

---

## السلوك التميؤي للأيونات في المحاليل المائية

صابر السيد منصور المسماري\*

---

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v6i1.478>

### الملخص

في هذا البحث تمت دراسة كلوريدات ، كبريتات ، و نترات أيونات فلزات إنتقالية ثنائية وثلاثية الشحنة بطريقة القياس الجهدي بالاستعانة بالكترود مجمع ومؤلف من إلكترود pH زجاجي ، والكترود كالوميل مشبع مرجعي عند  $25^{\circ}\text{C}$  بدون إضافة أية الكتروليتات داعمة . ولقد تم تقصي تتابع التغيرات في حامضية هذه المحاليل المائية كدالة في درجة التميؤ والخواص الترموديناميكية للكاتيونات والأنيونات . كما عرض هذا البحث نتائج الدراسات عن حالة الأيونات في المحاليل المائية عند  $25^{\circ}\text{C}$ ، ونوقشت عمليات التميؤ والتميؤ والبلمرة وتكوين المعقدات المتضمنة لهذه الأيونات كدالة لتراكيز مركباتها ، و pH الوسط ، وطبيعة الكاتيونات والأنيونات ، وعموماً ، لوحظ إتفاقاً كفي بين نتائج هذه الدراسة والنتائج المتوقعة بناءً على كل من الحسابات الميكانيكية الكمية لاعتماد طاقة التميؤ على شحنة الكاتيونات وبعض الدراسات النظرية الأخرى .

---

\* أستاذ مشارك في قسم الكيمياء - كلية العلوم ، جامعة عمر المختار .

© للمؤلف (المؤلفون)، يخضع هذا المقال لسياسة الوصول المفتوح ويتم توزيعه بموجب شروط ترخيص إسناد المشاع الإبداعي CC BY-NC 4.0 المختار للعلوم العدد السادس 1999م



## المقدمة

من المجالات التي نشط العمل فيها حديثاً وشهدت نمواً سريعاً ، استعمال المذيبات المائية واللامائية كأوساط لأنواع مختلفة من عمليات الاصطناع الكيميائي وطرق التقدير التحليلي ، فقد ازداد استعمال المذيبات المائية واللامائية بشكل ملموس في مجالات الكيمياء الصناعية ، الأمر الذي جعل الكثير من الأبحاث الحالية يتجه نحو التوسع في دراسة هذه الأنظمة . ومن الأبحاث التي أعطت لها قدر كبير من الاهتمام في هذا الميدان ، شملت دراسة الأفعال المتبادلة بين المواد المذابة والمذيب ، وعلى الأخص ، عملية التمديب (solvation) ، Ionov, (1979) ؛ Balyatinskaya, 1979 ؛ Makashev (Andreeva and ؛ and Mironov, 1980) Bondarenko, 1986 . فتحدد الخصائص الترموديناميكية لهذه العملية وفهمها - بشكل أعمق - يساعد كثيراً على التنبؤ بخواص المواد الالكتروليتيية في الأوساط المائية واللامائية كالذوبانية (solubility) ، والحمضية (acidity) ، ثبات المعقدات (stability of complexes) ، الجهود القياسية (standard potentials) ، وتمنز الأيونات (sorption of ions) ، وغيرها من الخواص .

ويقدم هذه البحث دراسة لتميز الأيونات عند  $25^{\circ}\text{C}$  في مدي واسع من التراكيز دون إضافة أي مادة كيميائية خلفية داعمة كالقواعد أو المحاليل المنظمة ، وذلك بهدف مقارنة السلوك التيميوني

وطاقات وانتروبيات التميز وعلاقتها بمقدار الشحنة وأنصاف الأقطار والسالبية الكهربائية لهذه الأيونات .

## المواد وطرق البحث

لقد تم قياس الأس الهيدروجيني ، pH ، للمحاليل بالاستعانة بمقياس pH رقمي من نوع فيليبس (طرز 9420 PW) بدقة  $\pm 0.002$  وحدة pH ، وبزوجين من الألكترودات المعيرة مؤلفين من الكترود pH زجاجي - والكترود كالميل مشبع مرجعي . وتم قياس pH بعد مضي 10 دقائق من غمر الألكترود الزجاجي في محلول الاختبار وتحريك السائل لبضع ثوانٍ . وتم غسل الألكترود المجمع جيداً بين كل قراءة وأخرى وجفف الماء . وفي جميع القياسات تم تنظيم درجة حرارة المحاليل عند  $25^{\circ}\text{C}$  وفي حدود  $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$  . وتم تحضير جميع المحاليل بماء مقطر تقطيراً ثنائياً وبأملاح ذات درجة نقاء كيميائي أو نقاء تحليلي . ولم تتجاوز الأخطاء النسبية في قياسات الأس الهيدروجيني 0.2 % .

