

## Synthesis and characterization of new Ligand Azo 2,2[O-Tolidine--4,4-bis azo ]bis[4,5-diphenyl imidazole and Liquid – Liquid extraction of Cobalt ion (II)

### تحضير احد كواشف الأزو الجديدة-4,5- bis azo bis[4,5- O-Tolidine-4,4<sup>-</sup> سائل لاستخلاص سائل –سائل لايون الكوبلت diphenyl imidazole واستخدامه الثنائي

أ.د. علاء فراك  
أ.م.د. عبد الله محمد علي  
سعاد تركي عبد العباس  
قسم الكيمياء - كلية العلوم – جامعة كربلاء

#### الخلاصة :-

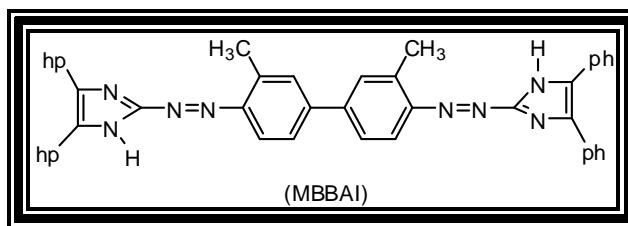
يتضمن البحث تحضير كاشف ثنائي الأزو جديد (New) 2,2 [O-Tolidine-4,4<sup>-</sup>-bisazo]bis[4,5- diphenylimidazole وذلك من ازواج ملح التترازونيوم O-Tolidine مع مشتق الاميدازول -4,5- diphenylimidazole في الوسط الحامضي , كما تضمن البحث امكانية استخدام الكاشف المحضر لاستخلاص سائل – سائل لايون الكوبلت الثنائي , ومن اجل التوصل الى افضل قيم لنسب التوزيع والاستخلاص درست عوامل عديدة متمثلة بوسط الاستخلاص , زمن الاتزان , نوع المذيب العضوي , تركيز العنصر والكاشف , عملية التلميح , تأثير عوامل الأكسدة والاختزال , تقنية الدفعات , تأثير المتداخلات (ايونات موجبة , ايونات سالبة) , درجة الحرارة كما تم حساب الدوال الترموديناميكية الخاصة بالنظام , فضلا عن دراسة تكافؤية المعقد المستخلص بطريقتين هما طريقة النسب المولية وطريقة جوب وقد أثبتت الطريقتين أن نسبة (M-L) هي بنسبة (1:2) وبالاستعانة بطريقة النسب المولية تم حساب ثابت استقرارية المعقد كما تم دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية وطيف الأشعة تحت الحمراء لكل من الكاشف والمعقد المستخلص , وأخيرا درست إمكانية تطوير طريقة جديدة لتعدين تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي .

#### Abstract

The present paper reports the preparation of the New Ligand of azo imidazole 2,2[O-Tolidine-4,4-bis azo ] bis [4,5-diphenyl imidazole, by reacting adiazonium salt of O-Tolidine with the starting material (4,5-diphenyl imidazole ) . Utility of (MBBAI) was extracting reagent in the solvent extraction of the Co<sup>II</sup> was investigated, The effect of different parameters on the percent of extraction & extraction coefficient such as type of medium ; time of equilibration , concentration of metal ; reagent, type of solvent , effect of batch extraction , salting out , effect of some cations & anions effect of temperature . The function of thermodynamic parameter of ( $\Delta H, \Delta G, \Delta S$ ) were calculated . The stoichiometry of the extraction is determined using tow methods Mol ratio method & Jobs' method. It was found to be (M:L) (1:2) . The stability constant of complex in Mol ratio method was calculated . The study of UV-Visible & FT-IR spectra were studied both of reagent & complex in organic phase . At last the new study for determination of Co (II) ion organic phase was began .

**المقدمة :-**

يستخدم الاميدازول ومشتقاته في مجالات مختلفة منها اللاعضوية<sup>(1),(2)</sup> والتحليلية كما في التقديرات الطيفية<sup>(3)</sup> وعمليات الاستخلاص<sup>(4)</sup>. وقد ظهرت دراسات عديدة لاستخلاص الكوبلت باستخدام كواشف عضوية متخصصة مذابة في مذيبات عضوية مختلفة , ومن الدراسات الحديثة التي أجريت على استخلاص الكوبلت دراسة الباحث (Ramachandra)<sup>(5)</sup> وجماعته باستخدام الكاشف (cyanex 272) المذاب بالكبروسين ككاشف انتقائي لفصل واستخلاص الكوبلت (II) دون عنصري الكادميوم والنيكل , بينما قدم العالم (Filis)<sup>(6)</sup> وجماعته دراسة لاستخلاص ايون الكوبلت (II) من محلول حامض الهيدروكلوريك باستخدام مزيج من (alamine336-m-xylene), واستطاع الباحث (Luo Lin)<sup>(7)</sup> وجماعته من استخلاص الكوبلت (II) والنيكل (II) من محلول الكلورايد باستخدام PC88A المذاب بالكبروسين. بينما استخلاص الباحث (Gasser)<sup>(8)</sup> وجماعته ايون الكوبلت (II) لوحده من محلول ثايوسيانات باستخدام كاشف Cyanex 923 المذاب بالسليكلوهكسان وفي دراسة اعداها الباحث (Ramachandra)<sup>(9)</sup> وجماعته بالاستخلاص بالمذيب لفصل واسترداد ايوني الكوبلت والنيكل من محلول الكبريتات باستخدام مزيج من (TOPS 99 , TIBPS ) المذابة بالكبروسين , بينما تمكن العالم (Haghshenas)<sup>(10)</sup> وجماعته من استخلاص مجموعة من العناصر الانتقالية (Zn, Cd, Mn , Co, Ni) وبدوال حامضية مختلفة باستخدام الكاشفين (D<sub>2</sub>EHPA و TBP) وتمكن العالم (N. E. El-Hefny)<sup>(11)</sup> وجماعته من استخلاص ايونات الخارصين والكوبلت ثنائية التكافؤ باستخدام مزيج من Cyanex 921 و Cyanex 925 وCyanex 925 المذابة بالكبروسين وبعد تحضير الكاشف 2,2[O-Tolidine-4,4-bis azo bis[4,5-diphenyl imidazole المفضل عبارة عن بلورات ذات لون برتقالي محمر, لاينوب في الماء ولكنه يذوب في بعض المذيبات العضوية الشائعة مثل الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون والاسيتون بينما كانت درجة انصهاره (140 – 138 C<sup>0</sup>) , نظراً لما تتمتع به صبغات الازو ومعداتها الفلزية من تطبيقات تحليلية وبأيلوجية وصناعية مهمة تم تحضير صبغة ازو جديدة ومحاولة استخدامها لأجراء عملية استخلاص لايون الكوبلت الثنائي.



