مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية - سلسلة العلوم الأساسية المجلد (21) العدد (8) 1999
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Basic Science Series Vol. (21) No (8) 1999

دراسة طيفية اهتزازية لناتج تفاعل كاشف نيسلر مع النشادر في الوسط المائي H_2O والماء الثقيل D_2O

الدكتور منير بيطار*
الدكتور عقل روميّة**

(ورد إلى المجلة في 1998/8/20، قبل للنشر في 1998/12/16)

□ الملخّص □

كاشف نيسلر هو ملح رباعي يوديد الزئبق HgI_4^{2-} ، يستخدم للكشف عن آثار النشادر، حيث يتفاعل معه، مشكّلاً مركباً أسمر اللون . لقد وردت صيغة هذا المركب بشكلين مختلفين في المراجع، هما : Hg_2NI , OHg_2NH_2I .

لقد تم في هذا البحث ومن خلال دراسة طيفية اهتزازية إثبات أن صيغة هذا المركب هي :

Hg_2NI وليس OHg_2NH_2I .

إن الطيوف التي تم الحصول عليها تحقق الصيغة المقترحة Hg_2NI، وإن البناء البلوري للشاردة Hg_2N^+ يشبه بناء SiO_2 ، حيث تحل N مكان Si، و Hg مكان O .

كما دعم هذا البحث بدراسة طيفية للمركب نفسه، بعد أن استبدل الوسط المائي H_2O بالماء الثقيل D_2O عند التحضير ، كما استبدل النشادر بـ ND_3، والوسط القلوي KoH بـ KOD وذلك للتأكد فيما إذا كان ثمة رابط من نوع N-H أو N-D موجود في المركب المدروس ، فكانت النتيجة خلو هذا المركب من ذلك .

أجري جزء من هذا البحث في جامعة Essen – ألمانيا 1997 على هامش مهمة بحث علمي .

* أستاذ في قسم العلوم الأساسية – كلية الهندسة الكيميائية والبترولية – جامعة البعث – حمص – سورية.
** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية - سلسلة العلوم الأساسية المجلد (21) العدد (8) 1999
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Basic Science Series Vol. (21) No (8) 1999

Spectral Vibratory Study for the Nessler Reagent Reaction Outcome with Ammonia in Aqueous Medium H_2O and Heavy Water D_2O

Dr.Munir BITTAR*
Dr.Akel ROUMIEH**

(Received 20/8/1998, Accepted 16/12/1998)

❐ ABSTRACT ❐

Nessler reagent is HgI_4^{2-} used to detect ammoniac traces when reacting with it to result a black gray deposit.
The formula of this compound was displayed in two different forms in references: OHg_2NH_2I , Hg_2NI .

We proved in this study through vibratory spectral study that the form of this compound is Hg_2NI and not OHg_2NH_2I .
The resulted spectra satisfy that proposed form Hg_2NI and the crystal structure of the ion Hg_2N^+ is similar to structure SiO_2 where N replaces Si , and Hg replaces O .

This study was supported with a spectral study for the same compound following to replacing the aqueous medium with heavy water D_2O when extracting, beside replacement of Ammoniac in ND_3 and the alkaline medium KOH with KOD to confirm the existence of N-D or NH bonds in the subject compound , the result proved that the compound is free bonds.

* Professor, Department of Basic Science, Faculty of Petrochemical Engineering, Al-Baath University, Homs, Syria.
** Associate Professor, Department of Chemistry,Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia, Syria.

مقدمة :

كاشف نيسلر Nessler's reagent في المرجع [1] هو ملح لرباعي يوديد الزئبق HgI_4^{2-} . يحضر من حل يوديد الزئبق HgI_2 في كمية زائدة من محلول يوديد البوتاسيوم :

$$HgI_2 + 2KI \rightarrow K_2[HgI_4]$$

يستخدم هذا الكاشف [1-4] للكشف عن النشادر ، ذلك لأنه يتمتع بحساسية عالية تجاهه. حيث يتحول لون الكاشف عند وجود أية آثار للنشادر إلى لون بني مصفر . تزداد شدته بتزايد كمية النشادر ثم لا يلبث أن يتحول إلى راسب بشكل ندف. أما المعادلة الكيميائية الموافقة لهذا التفاعل فتختلف حسب المراجع .

