Anew Study of preparation and characterization of new one azo compounds and study the possibility of using in spectral determination of Cu(II) ion

دراسة جديدة لتحضير وتشخيص احد مركبات الأزو الجديدة ودراسة امكانية أستخدامه في التقدير الطيفي لأيون النحاس Cu(II)

أ.د.علاء فراك حسين
كلية طب الاسنان -جامعة كربلاء

نور محمود مهدي
كلية العلوم- قسم الكيمياء-جامعة كربلاء

الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير وتشخيص ليكاند جديد هو 2- [(4- ميثوكسي فنيل) آزو4,5]- ثنائي فنيل اميدازول (MPAI) وهو احد مركبات الازو . وذلك من طريقة الازوتة التقليدية . كما تناولت الدراسة أستخدام هذه الكاشف للتعبير الطيفي لايون النحاس الثنائي في محلول المائي حيث لوحظ أن الكاشف يكون معقدا ذا لون برتقالي مع الايون ويظهر أعظم أمتصاص عند الطول الموجي (415) نانوميترعند الدالة الحامضية (pH=8) . وجد أن معقد النحاس الثنائي مع الكاشف يكون مستقرا لاكثر من (24hr) عند الدالة الحامضية الفضلى مع مطاوعة لقانون بير في مدى من التراكيز تتراوح بين ($1.2598x10^{-5}$- $1.2598x10^{-4}$M) . تم دراسة تأثير عدة عوامل على قيمة الامتصاص منها تأثير تركيز الكاشف , زمن التفاعل , عوامل الحجب , تعاقب الاضافة و تأثير وجود الايونات السالبة والموجبة وتأثير القوة الايونية و تأثير درجة الحرارة . تم تعيين تكافؤية المعقد من حيث نسبة الكاشف – الفلز بطريقة النسب المولية , جوب (التغيرات المستمرة) وطريقة مولارد وجميع هذه الطرق أوضحت أن نسبة الكاشف الى الفلز هو (1:2) . كما تم تحضير المعقد الصلب وتم دراسة بعض الخصائص الفيزيائية له مثل التوصليةالمولارية والذوبانية ودرجة انصهار المعقد . كما وشخصت المعقد الصلبة المحضره بوساطة اطياف الاشعة تحت الحمراء والاشعة الفوق البنفسجية – المرئية . اظهرت اطياف الاشعة الفوق البنفسجية –المرئية ازاحة حمراء(نسبة لمحلول الكاشف). أظهرت نتائج الدقة والضبط للطريقة المستخدمة في تقدير عنصر النحاس أن قيمة الانحراف النسبي المئوي(RSD%) تراوحت بين (0.534%-2.903%) بينما قيم الخطأ النسبي (E%) تتراوح بين (-7.943%-4.033%.

Abstract

The study involved the preparation and diagnosis of new Ligand is 2 - (4 - methoxy-phenyl)azo [5,4- diphenyl imidazole] (MPAI), one of the azo compounds. And that of the traditional method of alazoth . The study also considered the use of this reagent to express spectroscopy for copper ion in the binary solution of water , where it was noted that the reagent be complicated The color orange with the ion and shows the greatest absorption at λ_{max}= (415) nm (pH = 8). Was found to be acomplexcopper duo Reagent with a stable of more than (24hours) when the pH best with compliance to Beer's law in the range of concentrations ranging between ($1.2598x10^{-5}$ -$1.2598x10^{-4}$ M) . The effect of several factors , including the value of the absorption effect of reagent concentration , reaction time, masking agent , sequences of addition and the effect of different parameters such as effect cations and anions ,and the effect of ionic strength and temperature effect . the stoichiometry of complex was investigated by ratio of the reagent - metal molar ratios, Jobs (the constant changes) molard methods showed that the proportion of the metal regent is (1:2) . As has been the preparation of complex solid was studying some of his physical characteristics such as solubility and molar conductivity and the melting point of the complex . All compound has been characterized by spectroscopic methods [FT.IR.,UV-Vis].(UV-Vis) absorption spectra show bathochromic shift (compared with that of free reagent) the results of the accuracy and precision of the method used to estimate the value of the element copper percentile relative deviation (RSD%) ranged between(0.534% -2.903%) while the values of the relative error(E%) between (-7.943 % - 4.033%).

المقدمةIntroduction

تشمل مركبات الازو حوالي 60-70 % من جميع - انواع الاصباغ [1] ويرجع سبب تسميتها الى وجود مجموعة الازو (N=N) – ذات التهجينsp^2 المرتبطة بالنظام الاروماتي [2], تعد اصباغ الازو ذات اهمية كبيرة جدا بسبب استخداماتها في مجال التشخيص العضوي بوصفها كواشف في قياس الشدة الضوئية [3], ايضا تستخدم اصباغ الازو في الكيمياء التحليلية في عملية التسحيح مثل صبغة المثيل البرتقالي و المثيل الاحمر وكذلك تستخدم في صناعة الصوف والخشب والحرير[4] اما في مجال الادوية استخدمت هذه المركبات كعقاقير مهمة لما لها من دور مثبط للجراثيم [5]ومن هذه الجراثيم جرثومة القولون النقرصي و البكتريا المسببة لمرض الامعاء المزمن [6,7]والسرطان [8] واستخدمت المادة prontisl وهي من ا لمركبات الازوية دواء مضادًا للسرطان والقرحة [9]كما ان العديد من معوضات هذه المركبات تاثيرات بايولوجية مختلفة[10] , وقد وجد ان فعالية هذه المركبات وشدتها تعتمد على نوع المركب والمجاميع المعوضة على الحلقة الخماسية , وقد اهتم كثير من الباحثين بتحضير ودراسة المركبات خماسية الحلقة غير المتجانسة من اجل الحصول على مركبات جديدة يتوقع ان يكون لها خواص وفوائد يمكن الاستفادة منها في المجالات المختلفة . وتعد مركبات الازو متجانسة الحلقة من الكواشف المهمة في الكيمياء التحليلية حيث يمكن استخدامها ككواشف طيفية وكدلائل [11], ومن مميزات هذه الكواشف احتوائها على اكثر من موقع يمكنها التناسق عن طريقة مع الايون الفلزي , حيث تحوي الحلقات الاروماتية على جانبي مجموعة الازو على ذرة او اكثر من الذرات الهجينة (O,N,S) . ويطلق المصطلح اميدازول على الحلقة الخماسية غير المتجانسة التي تحتوي على مجموعة ايمينو اضافة الى ذرة النتروجين الثانوية حيث حضرت سلسلة من ليكاندات الازواميدازول باضافة ملح الديازونيوم الى محلول كحولي للاميدازول في وسط قاعدي ضعيف , كذلك تم تحضير العديد من ليكاندات الازواميدازول المعوض في الموقعين (4-5) [12] أما بالنسبة لتقدير أيون النحاس الثنائي فقد نشرت العديد من الدراسات لتقديره طيفيا حيث تذكر الدراسات الاخرى , وكما استطاع Reddy وجماعته [13] من تقدير النحاس طيفيا في نماذج بيئية ونماذج صيدلانية وذلك باستخدام الكاشف Benzildithiosemicarbazone , معامل امتصاص مولاري كان $16347\ L.mol^{-1}.cm^{-1}$عند الطول الموجي(380nm) وفي مذيب

الكلوروفورم اما مدى التقدير فكان0.4-0.5 جزء بالمليون ونسبة M-L كانت(1:1) وال R.S.D % تساوي 0.6% كما اوجد Hussein [14] طريقة طيفية ذات حساسية عالية لتقدير النحاس طيفيا باستعمال الكاشف عند 2-(6-Methyl- 2-benzothiozolyazo) -4- benzylphenol) عند (pH=9.5) حيث كان مدى التركيز ($2.5X10^{-5}$-$0.5X10^{-5}$M) اما الطول الموجي فقد كان (612nm) ومعامل الامتصاص المولاري ($6.346X10^{4}L.mol^{-1}.cm^{-1}$) .استخدمت اصباغ الازوية في تقدير الطيفي للعديد من العناصر الجدول الدوري حيث استخدمت الصبغة الازوية الناتجة من الازدواج بين Barbituric acid و4-Aminobenzoylhydrozone في تقدير النحاس[15] , تم في هذه الدراسة . تحضير الكاشف الجديدة (2- [(4- ميثوكسي فنيل]آزو) 5,4- ثنائي فنيل اميدازول (MPAI)لتقدير أيون النحاس طيفيا.

الهدف من الدراسة :

تهدف الدراسة الحالية الى امكانية تطوير طريقة جديدة للتقدير الكمي لأيون النحاس باستخدام الكاشف(MPAI) ومعرفة الظروف الفضلى لتدابير العمل وتقدير مدى الدقة والتوافق للطريقة المقترحة ومقارنتها مع الطرق الاخرى المعقدة .