**تحضير المحاليل القياسية :-**

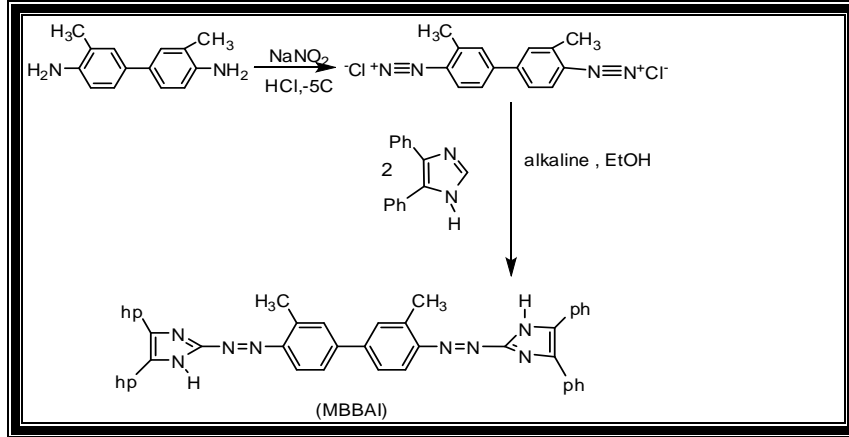
- 1- حضر محلول الكوبلت الثنائي القياسي بإذابة (0.4878gm) من  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية .
  - 2- حضر محلول ثايوسيانات الامونيوم بإذابة (50gm) من المادة ( $NH_4SCN$ ) في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية .
  - 3- حضر محلول حامض الاسكوريك بإذابة (20gm) من ( $C_6H_8O_6$ ) في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية .
  - 4- حضر محلول الكاشف بإذابة (0.1gm) من (MBBAI) في حجم قليل من الكلوروفورم وأكمل الحجم الى (100mL) بالكلوروفورم في قنينة حجمية قياسية .
- الاجهزة المستخدمة في الدراسة :-**

- 1- Singl Beam UV-Visible Spectrophotometer Sp-300(Japan).
- 2-pH-Meter –WTW-720-ionlab (Germany).
- 3-Electrical Shaker .(Scientific technical Supplies W- Germany).
- 4- Temperature Control Circulator Laboratory Supply Company.
- 5-FT-IR 8400, Shamadzu ,(Japan).
- 6- UV-Visible Spectrophotometer -1800, Shamadzu,(Japan).

**تحضير الكاشف العضوي :-**

حضر الكاشف (MBBAI) الجديد (new) من أزوتة الأمين الاروماتي O-Tolidine بالطريقة التقليدية<sup>(12)</sup> وأزدواج ملح النترازونيوم مع مشتق الاميدازول وذلك بإذابة (1.01g,0.005mol) من الأمين الاروماتي في (80mL) ماء مقطر ثم تبريد المحلول الى درجة ( $-5C^0$ ) واضيف له محلول (1.40g,0.02mol) من نترات الصوديوم المذاب في (15mL) ماء مقطر وعلى شكل دفعات مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المئوي. بعد اتمام الاضافة ترك المحلول لمدة عشرة دقائق لاتمام عملية الأزوتة , اعقبها إضافة محلول النترازونيوم المحضر أعلاه مع التحريك المستمر الى محلول (2.2g,0.01mol) من 5,4 – ثنائي فنيل اميدازول المذاب في مزيج من (150mL) الايثانول و(75mL) من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) و(75mL) من محلول كربونات الصوديوم المائي (10%) . لوحظ تلون المحلول باللون البرتقالي المحمر

وبعد اتمام الاضافة ترك المحلول لمدة اربع ساعات . أضيف حامض الهيدروكلوريك المخفف (0.5N) قطرة قطرة لغرض تعديل الدالة الحامضية حتى الوصول الى (pH=6) لوحظ ترسب بلورات صبغة الأزو التي تركت لتركد ثم رشحت وتم غسلها بالماء المقطر للتخلص من ملح كلوريد الصوديوم وجفف الراسب بعد تركه للهواء واعيدت بلورته من الايثانول الساخن . وبهذا تم الحصول على بلورات الكاشف النقي حيث كانت النسبة المئوية للناتج (78%) . يبين المخطط (1) خطوات تحضير الكاشف العضوي .



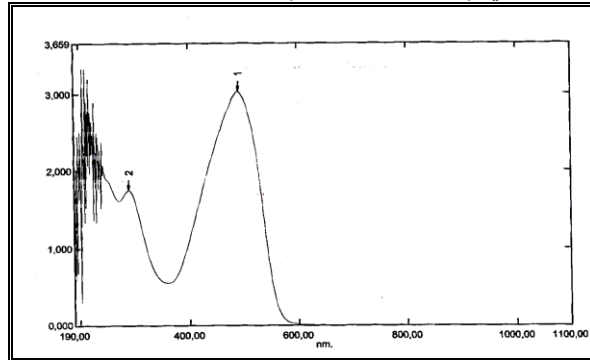
المخطط (1) يبين تحضير الكاشف (MBBAI) بالمعادلات الكيميائية

#### الدراسات الطيفية

#### 1- أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية UV-Vis-Spectra

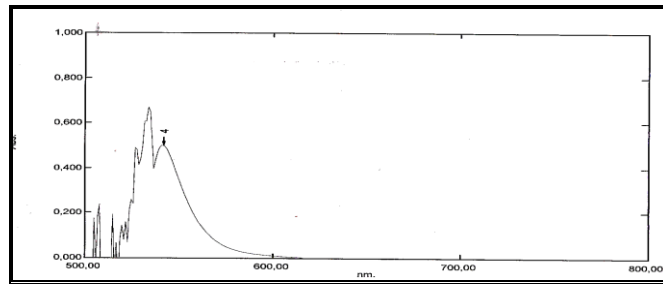
تهدف دراسة الأطيف في هذه المنطقة أما للتحقق من نقاوة الكواشف أو للتحقق من حصول تفاعلات وتكوين المعقدات في الأطوار وكما مبين أدناه :-

1- طيف امتصاص محلول الكاشف (MBBAI) بتركيز (0.1%) المذاب في الكلوروفورم المبين في الشكل الطيفي (1) يبين ظهور أعلى قمة امتصاص عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}=491 \text{ nm}$ )



الشكل(1) يوضح طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية للكاشف (MBBAI)

2- طيف الامتصاص للطور العضوي الحاوي على المعقد المستخلص المذاب بالكلوروفورم والمبين في الشكل (2) يظهر قيمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}=542 \text{ nm}$ ) وقد تم اختيارها لقياس امتصاص المعقد. وعند مقارنتها مع طيف امتصاص الكاشف نلاحظ حصول إزاحة نحو طول موجي أعلى (إزاحة حمراء).



الشكل (2) يوضح طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للمعقد المستخلص .

