مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (27) العدد (1) 2005
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol. (27) No (1) 2005

دراسة التأثيرات المتبادلة وتشكيل المركبات المعقدة بين كلوريد البيريليوم وكلوريد التوتياء في وسط المحل العضوي ثنائي ايتيل الايتر (Et_2O)

الدكتور محمد ديب*

(قبل للنشر في 2005/1/10)

□ الملخّص □

تم في هذا البحث دراسة التأثيرات المتبادلة بين كلوريد البيريليوم وكلوريد التوتياء في وسط المحل العضوي ثنائي ايتيل الايتر (Et_2O: Diethyl Ether). ترافقت هذه التأثيرات بارتفاع درجة حرارة المزيج التفاعلي في الجملة المدروسة، وتم دراسة التوازنات الطورية وشروط تشكل المركبات المعقدة الايترية لكلوريدات البيريليوم والتوتياء في الجملة الثلاثية: $BeCl_2 - ZnCl_2 - Et_2O$ عند درجة الحرارة $25\,^oC$ وفقا للتفاعل التالي:

$$a\,BeCl_2 + b\,ZnCl_2 + n\,Et_2O \rightleftarrows a\,BeCl_2 \cdot b\,ZnCl_2 \cdot n\,Et_2O$$

ودرست أيضا الشروط اللازمة لفصل المركبات المعقدة المتشكلة عن جملها، وكذلك بعض خواصها الفيزيائية والكيميائية بواسطة IR-Spectroscopy.

أظهرت الدراسة أن تشكل المركبات المعقدة بين كلوريد البيريليوم وكلوريد التوتياء في وسط المحل Et_2O حدث في الشروط العادية (زمن حدوث التفاعل، سرعة التحريك الدوراني ودرجة الحرارة)، وأن الصيغة المجملة العامة للمركبات المتشكلة هي: $a\,BeCl_2 \cdot b\,ZnCl_2 \cdot n\,Et_2O$ حيث (a, b, n) أعداد صحيحة. وكذلك أظهرت الدراسة الطيفية أن المركبات تحتوي على روابط تساندية $M - O$، حيث $M = Be, Zn$، وجسور كلورية.

*أستاذ مساعد في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين، اللاذقية – سوريا.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (27) العدد (1) 2005
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol. (27) No (1) 2005

A Study of the Interactions and Formation of Complex Compounds of Beryllium Chloride with Zinc Chloride in the Medium of the Organic Solvent Diethyl Ether – (Et_2o)

Dr. Mohammad Dib*

(Accepted 10/1/2005)

□ ABSTRACT □

The interactions between beryllium chloride and zinc chloride in the medium of the organic solvent diethyl ether (Et_2O) were studied. These effects were accompanied by elevation of the temperature of the mixture in the system under study. The paper also studied the phase balances, and the formation conditions of compounds in the following tri-system: $BeCl_2 – ZnCl_2 – Et_2O$ at T = 25 ^oC, according to the following reaction:

$$a\,BeCl_2 + b\,ZnCl_2 + n\,Et_2O \rightleftarrows a\,BeCl_2 \cdot b\,ZnCl_2 \cdot n\,Et_2O$$

The conditions required for separating the compounds formed in their systems were studied. Some of the physical and chemical properties of complexes had been studied, using IR-Spectroscopy.

This study demonstrated that the formation of complex compounds between $BeCl_2$ and $ZnCl_2$ in a medium Et_2O occurred in normal conditions (time of occurring reaction, speed of circulatory movement and temperature), the chemical formula is consequently:

$$a\ BeCl_2 \cdot b\ ZnCl_2 \cdot n\ Et_2O.$$

The spectroscopic study also showed that the complex compounds were formed with coordinate bonds M – O, where M = be and Zn, and chloride bridges.

* **Associate Professor, Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Tishreen University, Lattakia - Syria.**

مقدمة:

تستخدم المركبات المعقدة في كافة المجالات العلمية والتقنية، فمثلا تستخدم وبشكل واسع في كافة مجالات الكيمياء ومنها في مجال التحليل الكيميائي الكيفي والكمي. يمكن هنا ذكر بعض الأمثلة الهامة: مثال (1): عن التحليل الكيفي: في الوسط المائي يتفاعل المعقد $K_3[Fe(CN)_6]$ سداسي سيانو حديدات III البوتاسيوم مع شاردة الحديد Fe^{2+} ليعطي راسب أزرق تيرنبل (Turnbyll's blue) [1]، حسب التفاعل التالي:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow \qquad (1)$$

مثال (2): تتفاعل شاردة التوتياء Zn^{2+} مع فوسفات الصوديوم الأحادية الحمضية Na_2HPO_4 ليتشكل راسب أبيض من فوسفات التوتياء $Zn_3(PO_4)_2$ حسب التفاعل التالي:

$$3Zn^{2+} + 4HPO_4^{2-} \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2 \downarrow + 2H_2PO_4^- \qquad (2)$$

ويذوب الراسب الأبيض في المحلول المائي للنشادر فيتشكل معقد نشادري للتوتياء [1] حسب التفاعل:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 18NH_3 \longrightarrow 3[Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2PO_4^{3-} \qquad (3)$$

يمكن أن تتشكل المركبات المعقدة وتتواجد في الأوساط المائية وهي كثيرة ومعروفة، كما في المثالين السابقين. ولكن عندما تكون عملية تحضير المركبات المعقدة صعبة في الأوساط المائية، فلا بد من عملية التحضير في الوسط اللامائي، كأن يكون وسطا عضويا، وهذا موضوع البحث، دراسة تشكيل المركبات المعقدة لكلوريد التوتياء مع كلوريد البريليوم في وسط المحل العضوي ثنائي ايتيل الايتر Et_2O، الذي يلعب دور وسط التفاعل ودور مرتبط (Ligand) [2]، والبحث عن شروط التفاعل وعن خصائص هذه المعقدات التي من خلالها يمكن البحث عن المجالات الصناعية لتطبيقاتها واستخداماتها.

هدف البحث:

ينحصر هدف البحث في النقاط الرئيسة التالية:

A- دراسة التأثيرات المتبادلة بين كلوريد البيريليوم وكلوريد التوتياء في المحل Et_2O.

B- دراسة التوازنات الطورية في الجملة: $BeCl_2 - ZnCl_2 - Et_2O$.

C- دراسة فصل المركبات المعقدة المتشكلة ذات الصيغة المجملة: $aBeCl2 \cdot bZnCl2 \cdot nEt2O$.

