Rafidain Journal of Science
Vol. 30, No. 4, pp.19-32, 2021

DOI: 10.33899/rjs.2021.169980

https://rsci.mosuljournals.com

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 اللهيبي** ****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 الألكتروليتي وتطبيق معادلة لي – ويتن في التوصيلية لدراسة حالات التداخل الجزيئي والأيوني وتحديد نوعها وايجاد ثابت التجمع الأيوني KA والمواصلة المكافئة Λ_O والمواصلة المكافئة الايونية λ^O عند التخفيف اللانهائي لأيونات المحلول، وكذلك حساب قيم معدل المسافة بين الأيونات R عند أقل قيمة لمعدل الانحراف القياسي $\Lambda\sigma$ وايجاد القيم الثرموديناميكية لعملية التجمع الأيوني وتشمل كلاً من ΔH, ΔS, ΔG. وناتج والدن Walden-product $(\lambda_M+2\ \eta)$ مقابل مقلوب ثابت العازل للمذيب(1/D). تم تحضير معقداتDACH-1,2 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 الألكتروليتي للمعقدات برسم العلاقة بين المواصلة المكافئة ضد جذر التركيز إذ تبين أنها تسلك سلوك الألكتروليتات الضعيفة وبرنامج اخر متضمن معادلة لي – ويتن للألكتروليتات غير المتماثلة (2:1) وفي درجات حرارية مختلفة (283.16 , 288.16 , 293.16 , 298.16 , 303.16 , 308.16) مطلقة لحساب قيم كل من, $(\boldsymbol{\lambda^0_{M^{2+}}})$, $(\boldsymbol{R})$, $(\boldsymbol{KA})$, $(\boldsymbol{\sigma\Lambda})$, $(\boldsymbol{\lambda^0_{MX^{+}}})$ الخاصة بكل معقد عند تلك الدرجة الحرارية.

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

CC BY

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 الالكتروليتية والظواهر التي تنشأ على الاقطاب ودراسة المحاليل الالكتروليتية والظواهر التي تنشأ على الاقطاب المغمورة في المحاليل الألكتروليتية (ياسر وفنار،2019)، والمواصلة المكافئة تمثل ظاهرة لأية مادة حاوية على أجزاء ذات شحنة كهربائية والتي تكون إما على شكل ايونات (موجبة وسالبة) كما يحدث في المحاليل الالكتروليتية او على شكل الكترونات كما في الفلزات. التوصيل الكهربائي في المحاليل الالكتروليتية يتم بحركة الأيونات الموجبة (الكاتايونات cations) والأيونات السالبة (الأنايونات Anions) التي توجد عادة في المحاليل الالكتروليتية بفعل فرق الجهد المسلط، وايضا يشارك المذيب عادة في عملية تأين الجزيئات وتحويلها إلى أيوناتها. بصورة عامة المحاليل الالكتروليتية تحضر بإذابة ملح، حامض او قاعدة في الماء او مذيبات أخرى، ان العالم كولراوش كان أول من استنتج العلاقة التي تربط بين المواصلة المكافئة (ɅI) والتركيز (C) وبين انه عند رسم (ɅI) للالكتروليتات القوية ضد الجذر التربيعي للتركيز $(\sqrt{C})$ فان العلاقة تعطي خطاً مستقيماً بينما في الالكتروليتات الضعيفة كما في حالة المحلول الالكتروليتي الضعيف لحامض الخليك فعند رسم العلاقة بين قيم الجذر التربيعي للتراكيز مقابل قيم المواصلة المكافئة (ɅI) لا تعطي خطاً مستقيماً حتى في المحاليل المخففة. وان النتائج التي حصل عليها العالم كولراوش للأملاح (الأحادية–الأحادية التكافؤ uni-univalent) معروفة جيدا اذ قام بالتسجيل بيانياً العلاقة بين التوصيل المكافئ ضد الجذر التربيعي للتركيز للحصول على قيمة ($Ʌ_o$) عند الاستكمال الخطي، وقد وضح ذلك من خلال العلاقة التي حصل عليها بين التركيز وقيمة ($Ʌ_o$)، على أن التركيز يتأثر بعوامل فيزيائية متعددة أكثر من تأثره بقيم (α) اذ إن (α) تمثل درجة التفكك وتساوي $\frac{\Lambda}{\Lambda_o}$ 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 المواصلة وهذه المعادلة تعتبر الصيغة المحددة لمعادلة ديباي–هيكل لحساب المواصلة المكافئة (أو المولارية) للمحاليل الالكتروليتية، 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 الالكتروليتات 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 الالكتروليتية من النوع (1:2) هي

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

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 والتراكيز 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 $25C^{\circ}$ وتم حساب قيم (Λ° ، K_A ، R) باستخدام معادلة لي – ويتون (AL-Allaf *et al*., 2013).

