مجلة جامعة تشرين للدراسات و البحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (24) العدد (12)2002
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (24) No (12) 2002

دراسة الأفعال المتبادلة والعوامل المؤثرة في تشكيل المركبات المعقدة لكلوريد الكادميوم مع كلوريد المغنيزيوم في وسط المحل العضوي Et_2NH

الدكتور محمد ديب *
الدكتور نزار غنام **

(قبل للنشر في 2002/8/31)

□ الملخّص □

تم في هذا البحث دراسة التأثيرات المتبادلة بين $CdCl_2$ و $MgCl_2$ في وسط المحل العضوي دي اتيل أمين (Et_2NH) ترافقت هذه التأثيرات بارتفاع درجة حرارة المزيج في الجملة المدروسة ، وإنتباج الطور الصلب لفترة من الزمن . ودراسة التوازنات الطورية وشروط تشكل المركبات في الجملة التالية :

$$CdCl_2 - MgCl_2-Et_2NH \qquad T=25C^{\circ} \ , \ T=50C^{\circ}$$

وفقاً للتفاعل التالي :

$$aCdCl_2+bMgCl_2+nEt_2NH \rightarrow aCdCl_2.bMgCl_2.nEt_2NH$$

ودرست أيضاً الشروط اللازمة لفصل المركبات المعقدة المتشكلة عن جملها . ودراسة بعض خواصها الفيزيائية والكيميائية بواسطة :

(IR-Spectroscopy) و (UV-Spectroscopy)

أظهرت هذه الدراسة أن التأثيرات المتبادلة بين $CdCl_2$ و $MgCl_2$ في المحل العضوي Et_2NH حدثت في الشروط العادية من درجة حرارة وسرعة تحريك دوراني وزمن ، وتشكلت مركبات متعددة الأمينات لكلوريد الكادميوم والمغنزيوم مع وجود روابط تساندية M-N حيث M=Cd,Mg ، وجسور كلورية أظهرتها الدراسة الطيفية للمركبات.

الكلمات : مفتاح : Et_2NH دي اتيل أمين .

* أستاذ مساعد – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين- اللاذقية .
** مدرس – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين - اللاذقية .

مجلة جامعة تشرين للدراسات و البحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (24) العدد (12)2002
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (24) No (12) 2002

A study of the Interactions and Factors Affecting the Formation of Complex Compounds of Cadmium Chloride with Magnesium Chloride in the Medium of the Organic Solvent Di-ethyle Amine. (Et_2NH)

Dr.Muhammad Deeb [*]
Dr.Nizar Ghannam [**]

(Accepted 31/8/2002)

□ ABSTRACT □

The interactions between $CdCl_2$ and $MgCl_2$ in the medium of the organic solvent Di-ethyle Amine (Et_2NH) were studied . These effects were accompanied by elevation of the temperature of the mixture in the system under study, and swelling of the hard phase for a while . Also were studied the phasic balances , and the formation conditions of compounds in the following system :

$CdCl_2$ - $MgCl_2$-Et_2NH T=25C° , T=50C°

According to the following reaction :

$$aCdCl_2+bMgCl_2+nEt_2N \rightarrow aCdCl_2.bMgCl_2.nEt_2NH$$

The conditions required for separating the compounds formed in their systems, in addition to some physical and chemical characteristics of these compounds were studied by (UV-Spectroscopy) and (IR-Spectroscopy) .

This Study revealed that the interaction between $CdCl_2$ and $MgCl_2$ in the organic solvent Et_2NH , took place in normal conditions , as concerns temperature, speed of the circular movement and time .

The poly amine compounds of the cadmium chloride and Magnesium chloride were formed with coordinate bonds M-N where M=Cd, Mg and chloride bridges revealed by the spectral study of the compounds.

Key Words : (Et_2NH) Di-ethyle Amine

[*] **Assistant professor –Depatment of Chemistry – Faculty of Sciences – Tishreen University-Lattakia-syria.**
[**] **Teacher-Department of Chemistry-Faculty of Sciences –Tishreen –University- Lattakia –syria.**

مقدمة :

تتميز المركبات المعقدة بأهميتها الكبيرة في الكيمياء ، وذلك لتطبيقاتها الواسعة في مختلف المجالات حيث تستخدم في التحليل الكيفي والكمي ، فعلى سبيل المثال عند إضافة مزيج من خلات اليورانيل وخلات المغنيزيوم إلى محلول يحوي شاردة الصوديوم يتشكل معقد راسب أصفر اللون صيغته : $NaMg(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9.9H_2O$ ، حيث يعتبر هذا المعقد كاشف لشاردة الصوديوم [1,5] . وقد استعملت في الآونة الأخيرة بعض المعقدات الداخلية للكشف الكمي حيث يحدد كمية العنصر بدقة متناهية [2,6].

كما تعتبر المركبات المعقدة هامة جداً في حياة الكائنات الحية ، والنباتات ، حيث تحدد العمليات البيولوجية والفيزيولوجية فمثلاً هيموغلوبين الدم هو معقد ذرته المركزية Fe^{+2} هو المادة الأساسية لحياة الكائنات الحية ، بالإضافة إلى أن الكلوروفيل هو معقد ذرته المركزية Mg^{+2} هو المادة الأساسية لحياة النباتات ، في حين أن B_{12}^{6} COENXYM (مستحضر يستعمل ضد الأنيميا) هو عبارة عن معقد ذرته المركزية Co^{+3} ، [3,8] .

ونظراً لأهمية المركبات المعقدة ، فإن البحوث العلمية الكيميائية تتجه لتحضير ودراسة المعقدات العضوية المعدنية والتي يمكن استخدامها في التطور الصناعي والتكنولوجي .

أهمية البحث :

تعتبر المركبات المعقدة التي تحتوي مرتبطاتها على ذرة الآزوت ذات أهمية كبيرة واستخداماتها واسعة [3,4] ، فمثلاً يتحد المركب دي ميتيل غليوكسيم مع شادرة Ni^{+2} مشكلاً معقداً أحمر اللون [5] ويمكن للملح الصوديومي لإتيلين ثنائي امين رباعي حمض الخل أن يتحد مع الكثير من الشوارد المعدنية مشكلاً معقدات هامة في التحليل الكيميائي [6]. فنرى في المثالين السابقين أن ذرة الآزوت في المركبات تقوم بتشكيل روابط تساندية مع ذرة المعقد المركزية ومن هنا تأتي أهمية تشكيل الروابط التساندية ، ويوجد كثير من المركبات المعقدة الحاوية على مرتبطات (Ligands) تحتوي على ذرة آزوت أو أكثر تشكل روابط تساندية كما هو موضح بالأمثلة التالية :

$$[Co(NH_3)(Py)_2(NO_2)_2]^+ \quad , \quad [Co(en)_2Cl_2]^+$$

حيث : Py: بيريدين ، en : ايتيلين ثنائي أمين [2،3] .

أيضاً بنتيجة التأثيرات المتبادلة بين كلوريد الكادميوم اللامائي (يعتبر الكادميوم من العناصر القادرة على تشكيل معقدات وذات طبقة الكترونية ماقبل الخارجية شبه مشبعة ويتشابه مع المعادن القلوية الترابية ببنيته الالكترونية الخارجية) مع كلوريد المغنزيوم اللامائي في وسط المحل العضوي Et_2NH الحاوي على ذرة آزوت تمتلك ثنائية الكترونية حرة N - H ، تتشكل مركبات معقدة وبروابط تساندية M-N حيث (M=Cd, Mg) . ومن خلال دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات المعقدة المتشكلة والمستخرجة من الجمل :$CdCl_2$-Et_2NH , $MgCl_2$ -Et_2NH و $CdCl_2$ - $MgCl_2$- Et_2NH نحدد أهميتها ومجالات استخداماتها فمثلاً تعتبر مركبات الكادميوم المنحلة سامة ويمكن أن نتخلص من سميتها بتحويلها إلى مركبات معقدة جسرية ثنائية النوى ثابتة غير منحلة في الماء حتى وبالتسخين الشديد.

