lambda)$, $(\lambda^0_{MX^+})$ الخاصة بكل معقد عند تلك الدرجة الحرارية.

الكلمات الدالة: التوصيلية الأيونية، 1,2-DACH، لي ويتون، ناتج والدين.

المقدمة

تعرف الكيمياء الكهربائية بأنها دراسة التأثيرات الكيميائية الناتجة عن مرور التيار الكهربائي وايضا تمكننا من دراسة التفاعلات الأيونية وخاصة تلك التفاعلات التي تحدث على سطوح الأقطاب ودراسة المحاليل الالكتروليتيية والظواهر التي تنشأ على الاقطاب ودراسة المحاليل الالكتروليتيية والظواهر التي تنشأ على الاقطاب المغمورة في المحاليل الالكتروليتيية (ياسر وفنار، 2019)، والموصلة المكافئة تمثل ظاهرة لأية مادة حاوية على أجزاء ذات شحنة كهربائية والتي تكون إما على شكل ايونات (موجبة وسالبة) كما يحدث في المحاليل الالكتروليتيية او على شكل الكترولونات كما في الفلزات. التوصيل الكهربائي في المحاليل الالكتروليتيية يتم بحركة الأيونات الموجبة (الكاتايونات cations) والأيونات السالبة (الأنايونات Anions) التي توجد عادة في المحاليل الالكتروليتيية بفعل فرق الجهد المسلط، وايضا يشارك المذيب عادة في عملية تأين الجزيئات وتحويلها إلى أيوناتها. بصورة عامة المحاليل الالكتروليتيية تحضر بإذابة ملح، حامض او قاعدة في الماء او مذيبات أخرى، ان العالم كولراوش كان أول من استنتج العلاقة التي تربط بين الموصلية المكافئة (JI) والتركيز (C) وبين انه عند رسم (JI) للكاتايونات القوية ضد الجذر التربيعي للتركيز (\sqrt{C}) فان العلاقة تعطي خطأ مستقيماً بينما في الالكتروليتيات الضعيفة كما في حالة المحلول الالكتروليتي الضعيف لحامض الخليك فعند رسم العلاقة بين قيم الجذر التربيعي للتركيز مقابل قيم الموصلية المكافئة (JI) لا تعطي خطأ مستقيماً حتى في المحاليل المخففة. وان النتائج التي حصل عليها العالم كولراوش للأحاديية-الأحاديية التكافؤ (uni-univalent) معروفة جيداً اذ قام بالتسجيل بيانياً العلاقة بين التوصيل المكافئ ضد الجذر التربيعي للتركيز للحصول على قيمة (JI₀) عند الاستكمال الخطي، وقد وضح ذلك من خلال العلاقة التي حصل عليها بين التركيز وقيمة (JI₀)، على أن التركيز يتأثر بعوامل فيزيائية متعددة أكثر من تأثره بقيم (α) اذ إن (α) تمثل درجة التفكك وتساوي $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ اعتماداً على نظرية (أرهينيوس) وعند الأخذ بقانون الجذر التربيعي فانه يعطي دعماً للفكرة التي تقول أن التداخلات الفيزيائية بين الأيونات المشحونة هي التي تتحكم بسلوك المحاليل المخففة. وقد استخدمت في هذه الدراسة معادلة العالمين لي وويتون (Lee-Wheaton) في حساب الموصلية وهذه المعادلة تعتبر الصيغة المحددة لمعادلة ديبي-هيكل لحساب الموصلية المكافئة (أو المولارية) للمحاليل الالكتروليتيية، وقد وضعت هذه المعادلة بحيث انها يمكن ان تستخدم لأي محلول كان يحتوي على أي عدد من الأيونات، وعلى أي نوع من التكافؤ وايضا يمكن استخدامها مع الالكتروليتيات المتماثلة وغير المتماثلة، وكذلك في مزيج منهما (العلاف و عبدالرحمن، 2010) ولكي يمكن تطبيقها على المحاليل التي تحتوي على أيونات متعددة التكافؤ في مذيبات مختلفة ذات ثابت عازل بالمدى (80-20) فقد أخذ العالمان لي وويتون بنظر الاعتبار إمكانية مدى واسع من التجمعات الأيونية (extensive ion association) وقد استنتج هذان العالمان انموذجاً كيميائياً جديداً للمحلول الالكتروليتي مع الأخذ بنظر الاعتبار الحجم المحدود لكل من الأيونات وجزيئات المذيب زيادة على طبيعة استقطاب المذيب. وهذا الانموذج تضمن مفهوم التجمع الأيوني مع تكوين المزدوجات الأيونية (Chilmeran and Al-Allaf, 2019).

الصيغة العامة لمعادلة (لي - ويتون) للمحاليل الالكتروليتيية من النوع (1:2) هي

$$\lambda_j = \lambda_j^0 \left\{ 1 + Z_j \sum_{P=2}^5 X_j^P \sum_{V=1}^5 t v X_V^P [A_V^P(t)(\beta K) + \beta_V^P(t)(\beta K)^2 + C_V^P(t)(\beta K)^3] \right\} - |Z_j| (KT) / 2(1+t) \\ \{ 1 + V_j^{(1)}(t)(\beta K) + V_j^{(2)}(t)(\beta K)^2 + \pi_j^{(5)} t / 6 \}$$

اذ إن المعاملات B_V^P و A_V^P ... الخ هي دوال لكل من KR و q_p وكذلك فان X_j^P و q_p هي دوال للانتقالية المحددة والتركيز والشحنات على جميع الأيونات الموجودة في المحلول (Lee and Wheaton, 1979).

من تطبيقات معادلة (لي ويتون) تم قياس توصيلية بعض المعقدات لكل من (Cu , Co ,Ni , Mn مع 10,1 - فيناثرولين) غير المتجانسة في مذيبات الماء والميثانول والايثانول في درجة حرارة 25C° وتم حساب قيم (R ، K_A ، Λ°) باستخدام معادلة لي - ويتون (AL-Allaf et al., 2013).

تعتبر مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية من الطرق المستخدمة في التحليل الطيفي لتقدير تركيز مادة مجهولة، حيث تمتص الأشعة بواسطة الجزيئات في المحلول ويتناسب هذا الامتصاص طردياً مع قانون لامبرت بير، حيث يؤدي امتصاص الأشعة المرئية بواسطة الأنظمة الكيميائية إلى انتقال واحد أو أكثر من الإلكترونات في مدارات منخفضة الطاقة (مستوى مستقر ground state) إلى مستوى طاقة أعلى (مستوى متهيج excited state). وتردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة من خلال العلاقة E=hv (Amberlie,2017)

إن المركبات التناسقية هي المركبات التي تحتوي على أيون أو ذرة مركزية تكون محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات التي يطلق عليها الليكاندات في إحدى حالات الأكسدة الشائعة (Catherine and sharpe,2005). نطاق الجزيئات التي يمكن أن تتأصل مع الأيونات الفلزية كالكند متنوعة وكثيرة، وتتضمن الذرات غير العضوية، الأيونات والجزيئات بالإضافة إلى الجزيئات العضوية والأيونات (Geoffrey,2010). الليكند المستخدم هو 1,2-Diamino cyclohexan وهو مركب عضوي وصيغته (CH₂)₄(CHNH₂)₂ وهو مزيج من ايزومرين هما سز وترانس. المزيج هو عديم اللون، سائل أكال وهناك نماذج قديمة يكون يظهر لونها اصفر. غالباً يدعى DCH-99 وايضا (DACH). هذا المركب هو عامل معالجة في الايبوكسي الذي يستخدم في الطلاء، مواد لاصقة، مانعات التسرب واللدائن CASE- (Kouklovsky,2014).