D- دراسة بعض الخواص للمركبات المتشكلة بمطيافية تحت الحمراء.

طرائق البحث:

I- تقنيات العمل التجريبي والتحاليل الكيميائية المطلوبة:

بسبب شراهة الأملاح المستخدمة في البحث (كلوريد البيريليوم وكلوريد التوتياء) للرطوبة الجوية فإن جميع العمليات المخبرية (سحب المواد الأولية من العبوات ونقلها إلى جهاز التفاعل – تحريك المزيج التفاعلي – فصل الأطوار المتشكلة في الجملة عن بعضها البعض – سحب العينات لإجراء التحاليل الكيميائية) اللازمة لتحضير

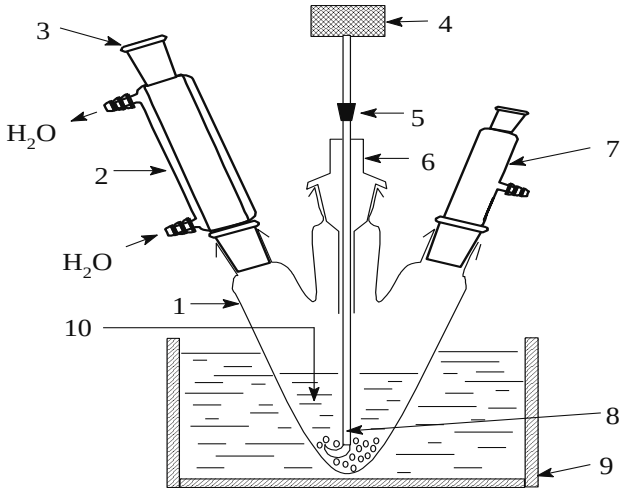
المركبات المعقدة تمت بمعزل عن الهواء وبوجود المحل العضوي $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ ثنائي ايتيل الايتر (Et_2O) ذات الوزن الجزيئي 74.12 g / mol ودرجة الغليان $35\ ^oC$ [3].

تم تحديد النسبة المئوية للكلوريد (Cl^- %) بطريقة فولهارد (Volhard) [4, 5, 6]، وذلك بإضافة زيادة من محلول $AgNO_3$ إلى المحلول الحاوي على شوارد الكلوريد فنحصل على راسب أبيض AgCl، ثم نعاير زيادة محلول $AgNO_3$ بواسطة NH_4SCN وبوجود مشعر شب الحديد III. وحددت النسبة المئوية لشوارد البيريليوم (Be^{2+}%) بإضافة $(NH_4)_2HPO_4$ إلى المحلول الحاوي على البيريليوم وذلك عند pH 5.5 – 5.2 فيتشكل $BeNH_4PO_4{\cdot}H_2O$ وبرفع درجة حرارة المركب إلى $700\ ^oC$ فيتشكل البيروفوسفات $Be_2P_2O_7$ [5]. وكذلك حددت النسبة المئوية لشوارد التوتياء (Zn^{2+}%) بواسطة معايرات تشكيل المعقدات (Complexmetric Titrations) وباستخدام مشعر ايروكروم الأسود T (Erio Chrome Black T) وذلك عند pH وسط محدد [5, 7]. أما النسبة المئوية للمحل العضوي والموجود في الصيغ المجملة للمعقدات فحددت بالطرح من 100 مجموع النسب المئوية للكلوريد والبيريليوم والتوتياء. ثم أجريت العمليات الحسابية اللازمة للحصول على الصيغ المجملة للمركبات المدروسة، وسنقدم لاحقا مثالا عن كيفية تحديد الصيغة المجملة: $BeCl_2.2Et_2O$ والموجودة في الفقرة II.

II- دراسة الانحلالية وتشكل المركبات المعقدة في الجملة الثنائية:

$T = 25^oC$ عند $BeCl_2 – Et_2O$

تم أخذ كمية من كلوريد البريليوم (0.5 g) ونقلت إلى جهاز التفاعل، الشكل (1)، وأضيف إليها كمية من Et_2O قدرها (5 ml)، فحدث تفاعل عنيف وارتفعت درجة حرارة المزيج التفاعلي



الشكل (1): جهاز لإجراء التفاعلات التي تتطلب تحريكا ميكانيكيا.

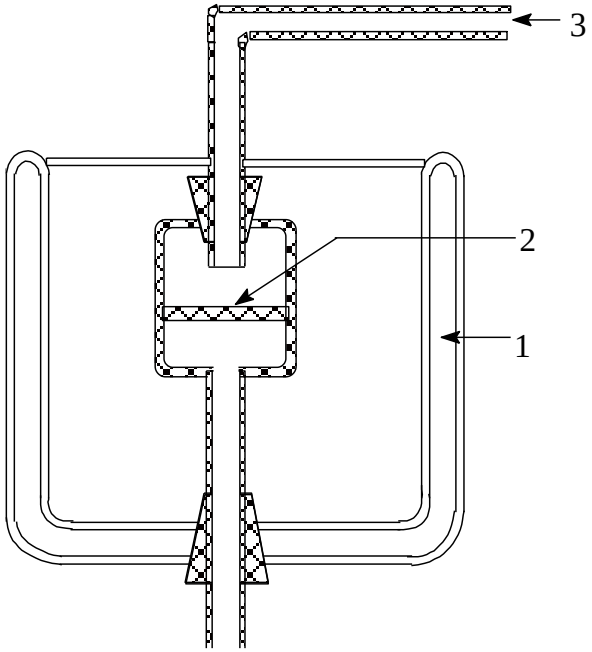
1- حوجلة إجاصة الشكل بثلاث فتحات، 2- مبرد عادي، 3- سدادة مصنفرة، 4- محرك كهربائي

5- وصلة مطاطية، 6- قطعة وصل مصنفرة من الوسط، 7- قطعة وصل حرف T، 8- قضيب تحريك زجاجي معولي الشكل، 9- ترموستات، 10- المزيج التفاعلي.

من ^{o}C 25 إلى ^{o}C 35، وهذا دليل على حدوث التأثيرات المتبادلة في الجملة المدروسة، وترافق أيضا بنقصان في كمية الطور الصلب دالا ذلك على انحلال $BeCl_2$ في Et_2O والذي يتمتع بصفات مشتركة واضحة.