كما تكمن أهمية المركبات المعقدة حيث يمكن استخدامها فيما يلي :

1- لفصل مجموعة من المعادن عن بعضها البعض فمثلاً تشكيل معقد له الصيغة العامة التالية :

$$Na_2[M^{II}(No_2)_4] \quad \text{حيث} \quad M^{II}=Pt,Pd$$

يسمح بفصل البلاديوم والبلاتين من خليطة تحوي العناصر [Fe,Ni,Cu] .

2- في إزالة عسرة الماء .

3–الحصول على مركبات معقدة ثابتة وكتيمة تقي المعدن من التآكل والصدأ.

4–تحدد السلوك الكيميائي للمركبات المعقدة وذلك بتأثيراتها المتبادلة مع مركبات معقدة اخرى [3] .

طرق البحث :

I– تقسم التفاعلات الكيميائية إلى قسمين بحسب الوسط الذي تجري فيه :

1–تفاعلات في الأوساط المائية .

2–تفاعلات في الأوساط اللامائية .

يمكن تحضير العديد من المركبات المقعدة في الأوساط اللامائية ، وذلك عندما يكون استحضارها صعباً في الأوساط المائية ، ويتطلب ذلك شروطاً خاصة وصعبة ، وذلك بسبب تشكل نواتج ثانوية تعيق تشكل المركب الأساسي المطلوب .

حيث يمكن تحضير المركبات المعقدة من التفاعل المباشر بين الملح اللامائي والمحل العضوي السائل فمثلاً التفاعل التالي : [2]

$$NiCl_2 + 6NH_3 \;\; ® \;\; [Ni(NH_3)_6]\,Cl_2 \qquad (1)$$

وتمت دراسة التأثيرات المتبادلة بين كلوريد الكادميوم مع كلوريد المغنيزيوم في وسط المحل العضوي Et_2NH ، في جو الغاز الخامل (N_2) بسبب شراهة الأملاح للرطوبة [9] .تم تحديد النسبة المئوية للكلور (Cl^-%) بطريقة فولهارد (Volhard) وذلك بإضافة زيادة من محلول $AgNO_3$ إلى المحلول الحاوي على شوارد الكلور فنحصل على راسب أبيض AgCl ، ثم نعاير زيادة محلول $AgNO_3$ بواسطة محلول NH_4SCN وبوجود مشعر شب الحديد (III) [6،5] . وحددت النسب المئوية للمغنزيوم (Mg^{++}%) وللكادميوم (Cd^{++}%) بواسطة معايرات تشكيل المعقدات (Complexmetric titrations) باستخدام EDTA الملح الصوديومي لإيتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل وبوجود مشعر ايروكروم الاسود وذلك عند قيم محددة لـ PH لكل شادرة وذلك منعاً للتداخل [7 ،6] وكذلك حددت النسب المئوية للمحل العضوي (Et_2NH%) والموجود في الصيغ المجملة للمركبات بالطرح من 100 مجموع النسب المئوية للكلور والمغنيزيوم والكادميوم . ثم اجريت الحسابات اللازمة للحصول على الصيغ المجملة [14،1].

II– دراسة التأثيرات المبتادلة بين $CdCl_2$ و $MgCl_2$ في المحل العضوي Et_2NH :

تمت دراسة التأثيرات المتبادلة بين كلوريد الكادميوم مع كلوريد المغنيزيوم في وسط المحل العضوي Et_2NHعلى ثلاث مراحل :

- **المرحلة الأولى :**

دراسة التأثيرات المتبادلة في الجملة Et_2NH – $CdCl_2$ عند درجات الحرارة , $T=25C°$:

تمت دراسة التأثيرات المتبادلة بين $CdCl_2$ والمحل العضوي Et_2NH عند درجة حرارة الغرفة ($25C^\circ$)وتم استخدام الجاهز المبين في الشكل (1) .

حيث تم أخذ كمية كيفية من كلوريد الكادميوم (1.44 gr) مع (10 ml) من Et_2NH وعند تحريك المزيج بسرعة قدرها (1200) دورة / دقيقة ، ترافق حدوث التفاعل بارتفاع درجة حرارة المزيج التفاعلي من ($25C^\circ$) إلى ($44C^\circ$) وانتباج الطور الصلب المتشكل خلال فترة زمنية قدرها (4) دقائق وعندها أصبحت الجملة صعبة التحريك بسبب الانتباج الحاصل ، بعد ذلك تم أضافة كمية زائدة من المحل Et_2NH قدرها (20ml) إلى الجملة المدروسة وبعد التحريك لفترة زمنية قدرها (20) دقيقة أنفصلت الجملة إلى طورين صلب أبيض و سائل شفاف عند الدرجة ($25C^\circ$)حيث تم تثبيت حرارة الجملة باستخدام ترموستات (THERMOSTAT) .

وعند أخذ كمية كيفية في تجربة ثانية من كلوريد الكادميوم (1.17 gr) مع (Et_2NH (10ml ، ارتفعت حرارة المزيج التفاعلي من ($25C^{\circ}$) إلى ($39.5C^{\circ}$) مع انتباج الطور الصلب وبعد إضافة (15 ml) من Et_2NH وتحريك الجملة لفترة زمنية قدرها (20) دقيقة عند درجة الحرارة ($25C^{\circ}$) انفصلت الجملة إلى طورين صلب ابيض وسائل شفاف .

يمكن التعبير عن التفاعل الحاصل في الجملة بالمعادلة التالية :

$$a_1CdCl_2 + n_1Et_2NH \ \circledR \ a_1CdCl_2 \,.\, n_1Et_2NH \qquad (2)$$

بعد التأكد من ثبات النسب المئوية للعناصر المشكلة للطور الصلب خلال ثلاث فترات زمنية تقدر كل فترة بـ (10) دقائق ، تم فصل الطور الصلب عن الطور السائل بواسطة فلتر زجاجي وبوجود غاز الآزوت وحددت الصيغة المجملة للطور الصلب فكانت : $2CdCl_2.5Et_2NH$وتم تحديدها على النحو التالي:

بعد تحديد النسب المئوية للكلور ($Cl^{-}\%$) والكادميوم ($Cd^{++}\%$) وللمحل العضوي ($Et_2NH\%$) كما سبق ذكره ، حددت النسب المئوية لكلوريد الكادميوم فكانت $CdCl_2$=49.98% وللمحل العضوي Et_2NH=50.39% . بعد ذلك نجري الحسابات التالية:

	$CdCl_2$	Et_2NH
النسب المئوية	49.98	50.39
نقسم النسب المئوية على الوزن الجزيئي	49.98/183.31=0.2726	50.39/73.14=0.6889
نقسم الرقمين السابقين على أصغرها وهو 0.272	0.2726/0.2726=1	0.6889/0.2726=2.5271
نضرب بـ(2) للتخلص من القيم الكسرية	2*1=2	2*2.5271=5.0542»5
الصيغة المجملة للطور الصلب	$2CdCl_2 \,.\, 5Et_2NH$	

جميع الصيغ المجملة تم تحديدها بهذه الطريقة [1] .