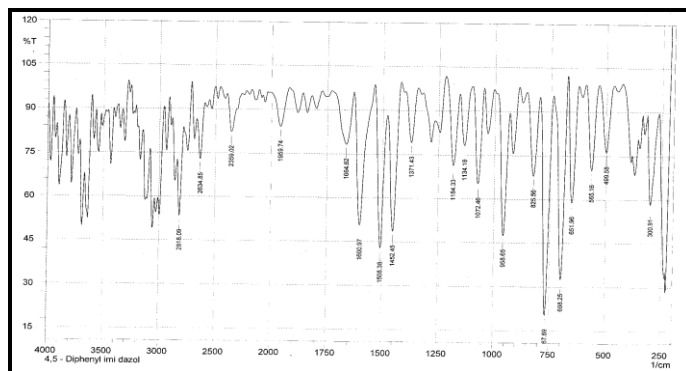
Infrared Spectra

2- اطياف الأشعة تحت الحمراء (13-14)

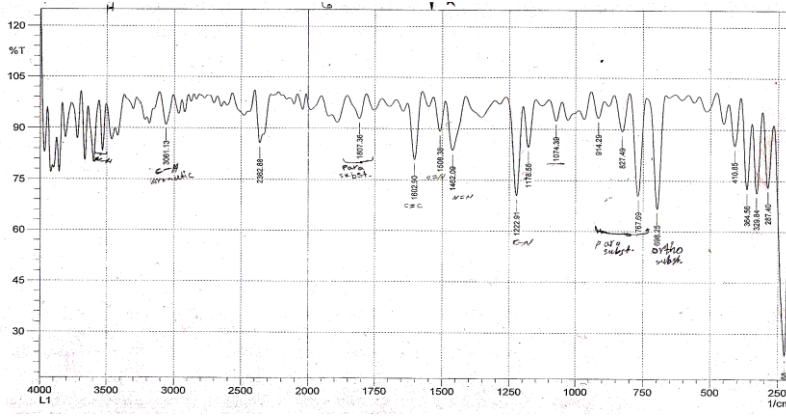
لقد تم تحديد مواقع الحزم للكواشف ومعقداتها ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على ما ورد في الأدبيات فقد أظهر طيف المادة الأولية حزمة حادة عند  $(3450\text{cm}^{-1})$  تعود الى اهتزاز مط الاصرة  $\nu(\text{N-H})$  لمجموعة الامينو لحلقة الاميدازول بينما أظهر طيف الكاشف (MBBAI) حزمة متوسطة عند  $(3400-3430\text{cm}^{-1})$  تعود الى اهتزاز مط الاصرة  $\nu(\text{N-H})$  لمجموعة الامينو لحلقة الاميدازول في حين أظهر طيف المعقد ظهورها عند التردد نفسه بينما أظهر طيف المادة الأولية حزمة حادة وقوية عند  $(1600.97\text{cm}^{-1})$  تعود الى اهتزاز مط الاصرة  $\nu(\text{C=N})$  لحلقة الاميدازول و أظهر طيف الكاشف (MBBAI) حزمة قوية الشدة عند التردد  $(1602.90\text{ cm}^{-1})$  تعود نفس الاصرة وقد عانى هذا الموقع عند التناسق مع الأيون الفلزي تغييرا في شدة الحزمة ولعل السبب في ذلك يعود إلى ارتباط الأيون الفلزي مع نيتروجين حلقة الاميدازول وأظهر طيف معقد الكاشف (MBBAI) حزمة ضعيفة الشدة عند التردد  $(1383\text{cm}^{-1})$  تعود إلى اهتزازات مط المجموعة  $(\text{NO}_3)$  واخيرا أظهر المعقد الكلتي المتكون بين الايون والكاشف (MBBAI) حزمة امتصاص حادة ومتوسطة الشدة عند التردد  $(459.07\text{cm}^{-1})$  تعزى الى اهتزاز المط للأصرة (M – N) وحزمة امتصاص ضعيفة عند التردد  $(530\text{cm}^{-1})$  تعزى الى اهتزاز مط الاصرة (M – O) والنتائج مبينة في الجدول والاشكال التالية

جدول (1) يبين نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف والمعقد

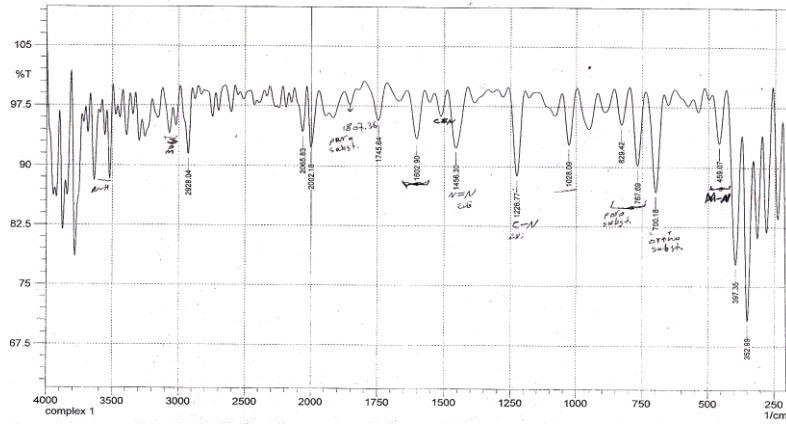
المركبات	اهتزازات مط $\nu\text{N-H}$	اهتزازات مط $\text{C=N}$	اهتزازات مط $\nu\text{N=N}$	اهتزازات مط $\nu\text{C-N}$	اهتزازات مط $\nu\text{M-O}$	اهتزازات مط $\nu\text{M-N}$
المادة الأولية	$3450\text{cm}^{-1}$	$1600.97\text{ cm}^{-1}$	-----	-----	----	-----
الكاشف (MBBAI)	$(3400-3430)\text{ cm}^{-1}$	$1602.90\text{ cm}^{-1}$	$1462.09\text{ cm}^{-1}$	$1222.91\text{ cm}^{-1}$	-----	-----
المعقد المستخلص	$(3400-3430)\text{ cm}^{-1}$	$1602.90\text{ cm}^{-1}$	$1456.30\text{ cm}^{-1}$	$1226.77\text{ cm}^{-1}$	$530\text{ cm}^{-1}$	$459.0\text{ cm}^{-1}$



الشكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة (4,5-diphenylimidazole)