الجزء العملي :

1 - الاجهزة المستخدمة في الدراسة

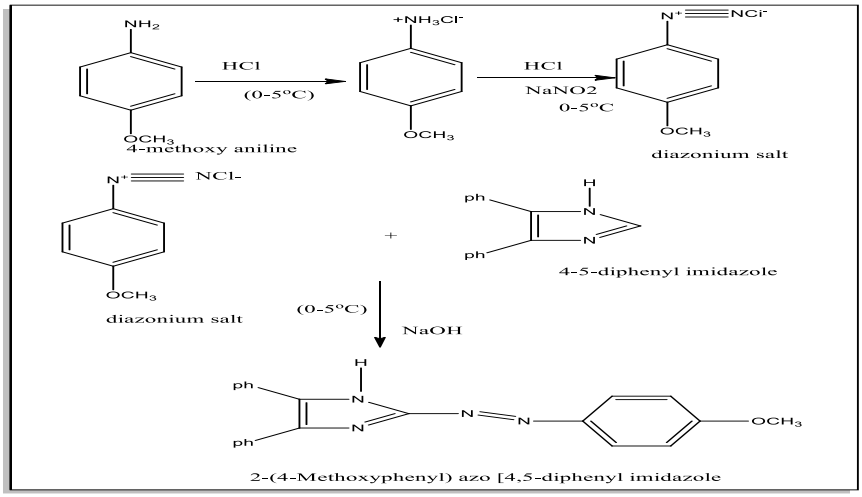
1- مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية نوع
[Single Beam UV- visible Spectrophotometer Sp-300 (Japan)]مزود بخلايا من الكوارتز .
2- مطياف الاشعة المرئية –فوق البنفسجية نوع
[Uv-Visible Spectrophotometer – 1800, Shimadzu, (Japan)].
3- جهاز قياس الدالة الحامضية نوع[pH- meter WTW – 720-inoLab(Germany)]
4-جهاز قياس التوصيلية نوع[Digital conductivity Meter- WT -720 –inoLab (Germany)]
5-جهاز قياس اطياف FT-IR نوع[FTIR – 8400S Shimadzu (Japan)]
6-جهاز قياس درجة الانصهار نوع Melting point Apparatus
7-ميزان حساس نوع BL 2105 Sartorius
8-حمام مائي نوع BS-11 JEIO TECH (Korea)
9-مسخن كهربائي IKA RH Basic2(Korea)
10- جهاز C.H.N في كلية العلوم – جامعة المستنصرية – قسم الكيمياء .

2- تحضير الكاشف العضوي

الكاشف [2(4- ميثوكسي فنيل ازو) 5,4 – ثنائي فنيل اميدازول]
تم الحصول على هذا المركب باتباع طريقة الازوتة التقليدية [16] وذلك من ازدواج ملح الديازونيوم للمركب 4-ميثوكسي انلين مع مشتق الاميدازول في محيط قاعدي كحولي فقد أذيب (1.23g,10mmoL) من الامين المذكور في مزيج مكون من (2.5mL) حامض الهيدروكلوريك (11عياري) و (20mL) ماء مقطر برد هذا المحلول حتى درجة (0^oC) واضيف اليه محلول(0.70g,

11mmoL) نتريت الصوديوم المذاب في (10mL) ماء مقطر قطرة فقطرة مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق (5^oC) وبعد اتمام عملية الاضافة ترك المحلول لمدة نصف ساعة لغرض اتمام عملية الازوته بعدها أضيف محلول ملح الديازونيوم قطرة فقطرة مع التحريك المستمر الى محلول (2.20g,10mmoL) مشتق الاميدازول المذاب في مزيج (150mL) كحول اثيلي و (50mL) محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) و (50mL)كاربونات الصوديوم (10%) لوحظ تغير لون المحلول الى اللون البرتقالي الغامق وبعد اتمام عملية الازواج ترك مزيج التفاعل تحت التبريد الى اليوم التالي . ولغرض الحصول على الكاشف بشكله الصلب تم تعديل الدالة الحامضية للمحلول وصولا الى (pH=6.0) باضافة حامض الهيدروكلوريك المخفف (0.1 عياري) وبشكل تدريجي لوحظ نزول راسب صبغة الازو , ترك هذا الراسب ليستقر, 'رشح , 'غسل بالماء المقطر للتخلص من ملح كلوريد الصوديوم . جفف وأعيدت بلورته من الايثانول الساخن وسجلت درجة انصهاره فكانت ($108-111C^o$) .

وتوضح المعادلات التالية سير التفاعل للحصول على الكاشف .



3- المواد الكيميائية والكواشف :

ان جميع المواد الكيميائية والكواشف المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة (A.R.Grade)

4- تحضير المحاليل القياسية :

a- حضر المحلول القياسي لايون النحاس الثنائي بتركيز(1mg/1mL) أي مايعادل ($1.574x10^{-2}M$)من اذابة (0.380g) من$Cu(NO_3)_2.3H_2O$ في(100mL) ماء مقطر .

b- حضر المحلول الكاشف بتركيز ($2.825X10^{-3}M$) باذابة (0.1g) من الكاشف في (100mL) من الايثانول .

c- تم تحضير الايونات الموجبة (Ag^{+1},Fe^{+3},Co^{+2},Ni^{+2},Hg^{+2},Cr^{+3},Mg^{+2},Pb^{+2},Zn^{+2},Cd^{+2}) بتركيز (1mg/mL) باذابة الاوزان المحسوبة في (100mL) الماء المقطر .

d- تم تحضير الايونات السالبة (Br-, So_4^{-2}, SCN-, $C_4H_4O_6^{-2}$, CN-, Io_3, $Cr_2O_7^{-2}$, Co_3^{-2}) بتركيز(1mg/mL) باذابه الاوزان المحسوبة في(100mL)الماء المقطر .

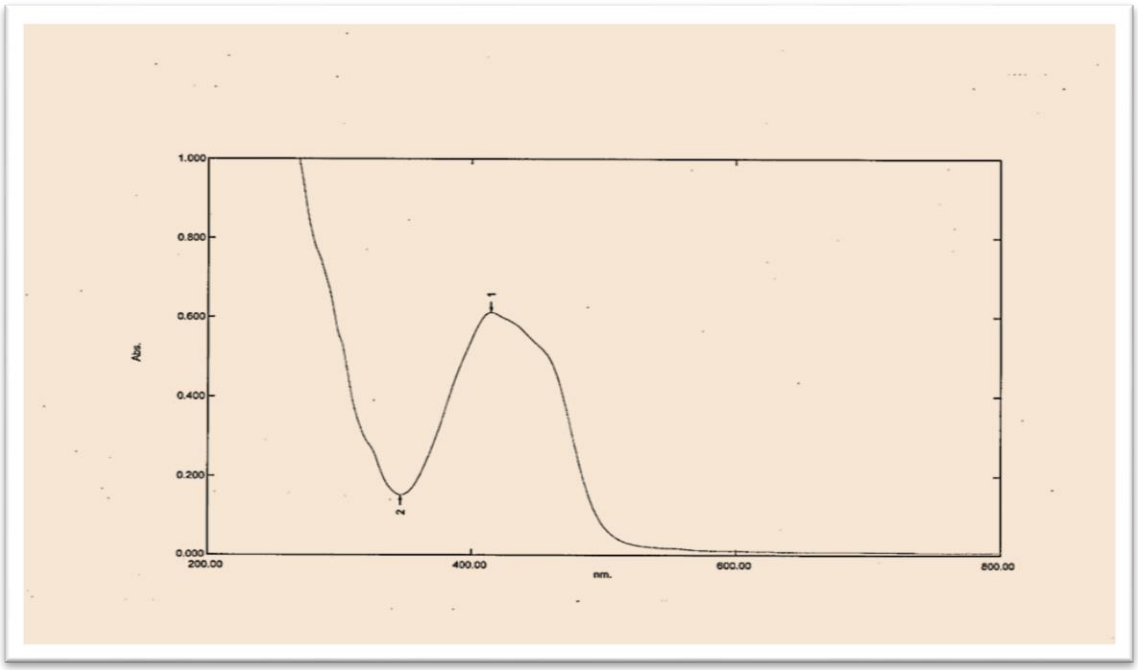
c- حُضر محاليل عوامل الحجب(Formaldehyde,KCl, $Na_2HPO_4.12H_2O$,Citric acid, Na_2EDTA, KNO_3, Ascorbic acid , Thiourea) بتركيز(0.1M) من اذابة (0.186g,0.480g, 0.253g,0.890g, 0.440g, 0.190g,0.931g,) على التوالي في حجم معين من الماء المقطر واكمال الحجم ليصبح (25mL) في قنينة حجمية قياسية .