يبين الجدول(1) التركيب الكيميائي للمركب المستخرج من الجملة السابقة .

الجدول (1) التركيب الكيميائي للطور الصلب

الصيغة المجملة للمركب المتشكل في الطور الصلب	**% القيمة التجريبية**			% القيمة الحسابية		
$2CdCl_2.5Et_2NH$	Cd	Cl	Et_2NH	Cd	Cl	Et_2NH
	30.41	19.57	50.39	30.69	19.36	49.93

نلاحظ من الجدول (1) تقارب القيم التجريبية والحسابية.

v المرحلة الثانية :

دراسة التأثيرات المتبادلة في الجملة $MgCl_2$-Et_2NH عند درجات الحرارة , $T=50C^{\circ}$, $T=25C^{\circ}$:

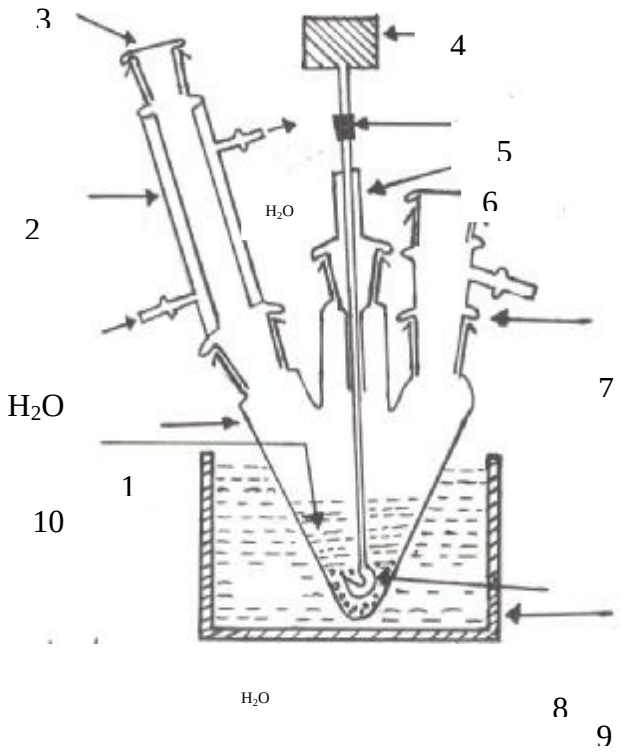
تم دراسة التأثيرات المتبادلة في هذه الجملة $MgCl_2$-Et_2NH بوزن مقداره (0.95gr) يعادل (0.01mol) من $MgCl_2$ مع Et_2NH (10ml) وبسرعة تحريك ميكانيكية للمزيج التفاعلي قدرها (1200) دورة / دقيقة ترافق حدوث التفاعل بارتفاع درجة الحرارة من ($25C^{\circ}$) إلى ($37C^{\circ}$) خلال فترة زمنية قدرها (10) دقائق مع انتباج الطور الصلب .

وعند أخذ كمية كيفية قدرها (0.8gr) من $MgCl_2$ مع (10ml) من Et_2NH حدث أيضاً ارتفاع في درجة حرارة المزيج التفاعلي من ($25C^{\circ}$) إلى ($35.5\ C^{\circ}$) وانتباج الطور الصلب خلال فترة زمنية قدرها (10) دقائق وتشكل طورين صلب وسائل ويمكن التعبير عن التفاعل الحاصل بالمعادلة التالية:

$$b_2M_gCl_2 + n_2Et_2NH \circledR b_2MgCl_2.n_2Et_2NH \qquad (3)$$

وتم فصل الطورين السائل والصلب المتشكل بوجود غاز (N_2) عند الدرجة ($25C^{\circ}$) ، وحددت الصيغة المجملة للجسم الصلب وهي $MgCl_2 . 2Et_2NH$ وفق المعادلة :

$$MgCl_2 + 2Et_2NH \rightarrow MgCl_2.2Et_2NH \qquad (4)$$



الشكل (1) – جهاز لإجراء التفاعلات التي تتطلب تحريكاً ميكانيكياً

1– حوجلة اجاصية الشكل بثلاث فتحات 2– مبرد عادي 3– سدادة مصنفرة

4–محرك كهربائي 5– وصلة مطاطية 6–قطعة وصل مصنفرة من الوسط

7–قطعة وصل حرف T 8– قضيب تحريك زجاجي معوليه الشكل 9– ترموستات 10–المزيج التفاعلي

ومن أجل دراسة التأثيرات المتبادلة في الجملة $MgCl_2$-Et_2NH عند درجات الحرارة الأعلى من درجة حرارة الغرفة ($25C^{\circ}$) والأخفض من درجة غليان المحل Et_2NH ($56C^{\circ}$) ، اختيرت الدرجة ($50C^{\circ}$) ، حيث تم إضافة كمية زائدة من المحل Et_2NH قدرها (25ml) إلى الجملة السابقة ورفعت درجة الحرارة إلى($50C^{\circ}$) مع التحريك المستمر بسرعة قدرها (1200) دورة / دقيقة ولفترة زمنية قدرها (20) دقيقة ، حدث توازن طوري جديد وتشكل طورين ، طور صلب وطور سائل وتم فصل الطورين عن بعضهما البعض بوجود غاز الآزوت ، ومن ثم تم تبريد الطور السائل إلى الدرجة ($25C^{\circ}$) فتشكل طور صلب آخر يختلف في تركيبه عن الطور الصلب الأساسي المحدد بالمعادلة (4) وحددت صيغته المجملة وهي:

$$MgCl_2.4Et_2NH$$

ويبين الجدول (2) التركيب الكيمائي للمركبين $MgCl_2.2Et_2NH$, $MgCl_2.4Et_2NH$

الجدول (2) التركيب الكيميائي للطور الصلب

الصيغة المجملة للمركبات المتشكلة في الأطوار الصلبة	% القيمة التجريبية			% القيمة الحسابية		
	Mg	**Cl**	**Et_2NH**	Mg	**Cl**	**Et_2NH**
$MgCl_2{\cdot}2Et_2NH$	9.92	30.01	60.11	10.06	29.36	60.57
$MgCl_2{\cdot}4Et_2NH$	6.12	18.35	75.64	6.26	18.28	75.44

نلاحظ من الجدول (2) تقارب القيم التجريبية والحسابية .

وبمقارنة صيغة المركب $2CdCl_2.5Et_2NH$ المتشكل في المرحلة الأولى مع صيغة المركب: $MgCl_2{\cdot}2Et_2NH$ المتشكل في المرحلة الثانية نلاحظ ارتباط خمس جزيئات منEt_2NH مع جزيئتين من كلوريد الكاديوم وارتباط جزيئتين من Et_2NH مع جزئية واحدة من كلوريد المغنزيوم ،ومن المحتمل أن يعزى السبب إلى تشكل معقد ثنائي النوى .

v المرحلة الثالثة :

دراسة التأثيرات المتبادلة في الجملة $CdCl_2$-$MgCl_2$-Et_2NHعند درجات الحرارة $T=25C^\circ$، $T=50C^\circ$

ترافق تشكل هذه الجملة ارتفاع في درجة حرارة المزيج التفاعلي تبعاً لنسب المواد الداخلة في التفاعل وانتباج الطور الصلب في مرحلة من مراحل التفاعل ، وذلك عند سرعة تحريك ميكانيكية بلغت (1200)دورة / دقيقة ، وتم تشكيل المركبات المعقدة في الجملة المدروسة وفقاً للتفاعل التالي :

$$aCdCl_2 + bMgCl_2 + nEt_2NH® \ aCdCl_2.\ bMgCl_2.\ nEt_2NH \qquad (5)$$

وتمت دراسة المرحلة الثالثة على خطوات ثلاثة هي :

a–الخطوة الأولى : عندما تكون النسبة المولية للمواد الصلبة الداخلة في التفاعل (1:1) .