الجزء العملي

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير المعقدات هي من إنتاج شركتي Fluka السويسرية و BDH الإنكليزية وهي على درجة عالية من النقاوة.

جهاز قياس التوصيلية المستخدم هو من شركة (OAKTON) الأمريكية موديل Series. pH/CON 510 بدقة ± 1% full scale بوحدة المايكروسيمنس . بشاشة دجيتل ومزود بمحرار الكتروني مثبت في قلب القطب الخاص بالجهاز. تم تحضير ماء قياس التوصيلية (خالٍ من الأيونات) بإعادة التقطير ثلاث مرات بعد إضافة (1.5 gm) من KMnO₄ إلى (1500 ml) من الماء المقطر مع كمية قليلة جداً من KOH للحصول على ماء ذي موصلية نوعية بحدود (Al-Healy; Hameed,2019) (1-2 μs/cm).

تم تحضير المعقدات من تفاعل ليكند 1,2-diamino cyclohexan مع العناصر الانتقالية Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ونسبة (1:2).

تم إذابة (4.90ml) من ليكند 1,2-DACH في (7ml) من مذيب الايثانول، ومن ثم إذابة (4.75gm) من كلوريد الكوبلت المائي (CoCl₂.6H₂O) في (7ml) من مذيب الايثانول. تم مزج الخليط مع التحريك بواسطة المحرك المغناطيسي وتسخين المحلول لمدة ساعة وبعد ذلك تم تبخير جزء من المذيب وذلك بتسخين المحلول فترسب معقد الكوبلت مع الليكند، ثم تم عزل المعقد وترشيحه، بعد ذلك تم غسل المعقد بـ (5ml) من مذيب الايثانول، ثم تم تجفيفه بدرجة (70-80°C) للتخلص من بقايا المذيب.

وبنفس الطريقة تم تحضير معقدات 1,2-DACH مع كل من المنغنيز (II) والنحاس (II) والنيكل (II) من كلوريداتها المائية، مع الأخذ بالاعتبار الأوزان المناسبة للتحضير لكل معقد.

القياسات الفيزيائية للمعقدات

أجريت قياسات الأطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز ShimadzuUV_vissible Recording (spectro photometer UV_1650 pc) وتم القياس عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام الماء المقطر مذبذباً، إذ استخدمت خلايا الكوارتز بعرض (1) سم وضمن المدى (1100-190) نانوميتر.

قياسات التوصيلية لمحاليل المعقدات المحضرة:

تم وزن خلية قياس التوصيلية وهي فارغة ثم وضع 25ml ماء قياس التوصيلية داخل الخلية ووزنها مرة أخرى، تم ضبط الدرجة الحرارية بواسطة الحمام المائي عند 283.16 مطلقة وتم ربط خلية قياس التوصيلية مع الحمام المائي وتركها لمدة 15 دقيقة لتوفير الوقت اللازم لتجانس الحرارة عند الدرجة الحرارية الاولى المطلوبة.

تم إضافة 0.1 مل إلى مذيب الخلية من محلول المعقد المحضر مسبقاً وحرك المحلول لمدة نصف دقيقة ثم يترك ليستقر، وبعد دقيقة يؤخذ قياس التوصيلية للمحلول الناتج، وبالطريقة نفسها تتم عملية إضافة 0.1 مل مرة أخرى ويتم اخذ قياس الموصلة للمحلول الناتج، وبالطريقة نفسها تتم عملية إضافة 0.1 مل مرة أخرى ويتم اخذ قياس الموصلة للمحلول بعد كل إضافة، تستمر الإضافة خمس عشرة مرة للحصول على قياسات التوصيلية لتراكيز مختلفة من المحلول داخل خلية قياس التوصيلية. يتم الأخذ بنظر الاعتبار أوزان كل من الاحجام المضافة وذلك بوزن السرنجة مع المحلول قبل الاضافة داخل الخلية ووزنها بعد الاضافة. تمت القياسات لكل محلول من معقدات 1,2-DACH مع العناصر الانتقالية Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) عند كل من الدرجات الحرارية (308.16, 303.16, 298.16, 293.16, 288.16, 283.16) مطلقة وبنفس الطريقة المذكورة.

النتائج والمناقشة

تشخيص المعقدات:

بعد ان تم تحضير معقدات 1,2-DACH مع المنغنيز (II)، الكوبلت (II)، النيكل (II) والنحاس (II) تم تحديد بعض الصفات الفيزيائية لها مثل اللون ودرجة الإنصهار وكما موضح في (الجدول 1):

الجدول 1: الصيغة الكيميائية للمعقدات وبعض الصفات الفيزيائية

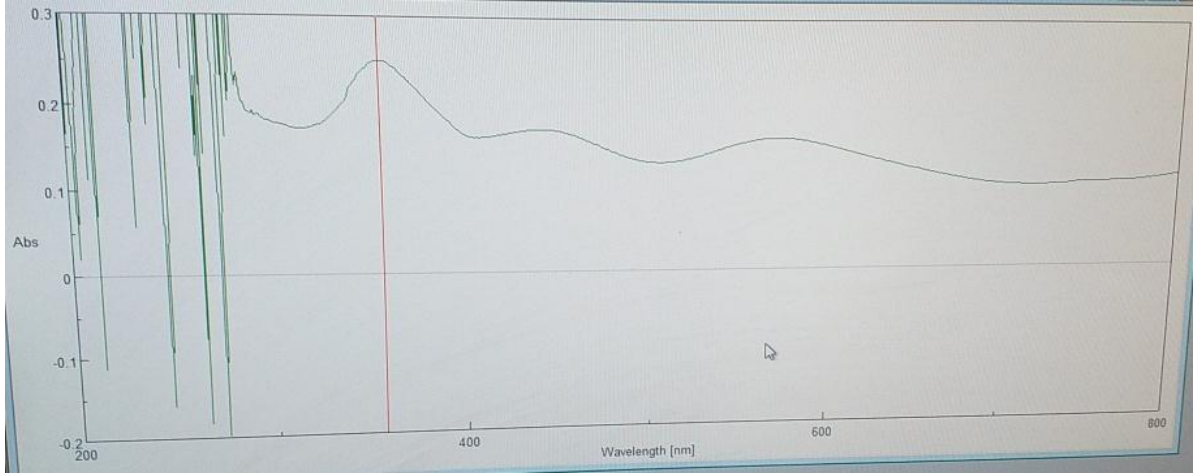
الصيغة الكيميائية للمعقد المتوقع	الجزئي الوزن (gm.mole-1)	اللون	درجة الانصهار (m.p.)
[Co(C ₆ H ₁₄ N ₂) ₂]Cl ₂	466.31	قهوائي	86°C
[Ni(C ₆ H ₁₄ N ₂) ₂]Cl ₂	466.07	بنفسجي	140 C°
[Cu(C ₆ H ₁₄ N ₂) ₂]Cl ₂	398.86	اصفر مخضر	100 C°
[Mn(C ₆ H ₁₄ N ₂) ₂]Cl ₂	426.29	قهوائي	58 C°

اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية: U.V - Vis. Spectra

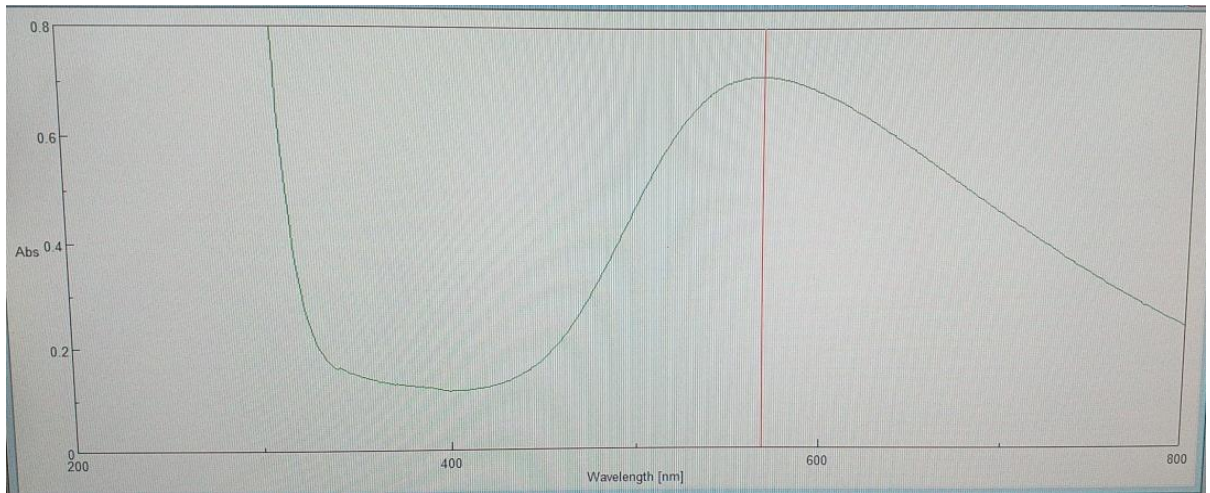
استخدمت تقنية الاشعة فوق البنفسجية - المرئية ضمن الاطوال الموجية (1100-190 nm) لغرض تشخيص المعقدات المحضرة وكما موضح في (الجدول 2).

الجدول 2: يبين حزم امتصاص الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقدات المحضرة

المعقدات	U.v-vis. max nmλ	Abc
[Ni(C ₆ H ₁₄ N ₂) ₂]Cl ₂	356	0.250485
[Cu(C ₆ H ₁₄ N ₂) ₂]Cl ₂	569	0.712479



الشكل 1: حزم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعدن النيكل مع ليكند 1,2-DACH



الشكل 2: حزم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعدن النحاس مع ليكند 1,2-DACH

قياس الموصلية الكهربائية:

قياسات الموصلية الكهربائية لمحاليل المعقدات باستخدام الماء كمذيب واختيار التركيز المناسب المستخدم في هذه الدراسة: تمت دراسة الموصلية الكهربائية لمحاليل المعقدات المنغنيز (II) النيكل، (II) الكوبلت، (II) النحاس (II) مع 1,2-DACH والتي تم تحضيرها باستخدام ماء قياس التوصيلية كمذيب مناسب عند دالة حامضية متعادلة وبتراكيز مختلفة (10^{-2} , 10^{-3} , 0.5×10^{-2} , 0.5×10^{-3}) مولاري وتم اختيار (10^{-2} , 10^{-3}) مولاري لإعطائه أفضل مدى من التوصيلية عند القياس في درجة حرارة 298.16K والذي سيتم استخدامه لحقن المحلول الألكتروليتي لكل معدن داخل خلية الموصلية لتغيير التركيز عند كل قياس.

قياسات الموصلية الكهربائية لمحاليل معقدات المنغنيز (II) الكوبلت، (II) النيكل (II) ، النحاس (II) مع 1,2-DACH في درجات حرارية مختلفة وتطبيق قانون كولرلوش عليها:

تم قياس الموصلية الكهربائية لمحاليل المعقدات (Mn, Cu, Co, Ni) مع 1,2-DACH المحضرة باستخدام ماء قياس التوصيلية (conductivity water) عند مدى من الدرجات الحرارية المختلفة (, 298.16 , 293.16 , 288.16 , 283.16) مطلقاً بوساطة برنامج حاسوبي (AM4) الخاص بتطبيق معادلة كولرلوش وفي هذا البحث تطرقنا الى قياس الموصلية الكهربائية عند درجة حرارة (298.16) مطلقاً كما في (الجدول 3 و 4).

الجدول 3: قيم الموصلية المكافئة لمحاليل مختلفة التراكيز من معقد الكوبلت والنيكل مع 1,2-DACH في الماء بدرجة حرارة (298.16) مطلقة.

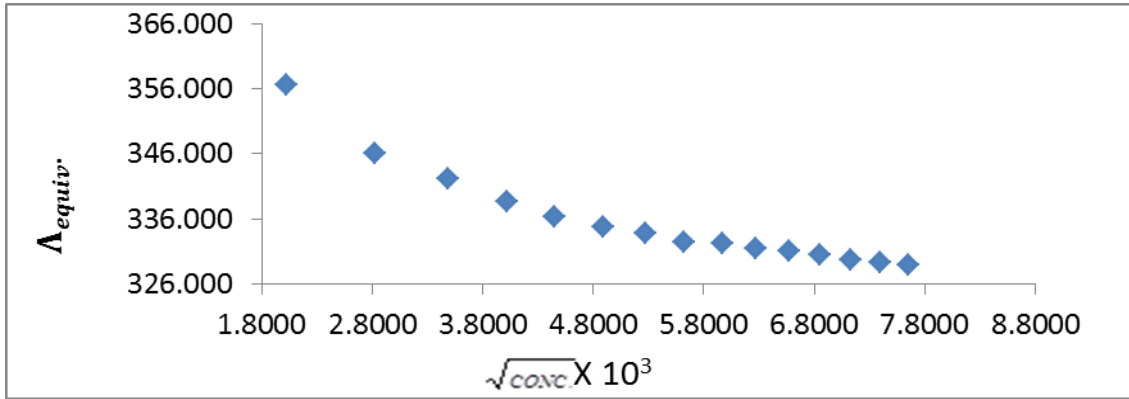
[Ni(C6H14N2)2] Cl2		[Co(C6H14N2)2] Cl2	
$\sqrt{CONC.} \times 10^3$	الموصلية المكافئة ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	$\sqrt{CONC.} \times 10^3$	الموصلية المكافئة ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)
2.0336	219.517	2.0262	356.508
2.9006	205.488	2.8259	346.137
3.5228	198.898	3.4855	342.144
4.0368	195.919	4.0172	338.778
4.4878	193.458	4.4488	336.281
4.8908	191.891	4.8896	334.691
5.3013	189.455	5.2692	333.767
5.6873	188.575	5.6250	332.526
5.9778	187.538	5.9657	332.167
6.2991	187.527	6.2717	331.538
6.6156	186.680	6.5737	331.038
6.9160	187.019	6.8532	330.439
7.1975	186.462	7.1307	329.688
7.4641	186.195	7.4025	329.374
7.7254	185.774	7.6496	329.015