5- الاختبارات الاولية (PreIiminary investigation)

a- تحضير معقد النحاس الثنائي :

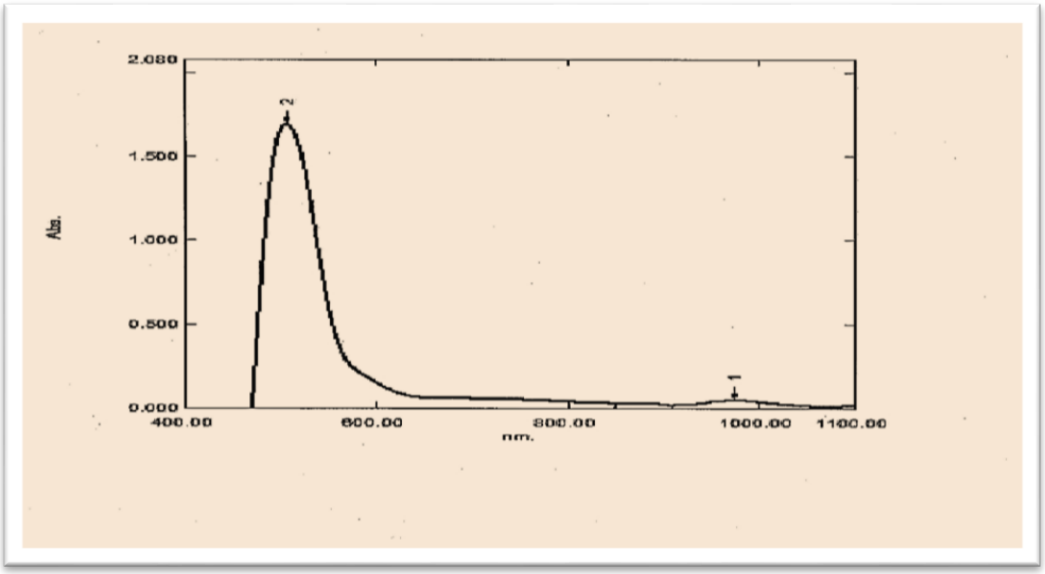
حُضر معقد النحاس في الوسط الحامضي بمزج (5mL) من محلول ايون النحاس بتركيز ($9.448X10^{-5}M$) اي مايعادل (30µg/5mL)مع (0.5ml) من محلول الكاشف بتركيز ($2.825X10^{-3}M$) يصاحب ذلك تعديل الدالة الحامضية عند (pH=8) باستخدام محلول حامض النتريك (0.1M) او هيدروكسيد الصوديوم (0.1M) يلي ذلك اكمال الحجم الى (25mL) بواسطة الايثانول .

b- تم تسجيل طيف امتصاص محلول الكاشف المذاب في الايثانول . وجد ان ذروة الامتصاص عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}=415nm) كما موضح في الشكل الطيفي (1) .

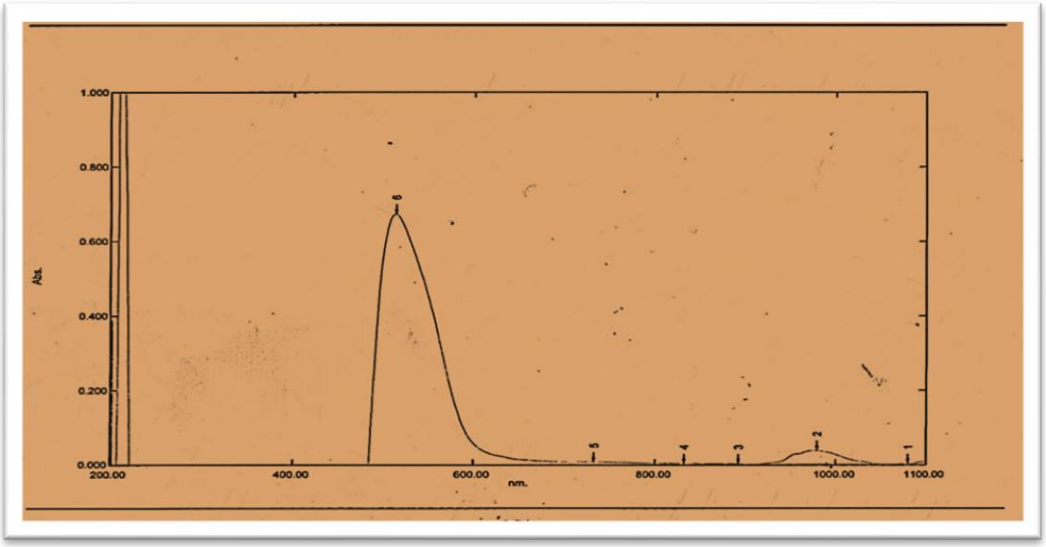


شكل (1) طيف امتصاص محلول الكاشف (MPAI)

c- تم تسجيل طيف معقد النحاس الثنائي مع الكاشف (في الاختبارات الاولية وفي الظروف الفضلى)حيث أظهر الطيف حزمة امتصاص عند الطول الموجي الاعظم (λ_{max}=507nm).



شكل (2) طيف امتصاص معقد النحاس (II) مع الكاشف (MPAI) في الاختبارات الاولية



شكل (3) طيف امتصاص معقد النحاس(II) مع الكاشف (MPAI)في ظروف الفضلى

من مقارنة قيم الطول الموجي لطيف امتصاص الكاشف مع طيف المعقد يلاحظ ظهور اختلاف واضح في قيم (λ_{max}) لكل من الكاشف والمعقد المتكون مع حصول انزياح نحو طول موجي اطول (انزياح احمر) وهذا يعني تكوين صنف جديد (معقد النحاس الثنائي والكاشف) .

6-دراسة الظروف الفضلى لتكوين المعقد

تم دراسة العديد من المتغيرات التي تؤثر في امتصاص المعقد المتكون وتحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقد باستخدام الطريقة الطيفية لغرض الحصول على حساسية عالية وانتقائية جيدة تمثلت بما يلي :

1-تأثير الدالة الحامضية :

لبيان مدى تاثير الدالة الحامضية على استقرارية وشدة امتصاص ولون المعقد المتكون فقد تم تحضير سلسلة من المحاليل وذلك بأخذ (5mL) من محلول النحاس الثنائي بتركيز ($9.448X10^{-5}M$) اي مايعادل (30µg/5mL) مع (0.5mL) من محلول الكاشف بتركيز ($2.825X10^{-3}M$) وعدلت الدالة الحامضية لهذه المحاليل عند قيم مختلفة بين (pH=1-10) ومن ثم اكمال الحجم الى (25mL) بالاثيانول . ثم قيس الامتصاص للمعقد المتكون عند الطول الموجي الاعظم (507nm) وتم الحصول على النتائج المبينة في الجدول (1) التي تبين ان استقرارية المعقد وشدة الامتصاص ولون المعقد المتكون يكون على ذروته عند (pH=8) بعدها تنخفض عند زيادة الدالة الحامضية , وربما يعود السبب الى بدء ترسيب ايونات العنصر او سبب تكوين ايونات معقدة غير مستقرة [17-18] .

جدول (1) تأثير تغير pH على شدة امتصاص المعقد المتكون

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Abs of Cu^{+2} Complex	0.112	0.114	0.188	0.416	0.450	0.547	0.624	0.671	0.554	0.506

2- تأثير تعاقب الاضافة :-

لبيان تأثير ترتيب الاضافة مكون التفاعل في امتصاص المعقد , اعتمدت ثلاثه ترتيب للاضافة وكما موضح في الجدول (2) .

جدول (2) تأثير تعاقب الاضافة في امتصاص المعقد باستخدام ($9.448X10^{-4}M$) لايون النحاس و($2.825X10^{-3}M$) من الكاشف عند الدالة الحامضية (pH=8)

Sequence of number	Sequence of Addition	Cu^{+2}Abs.of Complex
1	M+L+pH	0.671
2	L+M+pH	0.608
3	M+pH+L	0.422

حيث انM=الايون ,L=الكاشف ,pH= الدالة الحامضية

اظهر تعاقب الاضافة تأثيرا في قيمة امتصاص , فقد اعطى تعاقب الاضافة الثاني والثالث من المزج امتصاصا اوطا , وقد يعود السبب الى تنافس الايونات السالبة للحامض في الارتباط مع الفلز مما يؤدي الى انخفاض قيم الامتصاص . وهذا ما تشير الية الدراسات الاخرى [19-20-21] . وعلية فان تعاقب الاضافة الممثل بالتعاقب الاول هو الذي يوصي به في تقدير النحاس الثنائي بهذه الطريقة [22] .

3- تأثير الزمن في استقرارية المعقد :

نتائج الجدول (3) تبين متابعة تفاعل الكاشف مع الايون باستخدام الظروف الفضلى المذكورة انفا وهذه النتائج تشير الى تكوين المعقد النحاس الثنائي انيا ويبقى المعقد مستقرا (بدلالة قيم امتصاصه) لمدة 24 ساعة من بدء التفاعل ان نتائج هذه الدراسة تعزز استخدام هذا الكاشف كاحد الكواشف المستخدمة لتقدير عنصرا لنحاس طيفيا و تعتبر كاحدايجابياته وبهذا فهو يماثل الكواشف الاخرى المستخدمة لتقديره.