الشكل (4) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للكاشف

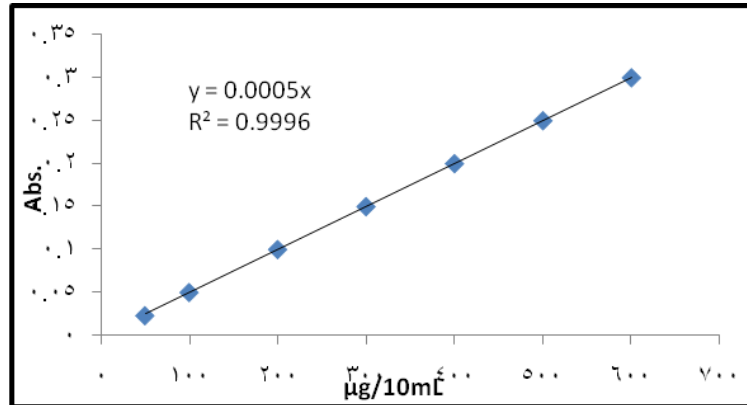


الشكل (5) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمعقد المستخلص

#### طرق العمل :-

##### 1-بناء منحنى المعايرة

تم أعداد منحنى المعايرة لعنصر الكوبلت بالاعتماد على الطريقة اللونية لمحلول ثايوسيانات الامونيوم (15) من قياس الامتصاص لتراكيز قياسية معلومة من محاليل ايون الكوبلت وعلى النحو الآتي :-  
 اخذ ( 5mL ) من محلول قوته الحامضية (pH=9) يحتوي على تراكيز مختلفة من عنصر الكوبلت تراوحت ( $20.362 \times 10^{-4} M$ - $1.696 \times 10^{-4} M$ ) أي ما يعادل ( $50 \mu g/5 mL$ - $600 \mu g/5 mL$ ). أضيف الى كل محلول (0.5mL) من محلول (0.5M) حامض الهيدروكلوريك (Hydrochloric acid) و(2mL) من محلول ثايوسيانات الامونيوم (Ammonium thiocyanate) بتركيز (50%) و(1 mL) من محلول حامض الاسكوربيك (Ascorbic Acid) بتركيز (20%) وبعدها أضيف (1.5mL) من الأسيتون وعند أكمال الحجم الى (10mL) في قنبنة حجمية قيس الامتصاص للمحاليل عند الطول الموجي (620nm) باستخدام خلية امتصاص ممر إشعاعها (1cm) رسمت العلاقة بين الامتصاص والتراكيز المحضرة فحصلنا على منحنى المعايرة كما مبين في الشكل (6) .



الشكل (6) منحنى المعايرة لايون الكوبلت الثنائي

## 2-استخلاص ايون الكوبلت الثنائي

تم إجراء عملية الاستخلاص لايون الكوبلت الثنائي وذلك بأخذ (5mL) من محلول الكوبلت الذي يحتوي على (200µg), (6.787\*10<sup>-4</sup> M) من الايون وتم تعديل الدالة الحامضية عند (pH=9) وضع في قمع فصل سعة (25mL). ثم أضيف (5mL) من محلول (0.1%) من الكاشف (MBBAI) المذاب بالكلوروفورم كطور عضوي , رج الطورين لمدة (20) دقيقة ثم ترك مدة من الزمن لفصل الطور العضوي (الذي يحتوي على المعقد) عن الطور المائي (الذي يحتوي على الكوبلت المتبقي) أخذ الطور المائي لتقدير المتبقي من الكوبلت الثنائي .

## 3- تقدير عنصر الكوبلت في الطور المائي :-

تم تقدير ايون عنصر الكوبلت المتبقي في الطور المائي بعد إجراء عملية الاستخلاص بالاعتماد على الطريقة اللونية<sup>(15)</sup> قيس الامتصاص باستخدام الخطوات المستخدمة نفسها في أعداد منحني المعايرة ومن قراءة الامتصاص يمكن معرفة تركيز عنصر الكوبلت المتبقي بعد الرجوع الى منحني المعايرة (Calibration Curve), وجد من تجارب اختباريه بالاعتماد على مبدأ الانتزاع (stripping) أن تركيز الكوبلت المنتقل الى الطور العضوي مساوي للمحسوب من الفرق بين التركيزين الكلي (الابتدائي) وتركيز الكوبلت المقدر في الطور المائي بعد إجراء عملية الاستخلاص , وقد تم اعتماد اسلوب الفرق بين التركيزين في اغلب التجارب في حساب قيمة نسبة التوزيع لسهولة التعامل مع الطور المائي .

## النتائج والمناقشة :-

للتعرف على الظروف المثلى للاستخلاص تم دراسة العوامل الآتية على قيمة نسبة التوزيع ومن هذه العوامل :-

### 1-تأثير الدالة الحامضية (pH) على الاستخلاص :-

لمعرفة تأثير هذا العامل تم دراسة تأثيره على الاستخلاص لايون الكوبلت الثنائي وبالتالي على قيم (D) باستخدام محاليل مختلفة الدالة الحامضية (1-10) وبينت نتائج هذه الدراسة أن أفضل قيمة (D) لعنصر الكوبلت عند (pH=9) كما موضحة في الجدول (2) .

جدول (2) تأثير الدالة الحامضية في الاستخلاص

PH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D	0.6	0.63	1.20	1.4	1.5	1.9	2.3	2.3	4.7	1.5
E%	37.0	38.7	56.2	58.7	61.2	66.2	70.0	70.0	82.5	61.2

الطور المائي :- (5ml) من محلول ايون الكوبلت بتركيز (6.787\*10<sup>-4</sup>M) بدوال حامضية مختلفة , زمن الاتزان :- عشرين دقيقة

الطور العضوي :- (5ml) من محلول (0.1%) من الكاشف المذاب في الكلوروفورم, درجة الحرارة :- (25 ± 3) م<sup>0</sup> يتبين من الجدول (2) أن قيم (D) ومن ثم قيم (E%) تزداد مع زيادة الدالة الحامضية حتى (pH=9) حيث كلما ازدادت الدالة الحامضية أزدت فرصة سحب البروتون الحامضي من مجموعة الهيدروكسيل وبالتالي ازداد تناسق الكوبلت الثنائي مع الكاشف وزاد تكون المعقد المخلي المذاب بالطبقة العضوية يلي ذلك نقصان في قيم (D,E%) والسبب ربما يعزى الى تكوين ايون الكوبلت (II) الى أصناف متمينة يصعب استخلاصها الى الطور العضوي نتائج هذه الدراسة توافق نتائج دراسات مماثلة<sup>(16)</sup>

### 2-تأثير زمن الاتزان على الاستخلاص :-

تم متابعة حساب التغير في قيم (D) لاستخلاص الكوبلت الثنائي كدالة لزمن الاتزان نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (3) .

جدول (3) تأثير زمن الاتزان في الاستخلاص

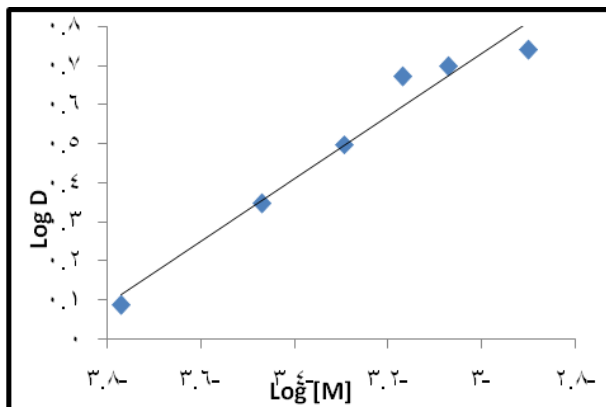
Time (min)	1	5	10	15	20	25	30
D	1.66	2.63	3.44	4.00	4.71	2.63	1.85
E%	62.51	72.45	77.50	80.0	82.5	72.50	65.00

الطور المائي :- (5ml) من محلول ايون الكوبلت بتركيز (6.787\*10<sup>-4</sup>M) عند (pH=9), درجة الحرارة :- (25 ± 3) م<sup>0</sup>, الطور العضوي :- (5ml) من محلول (0.1%) من الكاشف المذاب في الكلوروفورم

من خلال الجدول (3) يتبين أن زيادة زمن الاتزان يؤدي الى زيادة قيمة (D) بعدها تبدأ بالانخفاض , أن زيادة زمن الاتزان يؤدي الى زيادة التماس بين الطورين الغير ممتزجين (العضوي , المائي) مما يزيد من المساحة السطحية بينهما أما الانخفاض فيعزى الى عدة أسباب منها تحطم المعقد المستخلص أو تكوين طور ثالث نتائج هذه الدراسة تتفق مع دراسات أخرى<sup>(11),(17)</sup> .

