

تحضير وتشخيص الفورمازان ومعداته وأستخدامه في أستخلاص ايون الكروم (VI) بطريقة استخلاص نقطة الغيمة CPE

ساهر عبد الرضا علي

بتول مهدي صالح

جامعة ذي قار - كلية العلوم - قسم الكيمياء

E-mail of the corresponding author: Sahir_21211@yahoo.com

الخلاصة:

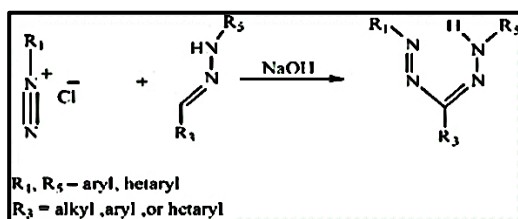
تم تحضير الفورمازان (2Z)-1-benzoyl-3-(2-hydroxyphenyl)-5-phenylformazan باستخدام قاعدة شف المحضر ومعداته باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) و ($^1\text{H-NMR}$) و (Mass) والتوصيلية الكهربائية. وتم استخدامها في استخلاص ايون الكروم الرباعي من محاليلة المائية باستخدام طريقة الاستخلاص نقطة الغيمة CPE. وتمت دراسة الظروف المثلى للاستخلاص من تأثير تركيز الفورمازان ودرجة الحرارة وزمن التسخين وتركيز HCl للوصول الى افضل نسبة توزيع (D) ونسبة مئوية للاستخلاص عندما يكون تركيز الفورمازان (5×10^{-4}) ودرجة الحرارة 85°C وزمن التسخين 25min وتركيز 0.1M HCl

Keywords: formazan, complexes, octahedral, cloud-point extraction.

الكبيرة (Şenöz et al., 2012)، وان الطرق الأكثر شيوعا لتحضير مركبات الفورمازانات تتضمن أزواج كأيونات أملاح الدايازونيوم مع هيدرازين قاعدة شف الحلقي في وسط قلوي ويحصل التفاعل في الظروف المسيطر عليها من درجة الحموضة بحدود {6-8} ودرجة حرارة بحدود 0°C (5-0)، ويحصل على الهيدرازين من تكثيف الالديهيد الاروماتي أو الالفاتي مع فينيل هيدرازين أو معوضاتها ليعطي فورمازانات (Yusra et al., 2015).

المقدمة:

تتميز الفورمازانات بأنها مركبات أزو تمتلك الصيغة العامة R-N=N-C(X)=N-NH-R حيث R هي حلقيه أو حلقيه غير متجانسة وX هي مجموعة حلقيه معوضة او SH , OH , CN , NO_2 ، هالوجين، NH_2 ، وتسمى سلسلة الذرات $[-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-]$ بأزوهيدرازون. وأول من حدد تركيبها بشكل مستقر الباحثان Sanjeev et () (1933) و von Pechmann Bamberger عام (1933) (al., 2014)، واطلق عليها بمركبات formazy. والفورمازانات تذوب في اغلب المذيبات العضوية ولكنها تكون ذات ذائبية قليلة في الماء وتتميز بألوانها الكثيفة التي تتراوح بين الأحمر والأسود أعتقادا على تركيبها (Gilroy et al., 2008)، الفورمازانات بصورة عامة تكون صلبة ذات درجات انصهار منخفضة نسبيا بالرغم من حجم جزيئاتها



بالتكثيف المتعدد لأكسيد الاثلين وتدعى بولي ايثوكسيليت (POE or R-OCH₂CH₂O-) غير الايوني. تعتمد درجة حرارة نقطة الغيمة على تركيب المادة و على التركيز للايثوكسيليد الغير ايوني مع مراعاة درجة الحرارة في مدى درجات الحرارة المعطاة، وانخفاض الذوبانية مع زيادة درجة الحرارة يسمح لترسب المواد عند "درجة الغيمة" (Campa et al., 1999).

تحضير الفورمازان F₁ :

1-benzoyl-3-(2-hydroxyphenyl)-5-phenylformazan

تحضير ملح الدايازونيوم

تم اضافة (0.001 مول) من الاثلين الى حامض الهيدروكلوريك (10ml, 3M) في الوسط الثلجي (5-0 درجة مئوية) ثم اضيف اليه محلول نترات الصوديوم (2.5 g, 0.001 mole) المذاب في 3ml من الماء المقطر قطرة قطرة مع التحريك المستمر ثم اضيف اليه محلول هيدروكسيد الصوديوم المذاب في 3ml من الماء المقطر ليتكون محلول قهوائي ويتم الاحتفاظ بالمحلول في حمام ثلجي واستخدامها على الفور في الخطوة التالية (Revanasiddappa et al., 2010).

تحضير اليكائد (L₁) :

N'-(2-hydroxybenzylidene) benzohydrazide

حضر في دورق ثلاثي العنق سعة (50 ml) وضع فيه (0.023 مول, 2.806 g) من (salicylaldehyde) وأضيف اليه (10 ml) من الميثانول وأضيف اليه (4-6) قطرات من حامض الخليك الثلجي ثم أضيف اليه بالتدريج (3.151 g, 0.023 مول) من (benzohydrazide) المذاب في (20 ml) من الميثانول وعمل للمزيج تقطير أرجاعي (Reflux) لمدة (3) ساعة. وتمت متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) باستخدام مزيج من المذيبات (الهكسان:اثيل استيت) بنسبة (3:1) ثم برد المحلول ورشح الراسب خلال ورقة الترشيح وترك ليحفظ ثم أعيدت بلورته باستخدام الايثانول (Selwin et al., 2015). وكانت حصيلته التفاعل (90%) ودرجة الانصهار 166-168°C. التحليل الدقيق للعناصر C,H,N هو

الشكل (1) تحضير الفورمازان من ازدواج الهيدرازين

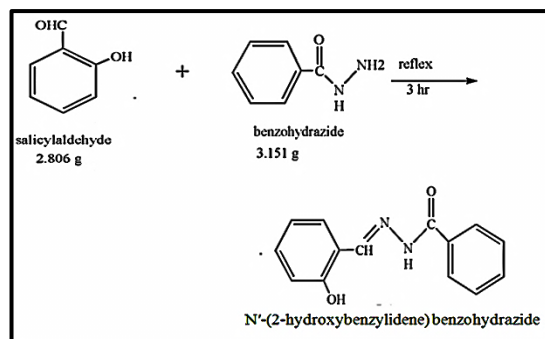
الاروماتي مع مركبات الدايازونيوم

إما امعدت اسريه سورماريتت بحصر ببنسب ايوبت اعاصر مع الفورمازانات الثنائية والثلاثية والرباعية السن (H.Tezcan et al., 2010), وتعتبر مركبات ملونة وذات درجات انصهار عالية تكون اعلى من درجة انصهار الفورمازانات المحضرة منها، وتكون اكثر استقراراً في درجة حرارة الغرفة، والحلقات الكلبيية للمعقد تتكون بواسطة الاواصر التساهمية والروابط التناسقية (Czajkowski et al., 2000).