جدول (3) تأثير الزمن في امتصاص المعقد باستخدام ($9.448X10^{-4}M$) من Cu^{+2} مع ($2.825X10^{-3}M$) من الكاشف عند الدالة الحامضية (pH=8)

Time/min	0	10	20	30	60	120	180	240	1440
Abs of . Complex	0.676	0.675	0.671	0.671	0.671	0.669	0.648	0.632	0.622

4 - تأثير تغير تركيز الكاشف :

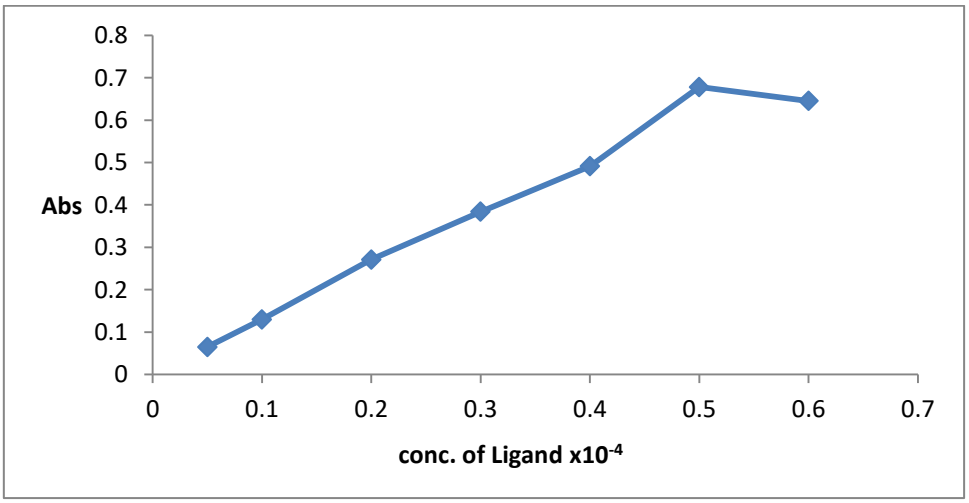
تم دراسة تأثير تغير تركيزالكاشف في تكوين المعقد , ويبين الجدول (4) النتائج التي تم الحصول عليها من خلال هذه الدراسة والتي يتبين منها ان قيم امتصاص المعقد تبلغ ذروتها عند اضافة ($2.825X10^{-3}M$) من محلول الكاشف والسبب يعود الى دفع التفاعل بين الايون الفلزي والكاشف باتجاة تكوين المعقد واعطاء افضل شدة لونية

Metal+MPAI↔ Complex ofMetal-MPAl

ثم تبدأ قيم الامتصاص بالتناقص عند زيادة تركيز الكاشف وربما يعود السبب الى تكوين اصناف جديدة في المحلول تمتص عند اطوال موجية مختلفة وربما حصول امتلاء او اكتفاء المجال التناسقي للايون مع الليكانداوعدم ذوبانية الكاشف بالمذيب بشكل تام , ان التصرف الخاص بالكاشف في هذه الدراسة يماثل ماوجده باحثون في دراسات طيفية اخرى[23-24] ()

جدول (4) تأثير اضافة تركيز مختلف من الكاشف في امتصاص المعقد باستخدام ($9.448X10^{-4}M$) معقد النحاس عند الدالة الحامضية (pH=8)

Conc.of Ligand $X10^{-4}$	0.2825	0.5650	1.130	1.695	2.260	2.825	3.390
Abs.of Cu^{+2}Complex	0.065	0.130	0.271	0.384	0.491	0.671	0.645



شكل (4) تاثير تغير تركيز الكاشف على امتصاص المعقد المتكون

5- تأثير درجة الحرارة

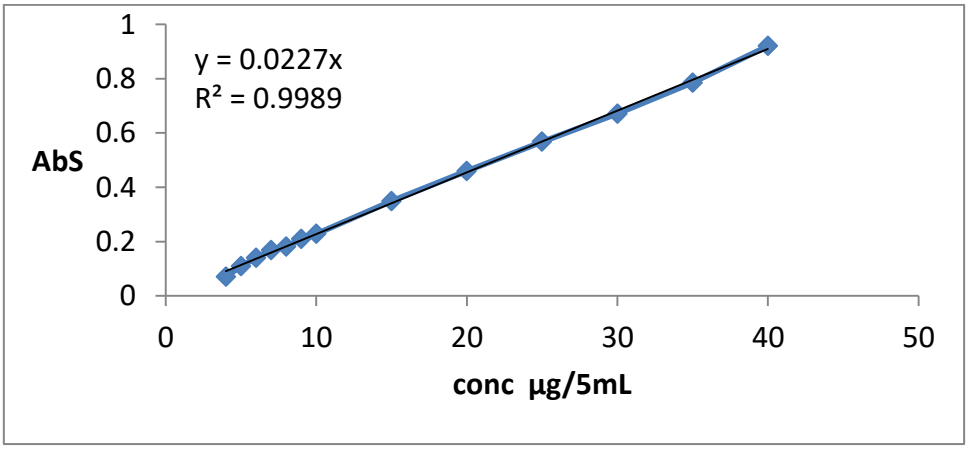
تم دراسة تأثير تغير درجة الحرارة في تكوين المعقد . يتضمن الجدول (5) النتائج التي تم الحصول عليها من خلال هذه الدراسة والتي يتبين منها ان قيم امتصاص المعقد تبلغ ذروتها واعطاء افضل شدة لونية . عند الدرجة الحرارية (10-30)°C ثم تنخفض قيم الامتصاص وقد يعود السبب الى نقصان استقرارية المعقد لذلك يجب ان يكون تحضير المعقد في درجة حرارية لاتتجاوز30°C.

جدول (5) تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقد

Temperature/^{oo}C	10	20	30	40	50	60	70
Abs.of Cu^{+2}Complex	0.692	0.671	0.668	0.600	0.593	0.579	0.569

6- بناء منحني المعايرة:-

يوضح الشكل (5) منحني المعايرة لايون النحاس الثنائي مع الكاشف أذ يتضح أن معقد الايون مع الكاشف يتبع قانون بير – لامبرت تحت الظروف التجريبية لمدى يكون بين ($1.259x10^{-5}$-$1.259x10^{-4}$M)اي مايعادل (40 µg/5 mL - 4µg/5mL) وبأمتصاصية مولارية ($0.71x10^{4}L.moL^{-1}.cm^{-1}$) ومعامل ارتباط (R^2) مقداره (0.9989) تشير هذه القيمة الى أن جزئيات معقد Cu^{+2} مع الكاشف (MPAI) تمتص بشدة في المنطقة المرئية وهذا ما يعزز من أمكانية تقدير التراكيز الواطئة من أيون Cu^{+2} بهذه الطريقة.



شكل (5) منحني المعايرة لايون النحاس

7- تعين تكافؤية المعقد :-

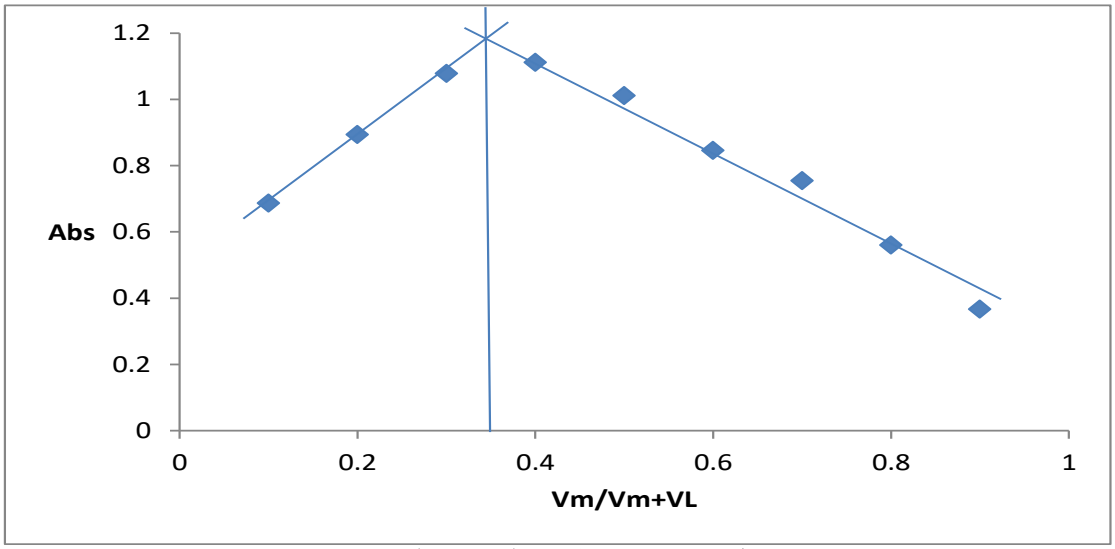
لتعين تكافؤية المعقد المتكون تم توظيف الطرائق الاتية

a- طريقة جوب (التغيرات المستمرة) :- استخدمت في هذه الطريقة حجوم متغيرة من محلول الايون بتركيز ($9.448x10^{-5}$M) وحجوم متغيرة من محلول الكاشف بتركيز($9.448x10^{-5}$M) مع تعديل الدالة الحامضية عند (pH=8) ليكون الحجم الكلي مساو للمحاليل جميعا(10mL). ثم تم اخذ امتصاص للمحاليل والنتائج موضحة في الجدول (6) .