3-تأثير تركيز الايون على الاستخلاص :-

استخلص ايون الكوبلت(II) من محاليله المائية المحتوية على كميات متزايدة من الايون تتراوح ( 50µg-300µg ) اي ما يعادل  $(1.696 \times 10^{-4}M - 10.181 \times 10^{-4}M)$  مع الكاشف (MBBAI) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها , نتائج هذه الدراسة مبينة في الشكل (7) حيث نلاحظ زيادة قيمة (D) مع زيادة تركيز الكوبلت الثنائي في الطور المائي عند استخلاصه , ومما تجدر اليه الإشارة أن هذا التصرف متوقع بسبب استمرار التفاعل بين الايون والكاشف المستخدم . مما يعزز تفاعل تام بنسب مولية ثابتة وانعدام وجود أي صنف أضافي (Adduct) أخر يؤدي إلى حصول انحراف عن الخطية (6),(18).



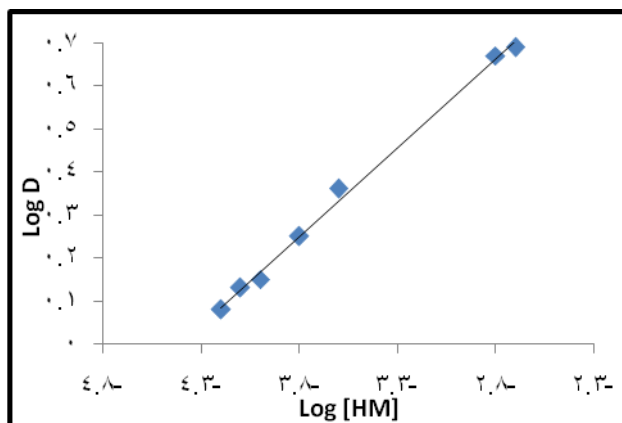
الشكل (7) تأثير تركيز الايون في الاستخلاص

4-تأثير تركيز الكاشف على الاستخلاص :-

استخلص ايون الكوبلت الثنائي من محاليله المائية المحتوية على مقدار ثابت منه (200µg/5ml),  $(6.787 \times 10^{-4}M)$  باستخدام تراكيز مولارية مختلفة من (MBBAI) وقد أظهرت هذه الدراسة وكما في الشكل (8) نتيجة متوقعة تدل على زيادة استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (MBBAI) وحسب المعادلة التالية :

$$\text{Log D} = \text{Log } K_{\text{ex}} + n\text{Log } [\text{HL}]_{\text{org}} + n\text{pH}$$

نتائج هذه الدراسة جاءت موافقة لنتائج دراسة اخرى (10) تم فيها فصل واستخلاص عنصري الكوبلت والنيكل بواسطة الكاشف TOPS99 (di-2-ethylhexylphosphoric acid).



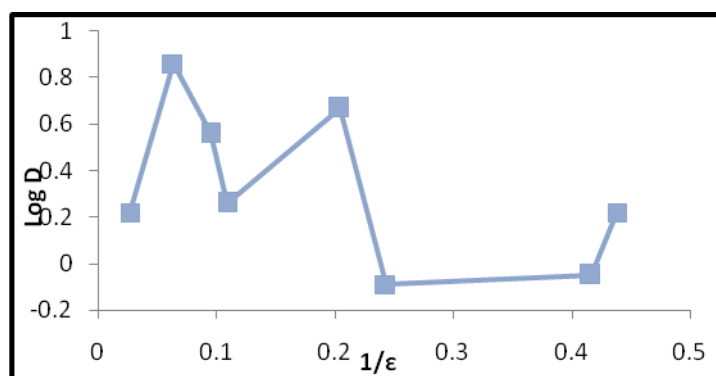
الشكل (8) تأثير تركيز الكاشف في الاستخلاص

5-تأثير قطبية المذيب العضوي على الاستخلاص :-

تم إجراء عملية الاستخلاص لايون الكوبلت باستخدام مذيبات عضوية مختلفة القطبية لمعرفة تأثير ذلك على قيم (D) للعنصر , ويتضح من الجدول (4) عدم وجود علاقة خطية بين قيم نسب التوزيع D و ثابت العزل الكهربائي للمذيبات مما يدل على انعدام إمكانية التحكم بنظام الاستخلاص عن طريق ثابت العزل للمذيب بتغير المذيب وذلك كون المعقد المستخلص هو معقد مخليبي متعادل الشحنة ويتأثر بعوامل أكثر أهمية من ثابت العزل منها احتواء المذيب على الأوكسجين من عدمه وعلى ذوبانية المعقد والتركيب الفراغي للمذيب , أن نتائج هذه الدراسة تتوافق مع دراسات أخرى أقرتها أدبيات الموضوع (19),(20).

جدول (4) تأثير قطبية المذيب العضوي في الاستخلاص

المذيب العضوي	ثابت العزل للمذيب	D	E%
Nitrobenzene	35.74	1.66	62.51
Amyl alcohol	15.80	1.22	54.99
Chloromethane	10.50	3.70	78.79
Dichloromethane	9.10	1.85	65.10
<b>Chloroform</b>	<b>4.90</b>	<b>4.71</b>	<b>82.50</b>
Diethyl ether	4.10	0.81	45.00
Toluene	2.40	0.89	47.22
Benzene	2.28	1.66	62.51



الشكل (9) يوضح تأثير قطبية المذيب العضوي

#### 6-تأثير درجة الحرارة على الاستخلاص :-

تم حساب قيم (D) كدالة لدرجة الحرارة عند استخلاص ايون الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (MBBAI) المذاب بالكلوروفورم وبدرجات حرارية مختلفة °C (25-45) ومن النتائج المبينة في الجدول (5) وجد أن قيم (D) تنخفض مع زيادة درجة الحرارة .