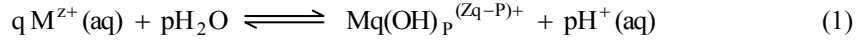
## النتائج والمناقشة

توضح الأشكال (1-4) الرسومات البيانية للتغير في H p المحاليل مقابل التركيز عند  $25^{\circ}\text{C}$  . إن إلقاء نظرة فاحصة على الأشكال ، يتبين أن جميع الأملاح المدروسة تتعرض إلى عملية تميز . ومن السهل رؤية إن هذه العملية تحدث

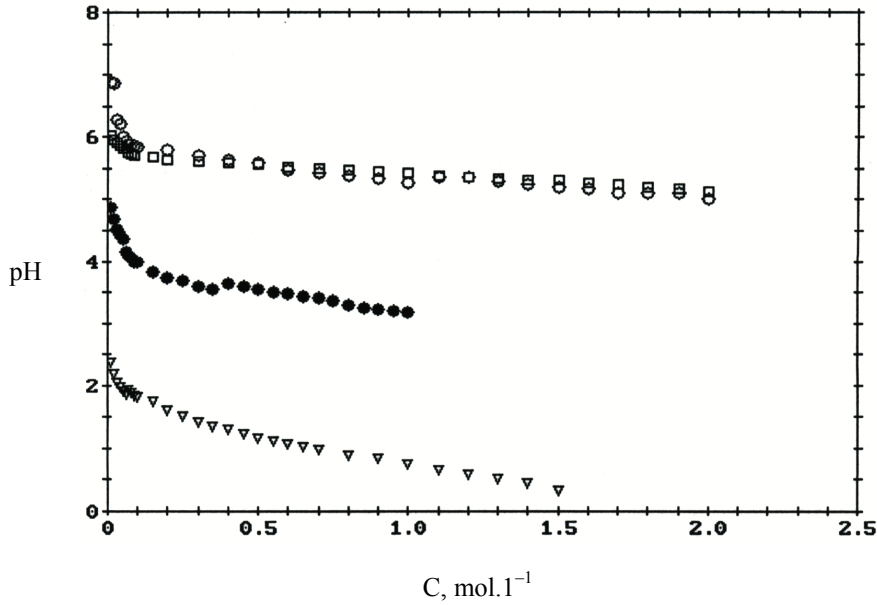
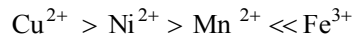
بشكل ملموس في مناطق التراكيز الأقل من 0.01M . ولقد ظهر الكثير من الاهتمام بهذا السلوك ، فقد دلت النتائج التجريبية على الخواص الفيزيوكيميائية والثرموديناميكية للمحاليل المائية للإلكتروليتات ، بالإضافة إلى دراسات حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي على وجود ثلاث مناطق تركيبية في المحاليل الالكتروليتية ، وهي : منطقة التركيب الشبيه للماء ، ومنطقة التركيب الإنتقالي ، ومنطقة تركيب المعقدات الأيونية (أو المئات البلورية crystal hydrates) (Ivanov, 1986) . ولذلك ، واستناداً على النتائج التي تم تحصيلها من هذه الدراسة ، يمكن أن نثبت بأن تميؤ الأيونات الفلزية في المحاليل المائية يحدث على مرحلتين : في المرحلة الأولى ، تفقد جزيئات الماء المتناسقة حول الكاتيونات أيونات  $H^+$  وتتكون سلسلة متتالية من معقدات هيدروكسو أحادية النواة ،  $M(OH)_p^{z-p}$  . أما المرحلة الثانية فتحدث نتيجة بلمرة معقدات هيدروكسو متعددة النوي ذائبة وتكون مبلمرات ذات كتلة جزيئية كبيرة تصل في حجمها أحياناً الجسيمات الغروية ( Davydov , 1978) .