جدول (6) قيم امتصاص المعقد باستخدام طريقة جوب (التغيرات المستمرة)

Vm/Vm+VL	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Abs.of Cu^{+2}Complex	0.6855	0.8930	1.077	1.1105	1.010	0.845	0.754	0.559	0.366

عند رسم الامتصاص مقابل النسبة $V_m/(V_m+V_L)$حيث V_m تشير الى حجم الايون الفلزي , V_L تشير الى حجم الكاشف سوف نحصل على شكل (6) حيث يتبين أن نسبة أرتباط (M:L) هي نسبة (1:2) أي مول واحد من أيون النحاس الثنائي الى مولين من الكاشف .



شكل (6) يوضح طريقة التغيرات المستمرة

b – طريقة مولارد : في هذه الطريقة تم

1- مزج (5mL) من محلول الفلز بتركيز ثابت ($1.575X10^{-5}M$) مع زيادة من محلول الكاشف بتركيز ($2.824x10^{-4}M$) بعد تعديل الدالة الحامضية عند (pH=8) اخذت قراءة الامتصاصية (Am) وجد انها (0.053) .

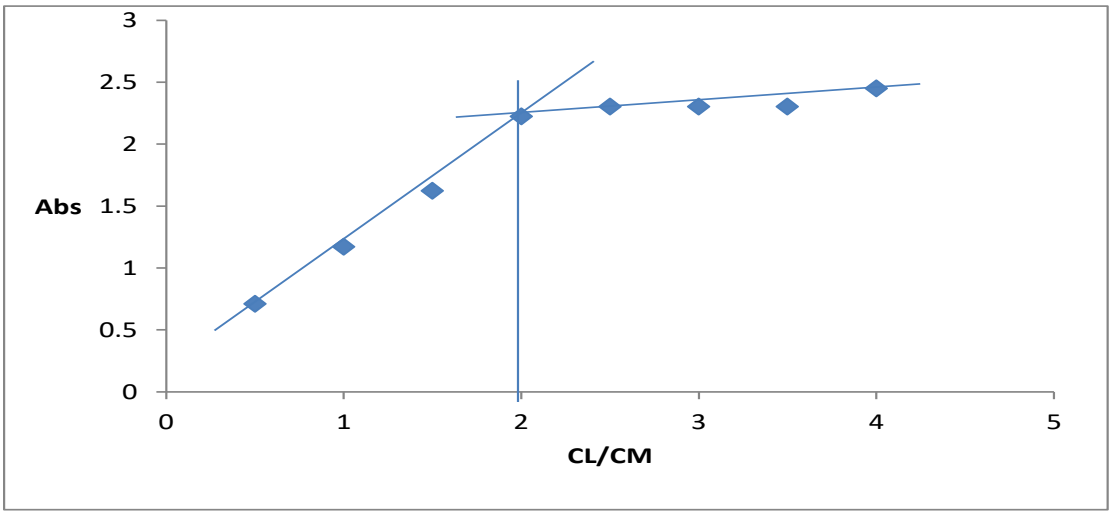
2- مزج (0.5mL) من محلول الكاشف بتركيز ثابت ($2.825x10^{-6}M$) مع زيادة من محلول الفلز بتركيز ($1.575x10^{-3}M$) الامتصاصية (AL) وجد انها (0.111).

$$mC_M + lC_L \rightarrow M_M L_L$$

$$\frac{l}{m} = \frac{Al}{Am} = \frac{0.111}{0.053} = 2.09$$

وهذا يعني ان الارتباط بين الكاشف والفلز بنسبة (1:2) وهذا النتائج التي تم التوصل اليها في طريق التغيرات المستمرة .

C-طريقةالنسبالموليه باستخدام تركيز ثابت ومعلوم من ايون النحاس الثنائي ($7.874x10^{-5}M$) مع تراكيز متزايدة ومتناسقة من الكاشف تتراوح بين ($3.937x10^{-5}$-$31.496x10^{-5}M$) بينت نتائج هذه الدراسة ان تكافؤية المعقد وهي (1:2) كما موضح في الشكل(7)



شكل (7) يوضح طريقة النسب المولية

وعليه يتضح ان الطرائق اعلاه تعزز ارتباط الفلز مع الكاشف بنسبة (1:2)

8- تعين استقرارية المعقد المتكون :تم حساب قيمة ثابت استقرارية المعقد المتكون حسب المعادلة الأتية

$M^{+2} + 2L \leftrightarrow ML2$

$\alpha + 2\alpha c \leftrightarrow (1-\alpha)c$

$K = \frac{[ML2]}{[M^{+2}][L]} \dots\dots\dots\dots\dots (1)$

حيث أن M^{+2} هو الأيون الفلزي Cu^{+2}

L هو الكاشف(MPAI)

اذا كانت α درجة التفكك و(c) التركيزالمولاري للمعقد المتكون ، تكتب المعادلة (1) بالشكل الأتي :

$K = \frac{(1-\alpha)c}{\alpha c(2\alpha c)^2} \dots\dots\dots\dots\dots (2)$

$K = \frac{1_\alpha}{4\alpha^3 c^2} \dots\dots\dots\dots\dots .... (3)$

ويمكن حساب قيمة (α) من العلاقة الأتية

$\alpha = \frac{Am_As}{Am} \dots\dots\dots\dots\dots (4)$

حيث أن

As امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ، Am امتصاص المعقد عندما يكون تركيز الكاشف اربعة اضعاف تركيز الفلز من الجدول (7) يتضح أن للمعقد استقرارية عالية مما يعزز امكانية استخدام الكاشف في التقدير الطيفي لهذا العنصر

جدول (7) :- قيمة استقرارية المعقد K

The determination metal ion [M]	Value As	Value Am	α	Stability Constant
Cu^{+2}	2.10	2.447	0.1418	$1.2267X10^8$

9- تأثير القوة الآيونية

لاجراء هذه الدراسة تم اختبار ملحي نترات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وتم تحضيرهما بتراكيز مختلفة تراوحت بين ($5x10^{-4}$-0.5M) لكل ملح لغرض بيان تأثير القوة الايونية في امتصاص معقد النحاس (II) المتكون بعد اضافة (1mL) من محاليل هذه املاح الى أيون النحاس (II) ويليها اضافة حجم (0.5mL) من الكاشف بعدها تم تطبيق الظروف الفضلى لتكوين المعقد والنتائج موضحة في الجدول (8) علما ان تركيز ايون النحاس (II) المستخدم في المحلول ($30\mu g/5mL$) .

جدول (8) تأثير القوة الايونية في معقد النحاس (II) عند pH=8

الملح المضاف	التركيز المولاري للملح المضاف	الامتصاص بعد اضافة الملح	الملح المضاف	التركيز المولاري للملح المضاف	الامتصاص بعد اضافة الملح
$NaNO_3$	0.5	0.611	Na_2SO_4	0.5	0.683
	0.05	0.639		0.05	0.674
	0.005	0.629		0.005	0 .668
	0.0005	0.604		0.0005	0.622
الامتصاص قبل اضافة الملح لمعقد النحاس (II) عند 507nm= 0.671					

وتشير النتائج المستحصل عليها الى ان جميع التراكيز المذكورة لاتؤثر بشكل كبير على قيمة الامتصاصية , وبالتالي يمكن تقدير ايون النحاس (II) مع الكاشف (MPAI) بوجود هذه الايونات ضمن التراكيز المدروسة , ونستنتج من ذلك ان هذه الايونات لاتؤثر في درجة أذابة المعقد المتكون واستقراريته ومن ثم على حساسية التقدير لايون النحاس (II) .

10- تأثير نوع المحلول المنظم :

لدراسة تأثير نوع المحلول المنظم في امتصاصية معقد النحاس (II) تم اختبار ثلاث انواع من المحاليل المنظمة وملاحظة الاختلاف في قيم الامتصاص لمعقد النحاس (II) مع الكاشف (MPAI) باستعمال الظروف الفضلى , ومن خلال النتائج يتضح أن محلول الخلات المنظم يعطي حساسية اعلى مقارنة بالمحاليل المنظمة الاخرى والجدول (9) يبين ذلك .