الجدول 4: قيم الموصلية المكافئة لمحاليل مختلفة التراكيز من معقد النحاس والمنغنيز مع 1,2-DACH في الماء بدرجة حرارة (298.16) مطلقة

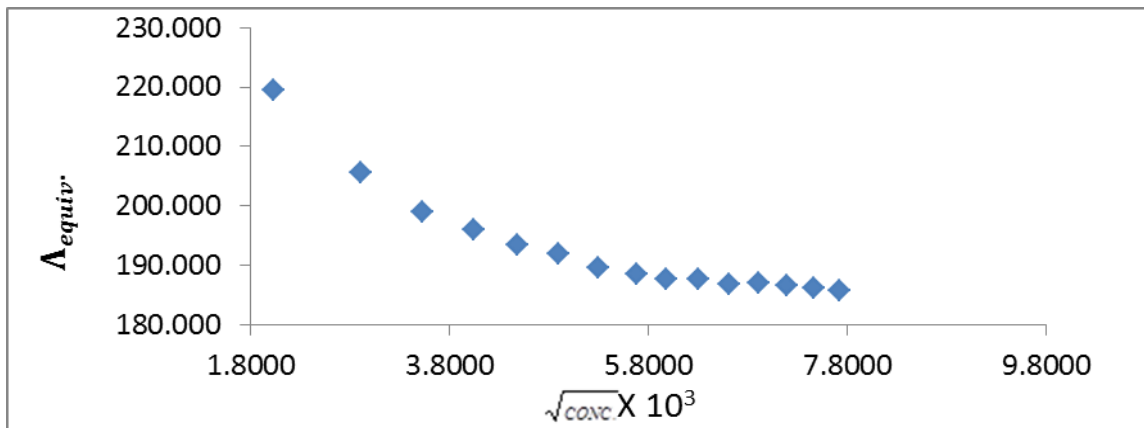
[Mn(C6H14N2)2]Cl2		[Cu(C6H14N2)2]Cl2	
$\sqrt{CONC.} \times 10^3$	الموصلية المكافئة ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	$\sqrt{CONC.} \times 10^3$	الموصلية المكافئة ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)
1.8723	217.919	2.0737	150.625
3.8207	201.558	2.8890	146.648
5.9656	194.063	3.5503	145.257
7.9940	190.755	4.1371	143.922
10.1195	186.976	4.6241	143.112
12.2051	184.693	5.0491	142.235
14.2783	182.879	5.4314	141.591
16.1709	181.976	5.7915	141.102
17.9709	180.208	6.1270	140.746
19.9528	179.689	6.4500	140.364
22.0366	178.435	6.7533	140.007
23.9109	177.246	7.0354	139.820
25.9014	175.636	7.3001	139.625
27.7535	174.756	7.5665	139.588
29.7525	173.985	7.7975	139.494

أثناء القياس لمحللول أي من المعقدات أعلاه يلاحظ تزايد في قيم الموصلية النوعية (L) المأخوذة من جهاز الموصلية بعد كل إضافة عند تلك الدرجة الحرارية، ولكن قيم الموصلية المكافئة المحسوبة تبدي انخفاضا واضحا مع زيادة التركيز (C) ولتفسير هذا السلوك فإن زيادة الموصلية النوعية أقل من أن يمكنها التعويض عن نقصان قيمة C/L بسبب زيادة التركيز، لذا يحدث تناقص في قيمة الموصلية المكافئة Λ_{equiv} .

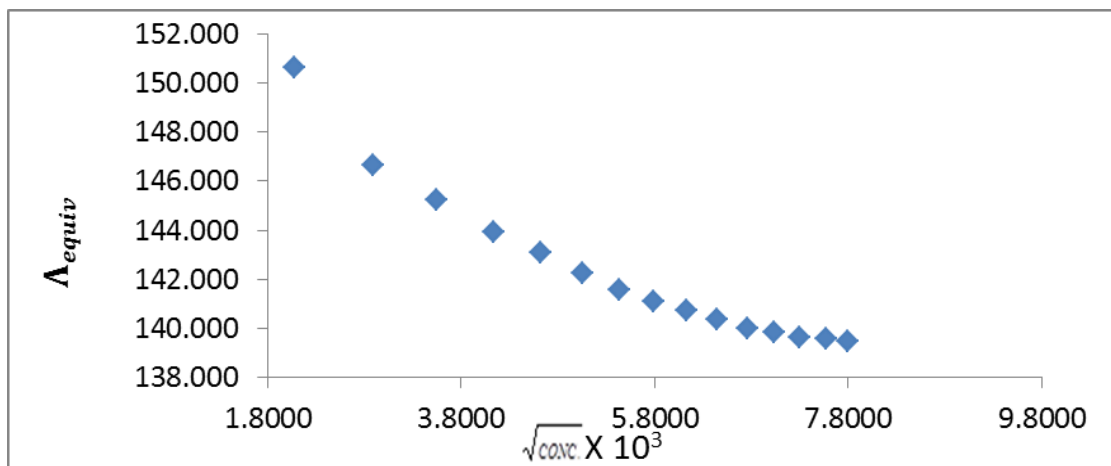
ولتوضيح السلوك الألكتروني لمحاليل المعقدات عند كل درجة حرارية مطلقة تم القياس فيها ترسم العلاقة البيانية بين الموصلية المكافئة المحسوبة Λ_{equiv} ضد جذر التركيز $\sqrt{CONC.}$ وكما موضح بالأشكال من (3) إلى (6)