بعد التحريك الدوراني للجملة التفاعلية لمدة ساعتين وبسرعة دورانية قدرها 1200 دورة/دقيقة، ومع تثبيت درجة حرارة الجملة عند الدرجة ^{o}C 25 (درجة حرارة الغرفة) باستخدام جهاز التروموستات، تم إيقاف الجملة عن التحريك وبعد الانتظار فترة زمنية كافية، نلاحظ انفصال الجملة إلى طور سائل شفاف لزج وطور صلب أبيض اللون. وبعد التأكد من حدوث التوازن الطوري في الجملة [8, 9] من خلال التأكد من ثبات تراكيز مكونات الأطوار خلال ثلاث فترات زمنية تقدر كل فترة بأربعين دقيقة، تم فصل الطور الصلب عن الطور السائل باستخدام فلتر ذو حشوة زجاجية، الشكل (2).

وقد حددت الصيغة المجملة للمركب المعقد الايتيري المتشكل في الطور الصلب من الجملة فكانت: $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$.



الشكل (2): رسم تخطيطي للفلتر الزجاجي المعزول.

1- الغلاف الزجاجي للفلتر، 2- الفلتر الزجاجي، 3- مكان دخول غاز الآزوت (N_2).

حددت الصيغة المجملة $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ وفق الطريقة التالية:

بعد تحديد النسب المئوية للكلور $Cl^{-1}\%$ وللبيريليوم $Be^{2+}\%$ وللمحل العضوي المستخدم $Et_2O\%$ كما سبق ذكره، حددت النسب المئوية لكلوريد البيريليوم فكانت $BeCl_2\% = 35.010\%$ وللمحل العضوي $Et_2O\% = 64.990\%$، ثم نجري الحسابات التالية [10]:

	$BeCl_2$	Et_2O
النسب المئوية:	35.010 %	64.990 %

نقسم النسبة المئوية على الوزن الجزيئي: $\frac{35.010}{79.9181}=0.438$ $\frac{64.990}{74.1220}=0.876$

نقسم الرقمين السابقين على أصغرهما (0.438): $\frac{0.876}{0.438}=2$ $\frac{0.438}{0.438}=1$

الصيغة المجملة للمركب في الطور الصلب: $BeCl_2\cdot 2Et_2O$

ملاحظة: إن جميع الصيغ المجملة تم تحديدها بهذه الطريقة [10, 11].

يمكن التعبير عن تفاعل تشكل المعقد الايتري لكلوريد البيريليوم في الجملة الثنائية $BeCl_2$ - Et_2O بالمعادلة التالية:

$$BeCl_2 + 2Et_2O \overset{Et_2O}{\rightleftarrows} BeCl_2\cdot 2Et_2O \qquad (4)$$

يبين الجدول (1) التحليل الكيميائي للطور الصلب في الجملة: $BeCl_2$ - Et_2O

جدول (1) يبين:

الصيغة المجملة للطور الصلب	% القيمة التجريبية			% القيمة الحسابية		
	Be^{2+}	Cl^-	Et_2O	Be^{2+}	Cl^-	Et_2O
$BeCl_2$. $2Et_2O$	3.931	31.079	64.990	3.949	31.077	64.973

نلاحظ من الجدول (1) تقارب بين القيم التجريبية والقيم الحسابية في الجملة الثنائية المدروسة.

III- دراسة الانحلالية وتشكل المركبات المعقدة في الجملة الثنائية:

$T = 25\ ^oC$ عند $ZnCl_2 - Et_2O$

تم أخذ عينة من كلوريد التوتياء قدرها (3 g) ونقلت إلى جهاز التفاعل المبين في الشكل (1)، ثم أضيف إليها كمية من المحل العضوي Et_2O قدرها (5 ml) فارتفعت حرارة المزيج التفاعلي في الجملة بشكل ملحوظ من الدرجة 25 ^oC (درجة حرارة الغرفة) حتى الدرجة 34.6 ^oC ومع انخفاض كمية الطور الصلب الموجود في الجملة، وهذا دليل على حدوث الانحلالية لكلوريد التوتياء في Et_2O، ومع حدوث التأثيرات المتبادلة في الجملة المدروسة.

بعد التحريك الدوراني للجملة لمدة ساعتين وبسرعة دورانية 1200 دورة / دقيقة، ومع تثبيت درجة الحرارة عند 25 ^oC باستخدام الترموستات، تم إيقاف الجملة عن التحريك وبعد الانتظار فترة زمنية كافية، نلاحظ انفصال الجملة إلى طورين: طور سائل شفاف ذات قوام زيتي وطور صلب أبيض. بعد التأكد من حدوث التوازن الطوري في الجملة المدروسة من خلال التأكد من ثبات تراكيز مكونات الأطوار خلال ثلاث فترات زمنية تقدر كل فترة بأربعين دقيقة، لقد تم فصل الطور الصلب عن السائل الزيتي باستخدام فلتر ذو حشوة زجاجية الشكل (2).

وبإجراء التحاليل الكيميائية للتوتياء والكلور و Et_2O للطورين السائل الزيتي وللطور الصلب نجد تراكيبهم الكيميائية، يبين الجدول (2) التركيب الكيميائي لكلا الطورين في الجملة المدروسة.

جدول (2) يبين:

تركيب الطور السائل الزيتي		تركيب الطور الصلب	
Et_2O %	$ZnCl_2$ %	Et_2O %	$ZnCl_2$ %
68	32	35.225	64.775

وقد حددت الصيغة المجملة للمركب المعقد المتشكل في الطور الصلب من الجملة المدروسة فكانت: $ZnCl_2 \cdot Et_2O$. يمكن التعبير عن تفاعل تشكل المركب $ZnCl_2 \cdot Et_2O$ في الجملة الثنائية $ZnCl_2 - Et_2O$ بالمعادلة التالية:

$$ZnCl_2 + Et_2O \overset{Et_2O}{\rightleftarrows} ZnCl_2 \cdot Et_2O \qquad (5)$$

يبين الجدول (3) التحليل الكيميائي للطور الصلب في الجملة: $ZnCl_2$ - Et_2O عند $T = 25\ ^oC$.

الجدول (3)

الصيغة المجملة للطور الصلب	% القيمة التجريبية			% القيمة الحسابية		
	Zn^{2+}	Cl^-	Et_2O	Zn^{2+}	Cl^-	Et_2O
$ZnCl_2 \cdot Et_2O$	31.110	33.663	35.195	31.074	33.701	35.225

نلاحظ من الجدول (3) تقارب بين القيم الحسابية والقيم التجريبية.