تعتبر مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية من الطرق المستخدمة في التحليل الطيفي لتقدير تركيز مادة مجهولة، حيث تمتص الأشعة بواسطة الجزيئات في المحلول ويتناسب هذا الامتصاص طرديا مع قانون لامبرت بير، حيث يؤدي امتصاص الاشعة المرئية بواسطة الأنظمة الكيميائية الى انتقال واحد او أكثر من الألكترونات في مدارات منخفضة الطاقة (مستوى مستقرground state) الى مستوى طاقة أعلى (مستوى متهيج) excited state. وتردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة من خلال العلاقة $E=h\upsilon$ (Amberlie,2017)

ان المركبات التناسقية هي المركبات التي تحتوي على أيون او ذرة مركزية تكون محاطة بعدد من الأيونات او الجزئيات التي يطلق عليها الليكاندات في إحدى حالات التأكسد الشائعة (Catherine and sharpe,2005). نطاق الجزيئات التي يمكن ان تتأصر مع الايونات الفلزية كليكند متنوعة وكثيرة، وتتضمن الذرات غير العضوية، الايونات والجزيئات بالإضافة الى الجزيئات العضوية والايونات (Geoffrey,2010). الليكند المستخدم هو 1,2-Diamino cyclohexan وهو مركب عضوي وصيغته $(CH_2)_4(CHNH_2)_2$ 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 الايونات) 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 مواصلة 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) وبنسبة (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 ($CoCl_2.6H_2O$) 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 ب(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 الاخذ بالاعتبار الاوزان 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 مذيباً، إذ استخدمت خلايا الكوارتز بعرض (1) سم وضمن المدى (190-1100) نانوميتر.

قياسات التوصيلية لمحاليل المعقدات المحضرة:

تم وزن خلية قياس التوصيلية وهي فارغة ثم وضع 25ml ماء قياس التوصيلية داخل الخلية ووزنها مرة اخرى، 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 اخرى ويتم اخذ قياس المواصلة للمحلول الناتج، وبالطريقة نفسها تتم عملية إضافة 0.1 مل مرة أخرى ويتم اخذ قياس المواصلة 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

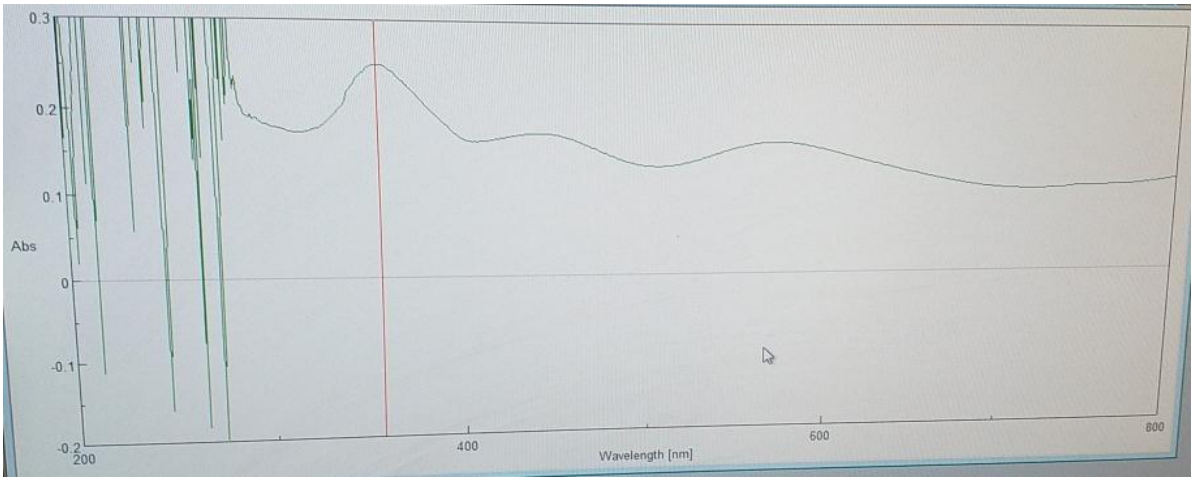
الصيغة الكيميائية للمعقد المتوقعة	الجزيئي الوزن (gm.mole-1)	اللون	درجة الانصهار (m.p.)
[Co(C6H14N2)2]Cl2	466.31	قهوائي	86C°
[Ni(C6H14N2)2]Cl2	466.07	بنفسجي	140 C°
[Cu(C6H14N2)2]Cl2	398.86	اصفر مخضر	100 C°
[Mn(C6H14N2)2]Cl2	426.29	قهوائي	58 C°

