

---

## الخواص الفيزيوكيميائية للمحاليل المائية لبعض أملاح الفلزات

الانتقالية عند  $298.15\text{ K}$

حميدة طاهر علي<sup>(2)</sup>

صابر السيد منصور المسماري<sup>(1)</sup>

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v7i1.410>

### الملخص

في هذا البحث تم قياس كثافة المحاليل المائية لبعض أملاح فلزات انتقالية في مدى واسع من التراكيز عند  $298.15\text{ K}$ . وقد تم تطوير معادلات إستكمالية يمكن بواسطتها حساب الكثافات عند التراكيز المختلفة، كما تضمن البحث تعيين الموصلية النوعية واللزوجة لهذه المحاليل في نفس درجة الحرارة. وقد جرى أيضاً تقصّي طبيعة هذه الخواص، ومدى اعتمادها على التركيز عند ثبات درجة الحرارة.

---

(1) أستاذ مشارك في قسم الكيمياء - كلية العلوم، جامعة عمر المختار.

(2) معيدة، قسم الكيمياء كلية العلوم، جامعة عمر المختار.

## المقدمة

لقد ظهرت الحاجة إلى دراسة اعتماد الخواص الفيزيوكيميائية للمحاليل المائية للمواد الإلكترونية على كل من التركيز ودرجة الحرارة ، وذلك بهدف إيجاد علاقات مختلفة ذات أهمية تكنولوجية في مجالات الصناعات الكهروكيميائية ، ومعالجة الخامات بالسوائل لاستخلاص الفلزات ، وغيرها من الصناعات (Apelblat et al., 1973; Su et al., 1980; Popova et al., 1981; Ivanov, 1986) . وتعزي أهمية مثل هذه العلاقات إلى إمكانية استخدامها كنماذج رياضية شبه وضعية لحساب الخصائص الفيزيوكيميائية للأنظمة الكيميائية التي تساعد على اختيار الأنظمة ذات الخواص الأكثر ملاءمة . ولتحديد الظروف المثالية التي تمكننا من مراقبة العمليات التقنية عند استخدام الطرق الفيزيوكيميائية للتحكم في العمليات . ومع هذا ، فإن البيانات المتاحة الخاصة بخواص المحاليل المائية لأملاح الفلزات الانتقالية اللازمة للحسابات الفيزيوكيميائية تعد غير كافية حتى بالنسبة إلى درجة الحرارة القياسية ، حيث كانت معظم الأبحاث في هذا المجال تتركز على منطقة درجات الحرارة المنخفضة أو هي محصورة في حدود ضيقة من التراكيز . فقد نشر Sanaev et al. (1978) ، بيانات لكثافة محاليل مائية مخففة لكلوريد النيكل في مدى التركيز (0.0126 m - 0.0002) ووصفت النتائج بالمعادلة التالية :

$$\rho_{4^{25}} = 0.997075 + 0.1229m \quad (1)$$

ويهدف مقارنة اعتماد هذه الخواص على التركيز ، نود نشر نتائج دراساتنا المنهجية الخاصة

بالكثافة ، اللزوجة ، والموصلية الكهربائية للمحاليل المائية لعدد من أملاح الفلزات الانتقالية عند 298.15 K في مدى واسع من التراكيز .