وتشير البيانات في الأشكال (1-4) إلى أن القيم الدقيقة المقاسة للأس الهيدروجيني تتغير حسب طبيعة الفلز وتركيزه . وهذا يتفق تماماً مع ما هو متوقع . فقد وجد عملياً ( Burgess , 1988) أن المعقدات متعددة النوي لكاتيونات الفلزات الإنتقالية ثنائية الشحنة تتكون بشكل ملموس في المحاليل المتعادلة تقريباً . وتنطبق الحالة نفسها على أيون الحديد ثلاثي التكافؤ ، غير أن مدى الأس الهيدروجيني لتكون معقداته متعددة النوي يكون بطبيعة الحال أقل بدرجة كبيرة من ذلك المؤلف للكاتيونات ثنائية التكافؤ ومن الأمثلة على ذلك معقدات  $Cu_2(OH)^{2+}$  ،  $Cu(OH)^+$  ، و  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  التي تأكد وجودها في المحلول المائي عند  $25^{\circ}C$  . فقد درس Burkov وزملاؤه (1982) هذه الأنظمة بصورة موسعة وكحصول لعمل ثابت ودقيق تمكنوا من إظهار وجود تنافس بين دايمري الهيدروكسو  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  و  $Cu_2(OH)_3^{3+}$  في المحاليل المخففة ، أما الصورة الأخرى فتفضل البقاء في المحاليل المركزة . ومن جهة ثانية ، فإن تميؤ أيون الحديد ثلاثي التكافؤ قد جلب انتباه العديد من الباحثين ولكنه لم ينل دراسة أوسع ، وقد فُسر من قبل عدد من الباحثين بعدة طرق مختلفة (Kalyamin and Bazalii , 1979) . حيث ذكر مؤخراً أن تميؤ كبريتات الحديد (III) في المحاليل المائية يتضمن استبدال متتالي لأيونات الكبريتات من المحيط الداخلي لمعقدات  $Fe^{3+}$  الأيونية بواسطة أيونات  $OH^-$  ليعطي معقدات من النوع  $(OH)_n^{3m-}$  (Sevryukov  $n = m$  ،  $Fe_m(SO_4)_x^{n-2x}$  and Emelyanov, 1981) . وهكذا يمكننا تفسير تفاعل التميؤ للأيونات الفلزية

على أنه راجع إلى الاستبدال المتتابع للأيونات من مصحوباً بزيادة الحمضية ، ويمكن تمثيل هذه  
محيطات التناسق الداخلية للمعقدات الأيونية العملية بالمعادلة العامة :  
بواسطة أيونات  $O H^-$  . وإن هذا التفاعل يكون



ولدى معاينة الشكل (1) ، الذي يوضح المقارنة بين الفلزات الانتقالية ، نلاحظ أن السلوك في حامضية  
منحنيات pH مقابل التركيز لمحاليل كبريتات بعض الكاتيونات يزداد حسب الترتيب :



شكل 1 اعتماد الأس الهيدروجيني لمحاليل أملاح الكبريتات على التركيز عند  $25^\circ C$  :  
 $Fe_2(SO_4)_3$  ( $\nabla$ );  $CuSO_4$  ( $\bullet$ );  $MnSO_4$  ( $\square$ ),  $NiSO_4$  ( $\circ$ )