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

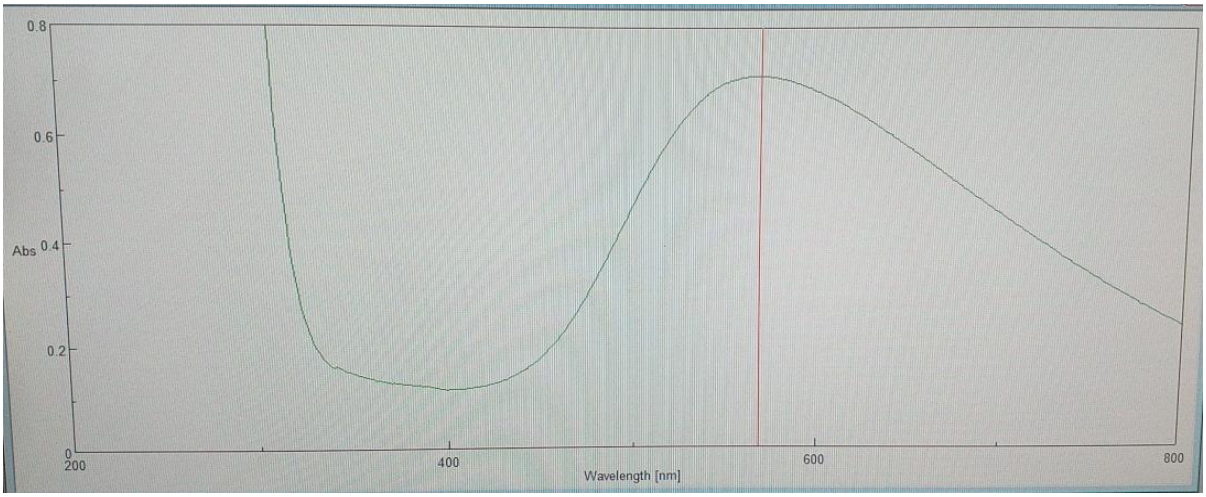
استخدمت تقنية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ضمن الاطوال الموجية (190-1100 nm) لغرض تشخيص المعقدات المحضرة وكما موضح في (الجدول 2).

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

المعقدات	U.v-vis. $_{max\ nm}\lambda$	Abc
$[Ni(C_6H_{14}N_2)_2]Cl_2$	356	0.250485
$[Cu(C_6H_{14}N_2)_2]Cl_2$	569	0.712479



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



الشكل2: حزم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية–المرئية لمعقد النحاس مع ليكند 1,2-DACH

قياس المواصلة الكهربائية:

قياسات المواصلة الكهربائية لمحاليل المعقدات باستخدام الماء كمذيب واختيار التركيز المناسب المستخدم في هذه الدراسة:

تمت دراسة المواصلة 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 ($0.5x10^{-3}$, $0.5x10^{-2}$, 10^{-3} , 10^{-2}) مولاري وتم اختيار (10^{-3} , 10^{-2}) مولاري لإعطائه أفضل مدى من التوصيلية عند القياس في درجة حرارة 298.16K والذي سيتم استخدامه لحقن المحلول الألكتروليتي لكل معقد داخل خلية المواصلة لتغيير التركيز عند كل قياس.

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

تم قياس المواصلة 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) 308.16 , 303.16 مطلقة بوساطة برنامج حاسوبي (AM4) الخاص بتطبيق معادلة كولرلوش وفي هذا البحث تطرقنا الى قياس المواصلة الكهربائية عند درجة حرارة (298.16) مطلقة كما في (الجداول 3 و 4).

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

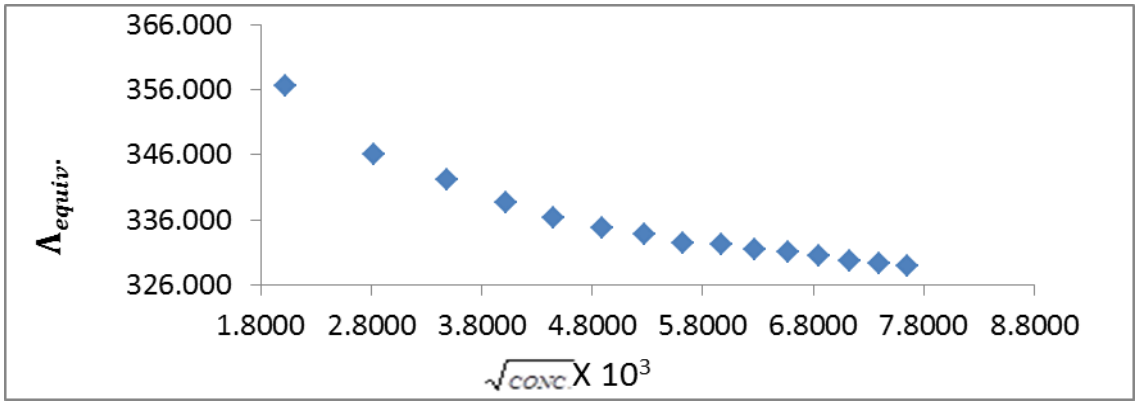
[Ni(C6H14N2)2] Cl2		[Co(C6H14N2)2] Cl2	
$\sqrt{CONC.} \times 10^3$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)	$\sqrt{CONC.} \times 10^3$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
2.0336	219.517	2.0262	356.508
2.9006	205.488	2.8259	346.137
3.5228	198.898	3.4855	342.144
4.0368	195.919	4.0172	338.778
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 المواصلة المكافئة لمحاليل مختلفة التراكيز من معقد النحاس والمنغنيز مع 1,2-DACH في الماء بدرجة حرارة (298.16) مطلقة