جدول (9) نوع المحلول المنظم الافضل لمعقد النحاس (II)

ت	نوع المحلول المنظم	الامتصاصية
1	Acetate	0.625
2	Phosphate	0.241
3	Ascorbate	0.195
الامتصاص قبل اضافة الملح لمعقد النحاس (II) عند 507nm= 0.671		

وبالرغم من ذلك فأن امتصاصية معقد النحاس (II) بوجود المحلول المنظم اقل من الامتصاصية التي تم الحصول عليها باستعمال حامض النتريك وقاعدة هيدروكسيد الصوديوم المخففين لذلك اقتصر تعديل الدالة الحامضية على استعمال الحامض والقاعدة فقط للحصول على حساسية ودقة عاليتين لتقدير أيون النحاس (II) باستعمال الطرائق الطيفية .

11- **تأثير المتداخلات :**

تم قياس قيم الامتصاص لمعقد النحاس الثنائي مع الكاشف بعد اضافة بعض الايونات الموجبة والسالبة مع الايون المقدر طيفيا في الظروف التجريبية التي حصل عليها خلال هذه الدراسة نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدولين (10,11) حيث تظهر هذه النتائج ان لوجود بعض الايونات خلال عملية تكوين معقد النحاس الثنائي مع الكاشف تأثيرا متباينا على قيمة امتصاص المعقد اعتمادا على طبيعة الايون المضاف وتركيز هذا ربما يعود الى مايلي[25]

1- ان وجود الايونات الموجبة تعمل على تقليل او زيادة الامتصاص وهذه ربما يعود الى تنافس هذه الايونات مع ايون النحاس على تكوين المعقد مع الكاشف .

2- بعض الايونات السالبة تعمل على تداخل في عملية تكوين المعقد مما يؤدي الى نقصان قيمة الامتصاص بسبب سلوكها كعوامل حجب او تؤدي الى زيادة قيمة الامتصاص بسبب تاثيرها في استقرارية المعقد اوظروف تمذوبه .

جدول(10) تأثير اضافة بعض الايونات الدخيلة الموجبة بتراكيز مختلفة في قيمة الامتصاص معقد النحاس الثنائي بتركيز ($9.448X10^{-4}M$) مع الكاشف بتركيز ($2.825X10^{-3}M$) والدالة الحامضية (pH=8)

تركيز الايون الدخيل المضاف	30µg		60µg	
	قيم Abs بعد اضافة الايونات	نسبة الخطأE%	قيم Abs بعد اضافة الايونات	نسبة الخطأ E%
بدون وجود أيونات الدخيله	0.671	-	0.671	-
Cd^{+2}	0.602	-10.283	0.537	-19.970
Ni^{+2}	0.688	2.534	0.736	9.687
Cr^{+3}	0.373	-44.410	0.228	-66.020
Co^{+2}	0.872	29.960	0.704	4.918
Fe^{+3}	0.459	-31.595	0.434	-35.320
Zn^{+2}	0.505	-16.600	0.558	-16.840
Hg^{+2}	0.632	-5.812	0.654	-2.534
Ag^{+1}	0.376	-43.964	0.320	-52.310
Pb^{+2}	0.572	-14.754	0.590	-12.070
Mg^{+2}	0.478	-28.763	0.489	-27.124

جدول (11) تأثير اضافة بعض الايونات الدخيلة السالبة بتراكيز مختلفة على قيمة الامتصاص معقد النحاس الثنائي بتركيز ($9.448X10^{-4}M$) مع الكاشف بتركيز ($2.825X10^{-3}M$) ودالة الحامضية (pH=8)

تركيز الايون الدخيل المضاف	500µg		1000 μg	
	قيم Abs بعد اضافة	نسبة الخطأ E%	قيم Abs بعد اضافة	نسبة الخطأ E%
بدون وجود أيونات الدخيله	0.671	-	0.671	-
$K_2Cr_2O_7$	0.625	-6.855	0.517	-22.95
KCN	0.589	-9.240	0.523	-22.050
$KNaC_4H_4O_6.4H_2O$	0.609	-9.240	0.571	-14.903
K_2CO_3	0.540	-19.523	0.493	-26.530
KIO_3	0.570	-15.052	0.613	-8.644
KSCN	0.457	-31.890	0.538	-19.820
K_2SO_4	0.070	-89.570	0.186	-72.280
KBr	0.730	8.793	0.656	-2.235

12- تأثير عوامل الحجب

نتيجة لحصول عملية التداخل مع بعض الايونات التي تم اختيارها في امتصاصية معقد النحاس (II), لذلك لابد من معرفة كيفية ازالة هذا التأثير , وبحسب هذا تم اختيار ثمانية عوامل حجب لمعرفة تأثير التنافس بينها وبين الكاشف في التفاعل مع الايونات المتداخلة وحجبها , والجدول (12) يوضح النتائج المستحصل عليها :

جدول (12) تأثير عوامل الحجب

MasKing agent	Conc.Of Masking agent	Abs of Cu^{+2}
Without MasKing agent		0.671
Thiourea	0.1M	0.573
Potassium Nitrate	0.1M	0.348
Ascorbic acid	0.1M	0.215
EDTA	0.1M	0.018
Citric acid	0.1M	0.079
KCl	0.1M	0.725
Na_2HPO_4	0.1M	0.150
Formaldehyde	0.1M	0.815

اذ تدل النتائج ان (KCl) يمكن استعماله كعامل حجب اما البقية فلايمكن استعمالها كعوامل حجب بسبب حجبها لايون النحاس (II)

13- تعين نوع شحنة المعقد

استخدام المبادلات الايونية موجبة نوع (حامض قوي) والاخرى سالبة نوع (قاعدة ضعيفة) لمعرفة نوع الشحنة للمعقد المتكون وذلك من خلال ايجاد قيم الامتصاص بوجود وغياب المبادلات الايونية واتضح ان المعقد غير مشحون كما موضح الجدول (13) .

جدول (13) يوضح قيم الامتصاص قبل وبعد استعمال المبادل الايون

المعقد	قيم الامتصاص قبل استعمال المبادل الايوني الموجب	قيم الامتصاص بعد استعمال المبادل الايوني الموجب	قيم الامتصاص قبل استعمال المبادل الايوني السالب	قيم الامتصاص بعد استعمال المبادل الايوني السالب
Cu^{+2}	0.671	0.650	0.670	0.623

14- تحضير المعقد بين النحاس (II) والكاشف بشكل صلب

تم تحضير معقد النحاس (II) من تفاعل الكاشف مع الايون بنسبة (1:2) وذلك بأخذ (0..5mmoL) (0.177gm) من الكاشف المذاب في الايثانول مع (0.25mmoL)(0.0604gm) من ايون النحاس (II) في (10mL) من الماء المقطر ثم عدلت الدالة الحامضية عند الدالة الحامضية الفضلى (pH=8) مع التحريك المستمر لمدة 30دقيقة ترك المحلول لفترة (72) ساعة عند درجة حرارة الغرفة لوحظ ظهور الراسب بعد جفاف المذيب تم التأكد من جفاف المادة الصلبة الناتج.

15- تعين درجة انصهار المعقد

تم تعين درجة انصهار معقد النحاس الثنائي مع الكاشف قيد الدراسة وجد ان المعقد ينصهر عند درجة حرارة مابين (-230 233°C) بينما قيم درجة انصهار الكاشف تتراوح بين (108-111°C) ان اختلاف في قيم درجة الانصهار بين الكاشف والمعقد دلالة على تكوين صنف جديد

16- ذوبانية المعقد الصلب

اختبرت قابلية ذوبان المعقد الصلب في عدد من المذيبات القطبية وغير القطبية اضافة الى الماء . نتائج هذه الدراسة موضح في الجدول (14)

جدول (14) يوضح ذوبانية معقد النحاس في مذيبات مختلفة

Solvent	Complex of Cu^{+2}
CCl_4	÷
$CHCl_3$	+
Ether	÷
Hexane	-
CH_3OH	+
C_2H_5OH	+
H_2O	-
DMSO	+
DMF	+

شحيح الذوبان (÷) ,غيرذائب(-) , ذائب(+)

تبين نتائج الجدول (14) قابلية ذوبان المعقد في عدد من المذيبات العضوية غير القطبية وقليلة القطبية , كما انها شحيحة الذوبان في الماء .