يعود الاستعمال الاول لتقنية CPE الى العالم watnabe وزملائه عام 1985 الذين بدأوا تطبيقات CPE باستخدام السطوح غير الايونية في المحاليل المائية لتكوين المذيلات التي تقلل من الشد السطحي للسائل المذاب كبدل لاستخلاص الايونات المعدنية (yazdi et al., 2011). مبدئياً تعتمد منهجية CPE على توزيع محلول المحلل الكاره للماء بين السطوح غير الايونية والطور المائي وعندما يسخن المحلول فوق درجة الحرارة الحرجة و تسمى تلك الدرجة بدرجة الغيمة (CPT) للسطوح غير الايونية للانواع الكاره للماء في المواقع المتفاعلة مع المذيلات لتبدأ بالانفصال والتركز في حجم قليل جدا للطور الغني بالمادة السطحية وهذا الطور يعمل كمذيب عضوي مع المحلل المستخلص المقسم بين هذا الطور والطور المائي المحتوي فقط على كمية صغيرة جدا من المواد السطحية المذابة (Sanz et al., 1999). إن طرق CPE التقليدية تستخدم السطوح الغير ايونية بالدرجة الرئيسية مثل استخدام حلقات polyoxyethylenated (alkylphenols) من اسرة (triton) لسلسلة (PONPE) مثل تريتون X-100 و تريتون X-114 لانها جميعها متوفرة تجاريا بدرجة نقاوة عالية ومنخفضة الثمن ومستقرة وثابتة و غير متقلبة و غير سامة و صديقة للبيئة (Bahram et al., 2011). الفصل الغائم بهذه السطوح يتطلب درجات حرارة عالية وزمن استخلاص طويل ويمكن ان تحدث ظاهرة التغميم مع السطوح الايونية (Nabil et al., 2014). السطوح غير الايونية لاتملك شحنات في نطاق العمل السائد للدالة الحامضية PH. ويمكن ان يصنف الجزء الرئيسي للسطوح غير الايونية افتراضيا بوجود سلسلة الكحول والبولي ايثر والاسترات ومجاميع اخرى (Suna et al., 2010). هناك خصائص كثيرة للسطوح غير الايونية حيث تكون (كاره للماء) بوجود سلسلة بولي ايثلين كلايكول، التي تم الحصول عليها

تم مزج (0.656 g, 0.002mol) من فورمازان (F₁) المذاب في (25ml) الميثانول الساخن مع (0.23g,0.001mol) من املاح الفلزات (NiCl₂.6H₂O ,CoCl₂.6H₂O ,CdCl₂.H₂O) كل واحدة عل حدة والمذابة في (15ml) من الميثانول الساخن، ثم قطر المزيج إرجاعياً لمدة (0.5-1hr). وقد تمت متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) ثم رشح الراسب المتكون خلال ورقة ترشيح وترك ليحجف ثم أعيدت بلورته باستخدام الايثانول المطلق والنتائج موضحة بالجدول (1) و الشكل(4)

N%=11.66 و H%=5 و C%=70 عملياً، بينما نظرياً N%=11.79 و H%=5.08 و C%=70.08 . كما في الشكل (2).

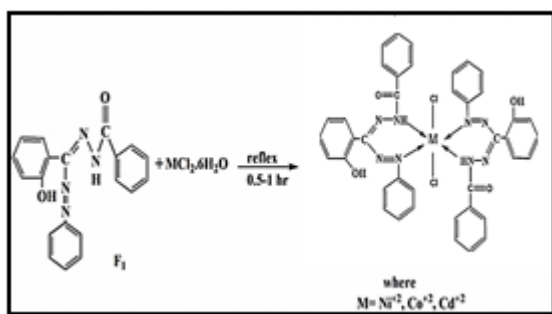


الشكل(2) تحضير ليكاند قاعدة شف (L₁)

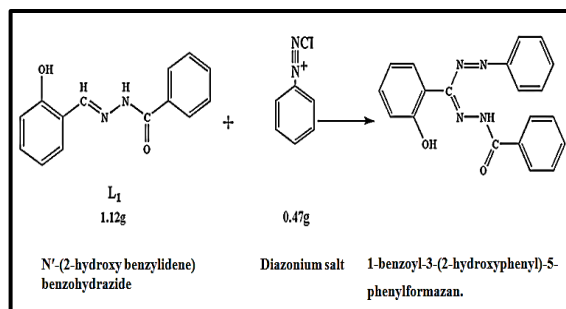
الصيغة الجزيئية	M. Wt	الحالة الفيزيائية	m.p (°C)	الحصيلة (%)
(F ₁) C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₂	344	مسحوق بركاني	229-230	73
[Ni(F ₁) ₂ Cl ₂]	819	مسحوق اسود	276-278	69
[Co(F ₁) ₂ Cl ₂]	819	مسحوق احمر	282-286	72
[Cd(F ₁) ₂ Cl ₂]	873.2	مسحوق اسود	298-299	65

ازدواج ملح الدايازونيوم مع قاعدة شف (Hydrazones):

تم التحضير بنسبة (1:1) بأذابة قاعدة شف (1.12 g, 0.003 mole) في مزيج من (10ml) من الداياوكسان و (20ml) من الايثانول) ثم يتفاعل مع كلوريد الدايازونيوم البارد (0.47 g,0.003 mole) الذي اضيف اليه قطرة قطرة في وسط تجمدي (0-5 °C) لمدة (2.5h). الناتج الملون يعامل بترشيحة وغسلة بالماء البارد للتخلص من مزيج المذيبات الزائد ثم اعيدت بلورته بغسلة بالايثانول وكانت حصيلته التفاعل (73%) (Selwin et al., 2015), التحليل الدقيق للعناصر C,H,N هو C%=69.76 و H%=4.65 و N%=16.27 عملياً، بينما نظرياً C%=69.78 و H%=4.59 و N%=16.33 . كما في الشكل (3).