IV- دراسة التأثيرات المتبادلة وتشكل المركبات المعقدة الايترية في الجملة الثلاثية:

$BeCl_2 - ZnCl_2 - Et_2O$, $T = 25\ ^oC$

تمت الدراسة في هذه المرحلة على ثلاث خطوات تبعا للنسب المولية للمواد الصلبة الداخلة في الجملة التفاعلية:

A- **المرحلة الأولى:** النسبة المولية للمواد الصلبة: $BeCl_2 : ZnCl_2$ (1 : 1)

لقد تم أخذ كمية من كلوريد التوتياء 0.909 g مع كمية 0.533 g من كلوريد البيريليوم (ملاحظة: لقد تم تقسيم الوزن الجزيئي لكلا الملحين على 150 من أجل أخذ كميات صغيرة). وقد تم وضع المزيج الملحي في الجهاز التفاعلي، الشكل (1)، وأضيف إليه 5 ml من المحل العضوي Et_2O. نلاحظ ارتفاع درجة حرارة الجملة من $25\ ^oC$ حتى $35\ ^oC$ مع انخفاض في كمية المادة الصلبة للجملة. بعد تحريك الجملة التفاعلية دورانيا لمدة ساعتين بسرعة 1200 دورة/دقيقة ومع تثبيت درجة الحرارة عند الدرجة $25\ ^oC$ باستخدام الترموستات، وبعد التأكد من حدوث التوازن الطوري في الجملة وذلك بالتأكد من ثبات النسب المئوية لمكونات الأطوار في الجملة المدروسة، تم إيقاف الجملة عن التحريك وبعد الانتظار فترة زمنية كافية نلاحظ انفصال الجملة إلى ثلاثة أطوار. طور سائل شفاف وطور زيتي لزج وطور صلب أبيض.

بعد فصل الطور الصلب الأبيض عن الطورين السائل والزيتي باستخدام فلتر ذو حشوة زجاجية، تم تحديد الصيغة المجملة للمعقد الايتري فكانت: $BeCl_2 \cdot 3ZnCl_2 \cdot 3Et_2O$. وبفصل الطور السائل عن الطور الزيتي باستخدام قمع فصل، وبتحليل الطور السائل تبين أنه يتألف من الايتر فقط، بينما من الطور الزيتي تم فصل معقد ايتري له الصيغة المجملة: $BeCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 4Et_2O$

يبين الجدول (4) نتائج التحليل الكيميائي للمركبين المعقدين:

$BeCl_2 \cdot 3ZnCl_2 \cdot 3Et_2O$ و $BeCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 4Et_2O$

الجدول (4)

الصيغ المجملة	% القيمة التجريبية				% القيمة الحسابية			
	Be^{2+}	Zn^{2+}	Cl^-	Et_2O	Be^{2+}	Zn^{2+}	Cl^-	Et_2O
$BeCl_2 \cdot 3ZnCl_2 \cdot 3Et_2O$ (المفصول من الطور الصلب)	1.323	27.550	39.911	31.198	1.267	27.580	39.882	31.268
$BeCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 4Et_2O$ (المفصول من الطور الزيتي)	1.792	12.701	27.710	57.770	1.757	12.752	27.660	57.829

يمكن التعبير عن تشكل المعقدات الايترية لكلوريد البيريليوم وكلوريد التوتياء في الجملة الثلاثية $BeCl_2$ - $ZnCl_2$ - Et_2O بشكل عام بالمعادلة التالية:

$$a\,BeCl_2 + b\,ZnCl_2 + n\,Et_2O \xrightleftarrows{Et_2O} a\,BeCl_2 \cdot b\,ZnCl_2 \cdot n\,Et_2O \qquad (6)$$

حيث n، b و a أعداد صحيحة.

B- **المرحلة الثانية:** النسبة المولية للمواد الصلبة: **$BeCl_2$: $ZnCl_2$ (2 : 1)**

تم أخذ كمية من كلوريد التوتياء 0.909 g مع كمية 1.065 من كلوريد البيريليوم و 5 ml من Et_2O. بعد إجراء القسم التجريبي كما في المرحلة الأولى (A)، نلاحظ أن الجملة انفصلت إلى ثلاثة أطوار. وبعد فصل الطور الصلب عن الطورين السائل والزيتي باستخدام فلتر ذو حشوة زجاجية، الشكل (2)، فقد تم فصل الطور السائل عن الطور الزيتي باستخدام قمع فصل صغير، ومن خلال التحليل الكيميائي نجد ما يلي:

- الطور السائل من الجملة لا يحتوي إلا على الايتر Et_2O.
- الطور الصلب من الجملة لا يحتوي على كلوريد البيريليوم، ولكنه يتكون من معقد ايتري لكلوريد التوتياء وقد حددت الصيغة المجلة له فكانت: $ZnCl_2 \cdot Et_2O$.
- من الطور الزيتي للجملة المدروسة وبتبخير الايتر نلاحظ تبلور معقد صلب ايتري لكلوريد البيريليوم والتوتياء، وحددت صيغته المجملة فكانت: $BeCl_2 \cdot 4ZnCl_2 \cdot 6Et_2O$.

يبين الجدول (5) التحليل الكيميائي للمركب المعقد $BeCl_2 \cdot 4ZnCl_2 \cdot 6Et_2O$.

الجدول (5)

الصيغة المجملة	% القيمة التجريبية				% القيمة الحسابية			
	Be^{2+}	Zn^{2+}	Cl^-	Et_2O	Be^{2+}	Zn^{2+}	Cl^-	Et_2O

$BeCl_2 \cdot 4ZnCl_2 \cdot 6Et_2O$ (المفصول من الطور الزيتي)	0.851	24.350	33.182	41.561	0.843	24.445	33.140	41.572

C- **المرحلة الثالثة:** النسبة المولية للمواد الصلبة: $BeCl_2$ **:** $ZnCl_2$ (2 **:** 1)

تم أخذ كمية من كلوريد التوتياء 1.817 g مع كمية 0.533 من كلوريد البيريليوم و 5 ml من Et_2O. بعد إجراء القسم التجريبي كما في المرحلة الأولى (A)، انفصلت الجملة إلى ثلاثة أطوار: طور سائل، طور زيتي لزج وطور صلب ابيض. ومن خلال التحليل الكيميائي للأطوار نجد ما يلي: يبين الجدول (6) التركيب الكيميائي للطورين السائل والصلب.