17-قياس التوصيلة للمعقد الصلب :

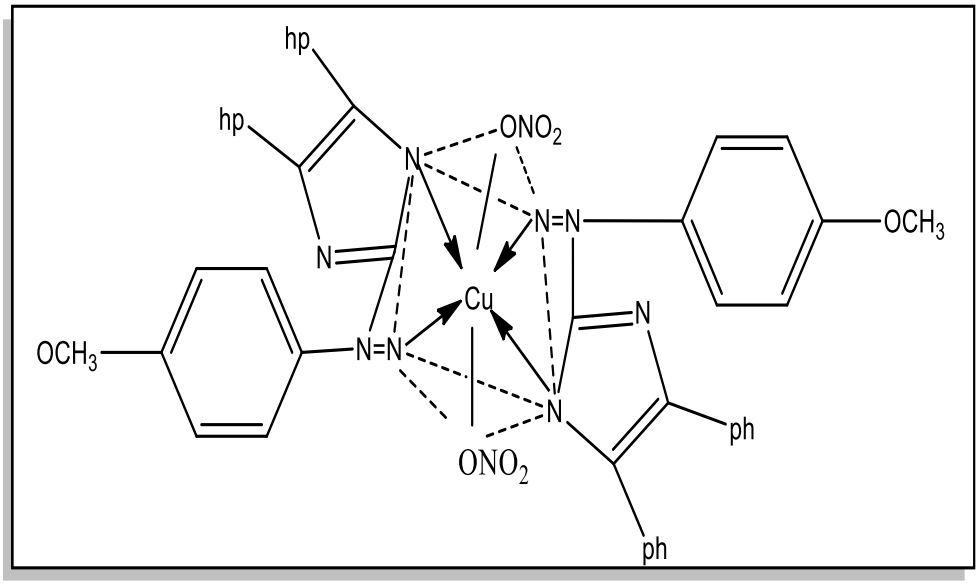
جرى قياس التوصيلة النوعية للمعقد الصلب المحضر في الفقرة السابقة (5) عند درجة حرارة الغرفة وتحت الظروف المثلى من خلال تحضير محلول لكل معقد صلب بتركيز ($1X10^{-3}M$) في مذيب الايثانول وذلك من اذابة (0.007715gm) من معقد النحاس في (10mL) من الايثانول وتم قياس التوصيلية النوعية للمحلول وكانت توصيلية المعقد النوعية (24.0µs/cm)بما أن التوصيلة هي مقياس لقابلية المحلول الألكترولتي على حمل التيار الكهربائي من خلال هجرة الايونات تحت تأثير مجال كهربائي مما يتضح من الجدول (16)أن المعقد غير مشحون .

جدول (16) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز ($1x10^{-3}M$) لأنواع مختلفة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة [26].

Solvent	Non-Electrolyte	Electrolyte type			
		1:1	1:2	1:3	1:4
Water	0.0	120	240	360	480
Ethanol	0-20	35-45	70-90	120	160
Nitromethane	0-20	75-95	150-180	220-260	290-330
Methyl cyanide	0-30	120-160	220-300	340-420	500
DMF	0-30	65-90	130-170	200-240	300
DMSO	0-20	30-40	70-80	-------	-------

18- شكل الفراغي المقترح للمعقد المتكون :

من خلال دراسة تعين نوع شحنة المعقد تبين ان المعقد يحمل شحنة متعادلة وكما مبين في الجدول (13) كما ان قيمة التوصيلية النوعية تبين ان شحنة المعقد هي (0) لذا تم اقتراح الشكل التالي للمعقد , يوضح الشكل(8) التركيب الفراغي المقترح للمعقد .



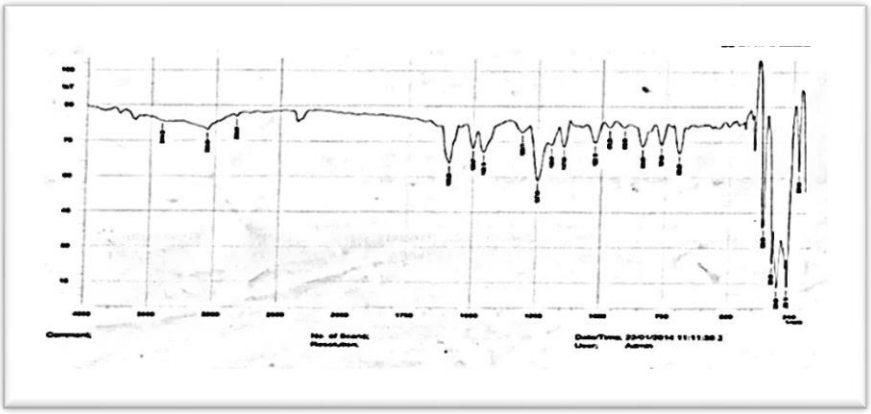
شكل (8) يوضح التركيب الفراغي المقترح للمعقد

19- اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقد والكاشف

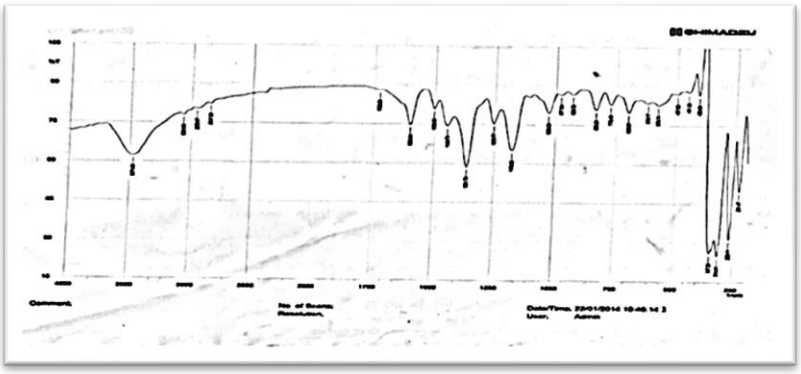
تعد دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرائق المهمة في تشخيص حزم الامتصاص الناتجة من المجاميع الفعالة والتي يحتمل ان يتم التناسق من خلالها مع الايونات الفلزية . ان الاختلاف في شدة حزم الامتصاص وشكلها وموقعها في طيف المعقدات نحو ترددات أوطا أو أعلى مقارنة بمواقعها في طيف الكاشف الحر يعد مؤشرا على كيفية حدوث الارتباط بين الايون الفلزي والذرات المانحة في الكاشف .

سُجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء لكل من الكاشف العضوي ومعقد مع ايون النحاس (II) في مديات تراوحت مابين ($4000\text{-}200cm^{-1}$) وكما موضح في الاشكال (9) و(10) على التوالي , ويتضح فيها تغير ملحوظ في طيف المعقد عن طيف الكاشف الحر من ناحية شكل هذه الحزم وشدتها وموقعها الى جانب ذلك ظهور حزم جديدة لم تكن موجودة في الكاشف الحر نتيجة حدوث التناسق بين الكاشف والايون الفلزية قيد الدراسة . يشير طيف الIR الى وجود حزمة عريضة عند ال($3400\text{-}3470cm^{-1}$) وهذه الحزمة تعود الى الترددات الامتطاطيةللاصرةυ(N-H) لمجموعة الامينو لحلقة الاميدازول التي تظهر في اطياف كل منالكاشف ومعقد [27].

كذلك أظهر طيف الكاشف حزمة امتصاص متوسطة الشدة تقع عند التردد ($3063cm^{-1}$) تعود الى اهتزاز مط الاصرة υ(C-H)الاروماتية وحزمة امتصاص υ(C-H)الاليفاتية عند التردد ($2958\text{-}2840cm^{-1}$) . كما أظهر طيف الكاشف حزمة متوسطة الشدة عند التردد($1599\text{-}1500cm^{-1}$) تعود الى اهتزاز مط الاصرة υ(C=C),υ(C=N) لحلقة اميدازول . كما اظهر طيف الكاشف حزمة متوسطة الشدة عند التردد ($1460cm^{-1}$) تعود الى ترددات مجموعة الازوالجسريةυ(N=N) وقد لوحظ ان هذه الحزمة تعاني ازاحة نحو تردد اوطا للمعقد المتكون ففي معقد النحاس (II) ظهرت عند التردد ($1444cm^{-1}$) بسبب اشتراكها في عملية التناسق مع الايون الفلزي وتكوين اصرة (M-N) من خلال المزدوج الالكتروني الحر لاحدى ذرتي هذه المجموعة . وظهرت حزم في طيف المعقد محصورة بين ($576\text{-}536cm^{-1}$) و($497\text{-}403cm^{-1}$) مثل الترددات الامتطاطيةυ(M-N)و υ(M-O) على التوالي وهي نتيجة تكوين الاواصر التناسقية بين الذرات الواهبة (N,O) مع الايون الفلزي المركزي [28] .