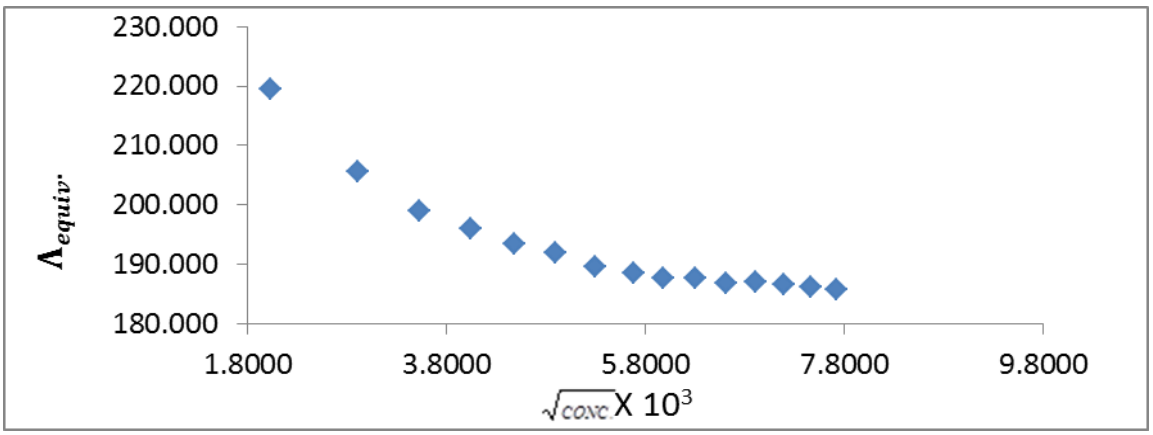
[Mn(C6H14N2)2]Cl2		[Cu(C6H14N2)2]Cl2	
$\sqrt{CONC.} \times 10^3$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)	$\sqrt{CONC.} \times 10^3$	المواصلة المكافئة ($ohm^{-1}.equiv^{-1}.cm^2$)
1.8723	217.919	2.0737	150.625
3.8207	201.558	2.8890	146.648
5.9656	194.063	3.5503	145.257
7.9940	190.755	4.1371	143.922
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 لمحلول أي من المعقدات أعلاه يلاحظ تزايد في قيم المواصلة النوعية (L) المأخوذة من جهاز المواصلة بعد كل إضافة عند تلك الدرجة الحراريه، ولكن قيم المواصلة المكافئة المحسوبة تبدي انخفاضا واضحاً مع زيادة التركيز (C) ولتفسير هذا السلوك فإن زيادة المواصلة النوعية أقل من أن يمكنها التعويض عن نقصان قيمةC\L بسبب زيادة التركيز، لذا يحدث تناقص في قيمة المواصلة المكافئة $\boldsymbol{\Lambda_{equiv.}}$.

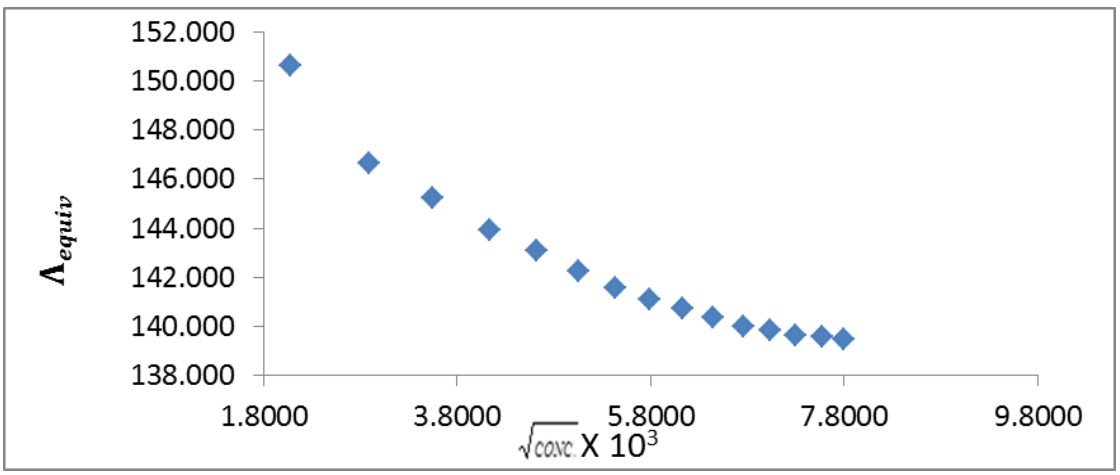
ولتوضيح السلوك الألكتروليتي لمحاليل المعقدات عند كل درجة حرارية مطلقة تم القياس فيها ترسم العلاقة البيانية بين المواصلة المكافئة المحسوبة $\boldsymbol{\Lambda equiv.}$ ضد جذر التركيز $\sqrt{\boldsymbol{Conc.}}$ وكما موضح بالأشكال من(3) إلى(6)