وهذا السلوك الظاهر قد يعزى إلى ازدياد السالبة الكهربية للأيونات ثنائية الشحنة لدي انتقالنا من  $Mn^{2+}$  إلى  $Cu^{2+}$ ، ولذلك، طبعاً، علاقة وثيقة بالمقدرة على إحداث الاستقطاب. وبالفعل، وكما هو متوقع، لوحظ ازدياد هذا التأثير حسب التتابع الموضوع. فنجد ازدياد صفة الترابط التساهمي في الرابطة  $M - O$  لدي انتقالنا من  $Mn^{2+}$  إلى  $Cu^{2+}$  في السلسلة. ونتوقع كذلك بناءً على التأثيرات التحريضية - أن يؤدي التعبير في حالة الأكسدة للفلز إلى إحداث تغير كبير للغاية في حامضية النوعية المتميزة. ولهذا نجد أن كاتيون  $Fe^{3+}$  ثلاثي التكافؤ الذي يتمتع بنصف قطر صغير وشحنة عالية يجعل الماء المتناسق معه أعلى حامضية مما هو الحال في الكاتيونات ثنائية الشحنة، وحديثاً دلت الحسابات الميكانيكية الكمية التي استخدمت طريقة Hartree Fock - Roothaan - لدراسة اعتماد طاقة التمية على شحنة الكاتيونات (Pinchuk and Korobskii, 1983) على أن معقدات الفلزات الانتقالية ثنائية الشحنة تتميز بأفعال متبادلة من نوع مانح - مستقبل تشارك فيها مدارات 4S و 4P للأيونات، بينما تظهر معقدات أيونات الفلزات الانتقالية ثلاثية الشحنة تغيراً نوعياً في الأفعال المتبادلة بين المانح والمستقبل نتيجة لمشاركة مدارات 3d للأيونات بالإضافة إلى المدارات 4S و 4P. وكلما كان الفعل المتبادل بين الكاتيون وجزئ الماء أقوى، كلما ازداد السلوك الحامضي للكاتيون

(Phillips and Williams, 1966). كما أظهر التحري الدقيق أن نتائجنا متمشية مع الحسابات (Pinchuk et al., 1984) التي بينت أن طاقات الرابطة تزداد بانتظام حسب الترتيب:  $Cu^{2+} > Fe^{3+} \ll Mn^{2+} > Ni^{2+}$ . وأن هذا الترتيب يوازي أيضاً الازدياد في إنثالبيات التميؤ (الجدول 1). وعند تفحص الشكلين (2، 3) سرعان ما ندرك أنه - عند أي درجة تركيز - يزداد الميل نحو التميؤ في سلسلة أملاح النترات بالترتيب الآتي:

$$Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$$

وفي سلسلة أملاح الكلوريدات حسب الترتيب:

$$Mn^{2+} > Cdo^{2+} > Ni^{2+}$$

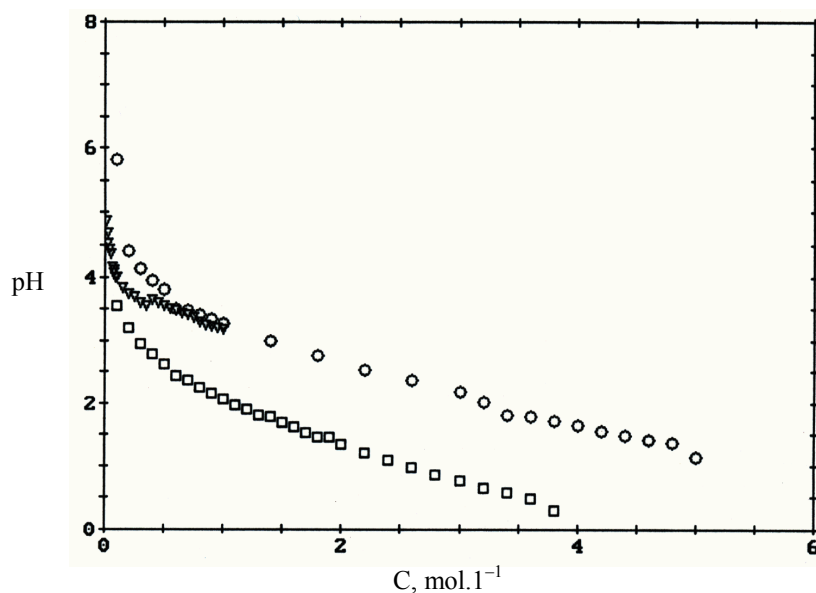
وبالرجوع إلى الجدول (1) يتضح أن هناك تناقصاً في أنصاف أقطار الكاتيونات، ويقترن ذلك بازدياد في عدد الجهد الأيوني ( $Z / r$ ) لدي إنتقالنا من  $Cd^{2+}$  إلى  $Ni^{2+}$  ومن  $Mn^{2+}$  إلى  $Ni^{2+}$ ، ونتوقع أن يترتب على ذلك ازدياد في درجة التميؤ (كلما صغرت قيمة الجهد الأيوني كلما انخفضت مقدرة الكاتيون على التميؤ (Huheey, 1983). ولكننا وجدنا عملياً أن الميل نحو التميؤ يزداد في هذه السلاسل وأن محاليل  $Ni^{2+}$  أقل حامضية. والتروي للحظات قليلة سيظهر أن هذه السلاسل تُظهر اتجاهات متشابهة حقاً، ذلك أن انتروبيا التميؤ للأيونات وانتروبيا المذيب تزداد جبرياً ازدياداً كبيراً من  $Cd^{2+}$

