

السلوك اللزوجي للمحاليل المائية لأملاح رباعي ألكيل هاليد الأمونيوم
عند (298.15) كلفن

Viscometric Behaviour of Aqueous Solutions of Tetra Alkyl
Ammonium Halides at (298.15) K.

م.م. عباس عبيد حسين

// الخلاصة

نظراً لأهمية الدراسات الكيموفيزيائية لمحاليل المركبات العضوية من الناحية الصيدلانية خصوصاً ، فقد تم في هذا البحث دراسة السلوك اللزوجي للمحاليل المائية لأملاح هاليدات الأمونيوم العضوية ؛ اعتماداً على معادلة (Jones-Dole) وبدرجة (25°C) . من خلال دراسة تأثير الحجم الأيوني لأيون الهاليد وطول السلسلة الألكيلية على عملية ذوبان الأملاح ولزوجتها .

تبين من هذا البحث أن قابلية ذوبان الملح رباعي بيوتيل أيوديد الأمونيوم في الماء الخالي من الأيونات أضعف من قابلية ذوبان رباعي بيوتيل بروميد ورباعي مثيل بروميد ، ورباعي مثيل أيوديد الأمونيوم .

Abstract

In accordance with the importance of the chemo-physical studies for the organic solution compounds from pharmaceutical side in particular. So, in this research, the viscometric behavior of aqueous solutions of Tetra Alkyl Ammonium Halides were studied depending on (Jones-Dole) equation at (25°C). By studying the effect of the Halide ionic size and the alkyl length series on the process of salts solubility and their viscosities were investigated.

In this research, it was found that Tetra butyl ammonium iodide is slightly soluble in deionized water than Tetra butyl ammonium bromide, Tetra methyl ammonium bromide and Tetra methyl ammonium iodide.

المقدمة Introduction

تعتبر قياسات اللزوجة للمحاليل الألكتروليتية من الطرق المهمة التي تعطي معلومات جيدة حول التداخلات المتبادلة (Interaction) بين (أيون – أيون) و (أيون – مذيب) للجزيئات الكارهة والمحبة للماء وحسب صفات المادة المذابة . في المحاليل الألكتروليتية المخففة تكون التداخلات المتبادلة بين (أيون – مذيب) هي القوة الحقيقية التي تسيطر على سلوك المحاليل ، إذ أن التداخلات الناتجة من (أيون – أيون) مهمة في هذا النوع من المحاليل . إن السوائل تتكون من مجموعة طبقات أو شرائح تتحرك طولياً حركة انسيابية إذا تعرضت إلى قوى معينة مثل التعجل الأرضي ؛ وكل طبقة متحركة تلاقى مقاومة من الطبقة التي تليها وعند انسياب السائل تظهر مقاومة معينة معاكسة لجريانه تعرف باللزوجة والتي تنتج بسبب قوى الاحتكاك الداخلية لجزيئات السائل وهذه الخاصية تقاوم الحركة الانسيابية للطبقتين المتجاورتين [1] ، إن اللزوجة سببها قوة مانعة أو عاققة (Retarding forces) تتناسب مع سرعة الانحدار لجزيئات السائل ومع مساحة المقطع (A) التي تربط بين الشرائح المتحركة (Sheets) في السائل ، وبذلك تكون القوة المانعة (f) هي :

$$f\alpha A \frac{du}{dx} = \eta A \frac{du}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

η = معامل اللزوجة أو اللزوجة الديناميكية (Absolute viscosity index) والتي تقاس بالبويز (Poise)، والتي يعبر عنها باللزوجة الحركية (Kinematics Viscosity (ν)) وحسب المعادلة :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \dots\dots\dots (2)$$

وقد فسّر العالمان Jones و Dole [2] التأثيرات الناتجة من إذابة الأملاح الالكترووليتية في مذيبات مختلفة وتعكس الاختلاف بين اللزوجة النسبية والتركيز المولاري .

الجزء العملي Experimental Part

المواد Material

أ. **المذيب** : استخدم ماء خالي من الأيونات كمذيب للأملاح المدروسة وهو غير أيوني توصيلته الكهربائيه (Conductivity) بحدود $(0.6 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1})$.
 S = سيمنز (Semence) وهي وحدة عالمية لقياس التوصيلية الكهربائيه ويعبر عنها بدلالة مقلوب الأوم (أوم⁻¹) .
 ب. **أملاح رباعي الكيل الأمونيوم Tetra Alkyl Ammonium Salts** : وهي $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ، $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ ، $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ ، $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ بدرجة عالية من النقاوة > 99% .
 إذ تم تحضير سلسلة من المحاليل تراوحت تراكيزها من (0.01 – 0.15) مولاري وقد قيست لها كل من اللزوجة النسبية عند (25°C) [3] .