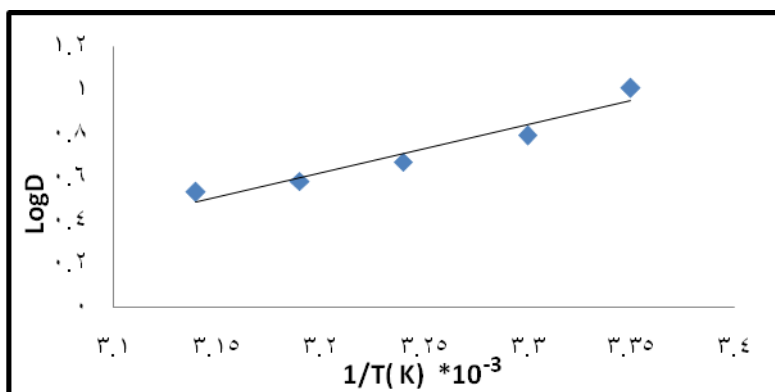
جدول (5) تأثير درجة الحرارة في الاستخلاص

T( K)	298	303	308	313	318
1/T*10 <sup>-3</sup>	3.35	3.30	3.24	3.19	3.14
D	1.71	1.75	2.50	3.84	4.71

الطور المائي :- ( 5ml ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز (  $6.787 \times 10^{-4} M$  ) عند (pH=9), زمن الاتزان :- عشرين دقيقة  
الطور العضوي :- ( 5ml ) من محلول (0.1%) من الكاشف المذاب في الكلوروفورم .



وعند رسم  $\log D$  مقابل  $1/T$  كما في الشكل (10) يمكن أيجاد  $(\Delta H_{ex})$  من خلال معادلة فانت هوف الآتية:-



الشكل (10) تأثير درجة الحرارة في الاستخلاص

كما حسبت قيم الدوال الترموديناميكية الأخرى  $(\Delta G, \Delta S)$  من المعادلات التالية

$$\Delta G_{ex} = \Delta H_{ex} - T \Delta S_{ex}$$

جدول (6) قيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي

T ( K )	H(K <sub>J</sub> .Mol <sup>-1</sup> ) Δ	ΔG( K <sub>J</sub> .Mol <sup>-1</sup> )	ΔS( K <sub>J</sub> .Mol <sup>-1</sup> /K)
298	-62.912	-3.822	-0.19828
303	-62.912	-3.359	-0.19654
308	-62.912	-2.299	-0.19679
313	-62.912	-1.435	-0.19641
318	-62.912	-1.398	-0.19344

نلاحظ من الجدولين (5,6) ان قيم نسب التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (MBBAI) تقل مع زيادة درجة الحرارة وتشير الاشارة السالبة لقيم الانتالبي ان التفاعل الحاصل بين عنصر الكوبلت الثنائي و الكاشف (MBBAI) باعث للحرارة Exothermic Reaction يعني ذلك خفض في إمكانية تكوين المعقد المستخلص مع ارتفاع درجة الحرارة بينما توضح الاشارة السالبة للطاقة الحرة لاستخلاص الكوبلت مع الكاشف (MBBAI) الى أن التفاعل تلقائي وهو تفاعل محبذ ترموديناميكيا وهذه الدراسة تتفق مع الكثير من الدراسات ومنها دراسة حديثة تم فيها استخلاص ايون الخارصين الثنائي باستخدام احد قواعد شف (21)

#### 7-تأثير المتداخلات :-

##### 1-تأثير الايونات الموجبة على الاستخلاص :-

تم انتخاب عدد من الايونات الموجبة الانتقالية ضمن نفس دورة ايون الكوبلت وايونات موجبة اخرى محيطة بالايون قيد الدراسة وذلك لدراسة تأثيرها على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (MBBAI) مثل  $(Ag^{+1}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}, Cd^{+2}, Cr^{+2}, Mn^{+2})$  نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (7) اذ نلاحظ أن هذه الايونات تؤثر سلبيا في قيمة نسبة التوزيع وقد يعود سبب ذلك الى حصول منافسة بين الايونات الموجبة والكوبلت للتناقص مع الكاشف العضوي .

جدول (7) تأثير الايونات الموجبة في الاستخلاص

الايون الموجب المضاف	-----	Cd <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
D	4.71	4.7	3.00	2.2	1.96	2.6	2.8	2.2
%E	82.5	82.4	75.0	68.7	66.2	72.6	73.9	68.7

الطور المائي :- ( 5ml ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز (  $6.787 \times 10^{-4} M$  ) مضافا إليه (200µg) من الايونات الموجبة عند (pH=9). الطور العضوي :- (5ml) من محلول (0.1%) من الكاشف المذاب في الكلوروفورم , زمن الاتزان :- عشرين دقيقة

## 2-تأثير الايونات السالبة على الاستخلاص:-

في دراسة تأثير الايونات السالبة يتبين في الجدول (8) أن تواجد بعض الايونات السالبة في الطور المائي مع الكوبلت بتركيز معين تعمل اغلبها على خفض قيمة (D) للكوبلت بين الطورين ومن ثم نقصان الاستخلاص في حين تعمل ايونات سالبة اخرى على رفع قيمة نسبة التوزيع (D) وبالتالي (%E) مثل (CN<sup>-</sup>) و يفسر ذلك على أساس تقليل طاقة التميؤ لأيون Co<sup>2+</sup> ومن ثم تسهل عملية تكوين المعقد في الطور العضوي . نتائج هذه الدراسة تتفق مع دراسات حديثة منها دراسة.

جدول (8) تأثير وجود بعض الايونات السالبة

الايونات السالبة	500 µg		1000µg	
	D	E%	D	E%
-----	4.717	82.507	4.717	82.507
Br <sup>-</sup>	4.000	80.000	1.900	65.517
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	3.701	78.727	2.000	66.666
SCN <sup>-</sup>	2.000	66.660	1.710	62.099
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>-2</sup>	2.000	66.660	1.321	56.915
CN <sup>-</sup>	7.000	87.500	6.273	86.250
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.830	73.890	2.172	68.474
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-2</sup>	2.819	73.915	1.736	63.450

## 8-تأثير تقنية الدفعات الصغيرة في الاستخلاص :-

أجريت عملية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام تقنية الدفعات الصغيرة بدلا من استخدام الدفعة الواحدة من الطور العضوي فقد تم الاستخلاص في ثلاث مراحل بعد تقسيم الطور العضوي الى ثلاث حجوم متساوية وبالتالي حساب قيمة (D) بعد انتهاء عملية الاستخلاص الثالثة نتاج هذه الدراسة تشير وكما موضحة في الجدول (9) الى حصول زيادة متوقعة في قيمة (D)

وبالتالي زيادة في النسبة المئوية للاستخلاص وهذه النتائج تتوافق مع المفاهيم النظرية الأساسية في تحسين كفاءة الاستخلاص الكمي باستخدام حجوم صغيرة من المذيب العضوي .