لقد حدث التفاعل في هذه الخطوة بأخذ كمية قدرها (0.92 gr) من كلوريد الكادميوم ومزجها مع كمية قدرها (0.48 gr) من كلوريد المغنيزيوم في(10 ml) من Et_2NH وحصل تفاعل بين المزيج وترافق ارتفاع درجة الحرارة من ($25C^\circ$درجة حرارة الغرفة) إلى ($34.5C^\circ$) ، وبزيادة فترة التحريك ورفع درجة حرارة الجملة إلى ($50C^\circ$) ، لوحظ تجانس بين الطورين السائل والصلب ، وبعد مرور (35) دقيقة انفصل الطوران عن بعضهما البعض وأخذ الطور الصلب شكل قوام زيتي متماسك ولزج وحجم أصغر مما كان عليه في بداية التفاعل ، وهذا يدل على زيادة الإنحلالية المشتركة لكلوريدات المغنيزيوم والكادميوم في الطور السائل وهذا ما أكده التحليل الكيميائي للجملة ، وبعزل الطور الزيتي عن الجملة ، وتبريده إلى الدرجة ($25C^\circ$) ، لوحظ تحوله إلى كتلة صلبة قوية متماسكة قليلة الانحلال في الماء حتى عند درجة الغليان حيث بلغت (0.95%) ، وتم تحديد الصيغة المجملة لهذا المركب وهي :

$$2CdCl_2.MgCl_2.3Et_2NH$$

ثم تمت دراسة الطور السائل ، وبعد تبريده إلى الدرجة ($25C^\circ$) لمدة زمنية طويلة . فقد تشكلت بلورات ابرية الشكل . وتم تحديد صيغتها المجملة وهي : $2CdCl_2.MgCl_2.5Et_2NH$

b–الخطوة الثانية : عندما تكون النسبة المولية للمواد الصلبة الداخلة في التفاعل (1:2) .

بعد حدوث التأثيرات المتبادلة في الجملة عند الدرجة ($50C^\circ$)انفصلت إلى طور سائل وصلب ، وبعد فصل الطورين عن بعضهما البعض وتبريد كل منهما حتى الدرجة ($25C^\circ$) حددت صيغة الطور الصلب فكانت : $CdCl_2.2MgCl_2.6Et_2NH$ في حين انفصل مركب أبري الشكل من الطور السائل حددت صيغته المجملة فكانت: $CdCl_2\ .2MgCl_2.8Et_2NH$ ، لا ينحل هذا المركب في الماء عند درجة الغليان بل ينحل في حمض الازوت بالتسخين .

c– الخطوة الثالثة : عندما تكون النسبة المولية للمواد الصلبة الداخلة في التفاعل (2:1)

بعد حدوث التفاعل كما في المعادلة (5) وحصول التوازن الطوري في الجملة عند الدرجة(50C°)، انفصلت الجملة إلى طور سائل شفاف وطور صلب أبيض اللون ، وطور زيتي تصلب عندما تم عزله عن الجملة وتبريده إلى الدرجة (25C°) .

تمت دراسة انحلالية الطور الصلب الأبيض و تبين أنه لا ينحل في الماء عند درجة الغليان ، بل ينحل في حمض الآزوت بالتسخين وحددت صيغته المجملة وهي $3CdCl_2 .MgCl_2.9Et_2NH$

ويبين الجدول (3) شروط تشكيل معقدات متعددة الأمينات لكلوريد الكادميوم والمغنيزيوم ويبين الجدول (4) التركيب الكيميائي للمركبات المتشكلة في الطور الصلب حيث يظهر التقارب بين القيم التجريبية والحسابية [10,11,12] .

جدول (3) شروط تشكيل معقدات متعددة الأمينات لكلوريد الكادميوم و المغنيزيوم

No	شروط تشكيل المعقدات							% تحليل الطور الصلب				الصيغة المجملة للمركبات المتشكلة في الطور الصلب
	النسبة المولية		الكمية المأخوذة (gr)		حجم المحل العضوي Et_2NH	زمن التحريك بالدقيقة (mn)	سرعة التحريك دورة / دقيقة	Cd	Mg	Cl	Et_2NH	
	$CdCl_2$	$MgCl_2$	$CdCl_2$	$MgCl_2$								
1	1	1	0.92	0.48	40 ml	35	1200	32.50	3.71	31.50	33.00	$2CdCl_2.MgCl_2.3Et_2NH$
2	1	2	0.92	0.95	50	85	1200	13.34	6.08	27.00	54.57	$CdCl_2.2MgCl_2.6Et_2NH$
3	2	1	1.8	0.48	50	45	1200	26.00	1.79	21.98	49.99	$3CdCl_2.MgCl_2.9Et_2NH$

جدول (4) التركيب الكيميائي للمركبات المتشكلة في الطور الصلب.

No	الصيغة المجملة للمركبات المتشكلة في الطور الصلب	% القيمة التجريبية				% القيمة الحسابية			
		Cd	Mg	Cl	Et_2NH	Cd	Mg	Cl	Et_2NH
1	$2CdCl_2.MgCl_2.3Et_2NH$	32.50	3.71	31.50	**33.00**	32.99	3.56	31.22	32.20
2	$CdCl_2.2MgCl_2.6Et_2NH$	13.34	6.08	27.00	54.57	13.83	5.98	26.17	54.00
3	$3CdCl_2.MgCl_2.9Et_2NH$	26.00	1.79	21.98	49.99	25.87	1.86	21.76	50.50

III–دراسة المركبات المعقدة المتشكلة بمطيافية الأشعة مادون الحمراء :

تمت دراسة طيوف المركبات المعقدة المتشكلة بجهاز مطيافية الأشعة مادون الحمراء (IMBACT410) ضمن الشروط التالية :

No:off Scans 16 , Resolution 4 , Detector: PTGS KBr

درست الطيوف الامتصاصية لنمط ارتباط كلوريد الكادميوم مع كلوريد المغنيزيوم في دي اتيل أمين للمركبات المتشكلة ضمن المجال ($400\text{-}4000Cm^{-1}$) .

تعتمد دراسة طيوف IR على هدفين أساسيين :

1– كشف التغيرات في تواترات الاهتزازات الامتطاطية (Stretching) والتشوه (Deformation) ، العائدة للروابط (M-Cl) حيث : (M=Cd,Mg) ، (N-H) ، (C-N) .

2–الحصول على تواترات لاهتزازات جديدة تعود للروابط من النوع M-N.

وتبين الأشكال (2-1,II,III,IV,V) ، طيوف IR للمركبات المتشكلة في الطور الصلب وهي كالتالي :

2-1: $2CdCl_2.5Et_2NH$, 2-II: $MgCl_2.2Et_2NH$

2-III: $2CdCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 3Et_2NH$, 2-IV: $CdCl_2 . 2MgCl_2.6Et_2NH$

2-V: $3CdCl_2 . MgCl_2.9Et_2NH$

لوحظ ضمن المجال Cm^{-1} 400-700 ، وجود عصابات امتصاص تعود لروابط من النوع M-N، في حين لوحظ ضمن المجال Cm^{-1} 700-1000 وجود عصابات امتصاص تعود لروابط من النوع M-Cl أما ضمن المجال Cm^{-1} 800-1300 فقط لوحظ عصابات امتصاص تعود لروابط من النوع C – N ، وبالنسبة للمجال Cm^{-1} 3100-3700 تبين وجود عصابات امتصاص تعود لروابط من النوع N – H ، أما ضمن المجالين Cm^{-1} 1390 إلى 1640 و cm^{-1} 2100 إلى 3100 فقد تبين وجود عصابات امتصاص تعود إلى اهتزازات تشوه للروابط السابقة الذكر . كما أن هناك عصابات امتصاص تعود إلى اهتزازات تشوه وامتطاط تعود لجسور كلورية .