الجدول (6)

تركيب الطور السائل			تركيب الطور الصلب		
Et_2O %	$ZnCl_2$ %	$BeCl_2$ %	Et_2O %	$ZnCl_2$ %	$BeCl_2$ %
82.578	10.390	7.031	3.089	48.590	48.321

نجد في هذه المرحلة ومن خلال الجدول (6) أن النسبة المئوية للايتر في الطور السائل عالية، بينما في الطور الصلب منخفضة، بينما نلاحظ أن الطور الزيتي من الجملة ذات لزوجة مرتفعة وقد يكون السبب ارتفاع نسبة كلوريد البيريليوم فيه. وبعد فصل الطور الزيتي عن الطور السائل باستخدام قمع فصل صغير، فقد تم تحديد الصيغة المجملة للمركب المنفصل عن الطور الزيتي، حيث تبين أنها: $3BeCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 7Et_2O$. يبين الجدول (7) نتائج تحليله الكيميائي.

الجدول (7)

الصيغة المجملة	**% القيمة التجريبية**				**% القيمة الحسابية**			
	Be^{2+}	Zn^{2+}	Cl^-	Et_2O	Be^{2+}	Zn^{2+}	Cl^-	Et_2O
$3BeCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 7Et_2O$	3.055	7.291	31.818	57.561	3.021	7.305	31.693	57.979

نلاحظ من الجداول (4)، (5) و (7) التقارب بين القيم الحسابية والقيم التجريبية.

V- دراسة المركبات المعقدة ايترات كلوريد البيريليوم والتوتياء باستخدام مطيافية تحت الحمراء IR-Spectroscopy

تمت دراسة المركبات المعقدة المتشكلة ايترات كلوريد البريليوم والتوتياء باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR-Spectroscopy. حيث تم استخدام جهاز من نوع 410 جاسكو في المجال cm^{-1} 4000 – 400 وضمن الشروط التالية:

Accumulation 16, Resolution 4 cm^{-1}, Gain 4, Apodization cosine Scanning Speed 2mm/sec.

وقد تم استخدام لكل 1 mg من العينة مقدار 100 mg من KBr.

تعتمد دراسة أطياف IR للمركبات المتشكلة على هدفين أساسيين:

1. كشف التغيرات في تواترات الاهتزازات الامتطاطية (stretching) والتشوه (deformation) العائدة للرابطة $M - Cl$، حيث $M = Be, Zn$، $(C - O - C)$، $(C - O)$، $(C - H)$ و $(C - CH_3)$.
2. الحصول على تواترات لاهتزازات جديدة تعود للروابط من النوع $M - O$، حيث $M = Be, Zn$.

تبين الأشكال (3-I, II, III, IV, V) أطياف تحت الأحمر للمركبات المعقدة الايترية على الترتيب:

I – $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$, **II** – $ZnCl_2 \cdot Et_2O$, **III** – $BeCl_2 \cdot 3ZnCl_2 \cdot 3Et_2O$

IV – $BeCl_2 \cdot 4ZnCl_2 \cdot 6Et_2O$, **V**– $3BeCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 7Et_2O$

لقد لوحظ ضمن المجال cm^{-1} 600 – 400 وجود عصابات امتصاص تعود لروابط من نوع $M - Cl$، حيث $M = Be, Zn$، في حين نجد ضمن المجال cm^{-1} 1000 – 600 وجود عصابات تعود من نوع $M - O$، أما في المجال cm^{-1} 1650 – 1100 يوجد عصابات امتصاص تعود لروابط من نوع $C - O - C$، $C - CH_3$ و $C - O$. ويظهر في المجال cm^{-1} 3000 – 2850 عصابات امتصاص تعود لروابط من الشكل $C - H$، على حين نلاحظ عصابات امتصاص عند القيم cm^{-1} 2362.37 و cm^{-1} 2361.4 تعود لـ CO_2، أما في المجال cm^{-1} 3700 – 3300 فقد تبين وجود عصابات امتصاص تعود إلى اهتزازات تشوه للروابط السابقة.

عند مقارنة أطياف تحت الحمراء، الأشكال (3-III, IV, V)، التابعة للمركبات المعقدة الايترية ذات الصيغة المجملة العامة: $a BeCl_2 \cdot b ZnCl_2 \cdot n Et_2O$ حيث: $a = 1, 3$، $b = 1, 3, 4$ و $n = 3, 6, 7$، والمتشكلة في الجملة الثلاثية $BeCl_2$ - $ZnCl_2$ - Et_2O، مع أطياف تحت الحمراء، الأشكال (3-I, II)، العائدة للمركبات ذات الصيغ : $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ و $ZnCl_2 \cdot Et_2O$ والمتشكلة في الجمل الثنائية $BeCl_2$ - Et_2O و $ZnCl_2$ - Et_2O على الترتيب، نجد وبشكل عام أن عصابات الامتصاص للمركبات في الجمل الثلاثية تقع بين عصابات الامتصاص للمركبات في الجمل الثنائية ولكن تختلف عنها، ونستدل من ذلك على أن المركبات ذات الصيغة المجملة: $a BeCl_2 \cdot b ZnCl_2 \cdot n Et_2O$ والمتشكلة في الجمل الثلاثية قد تشكلت من المركبات المتشكلة في الجمل الثنائية في وسط المحل العضوي Et_2O حسب المعادلة التالية:

$$a\,BeCl_2 \cdot 2\,Et_2O + b\,ZnCl_2 \cdot Et_2O \xrightleftharpoons{n'\,Et_2O} a\;BeCl_2 \cdot b\,ZnCl_2 \cdot n\,Et_2O \quad (7)$$

حيث $n = 2a + b + n'$، [3. 11, 12].

النتائج:

1. تشكلت المركبات المعقدة الايترية في الجمل الثنائية $BeCl_2$ - Et_2O و $ZnCl_2$ - Et_2O وكذلك في الجمل الثلاثية $BeCl_2$ - $ZnCl_2$ - Et_2O في الشروط العادية من درجة الحرارة وسرعة تحريك دوراني وزمن كما هو ملاحظ من خلال الجانب التجريبي للعمل.
2. حدثت التأثيرات المتبادلة في الجمل الثنائية وفي الجمل الثلاثية وكان دليلها ارتفاع حرارة المزيج التفاعلي وانخفاض كمية الطور الصلب في الجمل المدروسة.

3. تشكلت مركبات معقدة متعددة ايترات كلوريدات البيريليوم والتوتياء وفق التفاعل العام التالي:

$$a\,BeCl_2 + b\,ZnCl_2 + n\,Et_2O \rightleftarrows a\ BeCl_2 \cdot b\,ZnCl_2 \cdot n\,Et_2O$$

حيث: $a = 1,3$، $b = 1, 3, 4$ و $n = 3, 6, 7$ أعداد صحيحة وقيمها تتحدد بالشروط التجريبية وبالنسبة المولية للمواد الداخلة في التفاعل، وبالتالي نحصل على بنى متنوعة للمعقدات الايترية ولكل بنية خواص داخلية خاصة بها، وبالتالي تتنوع حالتها التطبيقية بحسب تنوع البنى الداخلية.