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0} \quad \dots\dots (3)$$

إذ أن : t_0, t = زمن الانسياب للمحلول والمذيب النقي على التوالي مقاساً بالثانية .
 ρ_0, ρ = كثافة المحلول والمذيب النقي مقاساً بالغرام / سم³ .
 ثم حسبت اللزوجة النوعية التي تعتبر المقياس الحقيقي للتأثيرات المتبادلة [4] بحسب المعادلة :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad \dots\dots (4)$$

كما وجدت اللزوجة المختزلة من خلال [5] :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \dots\dots (5)$$

إذ أن : c = التركيز المولاري (مول / لتر) .

ومن خلال المعادلات أعلاه ، إذ تم تحويلها لإعطاء معادلة Dole و Jones [6] ، والتي استخدمت بشكل رئيس في البحث .

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Ac \frac{1}{2} + Bc \quad \dots\dots (6)$$

η, η_0, η_r هي اللزوجة النسبية ، لزوجة المذيب ، لزوجة المحلول على التوالي .

A = ثابت له قيمة موجبة ويعد دالة لخواص المذاب كالشحنات الأيونية وحركة الأيونات ودرجة الحرارة وله قيمة وإطئة نسبياً ويرمز إلى القوى الالكترووليتية لدقائق المذاب بعضها مع البعض الآخر وحداته : لتر^{1/2}/مول^{1/2}
 B = تمثل التأثيرات المتبادلة بين (أيون – أيون) وكذلك تأثير شكل وحجم جزئية المذاب في المحاليل الالكترووليتية وتأخذ قيم موجبة وسالبة تعتمد على نوع الملح المذاب ودرجة الحرارة وحداته : لتر / مول [7] .

الأجهزة المستخدمة Instruments

أ. وحدة قياس اللزوجة Viscosity measuring unit

استخدم جهاز قياس اللزوجة من نوع (Schott-Gerate) موديل (Avs-300) يحتوي على عداد الكتروني لقياس زمن الانسياب (Flow time) ، والفسكوميتير المستخدم هو من نوع (Ubbelohde) ، وحسبت اللزوجة الحركية [8] وبحسب العلاقة :

$$v = C t \quad \dots\dots (7)$$

إذ أن : C = ثابت مقياس اللزوجة ويساوي ($C = 0.0027$) وحداته ($\text{cm}^2 / \text{sec}^2$) .

وبعدها تم تحويل اللزوجة الحركية إلى المطلقة حسب المعادلة (2) .
وان قيم (ρ) قيست لبعض التراكيز عملياً ، والبعض الآخر حصلنا عليها من الأدبيات [9] .

ب. ميزان Balance

ميزان حساس نوع (Mettler) ألماني المنشأ بدقة تصل إلى (± 0.01) ملغم .

النتائج والمناقشة Results and Discussion

نوقشت نتائج البحث حسب معادلة (Jones-Dole) التي مرت سابقاً ثم حسبت اللزوجة الحركية باستخدام المعادلة (7) التي جرى تحويلها إلى اللزوجة الديناميكية بحسب المعادلة (2) :
الجدول (1) يبين النتائج العملية لقيم اللزوجة (η) واللزوجة النسبية (η/η_0) لتراكيز مختلفة من المحلول المائي للملح رباعي مثيل بروميد الأمونيوم عند (298.15) كلفن .

No.	C	η	$\eta_r = \eta/\eta_0$	\sqrt{C}	$\eta_r - 1/\sqrt{C}$
1	0.014	0.896	1.014	0.119	0.123
2	0.034	0.912	1.032	0.186	0.175
3	0.054	0.929	1.052	0.233	0.224
4	0.074	0.942	1.066	0.272	0.245
5	0.094	0.959	1.086	0.306	0.281
6	0.114	0.979	1.108	0.337	0.322
7	0.134	0.992	1.123	0.366	0.337
8	0.155	1.013	1.147	0.393	0.375

الجدول (2) يبين النتائج العملية لقيم اللزوجة (η) واللزوجة النسبية (η/η_0) لتراكيز مختلفة من المحلول المائي للملح رباعي مثيل ابوديد الأمونيوم عند (298.15) كلفن .