الشكل(4) المعقدات الفلزية المحضرة من الفورمازان (F₁)



الشكل (3) تحضير الفورمازان F₁

تحضير معقدات الفورمازان (F₁)

أستخلاص نقطة-الغيمة لايون الكروم كداي كرومات:

الطريقة العامة لاستخلاص نقطة الغيمة CPE للكروم باستخدام

(الفورمازان F₁)

Diphenylcarbazide (0.25%w/v) ثم اكمل بالماء المقطر لحد العلامة في قنينة حجمية سعة 10ml. ثم مزجت المحتويات جيدا وتركت حتى تستقر لمدة 10 دقائق لاضهار اللون. ثم نقلت الى خلية امتصاص عرضها 1cm^{-1} ، ونقاس الامتصاصية عند طول موجي 540 nm ضد محلول البلاستيك بدون الكروم. وباستخدام منحني المعايرة تم تعيين تراكيز ايون الكروم(VI) المتبقية في الطور المائي . واعتبر تركيز عنصر الكروم (VI) في الطور العضوي يمثل الفرق بين تركيزه الابتدائي والتراكيز المقدر بعد الاستخلاص في الطور المائي اعتمدت هذه الطريقة في أغلب التجارب وتم حساب النسبة المئوية للاستخلاص E% ونسبة التوزيع D (Marczenko et al.,1986)

دراسة تأثير تركيز الكاشف Effect of F₁ Concentration

تم تثبيت الظروف المثلى للاستخلاص من درجة الحرارة 85°C وزمن الرج 10 min و pH=1.0-0.3 وتركيز أيون الكروم (VI) 20µg/ml في الطور المائي تم دراسة تأثير تركيز الكاشف F₁ على نسب التوزيع (D) والنسبة المئوية للاستخلاص (E %) باخذ تراكيز مختلفة من الكاشف ($5*10^{-3}$ – $1*10^{-5}$) ، كما في الشكل (15) والجدول(3).

دراسة تأثير زمن التسخين ودرجة الحرارة

ان تأثير درجة الحرارة وزمن التسخين على الاستخلاص قد تم دراستها باجراء العديد من تجارب الاستخلاص بطريقة نقطة الغيمة CPE في درجات حرارية مختلفة بمدى (70-95) والزمن التسخين متغير من (5-40 min) للوصول الى القيمة المثالية، وان النتائج موضحة في الجدولين (5,4) والشكلين (16,17)، ان الكروم الرباعي Cr(VI) المتبقي في المحلول المائي تم تعينه حسب طريقة العمل الموضحة سابقا لاجاد نسبة التوزيع (D) وكفاءة الاستخلاص (E%).

دراسة تأثير تركيز HCl

تم اخذ سلسلة من قناني حجمية سعة 10ml وضع في كل منها (5ml) من محلول يحتوي أيون الكروم (VI) 20µg/ml على شكل داي كرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و (0.5ml) من (1% Triton X.100) وتركيز الفورمازان (F₁) ($5*10^{-3}$) ومدى من التراكيز المختلفة من HCl 0.05-5 M التي مزجت وخففت بالماء المقطر. محتوى كل

تم اخذ (20 µg) من محلول مائي يحتوي على Cr(VI) على شكل داي كرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ القياسي واذيف اليه (1ml) من محلول (1M HCl) و ($1*10^{-4}\text{M}$) من الكاشف (الفورمازان (F₁) و (0.5ml) من (1% Triton X.100) وامل الحجم لحد(10ml) ورج حتى يمتزج وثم ترك ليستقر لمدة 25min، ثم نقل لحمام مائي درجة حرارة 85C⁰ لينكون محلول ملون. ثم ينفصل الى طورين احدهما طور المادة السطحية الغني بالمادة المحللة ذات الزوجة العالية والكثافة العالية ويترسب في قعر الاناء جاعلا الطور المائي سهل الفصل بعملية السكب ، ثم بعد ذلك تم تقدير الكروم (VI) المتبقي بالطبقة المائية باستخدام كاشف الداى فينيل كاربازيد .

منحني المعايرة

حضر محلول البلاستيك باخذ 0.5ml من الكاشف 1,5-diphenyl carbazide و 2ml من الحامض HCl ثم اكمل الحجم الى 10ml . ثم رسم طيف الامتصاص باخذ 10ml من محلول يحتوي على تراكيز مختلفة من الكروم (40µg-5µg) على شكل داي كرومات واذيف اليه (2ml) من حامض الهيدروكلوريك (1M HCl) و (0.5ml) من الكاشف 1,5-di phenyl carbazide وبتريز ($1*10^{-2}$) ثم اكمل الحجم الى بالماء المقطر 10ml باتباع طريقة استخلاص نقطة -الغيمة. بعدها قيس الامتصاص للمحاليل المحضرة عند الطول الموجي الأعظم ($\lambda_{\text{max}}=540\text{ nm}$) باستخدام خلية امتصاص ممر إشعاعها (1cm) بعدها رسمت العلاقة بين الامتصاص والتراكيز المحضرة للحصول على منحني المعايرة وكل طيف مسجل بين (1000-200) .

طريقة Diphenylcarbazide لتقدير المتبقي من ايون الكروم (VI)

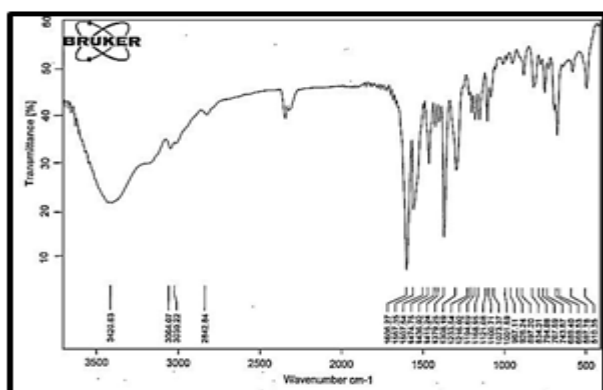
استخدمت هذه الطريقة لتعين اي متبقي من ايون الكروم (VI) في الطور المائي بالاعتماد على الطريقة اللونية بعد اجراء عملية الاستخلاص نقطة الغيمة CPE ، وذلك باخذ (5ml) من المحلول المائي المحتوي على الداى كرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ بالنسبة للفورمازان F₁، واذيف اليه قطرات من حامض الكبريتيك بتركيز (2N) حتى يصبح PH=1.0-0.3 ثم اذيف اليه (1ml) من محلول 1,5-