الشكل (9) يوضح طيف الامتصاص الكاسف (MPAI)



الشكل (10) يوضح طيف الامتصاص المعقد

جدول (17) يوضح بعض مناطق الطيف المهمة في تفسير تكوين المعقد

المركبات	υ(N-H)	υ(C=N)	υ(N=N)	υ(C-H)	υ(M-O)	υ(M-N)
الكاشف (MPAI)	3414cm^{-1}	1593cm^{-1}	1460cm^{-1}	3063cm^{-} الاروماتية اما[1] الاليفاتية-2958) 2840cm^{-1})	--------	------
المعقد Cu^{+2}	3469cm^{-1}	1599cm^{-1}	1444cm^{-1}	3064cm^{-} الاروماتية اما[1] الاليفاتية-2957) 2837cm^{-1})	497-403cm^{-1}	576-536cm^{-1}

توافق ودقة الطريقة المقترحة :

تم دراسة توافق الطريقة المتمثلة بالانحراف القياسي (RSD) ودقة الطريقة المتمثلة بالنسبة المئوية للخطاء والاستيراد النسبي من خلال دراسة الامتصاص لثلاثة تراكيز مختلفة
M($3.1496x10^{-5}$,$6.299x10^{-5}$,$1.259x10^{-4}$) وبمعدل اربعة قراءات لكل تركيز ولخصت النتائج في الجدول حيث تبين من النتائج ان الطريقة المقترحة ذات توافقية ودقة وضبط جيدين

الجدول (18) يبين النتائج توافقية ودقة وضبط للطريقة المقترحة

Conc.of Cu(II)present [M]	Conc.of Cu(II)found [M]	RSD%	Recovery%	Err%
$3.149x10^{-5}$	$3.022x10^{-5}$	2.853	95.967%	-4.033%
$6.299x10^{-5}$	$5.843x10^{-5}$	2.903	92.761%	-7.239%
$1.259x10^{-4}$	$1.153x10^{-4}$	0.534	92.060%	-7.943%

حساب حساسية الطريقة الطيفية في تقدير ايون النحاس الثنائي

استخدم تعبير حد الكشف (Detection Limit) لدلالة على حساسية الطريقة الطيفية المستخدمة في تقدير النحاس الثنائي ومن ثم تحديد ادنى تركيز بهذه الطريقة حيث اوضحت الطريق ان ادنى تركيز يمكن تعينة بهذه الطريقة الطيفية لايون النحاس الثنائي ($2.022x10^{-6}M$)اي مايعادل ($0.642\mu g$) وهذا ما يشير الى ان الطريقة المستخدمة ذات حساسية عالية وناجحة في تقدير ايون النحاس الثنائي.

التحليل الدقيق للعناصر

استعملت تقنية التحليل الدقيق للعناصر لتشخيص الكاشف الصلب المحضر من خلال حساب نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنتروجين , وكما مبين في الجدول (19) .

جدول (19) نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) للكاشف الصلب المحضر(MPAI)

Compound	C%		H%		N%	
MPAI (L)	النظري	العملي	النظري	العملي	النظري	العملي
	78.10%	76.88%	5.32%	4.64%	16.56%	15.75%

وعند مقارنة القيم التي تم الحصول عليها عمليا مع القيم المحسوبة نظريا والمدرجة في الجدول أعلاه يتبين بشكل واضح التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة تكوين الكاشف الصلب .

التطبيقات

تقدير أيون النحاس في نماذج من أوراق الشاي

تم تقدير أيون النحاس (II) في نماذج من أوراق الشاي المختلفة , لتحضير النماذج لأغراض التحليل بالدراسة الحالية للطريقة الطيفية المطورة وباستعمال تقنية الامتصاص الذري اللهبي (Flame atomic absorption spectrophotometer (FAAS) , ويبين الجدول (20) النتائج التي تم الحصول عليها للايون المذكور مقدره بـμg/mL , وتم تقدير الايون في النماذج نفسها باستعمال الطريقة قيد الدراسة باستعمال الكاشف (MPAI) , وتم الحصول على النتائج المذكورة في الجدول وبمقارنة القيم التي تم الحصول عليها بالطرائق الطيفية (Spectrophotometer method) وجد أنها مقاربة للنتائج التي تم الحصول عليها من طرائق الامتصاص الذري اللهبي .

إذ وجد إنها ذات حساسية جيدة ويمكن استعمالها في تقدير الايون المذكور في نماذج مختلفة المناشى ولسهولة الانجاز وسرعته الى جانب ذلك الدقة .

جدول (20) تقدير أيون النحاس (II) في نماذج من أوراق الشاي مأخوذة من مناشئ مختلفة

النماذج	كمية الايون المقدرة بالطريقة الطيفية μg/mL	كمية الايون المقدرة بتقنية الامتصاص الذري اللهبيμg/mL
شاي احمد اسود	4.63	4.22
شاي اخضر الوزه	3.57	3.31

الاستنتاجات

من النتائج التي تم التوصل اليها يمكن ان نستنتج مايأتي :

1- بالامكان استخدام الكاشف الازو أميدازول المحضر الجديد (MPAI) في التقدير الطيفي لايون النحاس (II) الى جانب ذلك مجموعة اخرى من الايونات الفلزية .
2- امكانية تحضير المعقد بطريقة سريعة وبسيطة بعد تثبيت الظروف الفضلى من تركيز الكاشف والدالة الحامضية ومدى التركيز المطاوع لقانون لامبرت –بير وتعاقب الاضافة والمدة الزمنية ودرجة الحرارة .
3- ان الطريقة التحليلية المتبعة سهلة وحساسه وذات دقة وضبط جيدين , وهذا ما تم التوصل اليه من خلال النتائج المستحصلة مثل : درجة التفكك , وثابت الاستقرار , ومعامل الامتصاص المولاري , والضبط والانحراف القياسي النسبي المئوي .
4- من خلال الطرائق المعتمدة لتعيين تكافؤية المعقد المتكون ظهر لنا ان تكافؤية المعقد النحاس (II) هي (1:2).
5- وجود تراكيز معينة من الايونات الموجبة والايونات السالبة تؤثر في قيم امتصاص معقد النحاس (II) .
6- امكانية استعمال الكاشف في تقدير الكميات الضئيلة من النحاس المتواجدة في نماذج من اوراق الشاي.

المصادر

1- N.G.G.Tan, **,** Ph. D. Thesis, Wageningen university , (2001).
2- H.Zollinger,Color chemistry ;synthesis,properties and Application of organic Dyes and Pigments, VCH ,(1991).
3- R.V.Hoffman,"Organic chemistryanintermediate text",2nd ed Sons ,
Inc.America,P.315,(2004).
4-C.K.Desai and K.R.Desai , Arabian Journal ofscience and Engineering of India , vol.29 , 1A ,(2004).
5- S.Bondock , A.Gaber and A.Tudda ,ARKIVOC , 113-156 , (2006).
6- A.Eriksson, Ph.D.Thesis, Uppsaia university, (2001).
7- A.Corbu and C.Enache , ARKIVOC , 121-129,(2006).
8- C.Parkanyi and D.Schmidt , J.Hetro.Chem. ,37 , (2002).
9- Z. Rappoport ,"The chemistry of Anilines part1",publication wiley
, 1st edition , P.747,(2007).
10-A. K. Sen-Gupta and H. K. Misra, "Antibacterial and antifungal activities of some newthiosemicarbazides and 1,2,4-triazole derivatives",BokinBoba ,8,107,93,6338, Chem. Abstr., (1980).
11- H. Wada, O. Nakazwa and G. Nakagawa, Talanta,21,97, (1974)
12-E. Hofer and Wong. WtEur, J., Inorg. Chem.,12,3163,***(2001).***
13-.B. K. Reddy, J. R. Kumar, K. J. Reddy, L. S. Sarma and A. V.Reddy.,***J.Analytical Sci***.,19,423,(2003).
14-A.S.Hussein,M.Sc.Thesis,University of Kufa (2003).
15-B.Kirkan and R.Gup, Turk-J.Chem.,32,9-7(2008).
16-S.Patal,"The Chemistry of Hydeeazo, Azo and Azoxy Group ", John Wiley, and Sons, London , Newyork, P.1,(1975).
17- Green wood.N.N and Kershaw " Chemistry of the Elements"2nd Editions, Butter-Wohs, London , pp.944-946,(1998).
18- A. R.K.M.Sc.Thesis. Universitry of Baghdad(2003).
19- R.S.A.Thesis. M.Sc.Universitry of Baghdad (2003).
20-A.H.H.Thesis.M.Sc.Universtry of Baghdad(2001).
21- H.A.F. Salman , J.D and Matty, F.S.; IBN AL-Haitham J.for pure and apple. SCI 159(4A),85-100,(2002).
22- Zygmunt marczenko "Separation and Spectrophotometric determination of elements" (1986).
23- Al- Haideri, A.M.et al, Iraq J.of Chemistry (2)26(2000).
24- H. A.F, National Journal of Chemistry 27,(2007)377-391.
25- H.A.F.Monir, A.A and Baker, A.J Journal of KerbalaUniverstry
V(5)N(2) pp 164-171,(2007).
26-N. Galesic and M.Siroki ; ActaCryst , 35,1931(1979).
27-F.KariPcin and E.Kabalcilar ; Acta. Chem . Slow., 54,242,(2007).
28-Z. M .Zaki; Spectro . Chem ., Acta., 56, 1917,(2000).