## المواد وطرق البحث

لقد تم قياس الكثافات باستخدام بكنومترات بأحجام ( 0.025 dm<sup>3</sup> ) محتوية على أنبوبة شعيرية مصممة خصيصاً لتحديد الحجم بصورة أكثر دقة (Bauer and Lewin, 1972) وافترضنا أن كثافة الماء النقي عند 298.15 K تساوي (0.997074 g cm<sup>-3</sup>) (Kell, 1967) . كذلك استخدمت مقاييس اللزوجة لإستفاد لقياس لزوجة المحاليل بالنسبة للماء ، وبفرض أن لزوجة الماء عند 298.15 K تساوي (0.8904 CP) (CRC, 1980) ، أما الموصلية الكهربائية فتم قياسها في خلايا زجاجية مغلقة مصنوعة من البايكس باستخدام أقطاب مبلتنة وبمقياس موصلية رقمي من نوع فيليبس (طراز PW 9526) ، وتم في جميع التجارب تنظيم درجة حرارة المحاليل عند (25°C) وضمن حدود (± 0.3 °C) . وتم تحضير جميع المحاليل بماء مقطر تقطيراً ثنائياً . أما المواد الكيميائية المستخدمة في القياسات فكانت جميعها مأخوذة من شركتي BDH و Fluka ، وبدرجة نقاء عالية (Analar) تتلاءم مع الحدود المعمول بها في مثل هذه القياسات . وقيست جميع هذه الخواص تحت ظروف متماثلة . وأعطت المعالجة الإحصائية لنتائج التجارب المعادة عدة مرات في أحوال متطابقة نسبة خطأ في قياسات الكثافة ، اللزوجة ، والموصلية الكهربائية (0.02) ،

0.5 ، 0.3% على التوالي .

النتائج والمناقشة

كثافة المحاليل الإلكترونية

الكثافة - كدالة في التركيز - تم قياسها عند K 298.15 وتمت معاملة النتائج التجريبية للكثافة إحصائياً باستخدام طريقة المربعات الصغرى ، وللسهولة تمت مطابقتها بمعادلات متعددة الحدود على الصورة :

$$d = (d_0 + \alpha C + \beta C^2 + \gamma C^3) \pm \sigma \quad (2)$$

البيانية بين قيم الموصلية النوعية ،  $\kappa$  ، والتركيز . وعند معاينة منحنيات (C)  $\kappa = f$  هذه يمكن أن نلاحظ أنه عند زيادة تراكيز المحاليل فإن الموصلية النوعية للإلكتروليتات تزداد في البداية وتصل إلى قيمة قصوى معينة ، ثم تنقص عند ازدياد التركيز وعدم وجود حدود قصوى في منحنيات (C)  $k = f$  يعتبر نموذجاً للإلكتروليتات قليلة الذائبة . وتركيز الموصلية النوعية في المحلول الإلكتروني المائي ينسب عادة إلى ازدياد شدة التفاعلات بين الأيونية (Fedotov, 1979) . وهذه يمكن أن تفسر بحقيقة أنه في المحاليل المركزة تزداد شدة تنافس الأيونات على جزيئات الماء المتاخمة ، والأيونات المتميعة بدرجة عالية تقوم بإعادة توزيع ماء التميؤ بشدة بين إحداها والأخرى . ومن ثم تتكون روابط أيونية في وجود محتوى إلكتروني أصغر في المحلول .

ولدى تفحص منحنيات (C)  $\kappa = f$  (الشكل 3) يلاحظ أنه في حالة محاليل الألكتروليتات ذات الكاتيون المشترك تتميز الكلوريدات بموصلية نوعية أعلى من تلك المألوفة لأملاح النترات والكبريتات . في حين نجد أن موصلية أملاح الكلوريدات للكاتيونات المختلفة (شكل 1) شأنها شأن أملاح الكبريتات للكاتيونات

حيث  $d$  ،  $d_0$  كثافات المحلول والماء على التوالي ؛  $C$  ، مولارية المحلول ؛  $\alpha$  ،  $\beta$  ، و  $\gamma$  معاملات ثابتة تختلف قيمتها باختلاف النظام ، و  $\sigma$  هي الانحرافات المعيارية ( $\sigma$  تمثل أقصى انحراف للقيم الحسابية عن القيم التجريبية) . وبدون الجدول (1) قيم المعاملات الثابتة والانحرافات المعيارية للمعادلة لجميع الأنظمة التي تمت دراستها في هذا البحث . وباستخدام هذه المعادلات نستطيع تحديد كثافات الإلكتروليتات التي درست في مختلف التراكيز وفي حدود -0.52- 0.16% والتي تعتبر مقبولة في المشاريع العملية مثل تحديد كثافة المحاليل المستخدمة في الخلايا الكيميائية . ولقد اتفقت نتائجنا اتفاقاً مرضياً مع القيم المتاحة التي تم الحصول عليها سابقاً بالنسبة لمحاليل كلوريد النيكل (NiCl<sub>2</sub>) المخففة (Sanaev et al., 1987) وفي حدود الأخطاء الحادثة في تعيين  $\rho_4^{25}$  والتركيز .