فبعض المراجع [1-4] أوردت الصيغة التالية :

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH \rightleftarrows \left[O\begin{matrix} Hg \\ \diagdown\diagup \\ Hg \end{matrix}NH_2 \right]^+ I^- + KCl + 7KI + 3H_2O$$

وذلك على اعتبار أن النشادر يوجد بشكل كلور الأمونيوم، وأن وسط التفاعل هو محلول مائي لهيدروكسيد البوتاسيوم .

ومن جهة أخرى توجد أيضاً صيغة على الشكل التالي [3] :

$$O\begin{matrix} Hg-I \\ \diagdown\diagup \\ Hg-NH_2 \end{matrix}$$

وهي لا تختلف عن الصيغة السابقة إلا بالشكل المنشور .

لقد أورد المرجعان [8 ، 9] صيغة مختلفة تماماً، وجاء تفاعل الكشف عن النشادر كالتالي :

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH \rightarrow NHg_2I + 7KI + 4H_2O + KCl$$

وهذا يعني – وتبعاً للصيغة الأخيرة – أن ناتج تفاعل كاشف نيسلر مع النشادر لا يحتوي على الأكسجين، ولا على الهيدروجين، وهي النقطة التي انطلقنا منها في هذا البحث . فإذا أظهرت الدراسة الطيفية أن هناك ثمة اهتزازات بين N و H (ν_{N-H})، أو بين Hg و O (ν_{Hg-O}) فستكون الصيغة الأولى هي الصحيحة . وفي حال العكس ، يجب استبعاد هذه الصيغة .

تحضير الكاشف والدراسة الطيفية :

يــتم تحضير كاشف نيسلر [5] بإضافة محلول مكون من g 7.4 يوديد البوتاسيوم KI مع 50 ml ماء إلى محلول آخر مكون من g 6 كلور الزئبق $HgCl_2$ في 50 ml ماء .

فنحصل على راسب أحمر من يود الزئبق :

$$HgCl_2 + 2KI \rightarrow HgI_2 + 2KCl$$

بعــد ذلك يتم ترشيح الراسب، ويغسل جيداً لتخليصه من الكلور ، ومن ثم يتم حله في محلول يحوي g 5 من KI ، فنحصل على كاشف نيسلر :

$$2KI + HgI_2 \rightarrow K_2[HgI_4]$$

لحفــظ هــذا الكاشف يتم حل $20\ g$ من هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ في قليل من الماء، ثم يضاف إلى المحلول السابق، ويكمل الحجم حتى $100\ ml$ ، ويحفظ في زجاجة ملونة نظراً لحساسيته تجاه الضوء .

للحصول على ناتج تفاعل كاشف نيسلر مع النشادر، نقوم بإضافة $10\ ml$ من الكاشف الســابق إلى محــلول لكلور الأمونيوم NH_4Cl في وسط قلوي KOH ، فيترسب راسب بني الــلون ، نقــوم بترشــيحه، ومــن ثم بتجفيفه لمدة أربع ساعات عند الدرجة $100\ C^{\circ}$. بعد الحصــول عــلى هــذا المركب، قمنا بإجراء الدراسة الطيفية الاهتزازية، باستخدام الأشعة ما تحــت الحمــراء *Infrared Vibrational Spectrum* ، وكذلــك طيــف رامان *Raman Spectrum* ، فحصلنا على الشكلين (1) و (2) .

ونشــير هــنا، إلى أن التقانة المستخدمة في تحضير العينة أثناء تسجيل الطيوف، هي تقانــة المضــغوطات ، حيث يتم ضغط مادة البحث مع بروميد البوتاسيوم بنسبة وزنية قدرها (2 mg مادة البحث + KBr 300 mg) ثم تصنع المضغوطة منها .

مناقشة النتائج :

أ- لا يحتوي طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared على أي اهتزاز يشير إلى وجود الصيغة OHg_2NH_2I. فــلو كــانت الصيغة صحيحة لوجدنا في الأطياف اهتزازات بين N و H (ν_{N-H}) أو بين Hg و O (ν_{Hg-O}) . هذه الاهتزازات غير موجودة، لا في IR ، ولا في Ra ، لا ســيما تلك التي تخص $N\text{-}H$ الواقعة في حدود $[3300-3500]cm^{-1}$، أو NH_2 فــي حــدود $[1580-1650]cm^{-1}$ [7]. هــذا مــع العــلم أن الطيف مأخوذ حتى حدود $4000\,cm^{-1}$، وقد اختصر لأسباب مكانية فقط.