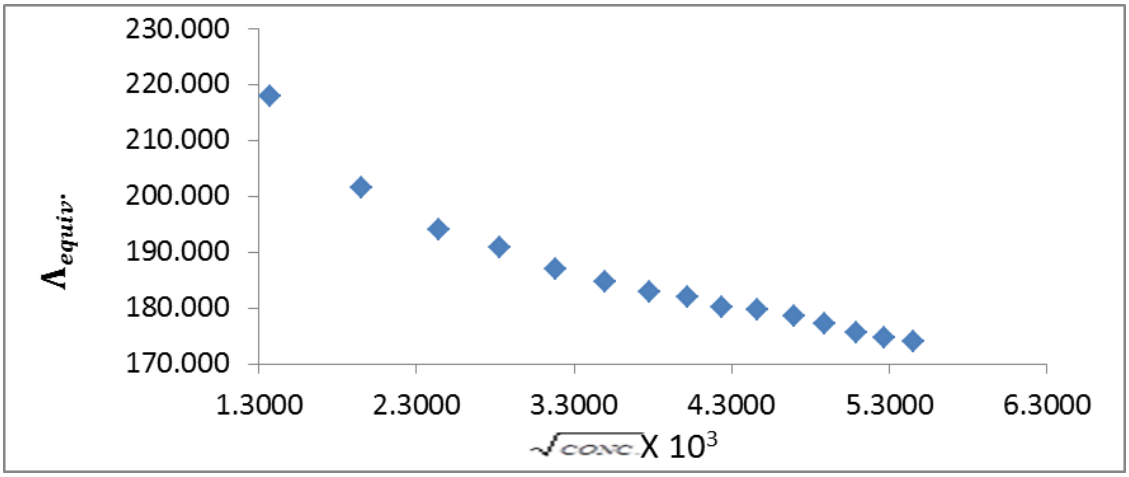
الشكل3: علاقة الجذر التربيعي للتركيز ضد المواصلة المكافئة لمحلول معقد الكوبلت(II) مع 1,2-DACH في الماء بدرجة حرارة (298.16) .



الشكل4: علاقة الجذر التربيعي للتركيز ضد المواصلة المكافئة لمحلول معقد النيكل(II) مع 1,2-DACH في الماء بدرجة حرارة (298.16)



الشكل5: علاقة الجذر التربيعي للتركيز ضد المواصلة المكافئة لمحلول معقد النحاس (II) مع 1,2-DACH في الماء بدرجة حرارة (298.16)



الشكل6: علاقة الجذر التربيعي للتركيز ضد المواصلة 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 المواصلة المكافئة المحسوبة مقابل الجذر التربيعي لتراكيز مختلفة من محاليل المعقدات عند كل درجة حرارية وتبين انها بشكل خط منحنٍ ولم يظهر اي من المحاليل خطاً 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 المواصلة المكافئة للأيون السالب X^- (خارج الكرة التناسقية) وعدد الإضافات بالإضافة إلى المواصلة المكافئة Λ_{equiv}عند كل تركيز C، بالإضافة إلى قيم افتراضية لكل من ثابت التجمع الأيوني $KA^{(1)}$ ، $KA^{(2)}$ ، R ، $\lambda^0{}_{MX}+$ و $\lambda^0{}_M{}^{2+}$ بطريقة المدى (وأقل قيمة min واعلى 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 $(\lambda^0{}_{M^{2+}})$, ($\lambda^0{}_{MX^+}$), $(\sigma\Lambda)$,(K_A),(R) للمحاليل المائية للمعقدات مع 1,2-DACH في درجة حرارة (298.16) مطلقة باستخدام معادلة لي ويتون في المواصلة الكهربائية

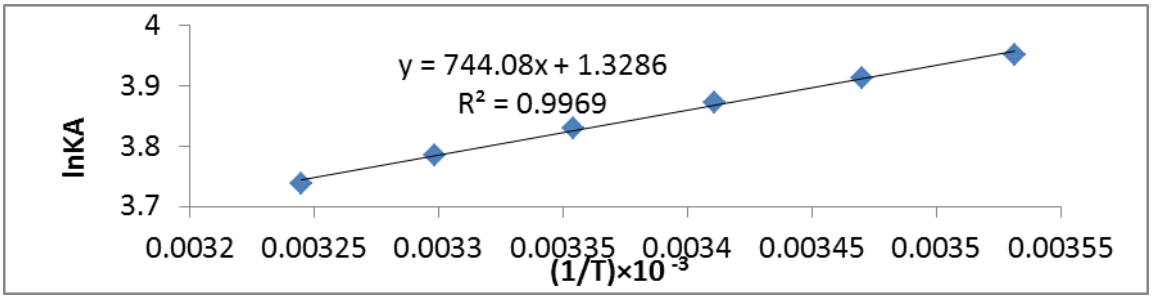
Complex	K_A	$\lambda^0{}_{M^{2+}}$	$\lambda^0{}_{MX^+}$	$R(A^0)$	σΛ
[Co(C6H14N2)2]Cl2	46	64	11.0	3.99	0.007
[Ni(C6H14N2)2]Cl2	22	72	2.00	3.99	0.022
[Cu(C6H14N2)2]Cl2	22	76	9.00	11	0.006
[Mn(C6H14N2)2]Cl2	20	45	7.00	38	0.021