قياسات الموصلية الكهربائية

إن تأثير التركيز يجب أن ينعكس في الموصلية الكهربائية التي تعد من خواص المحاليل الحساسة للتركيب (شأنها في ذلك شأن الكثافة واللزوجة) . فالأشكال (1-3) توضح العلاقة

المماثلة (شكل 2) ، تختلف بشكل واضح فيما بينها .  
 قياسات اللزوجة  
 توضيح الأشكال (4-6) الرسومات  
 البيانية للزوجـة مقابـل التراكـيز  
 $\eta = f(C)$  ، للمحاليل الإلكتروليتية عند درجة  
 حرارة 298.15 K . يظهر جلياً من هذه النتائج أن

**جدول 1** معادلات استكمالية لحساب كثافة المحاليل المائية للمواد الإلكتروليتية عند 25°C\*

النظام	العلاقة $d = f(C)$
NiCl <sub>2</sub>	$d = (0.99749 + 0.09397 C + 0.02922 C^2 - 0.01486 C^3) \pm 0.0018$
CoCl <sub>2</sub>	$d = (0.99606 + 0.10326 C - 0.01815 C^2 + 0.00414 C^3) \pm 0.0021$
MnCl <sub>2</sub>	$d = (0.99858 + 0.09336 C - 0.01056 C^2 - 0.00386 C^3) \pm 0.0027$
NiSO <sub>4</sub>	$d = (0.99696 + 0.16138 C + 0.01212 C^2 - 0.00760 C^3) \pm 0.0016$
MnSO <sub>4</sub>	$d = (0.99969 + 0.08981 C + 0.07474 C^2 - 0.02576 C^3) \pm 0.0052$
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$d = (0.99706 + 0.11208 C - 0.00111 C^2 - 0.00009 C^3) \pm 0.0026$

\* الوحدات : C : mol. l<sup>-1</sup>, d; g - cm<sup>-3</sup> .

يعزي إلى الازدياد الشديد في لزوجة المحاليل عند التراكيز العالية . ومن الواضح ، أن التفاعلات الحادثة بين الجسيمات تصبح هي الحالة السائدة عند النهايات العظمي .

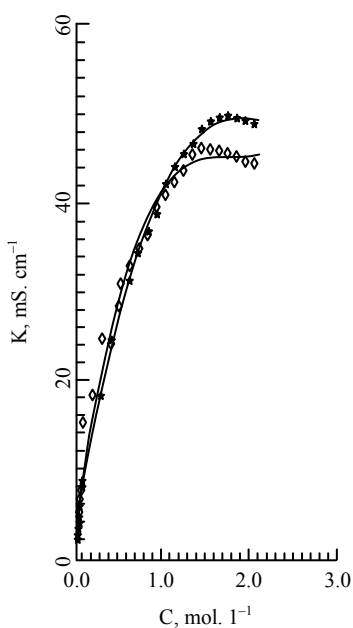
وقد أوضحت نتائج هذه الدراسة أيضاً أن اللزوجة النسبية ،  $\eta$  ، وتغيراتها حسب طبيعة الكاتيون تزداد حسب الترتيب :  $Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$  (الشكل 4) . وهذا يمكن تفسيره بتأثير الكاتيونات متعددة الشحنات على تنظيم تراكيب جزيئات الماء الحرة [الكاتيونات تسلك سلوكاً مشابهاً للضغط (Krestov, 1991)] وإن شدة التأثيرات بين الأيون - مذيب تزداد في