4. خلال العمل مع الجمل المدروسة نلاحظ تشكل طور زيتي لزج بسبب ارتفاع نسبة كلوريد البيريليوم، وكذلك نجد ومن خلال التحاليل الكيميائية على الأطوار المتشكلة أن كلوريد البيريليوم يتحكم بكمية الطور الزيتي اللزج، بينما كلوريد التوتياء يتحكم بكمية الطور الصلب والسائل، وهذا هام من الجانب التطبيقي لفصل الأملاح عن بعضها البعض في وسط المحلات العضوية.

5. إن أطياف تحت الأحمر للمركبات المدروسة تؤكد على انزياح تواترات اهتزاز الامتطاط والتشوه للروابط $M - Cl$، حيث $M = Be, Zn$، $C - O - C$، $C - O$، $C - H$ و $C - CH_3$ ويعود سبب ذلك إلى تشكل رابطة جديدة $M - O$ ما بين المعدن وذرة الأكسجين الموجودة في المحل العضوي والتي تقوم بدورها بتوزيع الكثافة الالكترونية للروابط السابقة [12].

6. تبين أطياف تحت الحمراء على وجود جسور كلورية، والتحاليل الكيميائية تبين وجود معدنين في البنية: $a BeCl_2 \cdot b ZnCl_2 \cdot n Et_2O$، هما البيريليوم والتوتياء، فالبنية هي متعددة ايترات كلوريدات التوتياء والبيريليوم.

المناقشة:

تبين المراجع العلمية [13, 14, 15] أن المعقدات متعددة المعدن polymetallic complexes ذات أهمية وتحتوي على أكثر من ذرة معدن مرتبطة بشكل مباشر $M_1 - M_2$ أو عن طريق مرتبطات جسرية لكلوريد، مثلا $M_1 - Cl - M_2$، وذرتي المعدن أما أن تكونا من نوع واحد أو نوعين مختلفين كما في موضوع بحثنا (البيريليوم والتوتياء).

تظهر المراجع [13, 14, 15, 16] أن المرتبطات Ligands الحاوية على الأكسجين تشكل رابطة تساندية مع المعدن عن طريق ثنائية الكترونية حرة موجودة على الأكسجين، مثال، يستطيع دي ايتيل ايتر Et_2O أن يشكل المركب $(Et)_2O - BF_3$ دي ايتيل ايتر ثلاثي فلوريد البور [14].

في دراسات تجريبية سابقة ومشابهة لهذه الدراسة، تم دراسة التأثيرات المتبادلة بين كلوريد التوتياء مع كلوريد الليتيوم ومع كلوريد السترونسيوم في وسط المحل العضوي $(C_2H_5)_2O$ دي ايتيل ايتر [17] واستخرجت المركبات ذات الصيغ المجملة التالية: $LiCl \cdot ZnCl_2 \cdot 4Et_2O$ و $SrCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 4Et_2O$، وذلك من جملها الثلاثية:

$LiCl - ZnCl_2 - 4Et_2O$ و $SrCl_2 - ZnCl_2 - 4Et_2O$

وأظهرت الدراسات السابقة أن المركبات المتشكلة تتمتع بالخواص التالية:

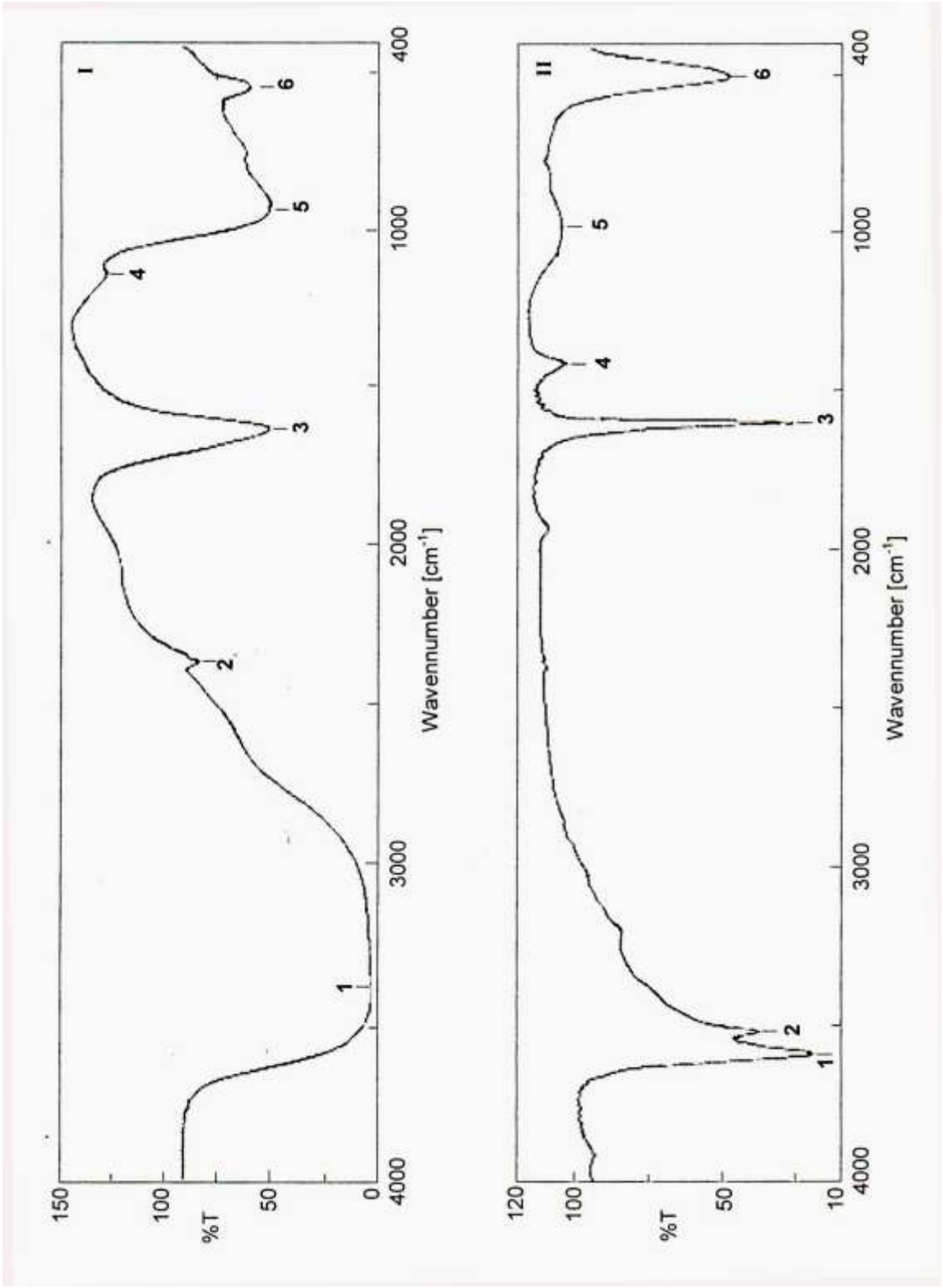
1. إن المركبات تحتوي على روابط تساندية ضعيفة $M - O$ حيث ($M = Li, Sr$)، يعتبر Et_2O مرتبط مانح ضعيف.
2. تحتوي بنية المركبات على جسور كلورية.
3. تتفكك المركبات حراريا وعلى عدة مراحل بحسب درجة الحرارة.