جدول(9) نتائج الاستخلاص الخاصة لايون الكوبلت الثنائي

نوع الاستخلاص	D	E%
الاستخلاص بالدفعة الواحدة	4.71	82.52
الاستخلاص بالدفعات الصغيرة	5.66	84.9

#### 9- تأثير عوامل الأكسدة والاختزال في الاستخلاص :-

تم حساب قيم (D) لاستخلاص ( $10^{-4} \text{M} * 6.787$ ) من الكوبلت الثنائي من محلوله المائي بوجود الكاشف (MBBAI) المذاب بالكوروفورم في دالة حامضية (pH=9) مع اضافة (1mL) من بيرو كسيد الهيدروجين بتركيز (35%) كعامل مؤكسد نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (10) حيث يتضح من قيم (D) أن عملية الاستخلاص غير كفوة بوجود العامل المؤكسد وذلك بسبب تأثيره على طبيعة الكاشف المخليبية هذا من جانب . ومن جانب آخر فان أكسدة الكوبلت الثنائي الى ثلاثي متوقعا أيضا مما يخل بنظام تكوين المعقد المستخلص . اي انه يؤثر على عملية استخلاص  $\text{Co}^{II}$ , أما لبيان تأثير العامل المختزل على قيمة (D) لاستخلاص الكوبلت (II) فقد تم اضافة (1mL) من محلول (1M) كلوريد القصديوز المائي الى الطور المائي , لوحظ أن نسبة التوزيع بعد الاستخلاص تنخفض أيضا .

جدول(10) تأثير عوامل الأكسدة والاختزال في الاستخلاص

E%	D	شروط الاستخلاص
82.5	4.71	الاستخلاص بدون وجود عامل أكسدة واختزال
34.21	0.52	الاستخلاص بوجود عامل مؤكسد
78.0	3.4	الاستخلاص بوجود عامل اختزال

#### 10- تأثير عملية التمليح في الاستخلاص :-

لدراسة تأثير عملية التمليح تم اختيار كلوريد الامونيوم لهذا الغرض . اذ تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص ( $10^{-6} * 6.787$ ) ( $200 \mu\text{g}$ ) ( $10^{-4} \text{M}$ ) من ايون الكوبلت الثنائي مع (0.1%) من الكاشف (MB BAI) يتبين من الجدول (11) ان قيمة نسبة التوزيع قلت بوجود عامل التمليح وقد يعزى سبب ذلك الى سلوك ايون الكلوريد كعامل حجب يقلل من تناسق الكاشف العضوي (MBBAI) بالكوبلت الثنائي.

جدول (11) تأثير عملية التمليح في الاستخلاص

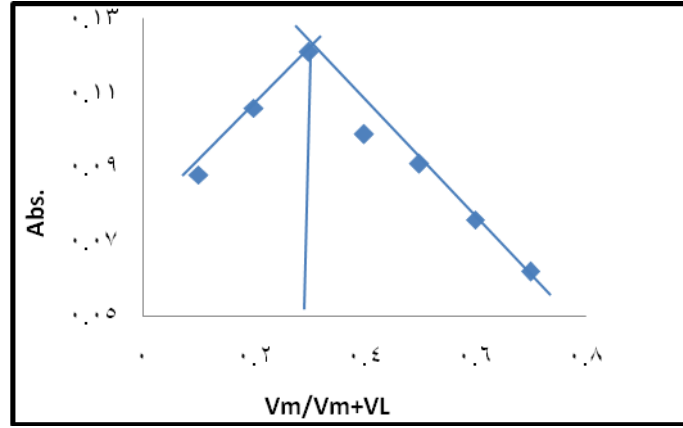
E%	D	نوع الاستخلاص
82.5	4.71	الاستخلاص بعدم وجود عامل التمليح
78.0	3.4	الاستخلاص بوجود عامل المليح

#### \* تعيين تكافؤية المعقد المستخلص:-

لعرض تعيين تكافؤية المعقد في الطور العضوي أتبعنا الطريقتين الآتيتين :-

1-طريقة جوب للمتغيرات المستمرة :-

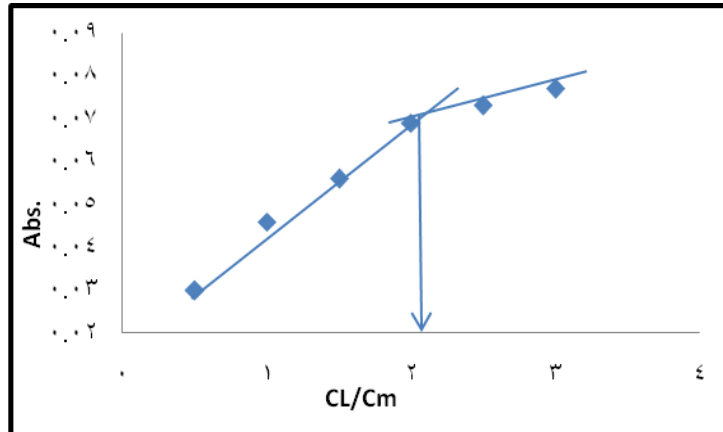
اعتمدت طريقة جوب للمتغيرات المستمرة لعرض تعيين الصيغة الوضعية للمستخلص وذلك بمزج حجوم مختلفة من محاليل بتركيز متساوية من الكوبلت الثنائي والكاشف بحيث يكون الحجم النهائي مساويا (10mL) وبعد إجراء عملية الاستخلاص وبتثبيت الظروف المثلى , ويتبين من الشكل (11) أن الارتباط في المعقد بنسبة (1:2) (ML<sub>2</sub>) إي مول واحد من ايون الكوبلت إلى مولين من الكاشف .



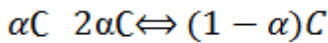
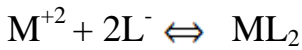
الشكل (11) طريقة جوب للمتغيرات المستمرة

2-طريقة النسب المولية :-

استخلص تركيز ثابت ومعلوم من ايون الكوبلت الثنائي بواسطة تراكيز متزايدة ومتناسبة من الكاشف (MBBAI) المذاب في الكلوروفورم وعند الظروف المثلى التي تم التوصل إليها وقد بينت هذه الدراسة نتائج موافقة لطريقة جوب كما مبينة في الشكل (12) بالإضافة الى هذا فقد تم حساب قيمة ثابت الاستقرار للمعقد المتكون في الطور العضوي .



الشكل (12) طريقة النسب المولية



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

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \dots \dots \dots (2)$$

حيث ان  $A_m$  الامتصاص الاعظم ,  $A_s$  الامتصاص عند نقطة التكافؤ

الجدول (12) يوضح قيمة درجة التفكك وقيمة ثابت الاستقرار للمعد المستخلص

$A_m$	$A_s$	$\alpha$	$K_{ex}$
0.077	0.069	0.103	$1.782 \cdot 10^9$

المعالجة الإحصائية للنتائج :-

اعتمدت قيم الانحراف المعياري النسبي (RSD%) عند قياس الامتصاص كقياس لتوافق النتائج في عموم التجارب ولهذا الغرض أجريت عملية استخلاص الكوبلت الثنائي بتركيز هي ( $20.362 \cdot 10^{-4}M$ ,  $14.563 \cdot 10^{-4}M$ ) مع (MBBAI) والنتائج مبينة في الجدول (13) وقد وجد أن قيم الانحراف المعياري النسبي تقع ضمن الحدود المسموح بها في عموم التجارب .