وبمقارنة أطياف ما تحت الأحمر في الشكلين 2-I و 2-II مع أطياف ما تحت الأحمر العائدة لـ $MgCl_2$, $CdCl_2$ نلاحظ أن سبب انزياح عصابات الامتصاص نحو قيم العدد الموجي الاكبر من المحتمل أن يكون على حساب تشكل الرابطة M-N والتي تقوم بتوزيع الكثافة الإلكترونية للروابط M-Cl ، C-N و N-H . وكذلك عند مقارنة أطياف ماتحت الأحمر الأشكال (2-III,IV.V) مع أطياف ماتحت الأحمر الشكلين (2-I, II) نلاحظ أن أطياف ما تحت الحمراء العائدة للمركبات ذات الصيغة المجملة العامة التالية : $aCdCl_2 \cdot bMgCl_2 \cdot nEt_2NH$ حيث (n=3,6,9 - b=1,2 - a=1,2,3) تختلف عن أطياف ماتحت الأحمر للمركبين الأساسيين : $MgCl_2 \cdot 2Et_2NH$, $2CdCl_2 \cdot 5Et_2NH$ والمشكلين للمركبات المعقدة ، وإن عصابات امتصاصها تقع بشكل عام ضمن عصابات المركبات الأساسية .ونستدل من ذلك على أن المركبات المعقدة ذات الصيغة المجملة العامة التالية : $aCdCl_2.bMgCl_2.nEt_2NH$ قد تشكلت من المركبين الأساسيين التاليين : , $bMgCl_2. \ n_1Et_2NH$ $aCdCl_2.(n\text{-}n_1)Et_2NH$ حسب معادلة التفاعل التالية :

$$aCdCl_2(n\text{-}n_1)Et_2NH + bMgCl_2.n_1Et_2NH \circledR aCdCl_2 \cdot bMgCl_2 \cdot nEt_2NH \qquad (6)$$

[13-14-15]

IV– دراسة المركبات المتشكلة بمطيافية فوق البنفسجي :

تم دراسة المركبات المعقدة المتشكلة بمطيافية فوق البنفسجي باستخدام الجهاز :

SP8-400 UV/Vis Spectrophotometer وذلك في المجال (nm)180-400 . والذي يعتمد على قياس الكثافة الامتصاصية . حيث أن جزئيات المواد تمتص الأشعة وفقاً لبنائها الإلكتروني . وعند دراسة اطياف UV للمركبات المتشكلة تبين

أن موقع عصابات امتصاص جميع المركبات يقع في مجال الأشعة ما فوق البنفسجية القريب أي في المجال (200-380(nm على حين أن موقع امتصاص المحل المستخدم للمقارنة يقع في مجال الأشعة ما فوق البنفسجية البعيد وهذا مايجعله شفاف في مجال الأشعة ما فوق البنفسجية القريب . ولقد تم تغير طول الموجة باليد ولذلك رسمت الأشكال (3-A,B,C,D,E) يدوياً .

يبين الشكل (3-B) عصابتين للامتصاص الاعظمي للمركب $MgCl_2.2Et_2NH$ في الميتانول بتركيز (1%) عند الطولين الموجيين $\lambda_{max,1} = 232(nm)$ ، $\lambda_{max,2} = 301(nm)$ على حين أن الامتصاص الأعظمي لكلوريد المغنزيوم (1%) يوافق طول موجة اعظمي $\lambda_{max} = 220(nm)$. نستنتج من ذلك دخول المرتبطة السائلة Et_2NH إلى كلوريد المغنيزيوم أدى إلى حدوث فعلين فعل هيبركرومي hyperchrome أي زيادة في شدة الامتصاص وفعل باتوكرومي bathochrome أي انزياح عصابة الامتصاص نحو طول الموجة الأكبر [14]. وبالمثل إن الامتصاص الأعظمي للمركب $2CdCl_2 \cdot 5Et_2NH$ في الميتانول بتركيز (1%) يوافق طول موجة اعظمي $\lambda_{max,1} = 279(nm)$ الشكل (3-A) ، على حين الامتصاص الأعظمي لكلوريد الكادميوم (1%) يوافق طول موجة أعظمي $\lambda_{max} = 212(nm)$ ، أي أن دخول المرتبطة السائلة Et_2NH إلى كلوريد الكادميوم أدى إلى حدوث فعلين فعل هيبركرومي وفعل باتوكرومي كما سبق ذكره.

في حين يبين الشكل (3-C) عصابة امتصاص أعظمية للمركب $2CdCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 3Et_2NH$ في الميتانول بتركيز (1%) عند طول الموجة $\lambda_{max,1} = 240(nm)$ مع حدوث انقطاع في قراءة الامتصاص عند طول الموجة (310nm) ، والشكل (3-D) يظهر عصابة امتصاص أعظمية للمركب $CdCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 6Et_2NH$ في الميتانول بتركيز (1%) عند $\lambda_{max,1} = 244(nm)$ والشكل (3-E) يبين عصابتين للامتصاص الاعظمي عند الطولين الموجيين $\lambda_{max,1} = 239(nm)$ و $\lambda_{max,2} = 293(nm)$ من خلال مقارنة الاشكال (3-A) ، (3-B) (3-C) ، (3-D) و (3-E) نلاحظ إن الأطوال الموجية الأعظمية [$\lambda_{max,1} = 240(nm)$ للمركب في الشكل (3-C) ، $\lambda_{max,1} = 244(nm)$ للمركب في الشكل (3-B) و $\lambda_{max,1} = 239(nm)$ للمركب في الشكل (3-E)] تقع بين الطولين الموجيين الأعظميين $\lambda_{max,1} = 279(nm)$ للمركب في الشكل (3-A) و $\lambda_{max,1} = 232(nm)$ للمركب في الشكل (3-B) . في حين نجد $\lambda_{max,2} = 293(nm)$ للمركب في الشكل (3-E) أصغر من $\lambda_{max,2} = 301(nm)$ للمركب في الشكل (3-B) وأكبر من $\lambda_{max,1} = 279(nm)$ للمركب في الشكل (3-A) .