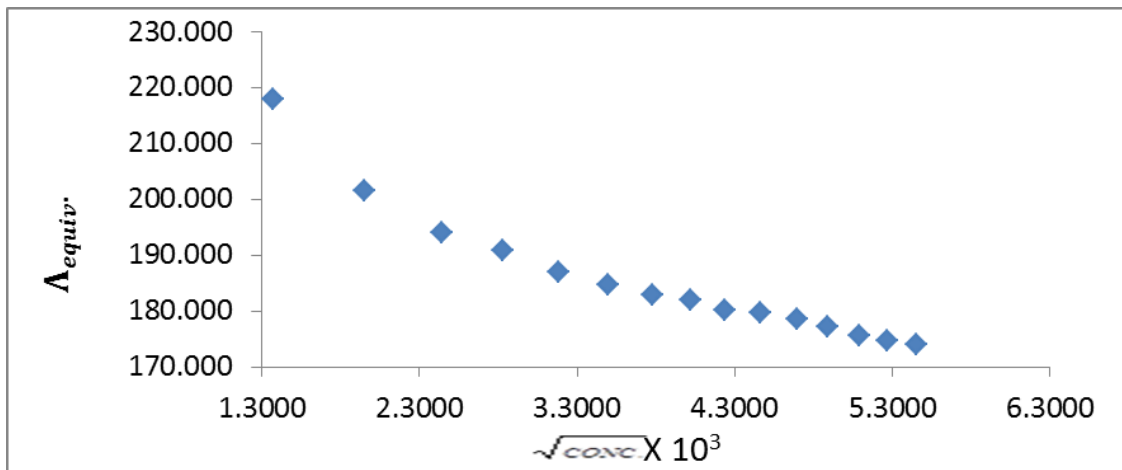
الشكل 3: علاقة الجذر التربيعي للتركيز ضد الموصلية المكافئة لمحلول معقد الكوبلت (II) مع 1,2-DACH في الماء بدرجة حرارة (298.16) .



الشكل 4: علاقة الجذر التربيعي للتركيز ضد الموصلية المكافئة لمحلول معقد النيكل (II) مع 1,2-DACH في الماء بدرجة حرارة (298.16)



الشكل 5: علاقة الجذر التربيعي للتركيز ضد الموصلية المكافئة لمحلول معقد النحاس (II) مع 1,2-DACH في الماء بدرجة حرارة (298.16)



الشكل 6: علاقة الجذر التربيعي للتركيز ضد الموصلية المكافئة لمحلول معقد المنغنيز (II) مع 1,2-DACH في الماء بدرجة حرارة (298.16) .

بالنظر الى الاشكال السابقة تبين ان جميع محاليل المعقدات تسلك سلوك الالكتروليتات الضعيفة في الماء وتم إثبات ذلك من خلال رسم العلاقة بين الموصلية المكافئة المحسوبة مقابل الجذر التربيعي لتركيز مختلفة من محاليل المعقدات عند كل درجة حرارية وتبين انها بشكل خط منحني ولم يظهر اي من المحاليل خطأ مستقيماً مما يدل على ان محاليل معقدات الكوبلت (II)، النيكل (II)، النحاس (II)، المنغنيز (II) مع 1,2-DACH تسلك سلوك الالكتروليتات الضعيفة في الماء (الدباغ وعقراوي، 1992).
تم تحليل النتائج بتطبيق معادلة لي ويتون باستخدام برنامج حاسوبي (AM1) عند كل درجة حرارية مطلقة (T) لكل من المحاليل أعلاه بعد إعطاء عدد من المعلومات بصياغة ملف نوع (Notepad) يتضمن قيم لزوجة المذيب (η) بالبواز وثابت العزل له (D) وقيمة الموصلية المكافئة للأيون السالب X^- (خارج الكرة التناسقية) وعدد الإضافات بالإضافة إلى الموصلية المكافئة Λ_{equiv} عند كل تركيز C، بالإضافة إلى قيم افتراضية لكل من ثابت التجمع الأيوني $KA^{(1)}$ ، $KA^{(2)}$ ، R، $\lambda_{MX^+}^0$ و $\lambda_{M^{2+}}^0$ بطريقة المدى (وأقل قيمة min وأعلى قيمة max) ومقدار التغير Δ لكل منها.
وبعد اكمال تحليل البيانات لكل من معقدات الكوبلت (II)، النيكل (II)، النحاس (II)، والمنغنيز (II) مع 1,2-DACH تم الحصول على النتائج في (الجدول 7).

الجدول 7: النتائج المستحصل عليها لقيم (R) ، (KA) ، $(\sigma\Lambda)$ ، $(\lambda_{MX^+}^0)$ ، $(\lambda_{M^{2+}}^0)$ للمحاليل المائية للمعقدات مع 1,2-DACH في درجة حرارة (298.16) مطلقة باستخدام معادلة لي ويتون في الموصلية الكهربائية

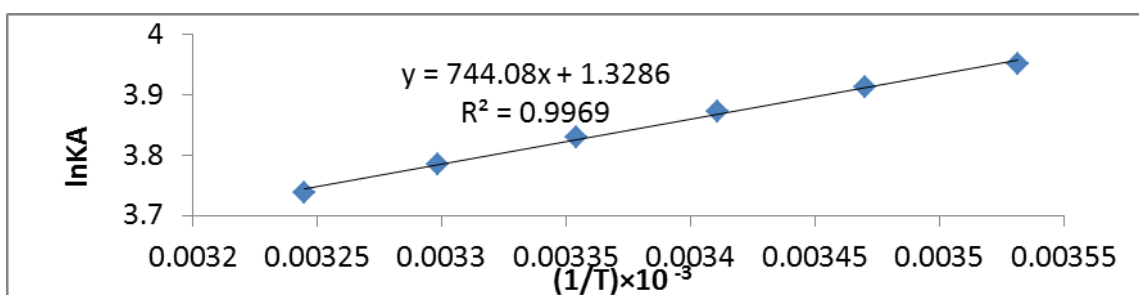
Complex	K_A	$\lambda_{M^{2+}}^0$	$\lambda_{MX^+}^0$	$R(A^0)$	$\sigma\Lambda$
[Co(C6H14N2)2]Cl2	46	64	11.0	3.99	0.007
[Ni(C6H14N2)2]Cl2	22	72	2.00	3.99	0.022
[Cu(C6H14N2)2]Cl2	22	76	9.00	11	0.006
[Mn(C6H14N2)2]Cl2	20	45	7.00	38	0.021

من قيم الانحراف القياسي $\sigma\Lambda$ ان تطبيق معادلة لي ويتون ملائم لهذه الدراسة في الدرجات الحرارية المختلفة، ويلاحظ أن قيم (K_A) لمعقدات الكوبلت أكبر من قيم (K_A) لمعقدات النيكل بسبب كون نصف القطر الأيوني للكوبلت أصغر من نصف القطر الأيوني للنيكل. ان تسلسل قيم $\lambda_{M^{2+}}^0$ Cu>Ni>Co>Mn وكذلك كانت قيم R في معقد الكوبلت والنيكل من نوع CIP اما في معقد النحاس والمنغنيز كان من نوع SSIP .