قنينة يسخن لمدة 25min وبدرجة حرارة 85⁰C وفقا للطريقة العامة لاستخلاص نقطة الغيمة. النتائج موضحة بالشكل (18) والجدول (6)

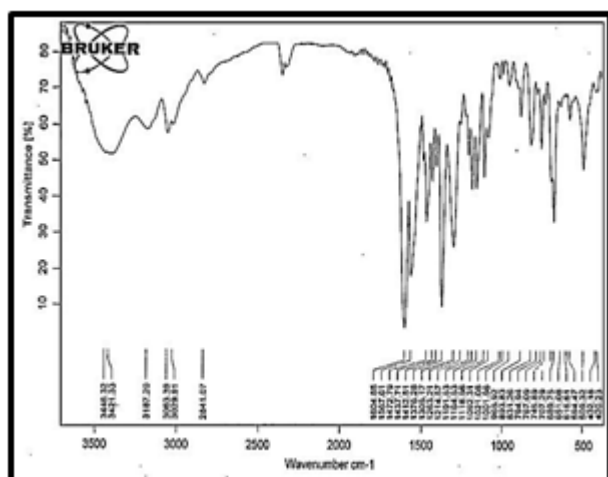
النتائج والمناقشة:

طيف IR- FT

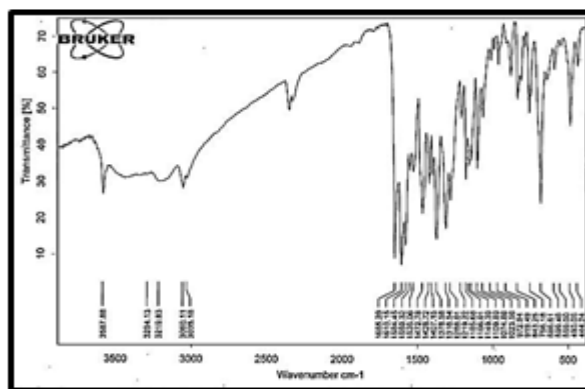
يظهر طيف IR للفورمازان F₁ حزمة اهتزاز المط للمجموعة (C=N) ضمن المدى (1640- 1560) ويعود السبب في انخفاض هذه القيمة عما هي في الليكاندات التي حضر منها نتيجة ان هيدروجين مجموعة N-H- يشارك برابطة هيدروجينية مع المزدوج الالكتروني الموجود على ذرة نتروجين مجموعة الدايازونيوم (N=N-) لتكون روابط كاثية وتؤدي الى التوتوميرية. اما بالنسبة للمعدقات (F₁) المحضرة فيلاحظ من خلال الطيف حصول ازاحة للرابطة (C=N) حيث تمتص في الفورمازان عند (1640-1560) ويزاح امتصاصها الى مناطق اقل في المعدقات, اما بالنسبة للرابطة (N-H) فيظهر امتصاصها عند (3420 -3194) في الفورمازان وتزاح امتصاصها الى مناطق اقل في المعدقات, اما بالنسبة للرابطة (N= N) تمتص وتزاح نحو الترددات الاوطىء في المعدقات المحضرة نتيجة الاستقرار الروزنانسي (Tezcan et al., 2003), وكذلك تميز طيف المعدقات بظهور حزم جديدة لم تكن موجودة في طيف الفورمازان تتمثل بظهور الحزم في المواقع cm^{-1} (513- 698) cm^{-1} (727-760) تعود الى اهتزاز المط (M-N), (M-Cl) على التوالي لمعدقات النيكل والكوبلت والكامبيوم وبهذا تؤكد حصول عملية التعقيد (Pandeya et al.,2012), كما موضح بالاشكال (5) و(6) و(7) و(8)



الشكل (6) طيف الاشعة تحت الحمراء [Ni(F₁)₂Cl₂] في قرص بروميد البوتاسيوم



الشكل (7) طيف الاشعة تحت الحمراء [Co(F₁)₂Cl₂] في قرص بروميد البوتاسيوم



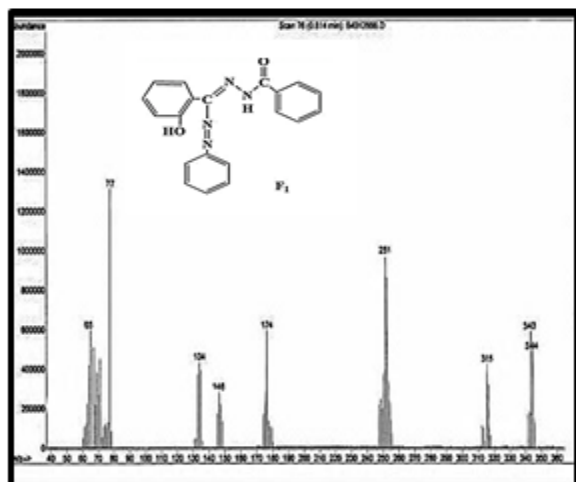
الشكل (5) طيف الاشعة تحت الحمراء للفورمازان F₁(C₂₀H₁₆N₄O) في قرص بروميد البوتاسيوم

شكل (9) طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) للبيكاند F_1

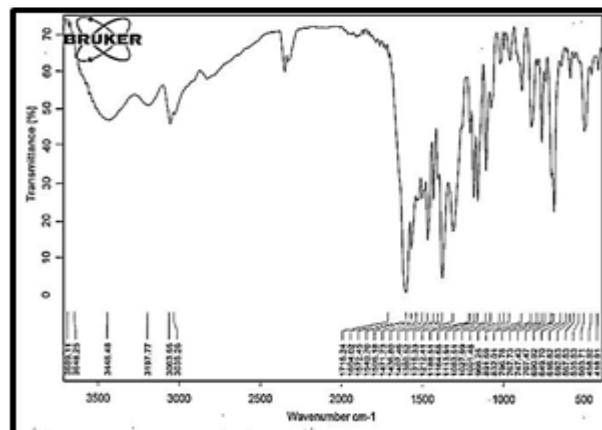
أطياف الكتلة

طيف الكتلة للفورمازان الاول (F_1):