مما سبق نستنتج أن المركب المعقد $2CdCl_2 \cdot 5Et_2NH$ تشكل حسب معادلة التفاعل التالية :

$$2CdCl_2 + 5Et_2NH \rightarrow 2CdCl_2 \cdot 5Et_2NH \quad (7)$$

وكذلك المركب المعقد $MgCl_2 \cdot 2Et_2NH$ تشكل حسب معادلة التفاعل التالية:

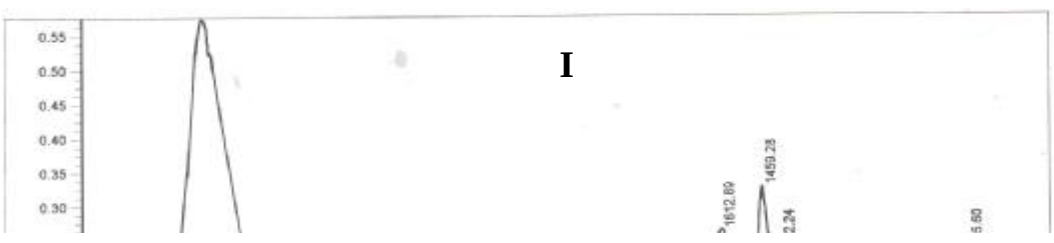
$$MgCl_2 + 2Et_2NH \rightarrow MgCl_2 \cdot 2Et_2NH \quad (8)$$

في حين أن المركبات المقعدة ذات الصيغة المجملة التالية :$aCdCl_2 \cdot bMgCl_2 \cdot nEt_2NH$

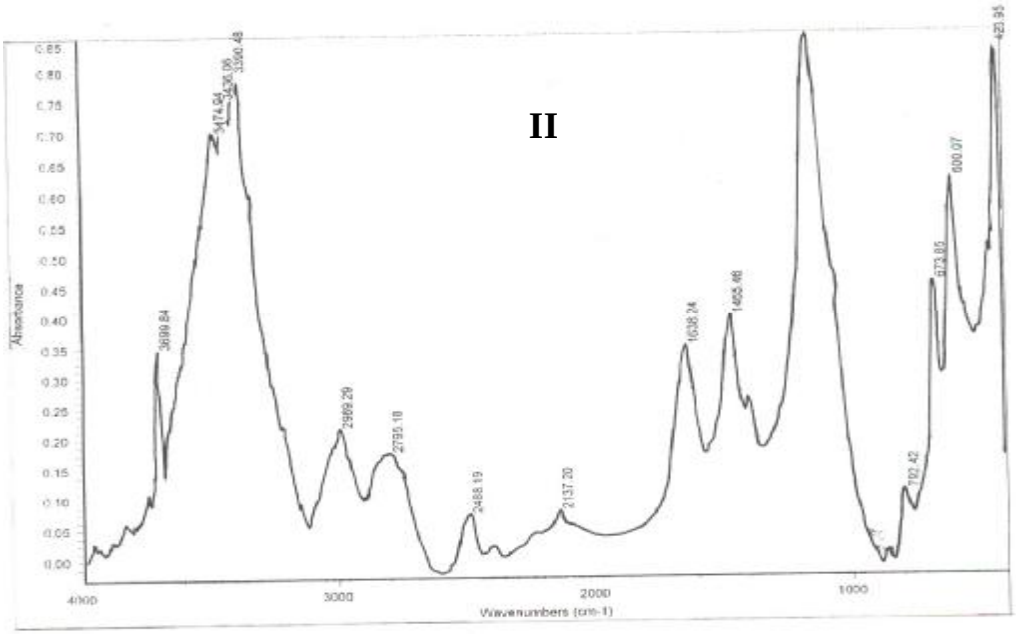
تشكلت وفق معادلة التفاعل التالية :

$$aCdCl_2 + bMgCl_2 + nEt_2NH \rightarrow aCdCl_2 \cdot bMgCl_2 \cdot nEt_2NH \quad (9)$$

حيث : (a=1,2,3- b=1,2- n =3,6,9) [14]



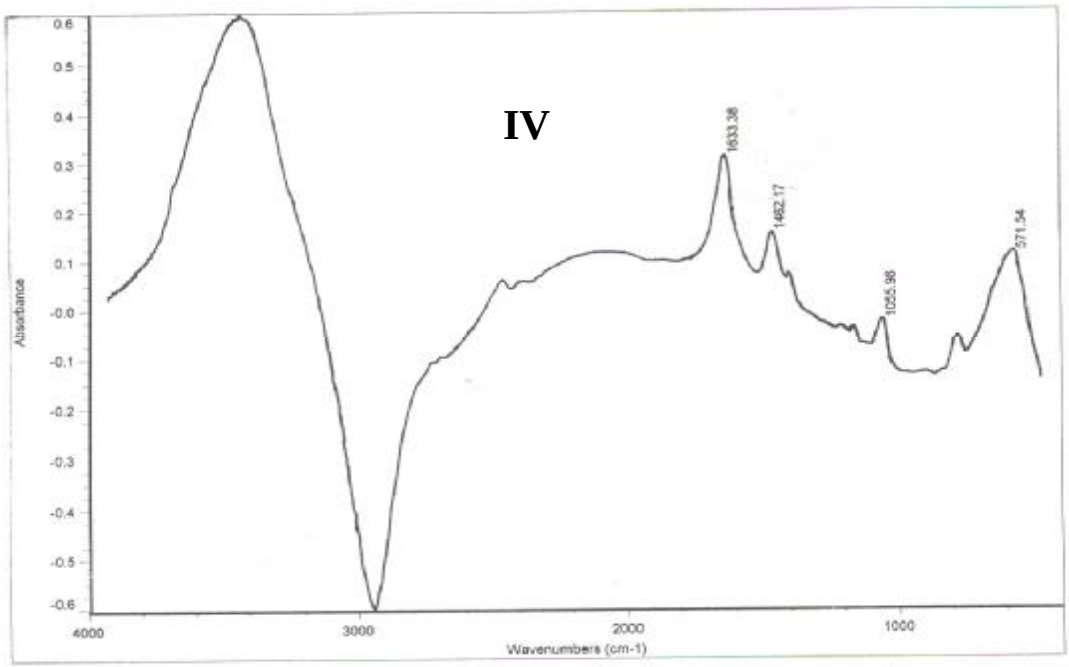
الشكل (2-I) طيف ما تحت الأحمر (IR) للمركب $2CdCl_2.5Et_2NH$



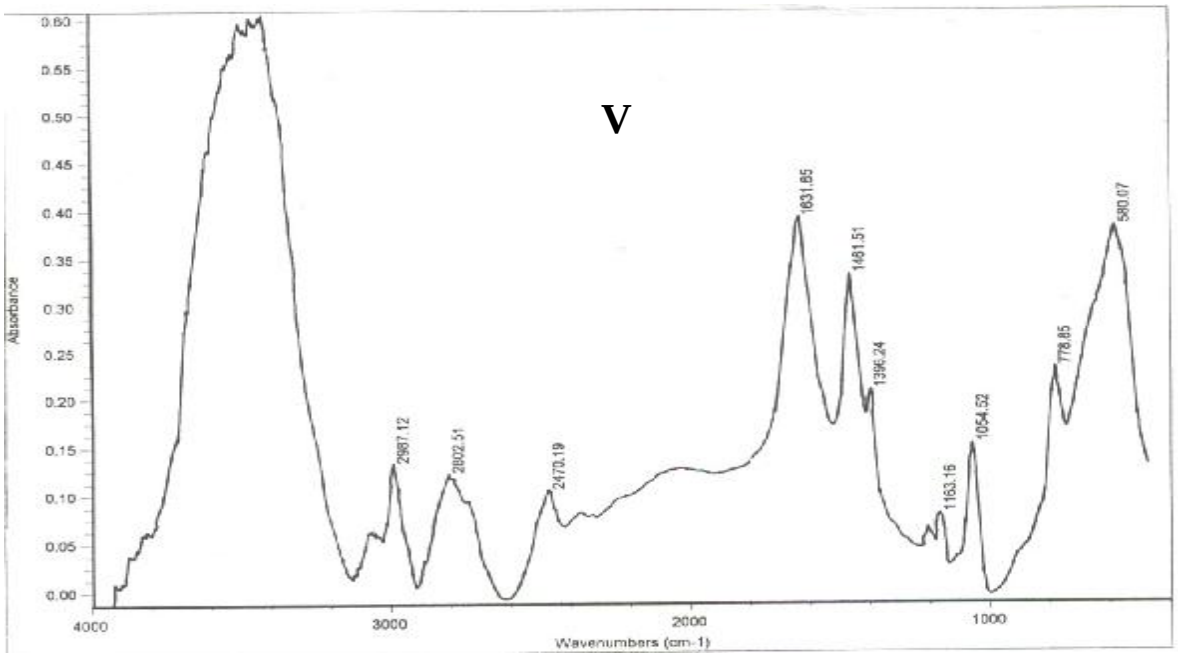
الشكل (2-II) طيف ماتحت الأحمر (IR) للمركب $MgCl_2.2Et_2NH$