لزوجة محاليل الأملاح المائية التي درست تزداد بصورة ملحوظة مع ازدياد التراكيز وقد لوحظ كذلك أن الاتجاه الكلي للتوصيل الإلكتروليتي يواكب التغيرات التي تحصل في لزوجة هذه الأنظمة . وحيث أنه في المحاليل الموصلة للكهرباء بواسطة ميكانيكية أيونية ، ترتبط الموصلية الكهربائية ارتباطاً وثيقاً باللزوجة وثابت العزل للمذيب (Ivanova and Davydova, 1980; Bockris and Reddy, 1977) (ازدياد اللزوجة يؤدي إلى انخفاض الموصلية) ، فإننا نستنتج أن هذا النوع من الموصلية موجود بالفعل في الأنظمة تحت الدراسة . وأن التفسير المحتمل لظهور النهايات العظمي في منحنيات  $\kappa = f(C)$  (الأشكال 1-3) يمكن أن

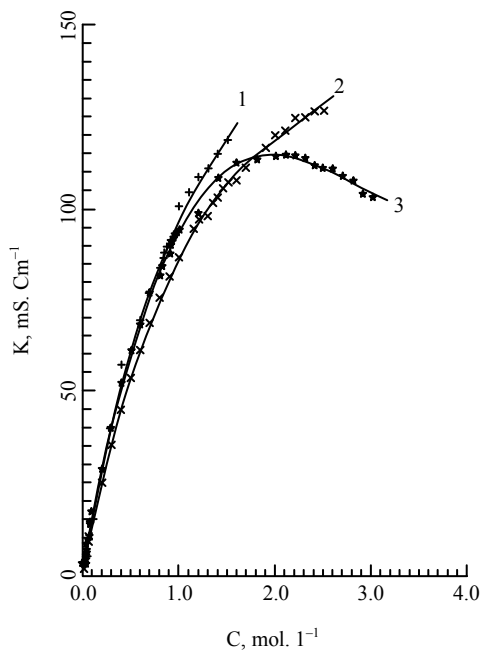
الرابطة الهيدروجينية (Vasin et al., 1979) (الشكلين 5 و 6) .

على ضوء ما تقدم ، ومن خلال فحصنا للخواص الفيزيوكيميائية الرئيسية لمحاليل بعض أملاح الفلزات الانتقالية ، لاحظنا وجود عدة علاقات هامة ، إلا أن تفسيراً واضحاً لهذه التأثيرات يستوجب انتظار تطبيق طرق فيزيائية أخرى (مثل التحليل التركيبي بالأشعة السينية ، التحليل الطيفي ، وقياسات ثابت العزل) .

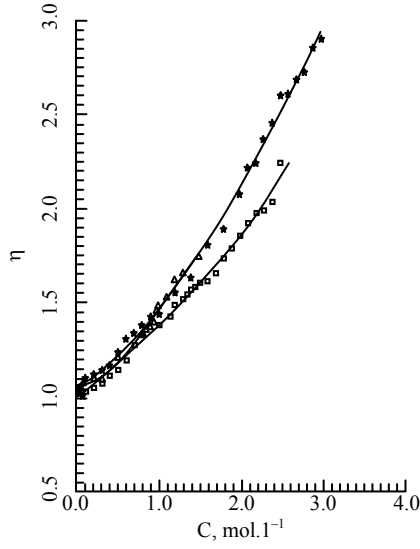
التسلسل :  $Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$  ودلت النتائج أيضاً على وجود تأثيرات مشابهة لمحاليل كبريتات هذه الكاتيونات ( الشكل 5 ) ، وكذلك يلاحظ أن لزوجة محاليل كلوريدات ونترات النيكل لا تختلف اختلافاً جوهرياً عن لزوجة الماء حتى في مدى التراكيز العالية عند درجة الحرارة  $25^{\circ}C$  ، وذلك بالتباين مع لزوجة محاليل الكبريتات لنفس العناصر ، فقد وجد أن الأنيون المحتوي على الأكسجين ، كأيون  $SO_4^{2-}$  مثلاً ، يؤثر بشكل ملحوظ في لزوجة المحلول ويزيد من قوة