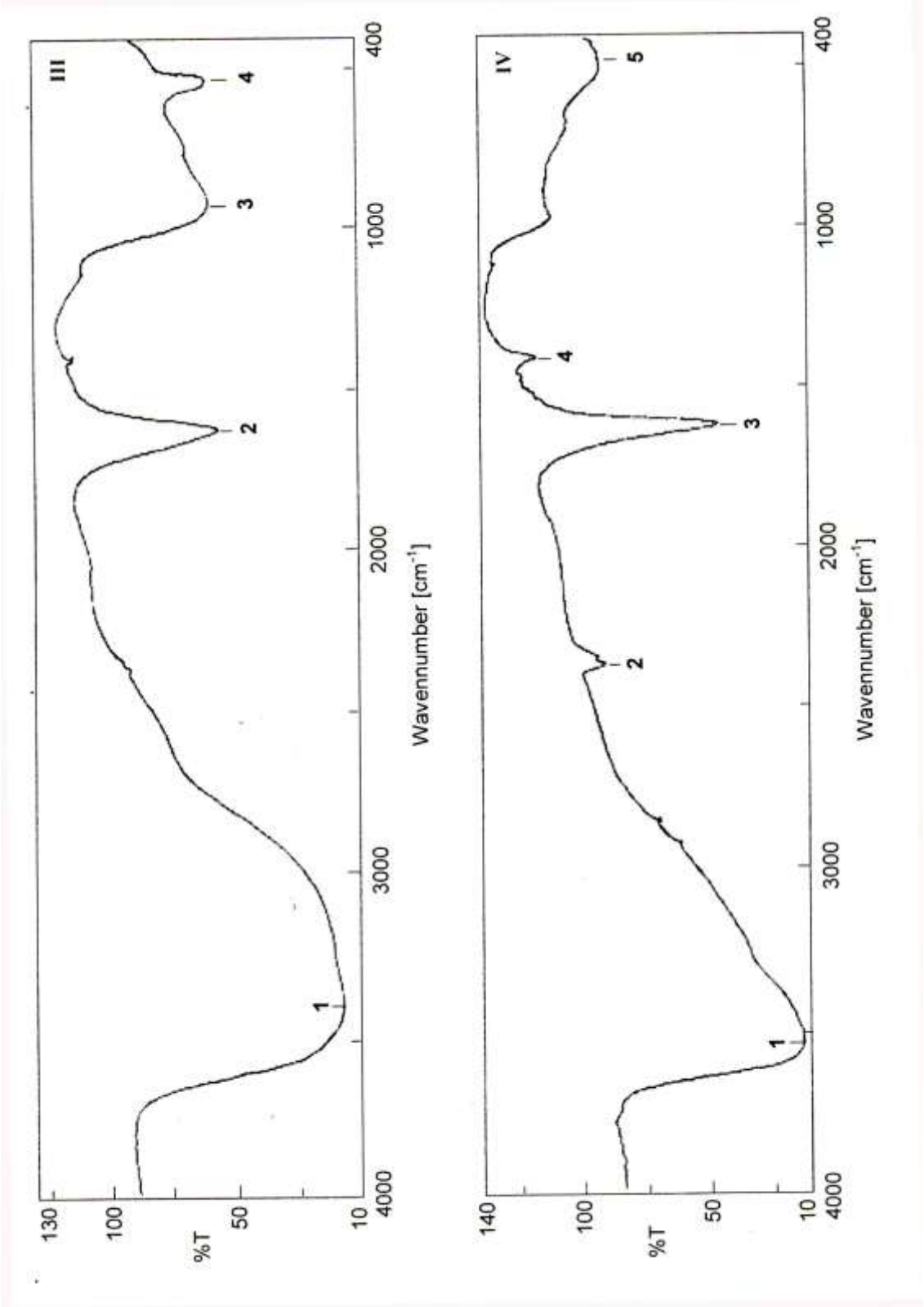
من خلال تلك الخواص نجد أن المركبات تتمتع بتطبيقات عملية هامة، حيث تستخدم للحصول على كلوريدات التوتياء والسترونيوم والليتيوم بشكل عالي النقاوة.