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 ألايوني للنيكل. ان تسلسل قيم $\lambda^0{}_{M2}+$ Cu>Ni>Co>Mn وكذلك كانت قيم R في معقد الكوبلت والنيكل من نوع CIPاما في معقد النحاس والمنغنيز كان من نوع SSIP .

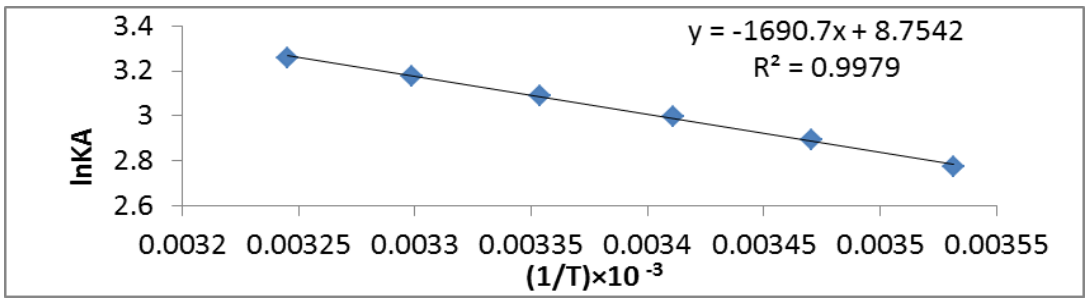
حساب الدوال الثرموديناميكية للتجمعات الأيونية $(\Delta H , \Delta S ,\Delta G)$

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

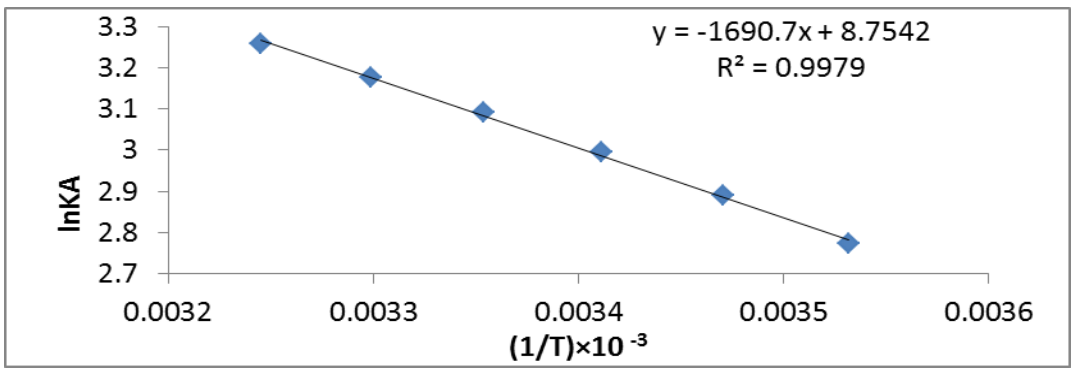
$(1/T)\times10^{-3}$ (K^{-1})	lnK_A			
	Co	Ni	Cu	Mn
3.53	3.95	2.77	2.77	2.63
3.47	3.91	2.89	2.89	2.77
3.41	3.87	2.99	2.99	2.89
3.35	3.82	3.09	3.09	2.99
3.29	3.78	3.17	3.17	3.09
3.24	3.73	3.25	3.25	3.17