No.	C	η	$\eta_r = \eta/\eta_0$	\sqrt{C}	$\eta_r - 1/\sqrt{C}$
1	0.014	0.897	1.015	0.119	0.133
2	0.034	0.912	1.033	0.186	0.182
3	0.054	0.930	1.053	0.233	0.228
4	0.074	0.945	1.070	0.272	0.258
5	0.094	0.962	1.089	0.306	0.292
6	0.114	0.980	1.109	0.337	0.326
7	0.134	0.996	1.127	0.366	0.349
8	0.155	1.016	1.150	0.393	0.384

الجدول (3) يبين النتائج العملية لقيم اللزوجة (η) واللزوجة النسبية (η/η_0) لتراكيز مختلفة من المحلول المائي للملح رباعي بيوتيل بروميد الأمونيوم عند (298.15) كلفن .

No.	C	η	$\eta_r = \eta/\eta_0$	\sqrt{C}	$\eta_r - 1/\sqrt{C}$
1	0.014	0.869	1.016	0.119	0.141
2	0.034	0.914	1.035	0.186	0.190
3	0.054	0.929	1.054	0.233	0.231
4	0.074	0.949	1.074	0.272	0.275
5	0.094	0.964	1.092	0.306	0.302
6	0.114	0.981	1.112	0.337	0.332
7	0.134	0.998	1.130	0.366	0.356
8	1.155	1.018	1.152	0.393	0.390

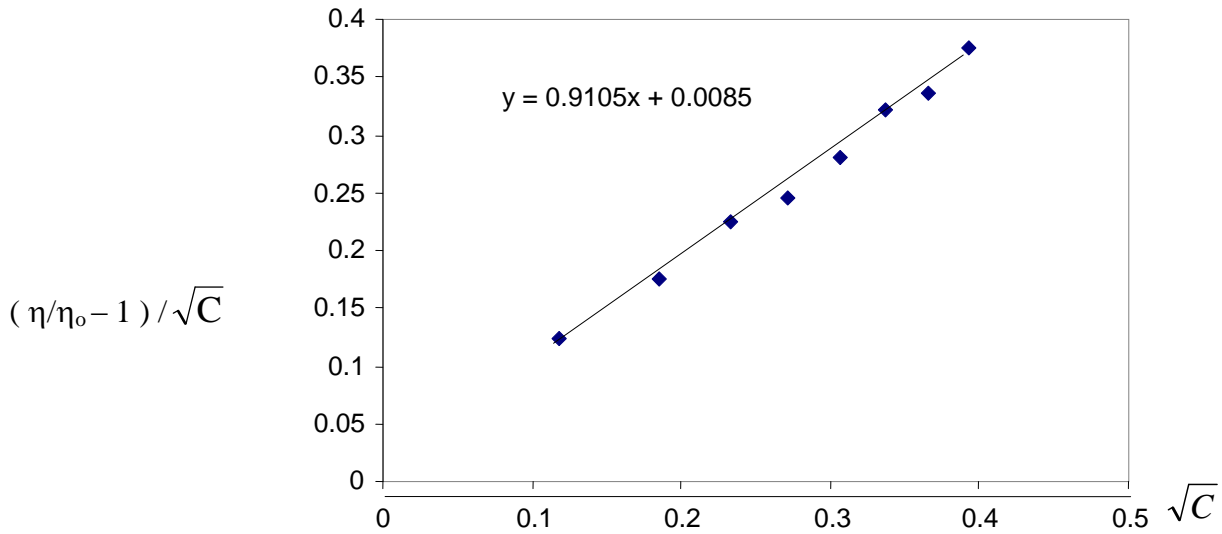
الجدول (4) يبين النتائج العملية لقيم اللزوجة (η) واللزوجة النسبية (η/η_0) لتراكيز مختلفة من المحلول المائي للملح رباعي بيوتيل ابوريد الأمونيوم عند (298.15) كلفن .