III

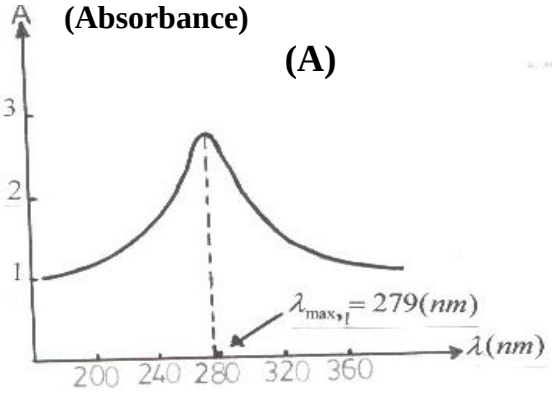
الشكل (2-III) طيف ماتحت الأحمر (IR) للمركب $2CdCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 3Et_2NH$



الشكل (2-IV) طيف ماتحت الأحمر (IR) للمركب $CdCl_2 \cdot 2MgCl_2.6Et_2NH$

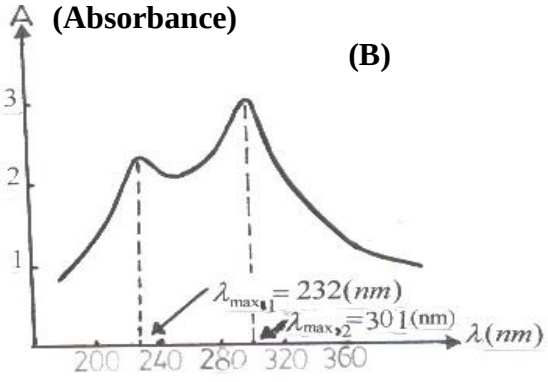


الشكل (2-V) طيف ماتحت الأحمر (IR) للمركب $3CdCl_2 . MgCl_2.9Et_2NH$



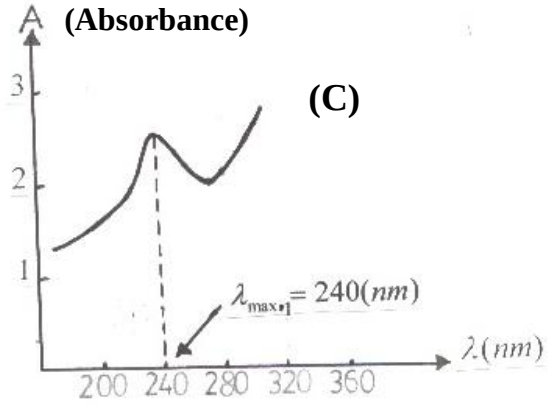
الشكل (3-A) طيف UV للمركب

$2CdCl_2.5Et_2NH$ في الميتانول بتركيز 1%

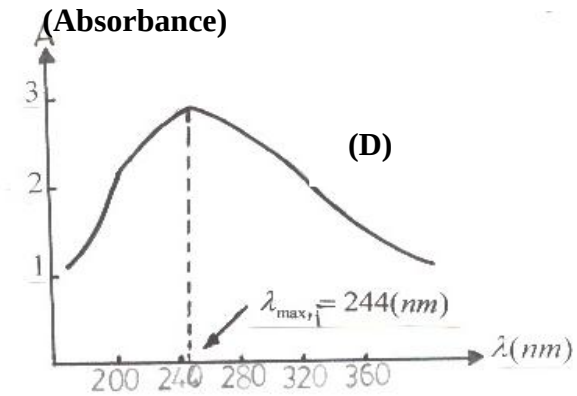


الشكل (3-B) طيف UV للمركب

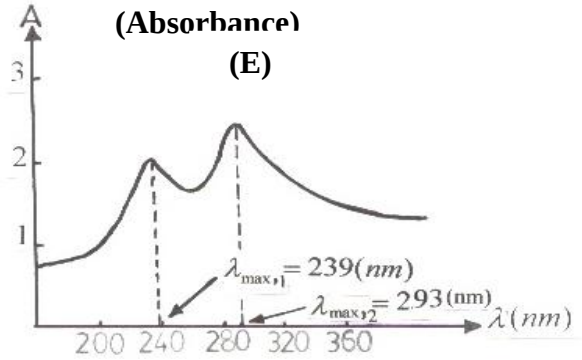
$MgCl_2.2Et_2NH$ في الميتانول بتركيز 1%



الشكل (3-C) طيف UV للمركب $2CdCl_2 . MgCl_2 . 3Et_2NH$ في الميتانول بتركيز 1%



الشكل (3-D) طيف UV للمركب $CdCl_2 . 2MgCl_2.6Et_2NH$ في الميتانول بتركيز 1%



الشكل (3-E) طيف UV للمركب $3CdCl_2 . MgCl_2.9Et_2NH$ في الميتانول بتركيز 1%

النتائج والمناقشة :

1- حدوث التأثيرات المتبادلة بين كلوريد الكادميوم وكلوريد المغنيزيوم في وسط المحل العضوي Et_2NH في الشروط العادية (درجة الحرارة ، زمن حدوث التفاعل وسرعة التحريك الدوراني) حيث تشكلت المركبات التالية : $MgCl_2{\cdot}2Et_2NH$ $2CdCl_2{\cdot}5Et_2NH$ في الجملة ثنائية المكون . وتشكلت المركبات المعقدة ذات الصيغة المجملة العامة التالية :

$aCdCl_2{\cdot}bMgCl_2{\cdot}nEt_2NH$ في الجمل ثلاثية المكون [11،12] حيث :

(n = 3,6,9 -b=1,2 -a=1,2,3) .

2-إن زمن حدوث التأثيرات المتبادلة في الجملة ثلاثية المكون $CdCl_2$ - $MgCl_2$ - Et_2NH أكبر من زمن حدوثها في الجملة ثنائية المكون MCl_2 - Et_2NH حيث M=Cd,Mg يبين الجدول (3) هذه الأزمنة مقدرة بالدقيقة .

3-أن ارتفاع درجة حرارة المزيج التفاعلي في الجملة ثلاثية المكون $CdCl_2$ - $MgCl_2$ -Et_2NH وانخفاض حجم المزيج التفاعلي بحدود 25% ، في مرحلة لاحقة من مراحل التفاعل إنما يؤكد على حدوث التأثيرات المتبادلة ، وارتفاع الانحلالية المشتركة لكوريد الكادميوم والمغنيزيوم في الطور السائل من الجملة المدروسة ، والذي يتم فيه أيضاً تشكيل معقدات تنفصل على شكل بلورات ابرية الشكل وذلك بعد تحديد منطقة التبلور والشروط اللازمة للفصل وذلك بتبخير المحل .

4- إن أطياف ما تحت الأحمر للمركبات المدروسة ، تؤكد على انزياح تواترات اهتزاز الامتطاط والتشوه للروابط M-Cl حيث (M=Cd , Mg) , C- N , N-H ويعود سبب هذا الإنزياح إلى تشكل رابطة جديدة M-N ، حيث تقوم بتوزيع الكثافة الإلكترونية للروابط السابقة والمجاورة لها [13-14] .

