

دراسة حالة التناسق لثيوسيانات الكوبلت(II) وكلوريد الكوبلت(II) في بعض المذيبات اللامائية

دعاء مصطفى محمد دمياطي

المستخلص

استخدمت الدراسات الطيفية (إلكترونية واهتزازية) لدراسة تركيبات التذوّب المتكوّنة في محاليل ثيوسيانات الكوبلت (II) وكلوريد الكوبلت (II). حيث أوضحت الدراسة أن تذوّب ثيوسيانات الكوبلت في الأسيتون يعطي أصنافاً رباعية الأوجه والصنف الغالب فيها هو ثلاثي الثيوسياناتو $[Co(NCS)_3Ac]^-$ بنسبة مولية تكاد تكون ثابتة حيث تبلغ 0.4984 في مدى التراكيز 0.0006-0.0087 مول دسم⁻³ حيث تترايط الثيوسيانات مع الكوبلت عبر ذرة النيتروجين. أما التذوّب في الإيثانول فقد أدى إلى تكون خليط اتزان من أصناف رباعية الأوجه وأخرى ثمانية الأوجه يدخل فيها الإيثانول في محيط التناسق للكوبلت بصورة شبه حصرية، وقد وجد أن هذه الأصناف تتغير بزيادة تركيز الملح المذاب، ففي التراكيز الأعلى من 0.0201 مول دسم⁻³ يتحول لون المحلول من البنفسجي إلى الأزرق دلالة على سيادة الأصناف رباعية الأوجه $[Co(EtOH)_2(SCN)_2]$ وفي هذا المدى من التركيزات تدخل الثيوسيانات محيط التناسق بتربطها مع الكوبلت عبر ذرة الكبريت. يؤدي تذوّب ثيوسيانات الكوبلت في الفورماميد إلى تكون الصنف سداسي التذوّب $[Co(FA)_6]^{2+}$ ثماني الأوجه حيث تتناسق جزيئات الفورماميد مع الكوبلت بواسطة مجموعة الأמיד في حين لم تعط قياسات طيف تحت الأحمر أي دلائل على دخول الثيوسيانات إلى محيط التناسق. وعند التراكيز العالية أصبحت التجمعات الثنائية والتجمعات العلية هي السمة الغالبة للأصناف المتذوّبة.

ويتذوّب كلوريد الكوبلت في الأسيتون ليعطي أيضاً أصنافاً رباعية الأوجه يسود فيها الصنف ثنائي الكلورو $[CoCl_2(Ac)_2]$ المتعادل في المدى من التراكيز الأقل 0.0107 مول دسم⁻³ حسب ما دلت نتائج التوصيل الكهربائي. وكذلك يسود الصنف ثنائي الكلورو المتعادل $[CoCl_2(EtOH)_2]$ أيضاً من تذوّب كلوريد الكوبلت في الإيثانول عند التراكيز العالية أما عند التراكيز الأقل من 0.0039 مول دسم⁻³ فإن وجود الصنف الإلكتروني $[Co(EtOH)_5Cl]^+[Co(EtOH)Cl_3]^-$ يفسر كلا من قيمة التوصيلية المولية العالية والامتصاصية الجزيئية المنخفضة.

في جميع الحالات السابقة كانت الأملاح سهلة الذوبان في المذيبات المستخدمة أما كلوريد الكوبلت في الفورماميد فقد كان شحيح الذوبان وأعطى راسباً لذلك تم استبعاده من الدراسة. فسرت النتائج التي تم الحصول عليها على ضوء نظرية جوتمان للتكون الذاتي للمترابك Guttman Auto-Complex Formation.

Coordination State of $\text{Co}(\text{SCN})_2$ and CoCl_2 in Some Non-Aqueous Solvents

Doaa Mustafa Mohammad Domyati

Abstract

The solvation structures of the solutions of $\text{Co}(\text{SCN})_2$ and CoCl_2 were studied using spectroscopic (electronic and vibrational) and conductometric measurements. The Solutions of $\text{Co}(\text{NCS})_2$ in acetone (Ac) show the domination of the tri-thiocyano pseudo tetrahedral specie, $[\text{Co}(\text{NCS})_3\text{Ac}]^-$ with mole fraction of 0.4984, as the thiocyanate coordinated through the N. while the solvation in ethanol gave a mixed octahedral-tetraherdal concentration dependant equilibrium these species are solely coordinated with EtOH. It has been shown that concentrations above $0.0201 \text{ mol. dm}^{-3}$ the solutions turn from violet to blue and the tetrahedral species became dominant is $[\text{Co}(\text{EtOH})_2(\text{SCN})_2]$ and only at these solutions the thiocyanate coordinate with the Co through the S atom. The solvation in formamide give only the hexasolvated octahedral ion $[\text{Co}(\text{FA})_6]^{2+}$ with no evidence of any binding between the Co and SCN. However higher concentrations give rise to solutions with high aggregates.

However the solvation of $[\text{CoCl}_2]$ in Ac give rise also to a dominating dichloro neutral tetrahedral specie $[\text{CoCl}_2(\text{Ac})_2]$ as the conductivity measurements indicated, while the dichloro netural $[\text{CoCl}_2(\text{EtOH})_2]$ dominates at high concentrations, while in concentrations lower than $0.0039 \text{ mol. dm}^{-3}$ the exsistance of the 1:1 complex electrolyte $[\text{Co}(\text{EtOH})_5\text{Cl}]^+[\text{Co}(\text{EtOH})_3\text{Cl}]^-$ explains the high conductivity and low molar absorvitivity of the solutions.

The CoCl_2 was sparingly soluble in formamide and form a residue there for it was excluded from the study. These results were explained in light of Guttmann's theory of auto-complex formation.