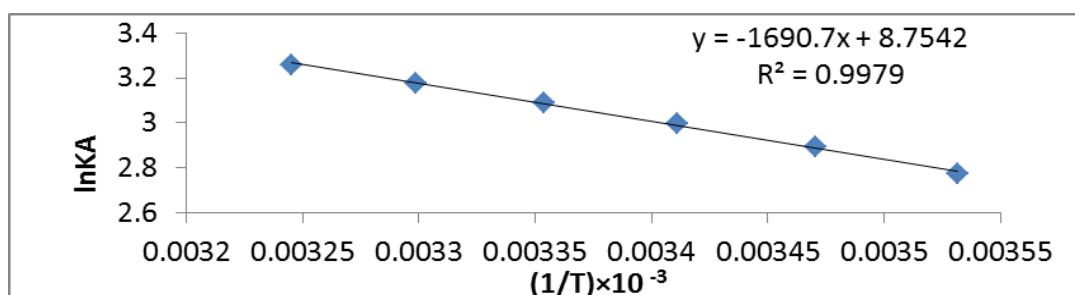
حساب الدوال الترموديناميكية للتجمعات الأيونية (ΔH , ΔS , ΔG)

الجدول 8: يبين القيم اللوغارتمية لثوابت التجمع الأيوني $\ln K_A$ مع مقلوب درجات الحرارة $(1/T)$ بالقيمة المطلقة لمحاليل معقدات الكوبلت والنيكل والنحاس والمنغنيز

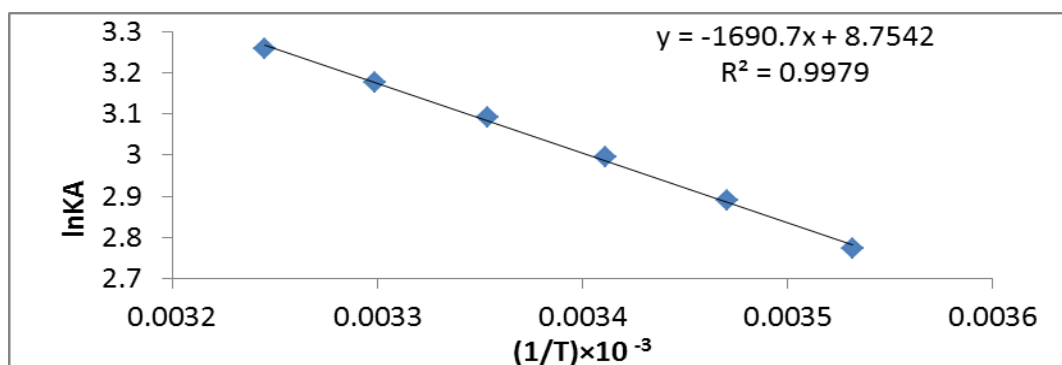
$(1/T) \times 10^{-3}$ (K^{-1})	$\ln K_A$			
	Co	Ni	Cu	Mn
3.53	3.95	2.77	2.77	2.63
3.47	3.91	2.89	2.89	2.77
3.41	3.87	2.99	2.99	2.89
3.35	3.82	3.09	3.09	2.99
3.29	3.78	3.17	3.17	3.09
3.24	3.73	3.25	3.25	3.17



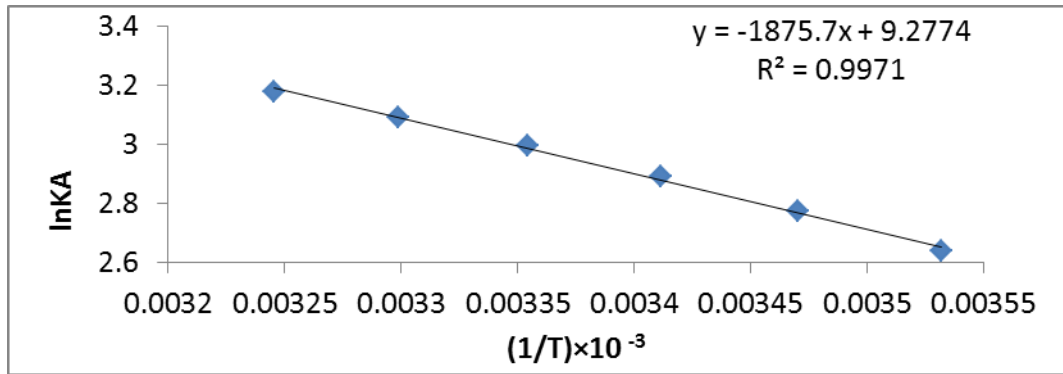
الشكل 7: العلاقة بين القيم اللوغارتمية لثوابت التجمع الأيوني $\ln K_A$ مع مقلوب درجات الحرارة بالقيمة المطلقة للمحلول المائي لمعقد الكوبلت مع 1,2-DACH



الشكل 8: العلاقة بين القيم اللوغارتمية لثوابت التجمع الأيوني $\ln K_A$ مع مقلوب درجات الحرارة بالقيمة المطلقة للمحلول المائي لمعقد النيكل مع 1,2-DACH



الشكل 9: العلاقة بين القيم اللوغارتمية لثوابت التجمع الأيوني $\ln K_A$ مع مقلوب درجات الحرارة بالقيمة المطلقة للمحلول المائي لمعقد النحاس مع 1,2-DACH



الشكل 10: العلاقة بين القيم اللوغارتمية لثوابت التجمع الايوني $\ln K_A$ مع مقلوب درجات الحرارة بالقيمة المطلقة للمحلول المائي لمعدن المنغنيز مع 1,2-DACH

نلاحظ من الأشكال (7-1)، (8-1)، (9-1)، و(10-1) أن العلاقة اللوغارتمية لثوابت التجمع الأيوني طردية مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة في معدن الكوبلت مع 1,2-DACH وهذا يعني أنها الباعثة للحرارة، ولكن في معدن النيكل، النحاس والمنغنيز مع 1,2-DACH العلاقة عكسية وهذا يعني أنها ماصة للحرارة. تم استخراج الدوال الترموديناميكية من العلاقة التالية: معادلة فانن هوف

$$\ln K_A = \frac{-\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$$\text{slope} = \frac{-\Delta H}{R}$$

وتم استخدام $\Delta G = -R T \ln K_A$ لاستخراج ΔG
 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ لاستخراج ΔS

الجدول 9: قيم الدوال الترموديناميكية ΔH , ΔG , ΔS لمحلول معدن الكوبلت (II) مع 1,2-DACH في الماء عند درجات حرارية مختلفة

T (K)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
283.16	-6.186281	-9.301987	-11.0033
288.16		-9.372277	-11.0563
293.16		-9.435403	-11.0831
298.16		-9.490828	-11.0831
303.16		-9.537945	-11.0558
308.16		-9.576067	-11.0001

الجدول 10: قيم الدوال الترموديناميكية ΔH , ΔG , ΔS لمحلول معدن النيكل (II) مع 1,2-DACH في الماء عند درجات حرارية مختلفة

T (K)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
283.16	14.056	-6.52721	72.69278
288.16		-6.92464	72.80901
293.16		-7.30159	72.85303
298.16		-7.66239	72.8414
303.16		-8.0102	72.7873
308.16		-8.34738	72.70048