5- تبين أطياف ما تحت الحمراء ، على وجود جسور كلورية ، وهذا يدل على أن البنية للمعقدات ($aCdCl_2.bMgCl_2.nEt_2NH$)هي (بولي) أي متعدد أمينات كلوريد الكادميوم والمغنزيوم .

6-تبين أطياف ماتحت الأحمر على أن الرابطة M-N ضعيفة ولذلك تستطيع المرتبطات التي تشكل مع ذرة المعدن في المعقد رابطة أقوى تساندية أن تزيح المحل Et_2NH من المعقد ولذلك تستطيع هذه المركبات المعقدة أن تعمل كمبادلات .مثال : إن (en) ايتلين ثنائي أمين يزيح المرتبطات (NH_3) في التفاعل التالي[3] :

$$[M(NH_3)_6]^{n+} + 3en \rightarrow [M(en)_3]^{n+} + 6NH_3$$

حيث M : الذرة المركزية للشاردة المعقدة .

7-أن أطياف فوق البنفسجي ، تؤكد على أن المركبات المعقدة المتشكلة ذات الصيغة المجملة التالية

$aCdCl_2.bMgCl_2.nEt_2NH$ حيث (a=1,2,3 -b=1,2 n = 3,6,9) .تشكلت من المركبات الأساسية التالية :

$MgCl_2.2Et_2NH$, $2CdCl_2.5Et_2NH$. [14]

في دراسات تجريبية سابقة ومشابهة لهذه الدراسة تم دراسة التأثيرات المتبادلة بين كلوريد التوتياء مع كلوريدات عناصر المجموعة الرئيسية الأولى IA والثانية IIA في وسط المحل العضوي دي اتيل ايتر (Et_2O) [16] وفق التفاعل التالي :

$$M^nCl_n + ZnCl_2 + PEt_2O \rightarrow M^nCl_n.ZnCl_2.PEt_2O \qquad (10)$$

حيث : M=Li , M g , Ca , n=1.2 , P=2-4

واستخرجت من الجملة الثلاثية : M^nCl_n - $ZnCl_2$ - PEt_2O مركبات معقدة نذكر منها :

$LiCl.ZnCl_2.4Et_2O$, $MgCl_2.ZnCl_2.Et_2O$, $CaCl_2.ZnCl_2.4Et_2O$

ويبين الجدول (5) القيم التجريبية لتحليلها:

الجدول (5) القيم التجريبية لتحليل الطور الصلب

الصيغة المجملة للطور الصلب	M	القيم التجريبية لتحليل الطور الصلب %			
		M	Zn	Cl	Et_2O
$LiCl.ZnCl_2.4Et_2O$	Li^+	1.39	13.2	21.85	63.11
$MgCl_2.\ ZnCl_2.Et_2O$	Mg^{++}	5.95	17.44	36.57	39.00
$CaCl_2.\ ZnCl_2.4Et_2O$	Ca^{++}	7.12	12.5	25.95	54.65

تمتلك المركبات المتشكلة في الجملة السابقة خواص هامة نذكر أهمها [16]:

1- تحتوي على روابط تساندية M-O ضعيفة حيث يعتبر Et_2O مرتبط مانح ضعيف .

2- تحتوي بنيتها على جسور كلورية .

3- تتفكك حرارياً وعلى مراحل وبحسب درجة الحرارة .

من خلال تلك الخواص تستخدم في التطبيقات العملية للحصول على كلوريد التوتياء وكلوريدات عناصرالمجموعتين الرئيسيتين IIA, IA بشكل نقي ، وللحصول على معادن Zn , IA , IIA عالية النقاوة .

وبتبديل ذرة الاكسجين في المحل العضوي (Et_2O) بـ (NH) نحصل على المحل العضوي (Et_2NH) المستخدم في الدراسة . وبمقارنة المركبات التي تمت دراستها مع المركبات المدروسة سابقاً نتوقع أن يكون لها تطبيقات واعدة في المستقبل كونها تمتلك مواصفات قريبة من مواصفات المركبات المدروسة سابقاً من حيث طريقة تشكلها وفصلها عن جملها وطبيعة الروابط التساندية والجسور الكلورية.

المراجع :

.....

1- SKOOG. D.A ,WEST.D.M,JAMESHOLLER.F<<Fundamentals of Analytical chemistry >> 1988 Fifth Edition .New York P. 33,36,29,76,208 –211

2- Zelewsky . A.V , << Stereochemistry of coordination compounds>> 1996 John wiley , sons Ltd . Chichester. P.50 , 66-67 , 86-89 , 113 , 162 .

3- CRABRREE.R.H,<<THE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY OF THE TRANSITION METALS>> second Edition , 1994 , John wiley , sons , Inc , New york . P.3-4,434-435 .

4- Bailey .P.D, Morgan . K.M, <<organonitrogen chemistry >> 1996 .Oxford university press Inc , New York . P.4-13 .

5- Alexeyev.v.<< QUALITATIVE ANALYSIS>> 1971 . MIR. MOSCOW p.93, 99-100 ,294 , 349 , 361 .

6- Pierce.W.C, Haenisch.E.L, sawyer.D.T<< Q UANTITATIVE ANAYSIS >> 1985 , Fourth edition .John wiely sons , Inc. New York and London . P.320, 329 –330 , 376 .

7- SCHWARZENBACH.G, FLASCHKA.H, << COMPLEXOMETRIC TITRATIONS>> 1969 METHUEM, COLTD , LONDON . P.160 , 268-270

8- CARET. R.L, DENNISTON.K.J, TOPPING.JJ, << PRINCIPLES , APPLICATIONS OF inorganic and organic Biological chemistry >> 1993 .wm C.Brown Communications , Inc . USA . P. 428-431 , 424-426 .

9- SHRIVER.D.F,ATKINS.P.W,LANGFORD.C.H, << INORGANIC CHEMI- STRY >> 1990 .W.H.freeman and company,New York . P.162-163,424.

10- ميرسيدف. أو ، ديموفا .ت.ن . 1985 – هيدريدبور المعادن الانتقالية ، منشورات دوشن – دوشانبي ، 23–21 . (باللغة الروسية).

11- جوخوفيتيسكي .أ.أ، شفار تسمان .ل.أ .1979 – المنهاج المختصر في الكيمياء الفيزيائية ، منشورات ميتالورجيا – موسكو ، 98–94 .(باللغة الروسية) .

12- أويليس . س . 1989 – التوازانات الطورية في التكنولوجيا الكيميائية ، في جزئين . منشورات مير – موسكو ، 427–424 ، 279–282 .(باللغة الروسية) .

13- MARGAETA.A, MTEESCU.GH.D<<Infrared spectroscopy >>1972 . Ed : tehnica Bukarest , Romania. P. 103,120,507-510.

14- Lambert.J.B, shurvell . H.F,Lightner . D.A, Graham cooks . R. <ORGANIC STRUCTURAL SPECTROSCOPY>> 1998 . Prentice – Hall, Inc . New Jersey , USA . P . 189-196 , 202-203,282-283,294

15- BAILEY , PH.S, bailey .ch.A,<<organic chemistry-Abrief survey of concepts and Applications >> sixth Edition , 2000, Prentice –Hall, Inc. New Jersey . USA. P. 516-518.

16- ريشاتوفنا .أ.ت . 1992 – دراسة التأثيرات المتبادلة لهالوجينات التوتياء مع هالوجينات معادن المجموعتين IA ،IIA ، منشورات معهد الكيمياء – دوشانبي ، 8–5 . (باللغة الروسية) .