ومن  $Mn^{2+}$  إلى  $Ni^{2+}$  ، مما يعني أن

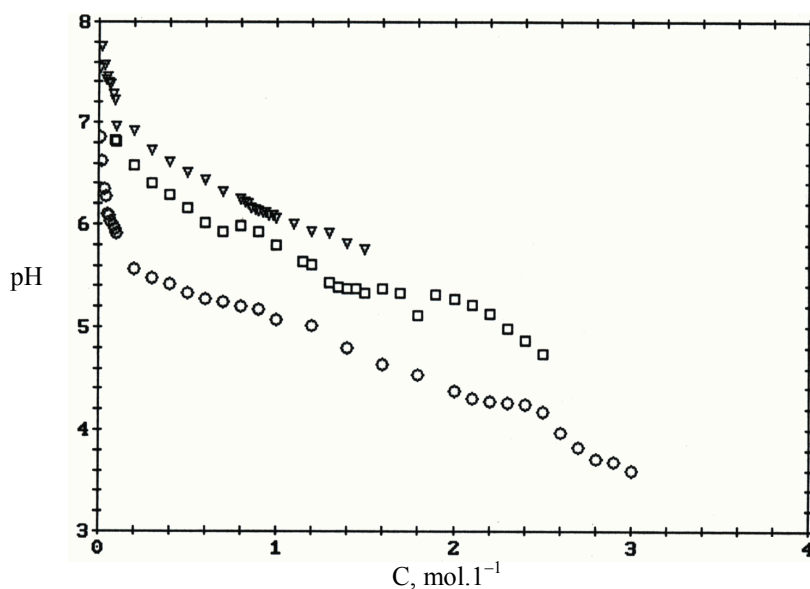
**جدول 1** قيم أنصاف الأقطار والتغيرات في إنشالبي وفي أنتروبي التمية والتغير في إنتروبي المذيب لبعض الأيونات عند درجة الحرارة القياسية\*

الكاتيون	$r$ (nm)	$-\Delta H_{hydr}^0$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S_{hydr}^0$ (Jk <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S_{II}^0$ (Jk <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
Mn <sup>2+</sup>	0.091	2730.9	399.2	173.6
Fe <sup>3+</sup>	0.067	5744.2	621.7	385.8
Co <sup>2+</sup>	0.082	2889.1	431.8	197.5
Ni <sup>2+</sup>	0.078	2964.8	443.5	225.1
Cu <sup>2+</sup>	0.079	2975.7	433.5	205.0
Cd <sup>2+</sup>	0.103	2685.7	397.5	143.1

\*البيانات مستمدة من (Krestov, 1991)



**شكل 2** اعتماد الأس الهيدروجيني لمحاليل أملاح النترات على التراكيز عند 25°C :  
Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (□); Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (∇); Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (⊙)



شكل 3 اعتماد الأس الهيدروجيني لمحاليل أملاح الكلوريدات على التراكيز عند 25°C  
MnCl<sub>2</sub> (O); CoCl<sub>2</sub> (□); NiCl<sub>2</sub> (▽)

(Allakhverdov , 1985) . فقد أظهرت نتائج هذه الدراسة بعض الصفات الملفتة للانتباه في سلسلتي الكلوريد والنترات للفلزات ثنائية التكافؤ ، ذلك أن ثبات معقدات الكلوريد يزداد حسب التتابع :



وفي سلسلة معقدات النترات يكون حسب الترتيب :



وهذه النتائج متوافقة كفيًا مع السلوك الحامضي المشاهد لهذه الكاتيونات .