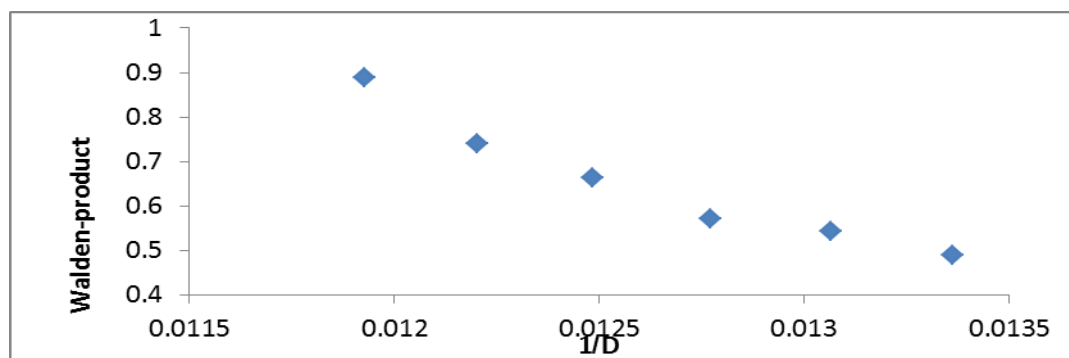
الجدول 11: قيم الدوال الترموديناميكية ΔH , ΔG , ΔS لمحلول معقد النحاس (II) مع 1,2-DACH في الماء عند درجات حرارية مختلفة

T (K)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
283.16	14.05648	-6.52721	72.6927
288.16		-6.92464	72.8167
293.16		-7.30159	72.8546
298.16		-7.66239	72.8430
303.16		-8.0102	72.7888
308.16		-8.34738	72.7020

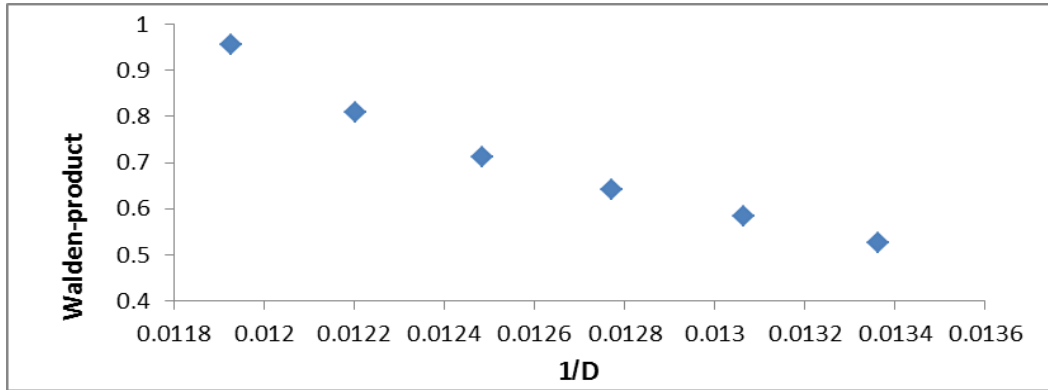
الجدول 12: قيم الدوال الترموديناميكية ΔH , ΔG , ΔS لمحلول معقد المنغنيز (II) مع 1,2-DACH في الماء عند درجات حرارية مختلفة

T (K)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
283.16	15.59457	-6.21285	77.01447
288.16		-6.64246	77.16905
293.16		-7.0448	77.22529
298.16		-7.42613	77.20921
303.16		-7.79089	77.13899
308.16		-8.14231	77.02777

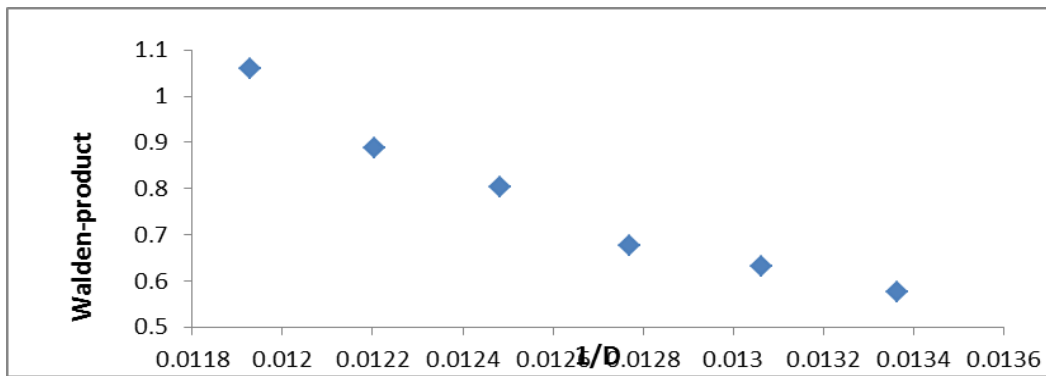
بالنظر إلى الجداول أعلاه (9)، (10)، (11)، (12) لمحاليل المعقدات وجد ان معقد الكوبلت (II) مع 1,2-DACH يلاحظ أن قيمة الإنتالبية ΔH سالبة اي باعثة للحرارة على عكس قيمة الإنتالبية في معقد النيكل (II)، النحاس (II) والمنغنيز (II) فهي موجبة أي انها ماصة للحرارة أما قيم ΔG المستحصلة كانت سالبة فهي تعتمد على نوع الأيونات وهي تتفق مع العلاقة $\Delta G = -R T \ln KA$ مما يدل على أن عملية التجمع للمحاليل المقاسة هي تلقائية (Doe et al., 1990). أما قيمة الأنتروبي ΔS فهي سالبة في معقد الكوبلت وهي تشير إلى حصول الانتظام الذي يحصل في الوسط نتيجة حصول التجمعات الأيونية نتيجة للقوى البينية بين الأيونات في المذيب وكانت قيمتها موجبة في معقد النيكل والنحاس والمنغنيز وهي تشير إلى حصول اللا انتظام أي حصول تفكك. (Al-Musawi, 2002) ناتج والدن Walden-product ($\lambda M^{+2} \eta$)



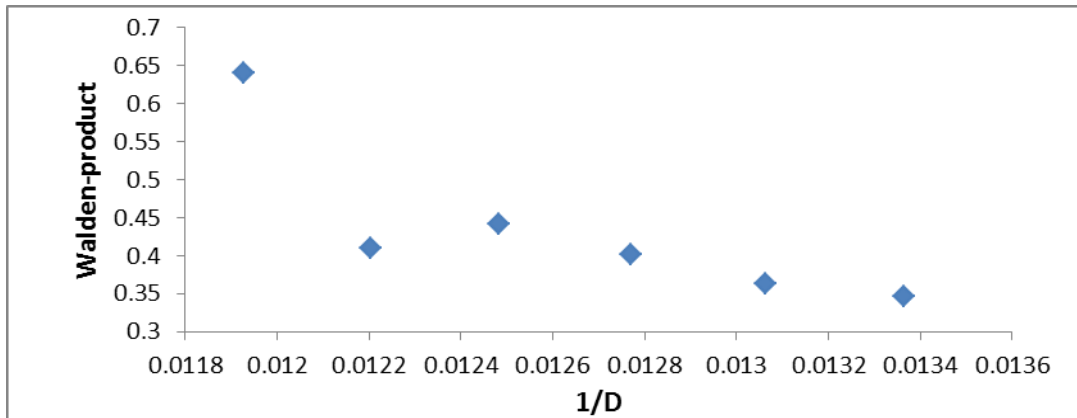
الشكل 11: علاقة ناتج والدن ($\lambda M^{+2} \eta$) ازاء مقلوب ثابت العزل للمذيب (1/D) لمحلول معقد الكوبلت مع 1,2-DACH في درجات حرارية مختلفة



الشكل 12: علاقة ناتج والدين ($\lambda_M^{+2} \eta$) ازاء مقلوب ثابت العزل للمذيب (1/D) لمحلول معقد النيكل مع 1,2-DACH في درجات حرارية مختلفة .