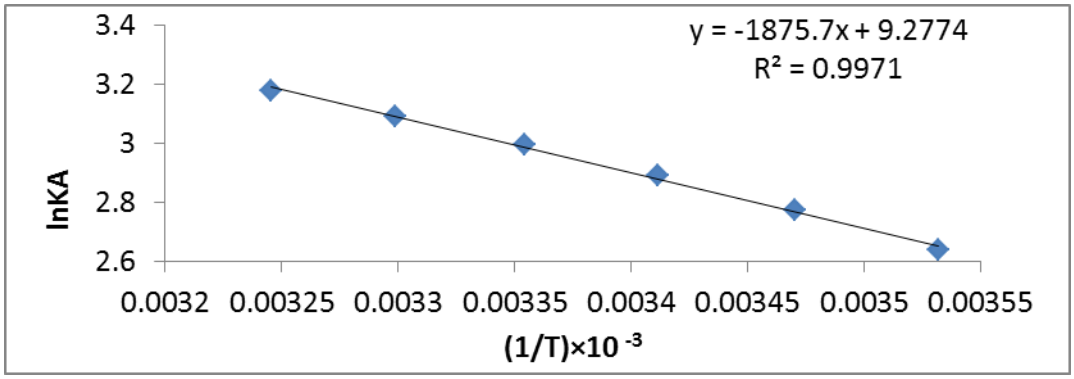
الشكل 7: العلاقة بين القيم اللوغارتمية لثوابت التجمع الايوني lnK_A مع مقلوب درجات الحرارة بالقيمة المطلقة للمحلول المائي لمعقد الكويلت مع 1,2-DACH



الشكل 8: العلاقة بين القيم اللوغارتمية لثوابت التجمع الايوني lnK_A مع مقلوب درجات الحرارة بالقيمة المطلقة للمحلول المائي لمعقد النيكل مع 1,2-DACH



الشكل 9: العلاقة بين القيم اللوغارتمية لثوابت التجمع الايوني lnK_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 لمعقد المنغنيز مع 1,2-DACH

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

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

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

وثم استخدام $\Delta G = -R\,T\,lnK_A$ لاستخراج ΔG

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ لاستخراج ΔS

الجدول 9: قيم الدوال الثرموديناميكية ΔS, ΔG, ΔH لمحلول معقد 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 الثرموديناميكية ΔS, ΔG, ΔH لمحلول معقد 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

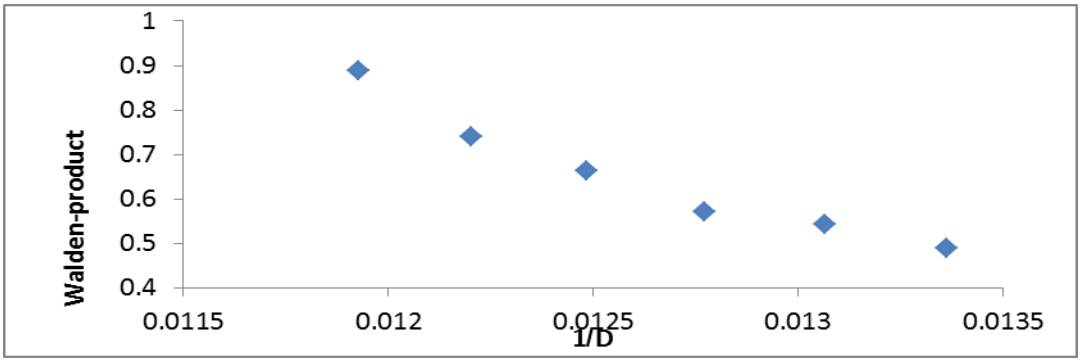
الجدول 11: قيم الدوال الثرموديناميكية ΔS, ΔG, ΔH لمحلول معقد النحاس (II) مع 1,2-DACH في الماء عند درجات حرارية مختلفة

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

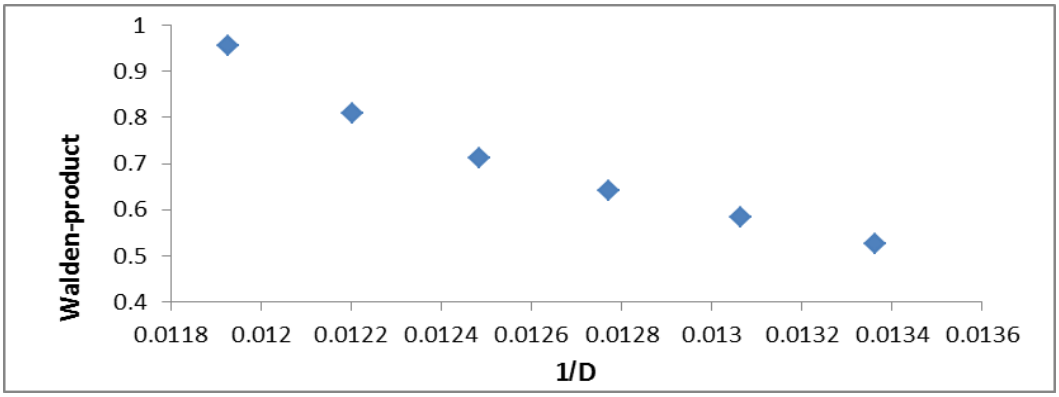
الجدول 12: قيم الدوال الثرموديناميكية ΔS, ΔG, ΔH لمحلول معقد المنغنيز (II) مع 1,2-DACH في الماء عند درجات حرارية مختلفة