ب–إن الاهتزازين اللذين حصلنا عليهما عند $\nu = 625 cm^{-1}$, $\nu = 675 cm^{-1}$ في IR ، هما –كما تدل المراجع، وكما أكد *Becker* ، *Brodersen* [8] – سمة للمركب الكاتيون NHg_2^+ . وهذا يعني أن حصيلة التفاعل السابق كالتالي :

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH \rightarrow NHg_2I + 7KI + 4H_2O + KCl$$

وطبقاً لذلك [9] فإن للكاتيون NHg_2^+ بنية شبكية فراغية مثل $(SiO_2)_n$، حيث كل ذرة N تقع ضمن شكل رباعي الوجوه (*Tetra headral*) محاطة بأربعة ذرات Hg ، وكل ذرة Hg محاطة بذرتين N طبقاً لتهجين من نوع SP^3 .

يتبلور المركب NHg_2I في مجموعة فراغية سداسية، تحتوي في خليتها الأساسية على أربع جزيئات للمركب NHg_2I ، أما الآزوت N في NHg_2I فمحاط بست يوديدات I^- بشكل مجسم ثماني الأوجه (*Octahedron*) .

إن مناقشة الاهتزاز المنقسم $675 cm^{-1}, 625 cm^{-1}$ في طيف IR للمركب NHg_2I تدل على أن ذرة الزئبق لا تشترك في الاهتزاز؛ لأن كتلتها كبيرة، ولهذا تهتز الذرة N وحدها بين ذرات الزئبق العاطلة، والاهتزاز الثلاثي المتطابق يتقسم إلى قسمين، بسبب إحاطة الأيونات $6I^-$ بذرة الآزوت .

غير أننا يجب أن نعترف بأن مناقشة طيف NHg_2I على أساس أن N مركز رباعي الوجوه، وباعتبار الجزيء ينتمي إلى المجموعة النقطية (*point group*) Td [10] لا يؤدي إلى توضيح الطيف في IR و Ra . ففي المجموعة Td نتوقع الاهتزازات التالية :

$$\underbrace{\underset{1\nu}{\nu_1(A_1)} \qquad \underset{1\delta}{\nu_2(E)}}_{Raman\ active} \qquad \underbrace{\underset{1\nu}{\nu_2(F_2)} \qquad \underset{1\delta}{\nu_4(F_4)}}_{\substack{Raman\ active \\ Infrared\ active}}$$

أربعة كلها نشيطة في طيف *Raman* ، ومنها اهتزازان في IR ، وهذا لا يتطابق مع ما وجدناه ، مما يبقي الطيف قيد البحث والمناقشة .

جـ– للتأكد من صحة صيغة ناتج تفاعل كاشف نيسلر مع النشادر المقترحة، قمنا باستحضار هذا الكاشف من المواد التالية :

- ND_3 بدلاً من NH_3 .
- D_2O بدلاً من H_2O .
- KOD بدلاً من KOH .

كما تم تحضير كل من NHg_2I و KI في محاليل D_2O بدلاً من H_2O . وتبعاً لذلك، فإذا كان ثمة روابط مثل $N\text{-}D$ ، أو ND_2 ، فلا بد من أن تظهر أطياف موافقة لها، أو أن