No.	C	η	$\eta_r = \eta/\eta_0$	\sqrt{C}	$\eta_r - 1/\sqrt{C}$
1	0.014	0.899	1.018	0.119	0.152
2	0.034	0.919	1.040	0.186	0.219
3	0.054	0.934	1.063	0.233	0.273
4	0.074	0.958	1.084	0.272	0.312
5	0.094	0.974	1.103	0.306	0.333
6	0.114	1.006	1.139	0.377	0.413
7	0.134	1.023	1.158	0.366	0.433
8	0.155	1.040	1.177	0.393	0.452

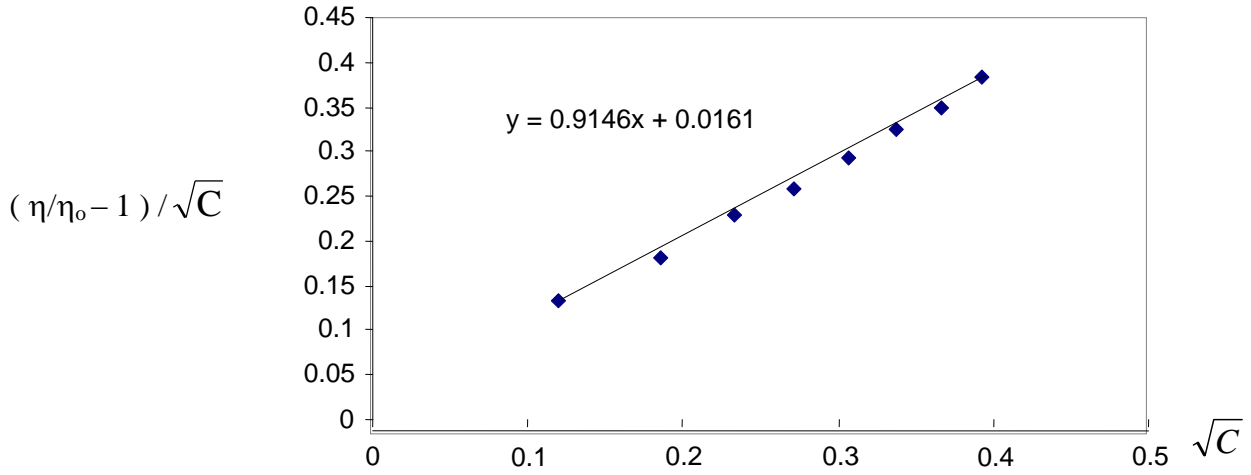
من خلال النتائج أعلاه المبينة في الجداول من (1 - 4) أمكن حساب اللزوجة النسبية (η_r) من قسمة اللزوجة المطلقة (η) على لزوجة المذيب النقي (η_0) ، وكانت قيمة (η_0) في البحث محسوبة وتساوي (0.883) . وعند تحويل معادلة (Jones-Dole) على الشكل الآتي :

$$(\eta/\eta_0 - 1) / \sqrt{C} = A + B \sqrt{C} \quad \dots \dots \dots (8)$$

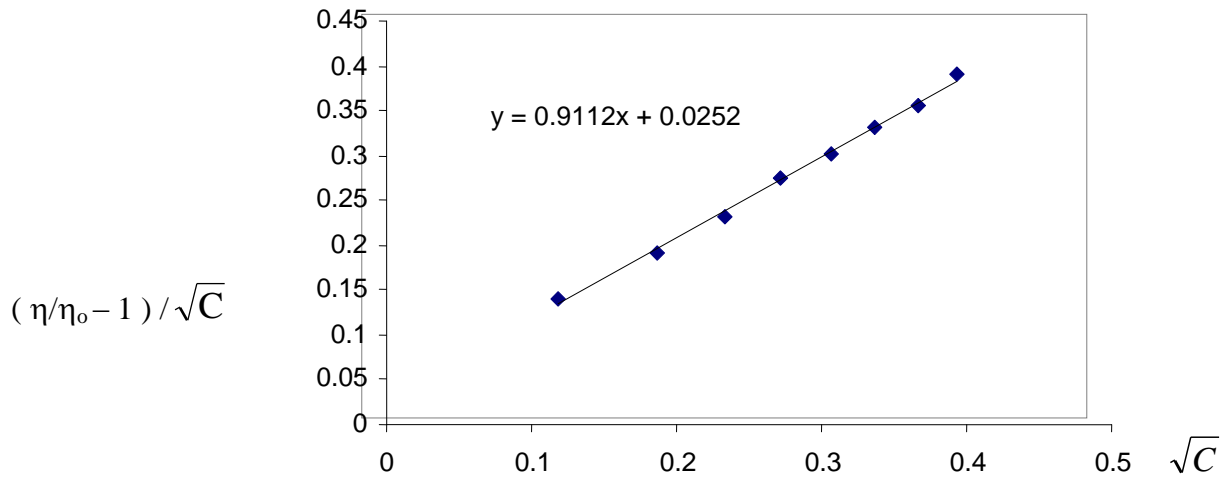
وهذه معادلة خط مستقيم وعند رسم قيم اللزوجة المختزلة ($\eta/\eta_0 - 1$) / \sqrt{C} مقابل جذر \sqrt{C} ، أمكن الحصول على قيم (A و B) من تقاطع الخط المستقيم وميله على التوالي [10].