الشكل 13: علاقة ناتج والدين ($\lambda_M^{+2} \eta$) ازاء مقلوب ثابت العزل للمذيب (1/D) لمحلول معقد النحاس مع 1,2-DACH في درجات حرارية مختلفة .



الشكل 14: علاقة ناتج والدين ($\lambda_M^{+2} \eta$) ازاء مقلوب ثابت العزل للمذيب (1/D) لمحلول معقد المنغنيز مع 1,2-DACH في درجات حرارية مختلفة .

يلاحظ من الاشكال السابقة (11)، (12)، (13) و(14) تناقص في قيم ناتج والدين مع زيادة درجة الحرارة (عدا معقد المنغنيز في درجة حرارة 288.16 مطلقة والتي يمكن ان تكون ضمن الخطأ التجريبي) وهذا يدل على أن النقصان في قيم اللزوجة η لا يمكنه التعويض عن الزيادة في قيم الموصلية المكافئة الأيونية λ_M^{+2} عند زيادة درجة حرارة لمحاليل معقدات الكوبلت، النيكل، النحاس والمنغنيز مع ليكند 1,2-DACH وعند تزايد قيم ثابت العزل D فإن الحركة الأيونية تزداد بسبب التداوب الكلي (Hawlicka and Grabowski, 1991).

المصادر العربية

- العلاف، ياسر عمر حميد؛ الحيالي، فنار محمد إسماعيل (2019). قياس التوصيلية الكهربائية المكافئة لعدد من معقدات الحامض الاميني الاسبارتك في نسب مختلفة من مزيج الماء مع الميثانول عند درجة حرارة 310 مطلقة. مجلة علوم الرافدين، **29**(1)، 80-94.
- العلاف، ياسر عمر حميد؛ عبدالرحمن، حلا عوف (2010). قياس التوصيلية الكهربائية لعدد من الاحماض الامينية في وسط مائي عند درجة (310) مطلقة. مجلة تكريت للعلوم الصرفة، **16**(1).

المصادر الاجنبية

- Al-Allaf, Y.O.; Al-Tamer, M.Y.; Abdulfattah, M.N. (2013). Conductometric studies for association reaction of some amino acid complexes in water. *Raf. J. Sci.*, **24**(6), 45-60.
- Al-Healy, F.M.; Hameed, Y.O. (2019). Electrochemical and Thermodynamic study of tyrosine and its complexes in aqueous solution by conductivity measurement. *The Eurasia Proceedings Sci., Technol., Engineer. and Mathemat. (Epstem)*, **7**, 48-57.
- Al-Musawi**, Y.O.H. (2002). PH.D. Thesis. Mosul University.
- Amberlie, A.; Clutterbuck (2017). Method development for the collection and instrumental analysis of harmful compounds in mainstream hookah smoke. Diss. University of Cincinnati.
- Catherine, E.H.; Sharpe, A.G. (2005). " Inorganic Chemistry". V.15, 2nd ed.; Prentice Hall/ Pearson Education: Essex, UK.
- Chilmeran Hala, A.A.; Al-Allaf, Y.O.H.(2019). Electrical conductivity measurements of association phenomena for arginine complexes with some transition metals in mono and disaccharide-water mixture at 310. 16K. *J. Raf. Sci.*, **28**(3), 122-141.
- Doe**, H.; Ohe, H.; Matoba, H.; Ichimura, A.; Kitagawa, T. (1990). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2785-2789.
- Geoffrey, A.L. (2010). "Introduction to Coordination Chemistry". This edition first published John Wiley and Sons Ltd.
- Hawlicka**, E.; Grabowski, R. (1991). *Z. Nature Forsch.*, **469**, 122.
- Kouklovsky, C.; Langlois, Y.; Aguilar, E.; Fernández-García, J.M.; Sikervar, V. (2014). "(1S,2S)-1,2-Diaminocyclohexane". Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, American Cancer Society, pp. 1-23, doi: 10.1002/047084289x.rm00145.pub3 ISBN 978-0-470-84289-8, retrieved 2020-04-13.
- Lee, W.H.; Wheaton, R.H. (1979). The conductivity of dilute aqueous of magnesium chloride at 25C°. *J. Chem. Soc., Faraday II*, **75**, 1128.

Electrical Conductivity Study of Aqueous Solutions for some Complexes of Manganese, Cobalt, Nickel and Copper Divalent Elements in Different Temperatures

Ahmed J. M. S. Al-Lahibi

Mohammad Y. H. Al-Tamer

Department of Chemistry/ College of Science/ University of Mosul

ABSTRACT

Preparation of the complexes of some transition metal elements with 1,2-DACH compound and a study its conductivity in water at different temperatures , the determination of its electrolytic behavior and the using of Lee-Wheaton equation in conductivity to study molecular and ionic

interference, Determine its type and to calculate the conductivity parameters the ion association constant (KA), the equivalent conductivity (Λ_0) and the equivalent ionic conductivity (λ_0) at the infinite dilution. As well as calculate the values of distance parameter between ions (R) at the lowest value of the standard deviation ($\sigma\Lambda$) And finding the thermodynamic values ΔH , ΔG and ΔS . The complexes for 1,2-DACH with Co (II), Ni (II), Cu (II) and Mn (II) were prepared and their identification by electrical conductivity and spectral methods such as U.V.-Vis. spectrum and physical properties such as complex color and melting point. These Including the preparation of aqueous solutions with different concentrations of each of the 1,2-DACH complexes with the metal ions Co (II), Ni (II), Cu (II) and Mn (II) and the study of the electrical conductivity of these complexes and their analysis using the computer program of the Kohlrausch equation to study the electrolytic behavior of the complexes by draw the relationship between the equivalent conductivity and the root of the concentration, The program using the Lee-Wheaton equation for asymmetric electrolytes (2:1) In different temperature degrees (283.16, 288.16, 293.16, 298.16, 303.16, 308.16) K to calculate the values of conductivity parameters ($\lambda^0_{M^{2+}}$), ($\lambda^0_{MX^+}$), ($\sigma\Lambda$), (KA), (R) of each complex.

Keywords: Lee-Wheaton, 1,2-DACH, ionic conductivity, Walden product.