أظهر طيف الكتلة للفورمازان الاول الايون الجزيئي (m/z) عند (344 M^+) كما لوحظ عدد من الأيونات الاخرى m/z (343,315,251,174,146,134,65) كما في الشكل (10), اما بالنسبة لمعقد النيكل للفورمازان فقد اظهر طيف الكتلة لة الايون الجزيئي (m/z) عند (818 M^+) كما لوحظ عدد من الأيونات الجزيئي (m/z) التي تعود الى خروج ذرات الكلور على التوالي { $[\text{Ni}(\text{F}_1)_2]$ + , $[\text{Ni}(\text{F}_1)_2\text{Cl}]^+$, $[\text{Ni}(\text{F}_1)_2\text{Cl}_2]^+$ }, كما موضح بالشكل (11). اما طيف الكتلة لمعقد الكوبلت للفورمازان فقد اظهر حزمة الايون الجزيئي (m/z) عند (819 M^+) كما لوحظ عدد من الأيونات (m/z) التي تعود الى خروج ذرات الكلور على التوالي { $[\text{Co}(\text{F}_1)_2]$ + , $[\text{Co}(\text{F}_1)_2\text{Cl}]^+$, $[\text{Co}(\text{F}_1)_2\text{Cl}_2]^+$ }, كما موضح بالشكل (12), اما طيف الكتلة لمعقد الكاديوم فتميز بظهور الأيون الجزيئي (m/z) عند (872 M^+) كما لوحظ عدد من الايونات (m/z) التي تعود الى خروج ذرات الكلور على التوالي { $[\text{Cd}(\text{F}_1)_2]$ + , $[\text{Cd}(\text{F}_1)_2\text{Cl}]^+$, $[\text{Cd}(\text{F}_1)_2\text{Cl}_2]^+$ }, كما موضح بالشكل (13).



شكل (10) طيف الكتلة للفورمازان الاول (F_1)

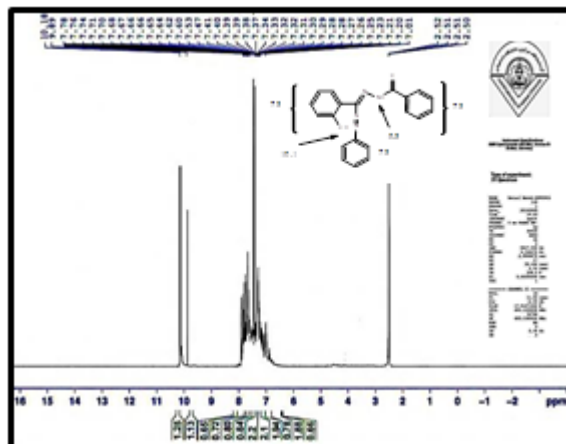


الشكل (8) طيف الاشعة تحت الحمراء $[\text{Cd}(\text{F}_1)_2\text{Cl}_2]$ في قرص بروميد البوتاسيوم.

أطياف الرنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance Spectra ($^1\text{H-NMR}$)

يلاحظ ظهور اشارتين متوافقتين مشتركتين في طيف الفورمازان المحضر, الاشارة الاولى اروماتية متعددة وتظهر ضمن المدى (7.07–8.24 ppm) والتي تعود الى بروتونات المجموعة الاروماتية, بينما الاشارة الثانية تعود الى قيمة التغير الكيميائي لمجموعة N-H التي ظهرت ضمن المدى (9.6–10.5ppm). كذلك تظهر اشارة احادية ضمن المدى (10.1–10.9 ppm) تعود الى مجموعة phenolic-OH ويضهر اشارة احادية تعود الى المذيب DMSO-d_6 (Antin et al.,1989).



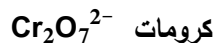
التوصيلية الكهربائية المولارية

تم قياس التوصيلية المولارية للمحاليل المعقدات الصلبة لايونات (Cd(II)), (Ni(II)), (Co(II)) مع الفورمازان الاول (F_1) بتركيز 10^{-3} M مذابة في (DMSO) وفي درجة حرارة الغرفة وتم استخدام الماء كمرجع , ووضعت النتائج في الجدول (2). حيث يلاحظ من خلال قيم التوصيلية المولارية التي تم التوصل اليها ان معقدات الفورمازان المحضر يسلك سلوك المركبات غير الالكتروليتية (المتعادلة) لعدم امتلاكها اي صفة ايونية ويرجع سبب ذلك لعدم وجود ايونات الكلور خارج الكرة التناسقية كايونات مرافقة للايون المركزي ويتم التأكد من ذلك عن طريق اضافة المحلول المائي لنترات الفضة AgNO_3 الى محلول المعقد المذاب في DMSO والذي لم يظهر راسب او حدوث تعكر بالمحلول وبذلك يدل على عدم وجود ايونات الكلوريد خارج الكرة التناسقية وهذا مانلاحظه في معقدات (Cd(II)), (Ni(II)), (Co(II)) النتائج التي تم الحصول عليها كانت ملائمة مع الصيغة الجزيئية والفراغية المقترحة للمعقدات المحضرة (Skoog et al., 1988)

الجدول (2) قيم التوصيلية المولارية Λ_m للفورمازان F_1 ومعقداته في مذيب DMSO

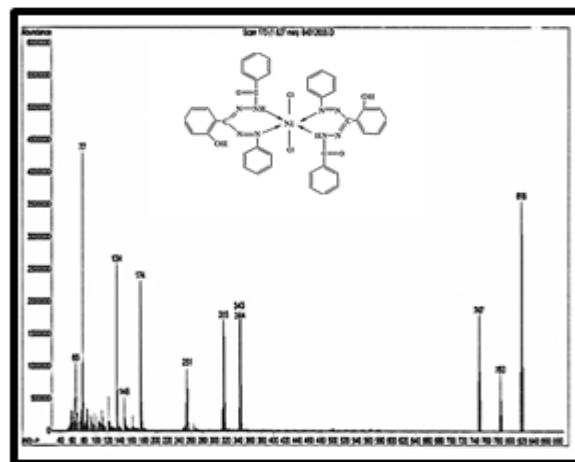
Compound	Color	Λ_m ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$)		Electrolyte Type
		Λ_m (DMSO)	In	
F_1 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$)	orange	--	--	--
$[\text{Ni}(\text{F}_1)_2\text{Cl}_2]$	deep purplish black	15		Non
$[\text{Co}(\text{F}_1)_2\text{Cl}_2]$	cherry red	18		Non
$[\text{Cd}(\text{F}_1)_2\text{Cl}_2]$	black	10		Non