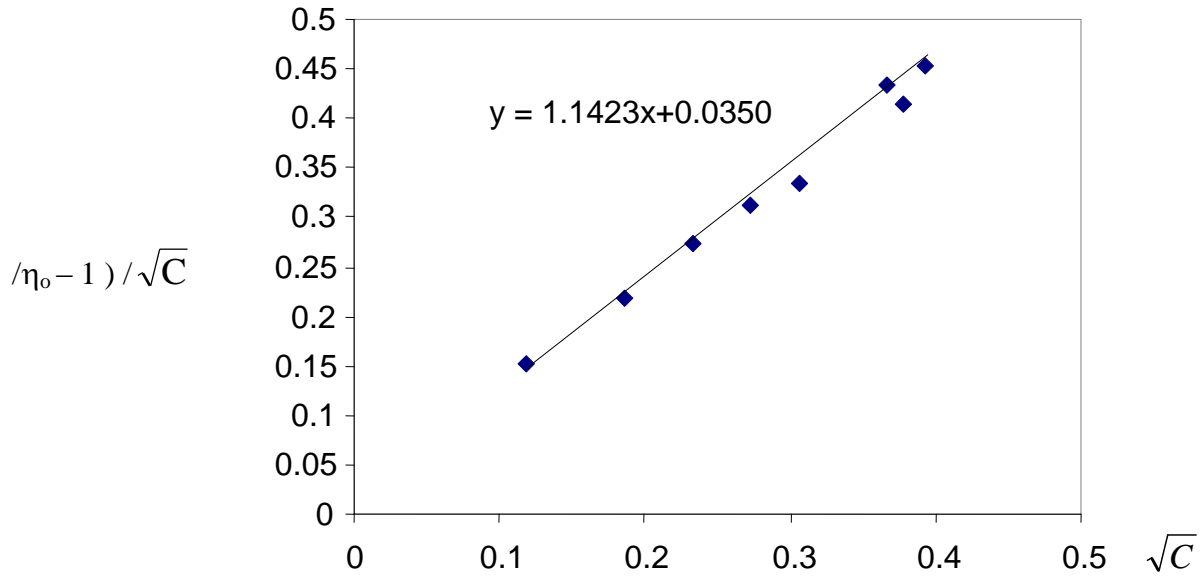
الشكل (1) يوضح العلاقة بين ($\eta/\eta_0 - 1$) / \sqrt{C} مقابل جذر \sqrt{C} لمحاليل الملح $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$



الشكل (2) يوضح العلاقة بين $(\eta/\eta_0 - 1) / \sqrt{C}$ مقابل جذر \sqrt{C} لمحاليل الملح $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$



الشكل (3) يوضح العلاقة بين $(\eta/\eta_0 - 1) / \sqrt{C}$ مقابل جذر \sqrt{C} لمحاليل الملح $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$



الشكل (4) يوضح العلاقة بين $(\eta/\eta_0 - 1) / \sqrt{C}$ مقابل جذر \sqrt{C} لمحاليل الملح $(C_4H_9)_4NI$

من الأشكال السابقة ، يظهر أن معادلة (Jones-Dole) تنطبق على المحاليل المائية لرباعي الكيل هاليد الأمونيوم على مدى التركيز في البحث وعند درجة (298.15) كلفن ، وذلك للحصول على خطوط مستقيمة لكل ملح كما ورد أعلاه ، ومن خلالها أمكن حساب كل من (A و B) وبحسب الجدول (5) .
الجدول (5) يمثل قيم A و B لمحاليل الأملاح المدروسة ، وكما يلي :

$(C_4H_9)_4NI$	$(C_4H_9)_4NBr$	$(CH_3)_4NI$	$(CH_3)_4NBr$	Parameter
0.0350	0.0252	0.0161	0.0085	A
1.1423	0.9112	0.9146	0.9105	B

من خلال الجدول أعلاه ، يظهر بأن قيم (B) قيم موجبة ، وهي دليل على كون أيونات رباعي الكيل الأمونيوم تعمل كمقوي للتركيب البنائي للماء المستعمل كمذيب ، لكون أيون الالكيل يكون تركيب قفصي حول جزيئات الماء والنتاج من التداخلات بين (المذيب – المذاب) وتعمل على زيادة اللزوجة النسبية [11] .