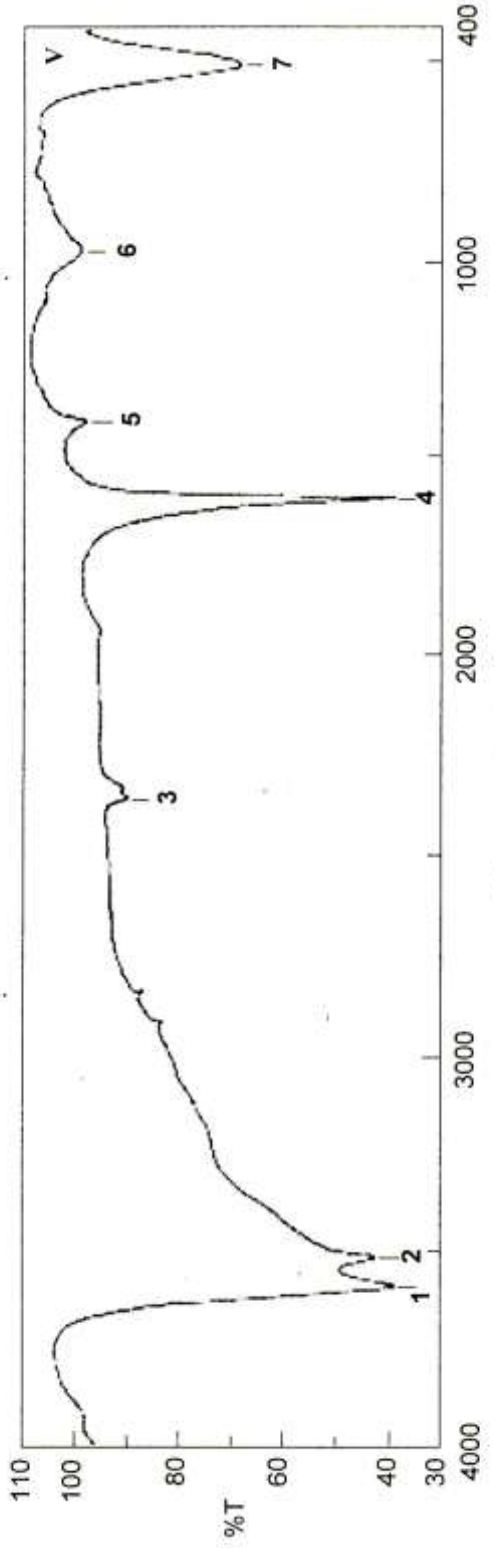
من خلال معطيات الدراسات السابقة والمعطيات المرجعية ومن خلال التحليل الكيميائي للمركبات في الدراسة الذي يؤكد على وجود معدنين مختلفين البيريليوم والتوتياء وعلى الكلوريد وعلى ثنائي ايتيل الايتر (Et_2O) في بنية المركبات المستخرجة من الجمل الثلاثية. نستنتج ما يلي:

1. أن وجود معدنين في البنية هما البيريليوم والتوتياء، أي أنها polymetallic complexes (معقدات متعددة المعدن).
2. وجود الكلوريد في بنيتها يدل على أن الروابط بين المعدنين أما تكون بشكل مباشر $Be - Zn$ أو عن طريق جسور كلورية $Be - Cl - Zn$.
3. يوجد في البنية Et_2O مرتبطة برابطة تساندية وبالتالي فالمركبات المدروسة هي معقدات متعددة ايترات لكلوريدات البيريليوم والتوتياء.

وخواصها وتطبيقاتها مشابهة للمركبات المعقدة في الدراسات التجريبية السابقة. وفي دراسات لاحقة سوف نقوم بالبحث عن صيغها المنشورة والتي توصلنا إلى معلومات أوسع حول تطبيقاتها العملية.


I
II
%T
Wavennumber [cm-1]
4000
3000
2000
1000
400
150
100
50
0
120
10
1
2
3
4
5
6


III
IV
%T
Wavennumber [cm^{-1}]
1
2
3
4
5
130
100
50
10
140
4000
3000
2000
1000
400



الشكل (3): الأطياف تحت الحمراء للمركبات المدروسة:

I – للمركب $2Et_2O$ ،$BeCl_2$ II – للمركب Et_2O ،$ZnCl_2$ III – للمركب $3Et_2O$ ،$3ZnCl_2$ ،$1BeCl_2$

IV – للمركب $6Et_2O$ $4ZnCl_2$ V – للمركب $7Et_2O$ $ZnCl_2$ $3BeCl_2$.

المراجع:

1. كريشكوف. أ. ب، ياروسلافتسف أ. أ.، 1982 – الكيمياء التحليلية – الجزء الأول (التحليل الكيفي)، منشورات مير – موسكو، 68، 291 – 292 (باللغة الروسية).
2. Buffle J., "Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach" 1990, Ellis Hor wood Limited. Great Britain, P. 62 – 63.
3. Brown W. H., "Organic Chemistry", 1995, saunders college publishing, USA, P. 420, 528 – 530.
4. Pierce W. C., Haenish E. L., Sawyer D. T., "Quantitative Analysis", 1985, Fourth edition. John Wiely Sons, Inc., New York and London. P. 115, 320.
5. كريشكوف أ. ب.، ياروسلافتسف أ. أ.، 1982، الكيمياء التحليلة، الجزء الثاني (التحليل الكمي)، منشورات مير – موسكو، 309 – 311، 110 – 112، 322 – 323.
6. Day R. A. JR., Underwood A. L., Quantitative Analysis", 1991, sixth edition. Prentice – Hall, Inc. New Jersey, USA, P. 197 – 198.
7. Schwarzenbach G., Flaschka H., "Complexometric Titrations", 1969, Methuen, Coltd, London. P. 260 – 264.
8. أويليس س.، 1989 – التوازنات الطورية في التكنولوجيا الكيميائية، في جزئين، منشورات مير – موسكو، ص 477 – 474، 457 -462، 406 – 411 (باللغة الروسية).
9. جوخوفيتسكي أ. أ.، شفارتسمان ل. أ.، 1979 – المنهاج المختصر في الكيمياء الفيزيائية، منشورات ميتا لورجيا – موسكو، ص 94 – 98، 91 – 92 (باللغة الروسية).
10. Skoog D. A., West D. M., Jamesholler R. F., "Fundamentals of Analytical Chemistry", 1988, Fifth Edition, New York, P. 33, 36, 29, 76, 208-211.
11. Lambert J. B., Shurvell H. F., Lightner D. A., Grahamcooks R., "Organic Structural Spectroscopy", 1988. Prentice – Hall. New Jersey, USA. P. 270
12. Margaeta A., Mteescu GH. D., "Infrared Spectroscopy", 1972, Ed: Tehnica Bukarest, Romania. P. 103, 125, 507 - 510
13. Emeleus H. J., Mays M. J., "Inorganic Chemistry, 1972, series one, volum 6. Transition metals – part 2. Butter worth and Co. London. England. P. 46 – 48.
14. Miessler G. L., Tarr D. A., "Inorganic Chemistry", 1999, Inc. New Jersey, USA. P. 158 – 159, 384, 528 – 529, 567.
15. Jolly W. L., "Modren Inorganic Chemistry", 1985, Mc Graw – Hill Book co. singapore. P. 342, 519.
16. Emeleus H. J., Sharp D. W. A., "Inorganic Chemistry", 1972, series one, volume 5. Transition Metals – part1. Butterworth and co. London, England. P. 177 – 180.
17. ريشاتوفنا أ. ب.، 1992 – دراسة التأثيرات المتبادلة لهالوجينات التوتياء مع هالوجينات معادن المجموعتين الأولى والثانية، منشورات معهد الكيمياء – دوشانبي. ص. 5 – 8 (باللغة الروسية).