استخلاص نقطة الغيمة لتعيين الكروم (VI) على شكل داي

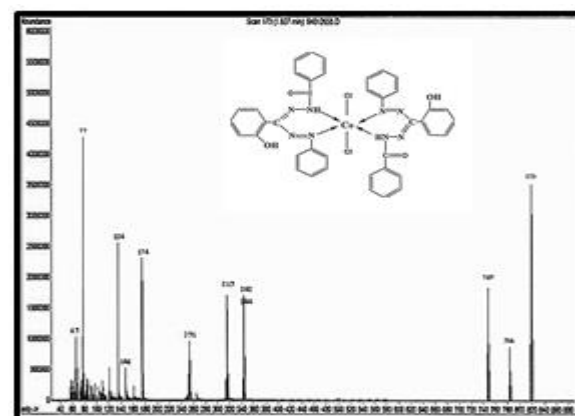


استخدم في هذه الدراسة الكاشف (الفورمازان F_1) لتقدير الكروم (VI) من خلال تكوين معقدات ايونية ترابطية مع ايون الدااي كرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

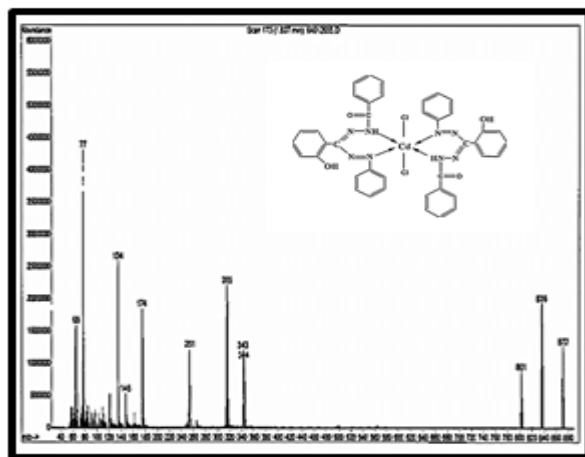
تعين الكروم (VI) المتبقي في المحلول المائي



شكل (11) طيف الكتلة للمعقد $[\text{Ni}(\text{F}_1)_2\text{Cl}_2]$

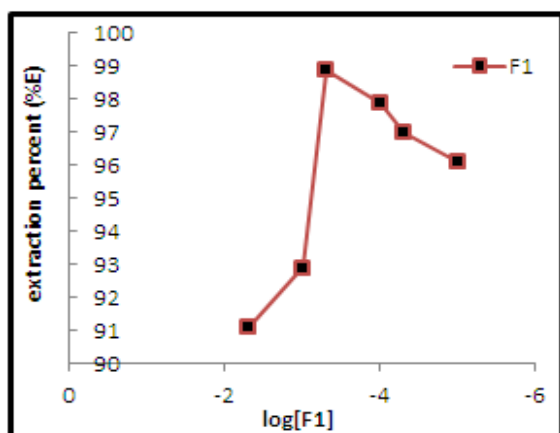


شكل (12) طيف الكتلة للمعقد $[\text{Co}(\text{F}_1)_2\text{Cl}_2]$

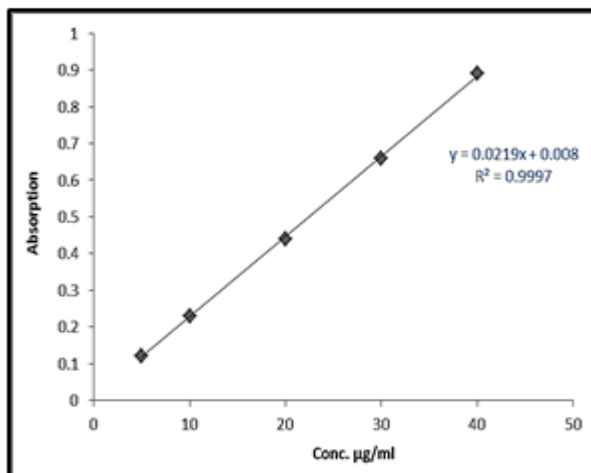


شكل (13) طيف الكتلة للمعقد $[\text{Cd}(\text{F}_1)_2\text{Cl}_2]$

ان تركيز Cr(VI) المتبقي في الطبقة المائية بعد الاستخلاص بطريقة CPE تم تعينه من خلال قياس الامتصاص واستخدام المعادلة الناتجة من منحنى المعايرة (Zygmunt et al., 1971), كما مبين في بالشكل (14).

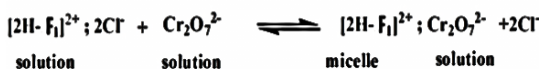
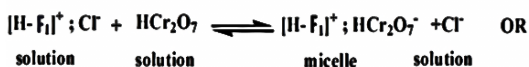
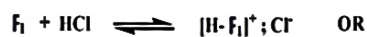


الشكل (15) تأثير تركيز الكاشف (فورمازان F₁) على استخلاص Cr₂O₇²⁻



الشكل (14) منحنى المعايرة لايون الكروم(VI) مع 1,5-di phenyl carbazid

ان كفاءة الاستخلاص تزداد مع زيادة تراكيز الكاشف (فورمازان الاول) حتى $5 \times 10^{-4} M$ ثم يحصل نقص مع زيادة التركيز. يمكن ان نستنتج بان التركيز $5 \times 10^{-4} M$ للكاشف يمكن ان يعطي توازن ثرموديناميكية جيد وملائمة للتعقيد وبالتالي يؤدي الى كفاءة استخلاص عالية ناتجة من اعطاء معقد زوج ايوني مستقر يمكن استخلاصه بطريقة CPE (Ardeshir et al., 2012). كما موضح بالمعادلات الاتية:



تأثير زمن الحضانة:

تأثير تركيز الكاشف (فورمازان) على كفاءة الاستخلاص ان الاستخلاص حسب منهجية CPE يعتمد على خطوة رئيسية وهي التعقيد الذي يحصل بين الكاشف العضوي وكداي كرومات $Cr_2O_7^{2-}$ الذي ينتقل الى مادة الشد السطحي بعد تكوين طور نقطة الغيمة. ان تأثير تركيز الكاشف (فورمازان الاول) تم دراسته باخذ 10ml من محلول يحوي 20µg من Cr(VI) كداي كرومات $Cr_2O_7^{2-}$ واضيف اليه 1ml من 0.1M HCl و0.2ml من Triton X- 100% اضافة الى تراكيز مختلفة بين $(1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3} M)$ من الكاشف (فورمازان الاول المذاب بالميثانول كطور عضوي). والنتائج توضح بالجدول (3) وتصور بالشكل (15).