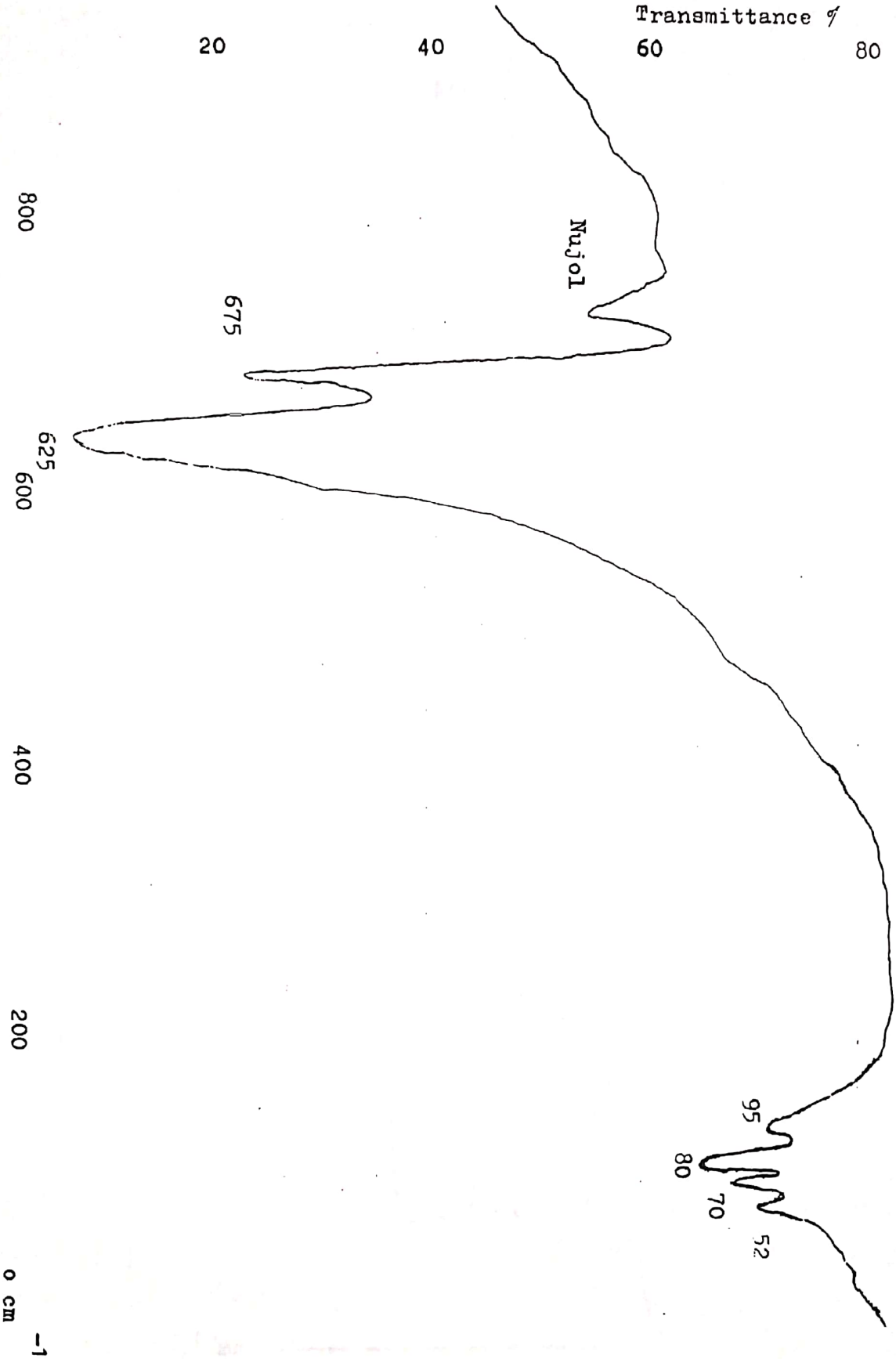
يحصـــل انـــزياح فـــي الطيـــوف السابقة الموافقة لـــ NH ، أو NH_2 ، لكن النتائج التجريبية أظهرت، أننا نحصل على طيف مطابق تماماً للطيف الذي حصلنا عليه في البداية، مما يجعلنا نقول :

إن المركب الناتج لا يحتوي على H وبالتالي تكون المعادلة الكيميائية الموافقة :