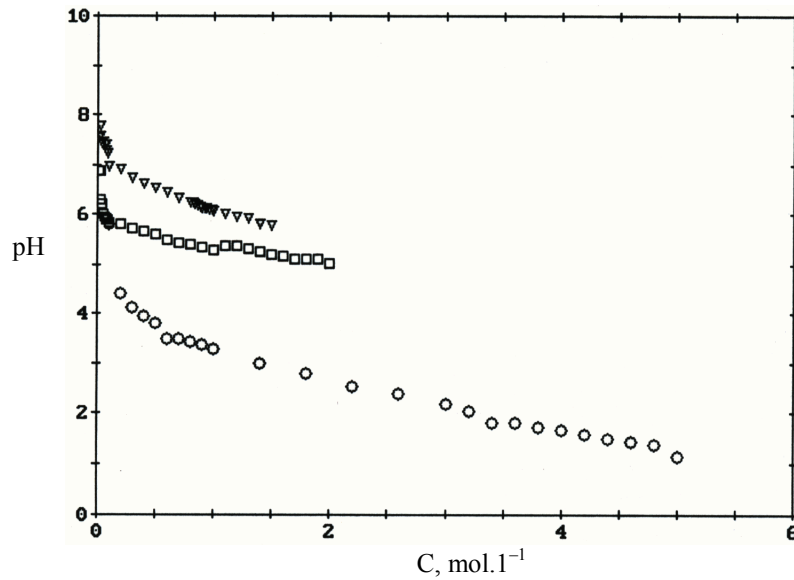
وأخيرا نرى في الشكل (4) أن الميل نحو التميؤ للإلكتروليجات ذات الكاتيون المشترك يتناقص حسب التتابع التالي للأنيونات :



الأفعال المتبادلة بين الأيونات وجزيئات الماء يُزيد من ثبات تركيبها (أي ازدياد التأثير التنظيمي في المحلول) . وهناك دليل على هذا السلوك جاء من دراسة سرعة الصوت والانضغاطية في محاليل  $\text{NiCl}_2$  ،  $\text{CoCl}_2$  ،  $\text{FeCl}_3$  و  $\text{NiCl}_2$  (Mirsalikhov et al., 1981) . فقد أُشير إلى أن وجود أيونات الكلوريد في محاليل هذه الأملاح التي يصل تركيزها حتى 1.5 M ، له تأثير حاسم في تثبيت تركيب الماء ، لدرجة أنه عند هذه التراكيز لا تختلف مواضع سرعة الصوت والانضغاطية كثيراً عن مواضعها في الماء النقي . وتأييد هذا السلوك أيضاً من الطريقة الجديدة لحساب ثوابت تكوين الأيونات المعقدة أحادية الشحنة للفلزات ثنائية التكافؤ ،  $\text{MX}^+$  (X=  $\text{Cl}^-$  ،  $\text{NO}_3^-$ ) في المحاليل المائية

ومما يلفت الانتباه أن أيون  $SO_4^{2-}$  يتميز بسلوك موجي التميؤ (ذو تأثير تنظيمي لتركيب الماء (Krestov , 1991) ووجوده في المحلول المائي يزيد من ثبات الرابطة الهيدروجينية (Vasin et al., 1979) . وعلاوة على ذلك ، فإنه لوحظ أنه عند استبدال أيون الكلوريد بأيونات النترات ، التي تتسم بتأثير أكبر لتحطيم بناء الماء ، تزداد درجة التميؤ السالبي للانيونات . ومع ذلك ، فقد اقترحت العديد من النتائج بما لا يدع مجالاً للشك سيادة تفاعلات محيط التناسق الخارجي في المحاليل المائية لأأملاح العديد من أيونات مجموعة عناصر 3d ولذا (Makashev and Mironov , 1980) .

يمكننا تحليل تتابع حامضية هذه الأملاح اعتماداً على التغير في شحنات واستقطابيات الأنيونات . وبالفعل ، وكما هو متوقع ، يشكل هذا التتابع المشاهد :  $NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$  سلسلة معقولة لزيادة الاستقطابية . وقد أظهرت الحسابات النظرية أن تفكك جزئيات الماء إلى  $H^+$  و  $OH^-$  يحدث نتيجة الانتقال الملموس للكثافة الألكترونية من جزئ الماء والأنيون إلى الكاتيون (Pinchuk et al., 1986) ، ونتوقع أن يزداد هذا التأثير حسب التتابع الملحوظ للانيونات .