الجدول (3) تأثير تراكيز الكاشف (فورمازان الاول) على استخلاص Cr₂O₇²⁻

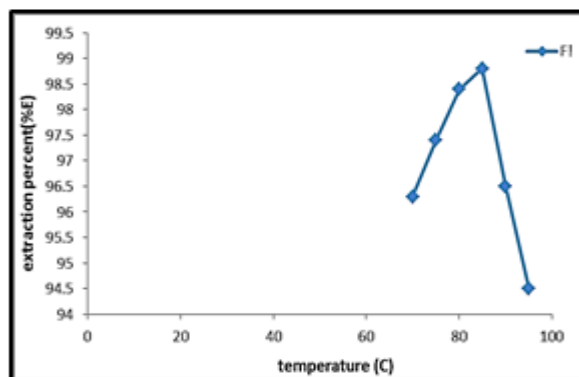
تركيز F ₁	Absorbance	D	extraction Percent (%E)
1×10^{-5}	0.025	24.77	96.1%
5×10^{-5}	0.021	32.72	97.0%
1×10^{-4}	0.017	47.78	97.9%

تأثير درجة الحرارة على كفاءة الاستخلاص:

تعد درجة الحرارة ذات تأثير مهم على الاستخلاص بطريقة استخلاص نقطة الغيمة CPE وذلك لتأكيد فصل الاطوار واكمال الاستخلاص وتركيز الاناليت بكفاءة. ولغرض توضيح اعتماد كفاءة الاستخلاص على درجات الحرارة. اجريت عدة عمليات استخلاص بمدى (70-90°C) ويزمن 25min. وكانت نتائج الاستخلاص موضحة في الجدول (5) والشكل (17).

الجدول (5) تأثير درجات الحرارة على نسبة التوزيع وكفاءة الاستخلاص

Temperature (°C)	Absorbance	D	extraction Percent (%E)
70	0.037	14.15	93.4%
75	0.023	28.23	96.5%
80	0.019	38.84	97.4%
85	0.013	86.71	98.8%
90	0.021	32.72	97.0%



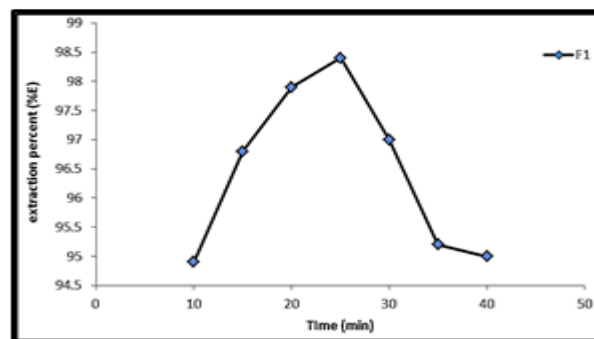
الشكل (17) تأثير درجة الحرارة على الاستخلاص

ويتضح ان في درجات الحرارة العالية اي الاعلى من المثالية فان كفاءة الاستخلاص تقل بسبب تفكك المعقد. اما عندما تكون اقل فان الطورين يكونان غير مكتملين التكوين بسبب العدد القليل من المذيلات (micelles) المتكونة (Sana et al.,2015).

يعتبر زمن الحضانة (التسخين) عامل مهم في عمليات CPE وذلك لاكمال التفاعل وللوصول الى فصل طوري سهل وكذلك لتركيز الاناليت. وبعد اجراء عمليات استخلاص لمحاليل تحوي 10ml من 20 مايكروغرام من Cr(VI) على شكل دايكرومات ويازمان مختلفة بين (10-40) دقيقة بدرجة حرارة 85°C, وجد ان زمن التسخين المثالي هو 25min, كما موضح بالجدول (4).

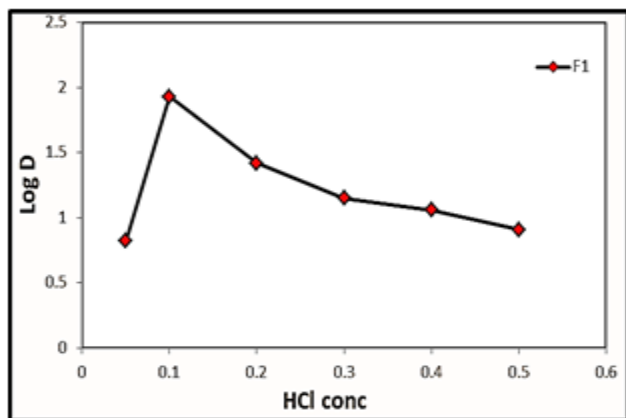
الجدول (4) تأثير زمن التسخين على نسبة التوزيع وكفاءة الاستخلاص

Time (min)	Absorbance	D	extraction Percent (%E)
10	0.031	18.04	94.7%
15	0.022	30.29	96.8%
20	0.017	47.78	97.9%
25	0.013	91.16	98.9%
30	0.021	32.72	97.0%
35	0.029	19.87	95.2%
40	0.030	19.0	95.0%



الشكل (16) تأثير زمن التسخين على الاستخلاص

ان النتائج توضح ان قيم D تزداد وبالتالي فان كفاءة الاستخلاص تزداد مع زيادة زمن التسخين حتى الوصول للزمن المثالي. يوضح الجدول (4) والشكل (16) ان في زمن التسخين الاقل من القيمة المثالية يحصل زيادة في انتشار المذيلات (micelles) لعدم اكمال dehydration فتقل كفاءة الاستخلاص. ونفس الشيء يحصل عند زيادة التسخين بعد القيمة المثالية (Sana et al.,2015).