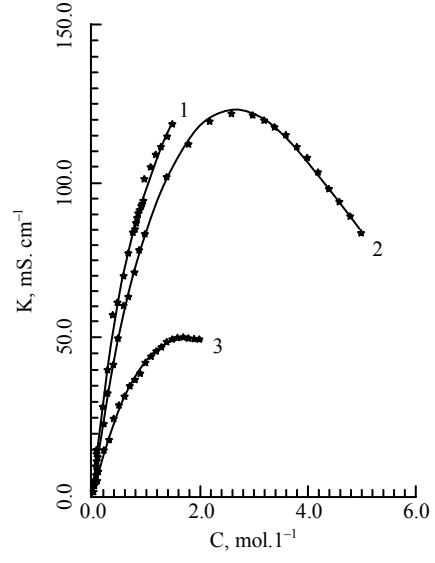
شكل 2 اعتماد الموصلية الكهربائية لمحاليل الكبريتات على التركيز عند  $25^{\circ}C$  :  $MnSO_4$  (◇) ،  $NiSO_4$  (★)



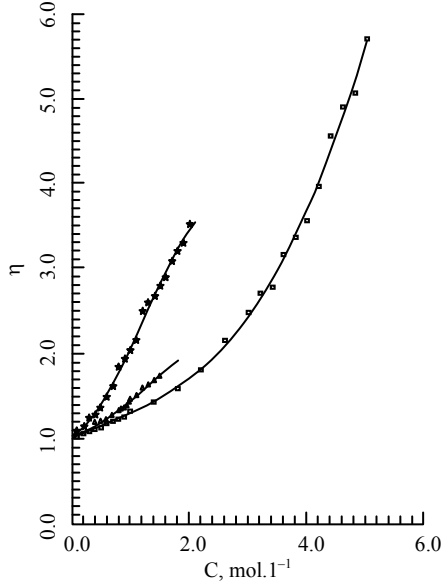
شكل 1 اعتماد الموصلية الكهربائية لمحاليل الكلوريدات على التركيز عند  $25^{\circ}C$  :  $MnCl_2$  (3) ،  $COCl_2$  (2) ،  $NiCl_2$  (1)



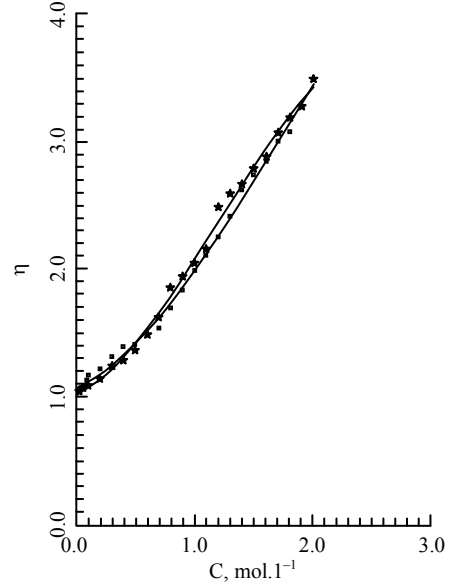
شكل 4 اعتماد اللزوجة النسبية لمحاليل الكلوريدات على التركيز المولاري عند 25°C :  
COCl<sub>2</sub> (□); NiCl<sub>2</sub> (▲); MnCl<sub>2</sub> (★)



شكل 3 اعتماد الموصلية الكهربائية النوعية لمحاليل أملاح النيكل على التركيز عند 25°C :  
NiSO<sub>4</sub> (3) ، Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2) ، NiCl<sub>2</sub> (1)