شكل 4 اعتماد الأس الهيدروجيني لمحاليل أملاح النيكل على التراكيز عند 25°C :  
 $Ni(NO_3)_2$  (○);  $NiSO_4$  (□);  $NiCl_2$  (▽)

---

**Hydrolytic Behavior of Ions**

**Saber El-Sayed Mansour \***

---

**Abstract**

Hydrolysis of doubly and tribly – charged ions of the transition metal chlorides, sulphates, and nitrates was studied potentiometrically with a glass – calomel electrode system at 25°C, Without the addition of any supporting electrolytes . The sequences of the changes in acidity of these aqueous solutions have been examined as a function of the degree of hydration and thermodynamic properties of the cations and the anions. . The results of the studies on the state of ions in aqueous solutions at 25°C are surveyed, and the hydration, hydrolysis, and polymerisation, and complex formation processes involving the ions are discussed as a function of concentrations of its compounds, the pH of the medium, and the nature of the cations and anions. In general, these results are in qualitative agreement with those expected on the basis of a quantum – mechanical calculations of the dependence of the hydration energy on the charge of the cations and some other theoretical studies.

---

\* Department of Chemistry , Omar Al-Mukhtar University , P.O. Box 869 , El-Beida , Libya .

### المراجع

- Allakhverdov, G. R. (1985). Calculation of the Formation Constants of Singly Charged Complex of Bivalent Metals in Solutions. *Russ. J. Phys. Chem.* 59 (1): 39–41.
- Andreeva, T. A. and Bondarenko, E. M. (1986). Thermodynamic Basis of the Dissolution of Electrolytes in Water. *Russ. J. Phys. Chem.* 60 (8): 1211–1213 .
- Balyatinskaya, L. N. (1979). The Solvation of Mercury Ions and the Formation of Their Complexes in Water and Non-aqueous Solvents. *Russ. Chem. Rev.* 48 (4): 418 – 429 .
- Burgess, J. (1988). *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interactions.* Ellis Horwood Ltd., England.
- Burkov, K. A.; Bus'ko, E. A.; Lilich, L.S., and Ivanova, I. N. (1982). The Hydrolysis of Copper (II) Ions at 25°C and 50°C. *27 (6): 819–822.*
- Davydov, Yu. P. (1978). State of Radionucleides in Solutions. *Izd. Nauka I Tekhnika , Minsk . P. 224.*
- Huheey, J. E. (1983). *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity .* Harper and Row, Publishers, New York, P. 295.
- 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.
- Ivanov, V. P. (1979). Negative Hydration in Aqueous Solutions of Electrolytes. *Russ. J. Phys. Chem.* 53 (12): 1793–1795.
- Kalyamin, A. V. and Bazlii, V. N. (1979). Exclusion Chromatographic Investigation of Hydrolysis in Solutions of Iron (III) Nitrate . *Russ. J. Inorg. Chem.* 24 (4): 622–624.
- Krestov , G. A. (1991) . *Thermodynamics of Solvation .* Ellis Horwood Ltd., England .
- Makashev, Yu. A. and Mironov, V. E. (1980). Outer-Sphere Interactions in Solutions of Labile Complexes. *Russ. Chem. Rev* 49 (7): 631–644.
- Mirsalikhov, B. A., Lanshina , L. V. and Figurovskii, N. A. (1981). *Russ. J. Phys. Chem.* 55 (1): 123–124.
- Phillips, C. S. G. and Williams, R. J. P. (1966). *Inorganic Chemistry.* Oxford University Press. U. K. Part I and II.
- Pinchuk , V. M. and Korobskii , V. A. (1983). A Quantum-mechanical Study of the Dependence of the Hydration Energy on the Charge of the Cation. *Russ. J. Inorg . Chem.* 28 (6) : 769 – 771.
- Pinchuk, V. M.; Korobskii, V. A., and Shevardina, L. B. (1984). Dependence of the Solvation Energy on the Electronic Structure of Cations and Ligands. *Russ. J. Inorg. Chem.* 29 (5): 637–638.
- Pinchuk, V. M.; Pinchuk, A. M., and Shevardina, L. B. (1986). Solvation of Ions and Molecules in Strong Electric Fields. IV. The Ion Pairs  $Li^+ \dots OH_2 \dots X^-$  *Russ. J. Phys. Chem.* 60 (7): 1042–1043.
- Sevryukov, N. N. and Emel'yanov , V. I.

- (1981). The Hydrolysis of Iron (III) Sulphate in Aqueous Solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 26 (5): 689–692.
- 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.