كما أن قيم (A) تزداد حسب التسلسل $(C_4H_9)_4NI > (C_4H_9)_4NBr > (CH_3)_4NI > (CH_3)_4NBr$ ، أي بزيادة طول السلسلة تزداد قيم (A) بسبب زيادة التأثيرات الكولومبية طويلة المدى بين الأيونات .

الاستنتاجات Conclusion

١. إن أيون الألكيل الرباعي يكون تركيب قفصي الشكل مع الماء وتمتلئ الفجوات البينية للماء بالسلسلة الألكيلية لهذا الأيون ، وبذلك تقل الحركة الانتقالية والدورانية لجزيئات الماء المحيطة بالأيونات (R_4N^+) العضوية مما يؤدي إلى زيادة صلادة تركيب الماء بتكوينه شكلاً متماسكاً وله درجة كبيرة من الانتظام من خلال امتلاء الفجوات الداخلية لجزيئات الماء بالسلاسل العضوية لأيونات الألكيل أمونيوم [12] .
٢. إن هذا الانتظام في الشكل يزداد بزيادة طول السلسلة ، ففي أيونات أملاح رباعي مثيل الامونيوم يكون الانتظام قليل أما في أيونات أملاح رباعي بيوتيل امونيوم يكون كبير بسبب الحجم الأيوني وشكل الجزيئات للأيون المذاب وهذا واضح من خلال قيم (B) الناتجة [13] .
٣. إن زيادة التركيز المولاري يسبب أيضاً زيادة في الانتظام للتركيب ويؤثر هذا بشكل منتظم على الحجم المولاري الظاهري الذي يزداد بزيادة طول المجموعة $(-CH_2-)$ لكل من الأملاح [3] .
٤. ظهر من البحث أن قابلية ذوبان الملح رباعي بيوتيل أيودييد الأمونيوم أضعف من قابلية ذوبان رباعي بيوتيل بروميد ورباعي مثيل بروميد ورباعي مثيل أيودييد الأمونيوم ، وسبب ذلك يُعزى إلى كبر حجم الأيون وضعف ارتباطه مع جزيئات الماء بالأواصر الهيدروجينية وعدم قدرة جزيئات الماء على فك ارتباط الأيونات للمذاب لأن ذلك يحتاج إلى طاقة عالية يمكن أن تتوفر برفع درجة الحرارة إلى قيمة أعلى من حرارة التفاعل [14] .

المصادر References

1. A. M. James and F. E. Prichard, "Practical Physical Chemistry", Wiley, New York (1974).
2. G. Jones and M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., **51**, 2950 (1929).
3. R. J. Silbey and R. A. Alberty, "Physical Chemistry", Wiley, New York (2001).
4. J. F. Rebase, "Experimental in Polymer Chemistry", Wiley, New York (1980).
5. S. Bretsznajder, "Prediction of Transport and other Physical Properties of Fluids", Pergamon Press, Oxford (1972).
6. N. Saha and B. Bas, J. Chem. Eng. Data, **45** (6), 1125 (2000).
7. R. H. Stokes and R. Mills, "Viscosity of Electrolytes and Related Properties", Pergamon Press, New York (1971).
8. P. W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University Press, Oxford (1998).
9. P. S. Alikam and A. B. Sawant, Bull. Chem. Soc. Jpn., **71**, 2055 (1998).
10. F. Uddin and R. Saeed, J. Soc., **52**, 191 (2001).
11. B. S. Krumgalz, Faraday Discuss. Chem. Soc. **64**, 247 and 336 (1978).
12. C. Klofutar and J. Horvat, Chem. Soc., **54**, 460 (2007).
13. R. M. Diamond, J. Phys. Chem., **67**, 2513 (1963).
14. F. Uddin and R. Saeed, J. Soc. Pak., **43** (1), 7 (2000).