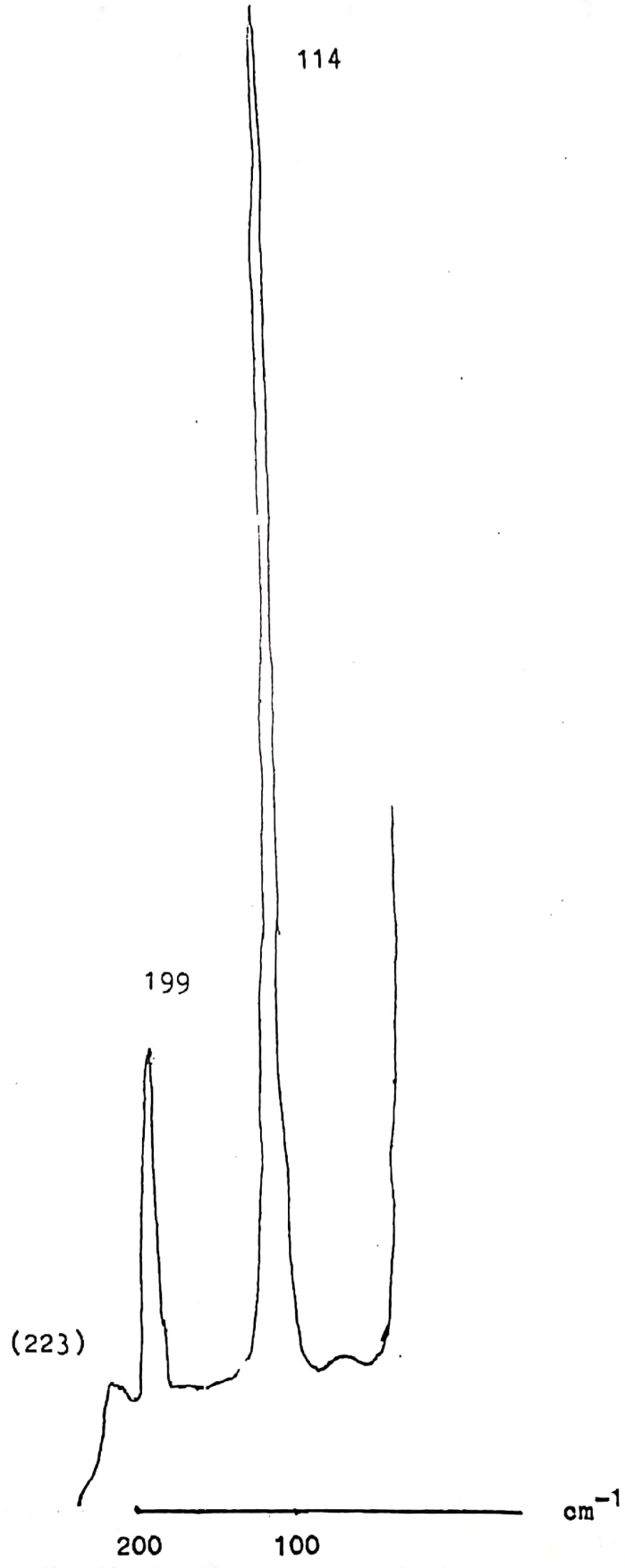
$$2HgI_4^{2-} + ND_3 + 3OD^- \rightarrow NHg_2I + 7I^- + 3D_2O$$

د- فـــي تقديـــرنا، أن السبب الذي يكمن وراء عدم وجود صيغة موحدة للناتج قيد الدراسة في المـــراجع، هـــو قـــلة الأبحـــاث حول ذلك من جهة، ومن جهة ثانية، فإن التحليل الكمي لهذا المـــركب يقتصـــر – وفـــي كل المراجع – على الطريقة الضوئية *Colormetry* . في هذه الطـــريقة يـــتم تحديـــد كميـــة النشـــادر المعتمدة مع كاشف نيسلر بطريقة المقارنة الضوئية (الامتصـــاص الضوئي)، مع محاليل مماثلة معروفة المحتوى من النشادر . وكما هو معروف فـــإن الطـــرق الضوئية تعتمد حسب قانون لامبرت-بيير على اختلاف التراكيز، وبالتالي على اخـــتلاف عـــدد الجزيئات، وليس على طبيعتها ؛ وهذا يعني أن صيغة هذا المركب هنا ليست بذات أهمية ، مما جعل البحث عن هذه الصيغة هامشياً.

بقـــي أن نذكر، أنّ حساسية كاشف نيسلر للنشادر تظهر عند تراكيز منخفضة جداً لهذا الأخير،تبلغ $2.10^{-4}\ g/l$.



الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب NHg_2I.



الشكل (2): طيف رامان للمركب NHg_2I.

REFERENCES المراجع

1- Wood, C.W. and Holliday, A. K. 1971- Inorganic Chemistry. Butterworth London

2- Gutiman, Vi. 1971 – Allgemeine und Anorganische Chemie G m 6H , Weinheim - Germany

3- Volkseirgner Verlag - 1974 - Chemische Schulversuche - Berlin .

4- Alexeyev, V. 1971- Qualtitaive Analysis - MIR - Publisher Moscow 1971 .

5- Jander, G. and Blasius, E. 1977. Einfihrung in das Anorganisch – Chemische Praktikum- Leipzig .

6- Brauer, G. 1972 Handbuch der Preparativen Anorgnische Chemie, Stuttgart .

7-Doerffel,K.1993.Strukturaufklárung–spektroskopie und Rontgenbeugung – Leipzig.

8- Brodersen, K. Becher, H. 1986. Z. Anorg . Allg. Chem. 6 Germany.

9- Brodersen, K. Rudorff, H. 1988. Z. Anorg . Allg. Chem. 4 Germany.

10-Nakamoto, K. 1983, Infrared Spectra of Inorganic and Coordiation Compounds, New York / London .