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

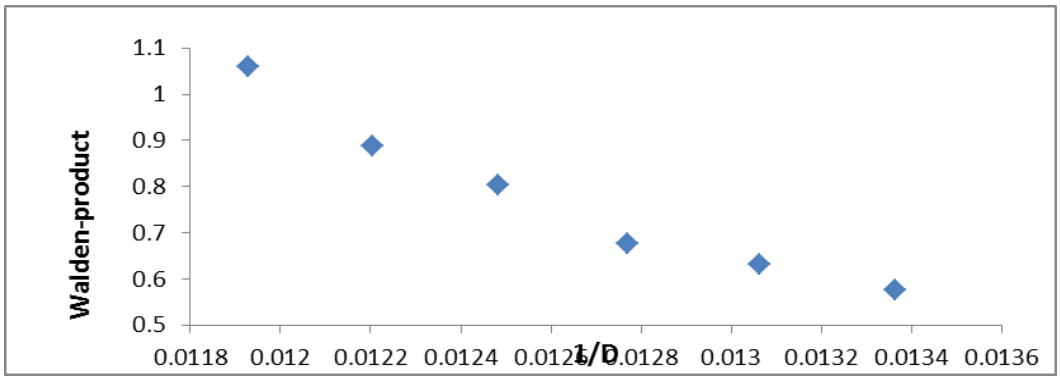
بالنظر إلى الجداول أعلاه (9)، (10)، (11)، (12) لمحاليل المعقدات وجد ان معقد الكوبلت (II) مع 1,2- DACH يلاحظ أن قيمة الإنثالبية ΔH سالبة اي باعثة للحرارة على عكس قيمة الانثالبية في معقد النيكل (II)، النحاس (II) والمنغنيز (II) فهي موجبة أي انها ماصة للحرارة أما قيم ΔG المستحصلة كانت سالبة فهي تعتمد على نوع الأيونات وهي تتفق مع العلاقة $\Delta G = -R\ T\ lnKA$ 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 الى حصول اللا انتظام أي حصول تفكك. (Al-Musawi, 2002) ناتج والدن Walden-product ($\lambda_M{}^{+2}\eta$)



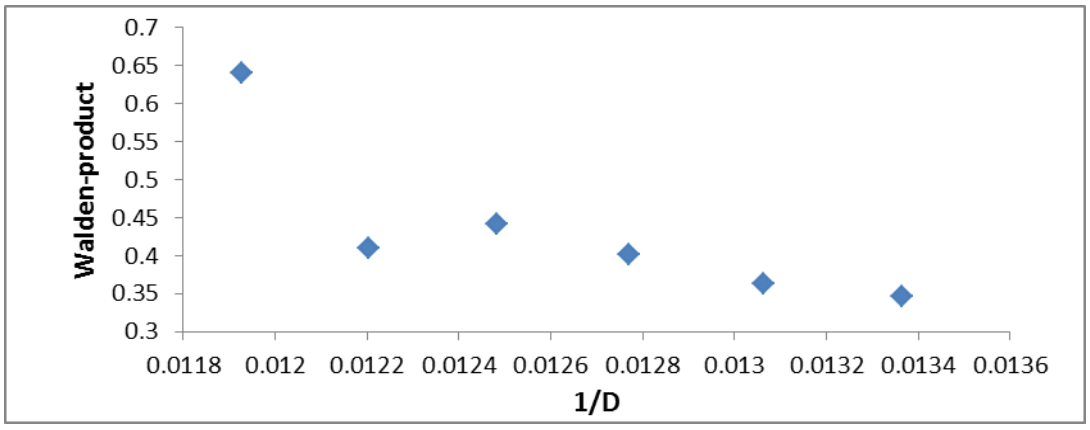
الشكل11: علاقة ناتج والدن($\lambda_M{}^{+2}\eta$) ازاء مقلوب ثابت العزل للمذيب (1/D) لمحلول معقد الكوبلت مع 1,2-DACH في درجات حرارية مختلفة



الشكل12: علاقة ناتج والدن($\lambda_M{}^{+2}\,\eta$) ازاء مقلوب ثابت العزل للمذيب (1/D) لمحلول معقد النيكل مع 1,2-DACH في درجات حرارية مختلفة .



الشكل13: علاقة ناتج والدن ($\lambda_M{}^{+2}\,\eta$) ازاء مقلوب ثابت العزل للمذيب (1/D) لمحلول معقد النحاس مع 1,2-DACH في درجات حرارية مختلفة



الشكل14: علاقة ناتج والدن ($\lambda_M{}^{+2}\,\eta$) 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 والدن 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 المواصلة المكافئة الأيونية $\lambda_M{}^{+2}$ 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 التذاوب 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.rn00145.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_O) and the equivalent ionic conductivity (λ_O) 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 ($\boldsymbol{\lambda^0}_{\boldsymbol{M^{2+}}}$) ,($\boldsymbol{\lambda^0_{MX}}$+) ,($\boldsymbol{\sigma\Lambda}$) ,($\boldsymbol{KA}$) ,($\boldsymbol{R}$) of each complex.

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