شكل 6 اعتماد اللزوجة النسبية لمحاليل أملاح النيكل على التركيز المولاري عند 25°C :  
Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (■); NiCl<sub>2</sub> (▲); NiSO<sub>4</sub> (★)



شكل 5 اعتماد اللزوجة النسبية لمحاليل الكبريتات على التركيز المولاري عند 25°C :  
MnSO<sub>4</sub> (■); NiSO<sub>4</sub> (★)

### شكر وتقدير

نتقدم بخالص الشكر والتقدير للدكتور شاكر عبد اللطيف جليل (أستاذ مساعد في جامعة عمر المختار ، قسم التربة والمياه) لما قدمه من مساعدة في سبيل إنجاز هذا البحث .

## Physiochemical Properties of Aqueous Solutions of Some Transition Metal Salts at 298.15 K

Saber El-Sayed Mansour & Hamida Taher Ali\*

### Abstract

The density  $d_{25}$  of aqueous Solutions of some transition metal salts have been measured over a wide concentration range at 298.15 K. Interpolation equations for calculating  $d_{25}$  are proposed. The viscosity and electrical conductivity of the solutions were also determined at the same temperature and the dependence of these properties on concentration has been examined.

### المراجع

- Apelblat, A.; Azoulay, D. and Sahar, A. (1973). Properties of Aqueous Thorium Nitrate Solutions. J. Chem. Soc., Faraday Trans I: 1618 – 1623.
- Baurer, N., and Lewin, S. Z. (1972). Techniques of Chemistry, Vol. 1, Part VI, Weissberger, A. and Rossiter, B. W. eds. Wiley, New York, P. 75.
- Bockris, J. O'M. and Reddy, A. K. N. (1977). Modern Electrochemistry. Plenum Press, New York, P. 385.
- Ivanova, F. I. And Davyova, N. N. (1980). Viscosity of Potassium, Rubidium, and Caesium Chloride Solutions in Aqueous Glycerol. Russ. J. Phys. Chem. 54 (6): 837–838.
- CRC (The Chemical Rubber Publishing Company) (1980) Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc., 60 Ed, F51.
- Fedotov, N. V. (1979). The Temperature Dependence of The Specific Conductance in Aqueous Solutions of Alkali Metal Salts. Russ. J. Phys. Chem. 53 (9): 1373–1374 .
- Ivanov, A. A. (1986). Electrical Conductivity of Solutions in the  $H_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$  System. Russ. J. Inorg. Chem. 31 (6): 877–880.
- Johnson, J. F.; Martin, J. R., and Porter, R. S. (1977). Techniques of Chemistry, Vol. 1, Part VI,

- Weissberger, A. And Rossiter, B. W. eds., Wiley, New York, P. 65.
- Kell, G. S. (1967). *J. Chem. Eng. Data.* 12: 66.
- Krestov, G. A. (1991). *Thermodynamics of Solvation.* Ellis Horwood Ltd, England, P. 163.
- Popova, S. S.; Ol'shanskaya, L. N., and Avdoshkina, O.V. (1981) Effect of the Solvent on the Physicochemical Properties of Solutions. *Russ. J. Phys. Chem.* 55 (10): 1426–1428.
- Sanaev, E. S.; Vasilev, V. A., and Karapet'yants, M. Kh. (1978). Investigation of the Densities of Dilute Aqueous Nickel Chloride Solutions by the Magnetic Float Method. *Russ. J. Phys. Chem.* 52 (7) 1053.
- Su, P. C.; Ustinov, Yu. N., and Maksimova, I. N. (1980). Proceedings of the Sixth Mendeleev Discussion. Khar'kov, P. 98.
- Vasin, S. K.; Aleshko-Ozhevskii Yu. P, and Nosov, G. E. (1979). Ionic Association in Aqueous Solutions of Alkali Metal Sulphates II. Metal Sulphate-Sulphuric Acid-Water Solutions. *Russ. J. Phys. Chem.* 53 (11): 1634–1636.