الشكل (18) تأثير تركيز HCl على نسبة استخلاص $Cr_2O_7^{2-}$ مع الكاشف F_1

تأثير تركيز HCl على استخلاص نقطة الغيمة لاستخلاص Cr(VI)

ان فصل الايونات الاوكسجينية مثل الداى كرومات $Cr_2O_7^{2-}$ بطريقة CPE تتضمن تكوين معقد تجمع-ايوني بين هذه الاشكال والكاشف المبرتن بوجود حامض HCl. ان وجود HCl في الوسط المائي يساهم بتحويل ايون $Cr_2O_7^{2-}$ الى $HCr_2O_7^-$ وتحويل الكاشف (F_1) الى $(H-F_1)^+$; Cl^- . هذه الميكانيكية تسمح بتكوين معقدات تجمع ايوني يسهل تجمعها في الوسط المذيل (micelle medium). ان تأثير تركيز HCl تم دراستها بقياس امتصاص 10 مل من محلول يحوي 20 مايكروغرام من $Cr_2O_7^{2-}$ و 5×10^{-4} مولاري من (F_1) و 0.5 مل من TirtionX-100%1 وتراكيز مختلفة من الحامض HCl بين (0.5-0.05) مولاري, اجريت عملية بكل التراكيز, كما موضح بالجدول (6).

الاستنتاج:

1. إن الفورمازان المحضر له القابلية على تكوين معقدات فلزية مع ايونات ثنائية.
2. ان الشكل الهندسي لجميع المعقدات المحضرة هو ثماني السطوح (octahedral).
3. إن نتائج طيف الاشعة تحت الحمراء ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة والتوصيلية الكهربائية اكدت الصيغ الجزيئية المقترحة للفورمازان ومعقداته المحضرة.
4. يمتاز الفورمازان المحضر بكفاءة عالية لاستخلاص ايون الكروم Cr (VI) من محاليله المائية.
5. من خلال دراسة تأثير زيادة تركيز الكاشف (الفورمازان الاول) على نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص فيلاحظ ان قيم نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص تزداد بازدياد تركيز الكاشف ووجد ان افضل كفاءة عندما يكون تركيز الكاشف (5×10^{-4}) .
6. ترتفع قيم نسبة التوزي (D) والنسبة المئوية لاستخلاص ايون الكروم الرباعي (% E) من الكاشف F_1 عند ازدياد درجة الحرارة وزيادة زمن الرج وتركيز HCl الى ان تصل للقيمة المثلى عند درجة حرارة $85^{\circ}C$ وزمن رج 25min وتركيز HCl 0.1M ثم تبدأ تنخفض بازدياد درجة الحرارة وزمن الرج وتركيز HCl.

الجدول (6) تأثير تركيز HCl على نسبة الاستخلاص $Cr_2O_7^{2-}$ مع كاشف F_1

[HCl]M	Absorbance	D	extraction Percent (%E)
0.05	0.041	12.33	92.5%
0.1	0.013	86.71	98.8%
0.2	0.029	19.87	95.2%
0.3	0.025	24.77	96.1%
0.4	0.022	30.29	96.8%
0.5	0.019	38.84	97.0%

بينت النتائج ان تركيز 0.1 مولاري هو التركيز المثالي للوصول الى اكفاً استخلاص. الذي يعطي افضل توازن ثرموديناميكي يعطي افضل استقرار لمعد المزيج الايوني المستخلص الى الطور الغني بمادة الشد السطحي (Hasnia et al.,2010).

S. N. Pandeya and Neha Rajput, "*Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*", 2(1), 76–84, (2012).

Yazdi ,A.S., "*Trends Anal.Chem.*",30,918-929 (2011).

Sana Rhajabbakir and Saadiyahahmed Dhahir, "*ESAIJ*", 10(4), [150-160] ,(2015).

Sanjeev Kumar, Rajeev Sharma and Sanjay Kumar, "*Chemical Science Transactions*", 3.3, 919–28,(2014).

B.C. REVANASIDDAPPA and E.V.S. SUBRAHMANYAM," *Oriental Journal of Chemistry Vol.*", 26(1), 243-246 (2010)

Selwin Joseyphus Shiju, C., Joseph, J., Justin Dhanaraj, C., Bright, K.C., R, "*Der Pharma Chemica*", 7, 6–12,(2015).

Şenöz H. ,Hacettepe. "*J .Biol. And Chem.*", 40(3), 293-301, (2012).

Tezcan, H. and Ozkan, N,'*Dyes Pigments*', 56,159-66,(2003).

Yusra H Al-Araji, Jawad K Shneine, and Ahmed A Ahmed , "*IJRPC*", 5(1), 41-76, (2015).

Z.Marczenko," *Separation And Spectrophotometric Determination Of Elements*",Allis Horwood Limited , (1986).

Zygmunt and Marczenko,"*John and Sobc, Inc.*", P.129, 130, (1971).

References

A. Sanz-Medel, M. R. Fernandez De La Campa, E. B. Gonzalez and M. L. Fernandez-Sanchez, "*Spectrochim. Acta Part B*", 54, 251–287(1999).

Ardeshir Shokrollahi, Sara Eslami and Ali Hossein Kianfar,"*Chemical Science Transactions*", 1.1, 217–25 (2012).

Antin C. W., Thomas C. D. and Sorenson R. J., "*Eur. Pat. Appl. Ep*", 343643, 29. (1989).

Bahram, M.; Khezri, S.; Esmhosseini and M., "*Anal. Methods*", 3, 1096 , (2011).

Czajkowski, W.; Stolarski, R.; Szymczyk M.; and Wrzeszcz, G."*Dyes Pigments*", 47, 143-149,(2000).

D.A.Skoog,"*Fundamental Of Analytical Chemistry*",5th Ed.,New York, 87,24-44, (1988).

Gilroy JP., "*PHD thesis*", University of Victoria, (2008).

H. Tezcan and N. Tokay, '*Spectrochim. Acta, Part A*', 75, 54-60, (2010).

Hasnia Reffas, Tayeb Benabdallah, and Hocine Ilikti,"*J. Chem. Eng". Data*, 55, 912–918,(2010).

M. Suna and Q. Wub. "*J.Hazard. Mat*". 176, 901-905,(2010).

M. Thmas, M.K.M. Narir and R.K. Radhakrishan, "*Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*" ,25,471,(1995).

M.R.F.Campa ,A.Sanz-Medel, E.B.Gonzalez And M.L Fernandez .Sanchez, "*Spectrochim.Acta B* ',54,251-287,(1999).

Nabil Ramadan, Khaled Edbey and Ursula Telgheder, "*J. Chem. Pharm. Res.*", 6.2, 496–501, (2014).

R. Selwin Joseyphus Shiju, C., Joseph, J., Justin Dhanaraj, C. Bright, K.C., "*Der Pharma Chemica*",7.October,6–12,(2015).