جدول (13) يوضح قيم الامتصاص والانحراف المعياري النسبي (RSD%) لاستخلاص تراكيز مختلفة من الكوبلت (II) مع الكاشف (MBBAI) بتركيز ( $1.483 \cdot 10^{-3}M$ )

Exp. NO.	Abs. $14.563 \cdot 10^{-4}M$	Abs. $20.362 \cdot 10^{-4}M$
1	0.053	0.126
2	0.054	0.127
3	0.053	0.125
4	0.052	0.124
RSD%	2.07%	0.876%

دراسة تأثير الزمن على استقرارية المعد المستخلص :-

درست استقرارية المعد المستخلص بعد أتمام عملية الاستخلاص بأخذ (5ml) من الطور العضوي ومتابعة امتصاصه عند الطول الموجي (542nm) يبين الجدول(14) أن المعد مستقر لفترة يمكن خلالها بناء منحنى معايرة خاص بالمعد .

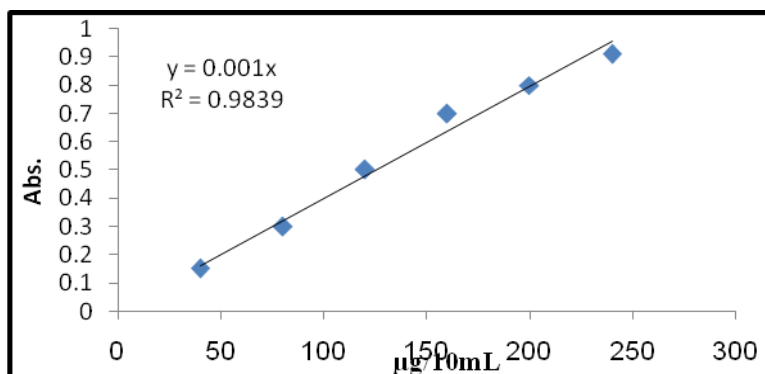
جدول (15) نتائج استقرارية المعد مع الزمن

Time(min)	1	5	10	15	30	60	90
Abs.	1.055	1.087	1.096	1.098	1.099	1.109	1.109

دراسة منحنى المعايرة للمعد المستخلص في الطور العضوي :-

ولمعرفة المدى الذي تكون فيه التراكيز مطاوعة لقانون (لامبرت بير) استخلصت تراكيز مختلفة من ايون الكوبلت الثنائي تراوحت بين ( $3.393 \cdot 10^{-4}M$  -  $20.362 \cdot 10^{-4}M$ ) باستخدام الكاشف (MBBAI) وبعد فصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية نقل (2mL) من الطبقة العضوية الى قنينة حجمية سعة (10mL) وأكمل الحجم الى العلامة باستخدام الكلوروفورم , وقيس امتصاص

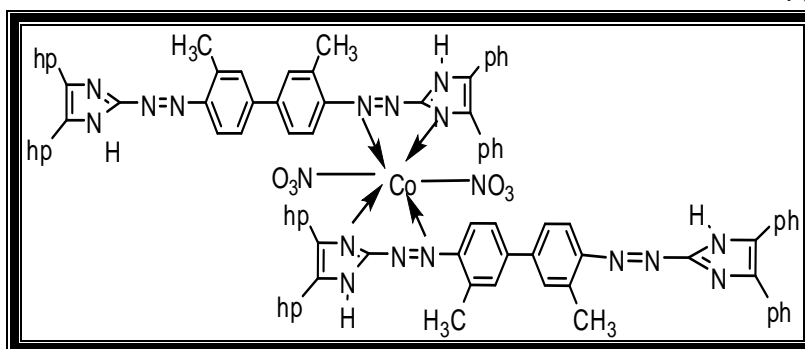
المحلول الناتج للمعقد عند ( $\lambda_{max} = 542nm$ ) وبذلك فإن المدى الذي تكون فيه التراكيز مطاوعة لقانون (لامبرت-بير) بحدود تراوحت ضمن المدى ( $6.786 \times 10^{-5}M - 40.724 \times 10^{-5}M$ ) والنتائج مبينة في الشكل (13)



شكل (13) منحنى معايرة المعقد المستخلص في الطور العضوي

#### الشكل الفراغي المقترح للمعقد المستخلص

بعد تعيين الصيغة الوضعية المحتملة للمعقد المستخلص في الطور العضوي تم دراسة الشكل الفراغي المحتمل له وبما أن الكوبلت قد تفاعل مع الكاشف (MBBAI) بنسبة (1:2) أي مول واحد من الايون مع مولين من الكاشفين لذلك يمكن تصور الشكل الفراغي للمعقد كما في الشكل (13).



الشكل (14) يوضح الشكل الفراغي المقترح للمعقد المستخلص

#### References

#### المصادر

- 1-P Bhunia , K K Sarker, C-N Lin, T-H Lu and C Sinha, "(2-Naphthyl-  $\alpha$ -azo)imidazole Complex of manganese (II) .Single crystal  $\alpha$ -ray structure of  $[Mn(\alpha\text{-NaiET})_2(NCS)_2]$  ( $\alpha\text{-NaiET}$ =1-ethyl -2-(Naphthyl-  $\alpha$ - azo)imidazol" Indian Journal of Chemistry , 46A, 2007,p.(576-581).
- 2-Zhu Zhu ,Chuan-Minigjin , Jing – Jing Hu and Fei Mei .Z.Kristallogr."Crystal Structure of 1,4-bis [(2-phenylazo) imidazole -1-yl]butane, $C_{22}H_{22}N_8$ " NCS,2009,224,p.(301-302).
- 3-S.Vidyasagar Babu , K.Hussain Reddy and Y. Lingappa" Spectrophotometric determination of Cobalt in biological samples using 2-acetyl pyridine semicarbazone " J.Indian Chem. Soc.,2009,86,p.(312-315).
- 4-A.Kumar,R.Dass and R.Chaudhary "Extraction and spectrophotometric determination of Molybdenum(V) as its thiocyanate complex in industrial, environmental and soil samples " J.Indian Chem. Soc.2009 ,86,p.(275-280).

- 5-B.Ramachandra R., D.Neela p., S.Venkateswara R., & P., Radhika, "Solvent extraction of Cd (II) , Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni-Cd batteries using commercial organic-phosphorus extractants" Hydrometallurgy,2005, 77,p.(253-261).
- 6-M.Filis , N.A. Sayar & A.A. Sayar "Extraction of Cobalt (II) from hydrochloric acid into alamine 336-M-Xylene mixtures" Hydrometallurgy , 2006,81, p.(167-173).
- 7 - Luo Lin , WEI Jian-hong , WU Gen-Yi , F. Toyohhhhhisa & S. Atsushi " Extraction Studies of Cobalt (II) & Nickel (II) from chloride solution using PC88A" Trans. Nonferrous Met. Soc. China , 2006 ,16 , p.(687-692) ,.
- 8-M.S. Gasser , N.E. EL-Hefny & J.A. Daoud "; Extraction of Cobalt (II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane " Journal of Hazardous Materials , 2008, 151 , p.(610-615) .
- 9- B. Ramachandra Reddy , S. Venkateswara Rao & Kyung Ho Park " Solvent Extraction & recovery of Co(II) & Ni(II) from sulphate medium using mixture of TOPS 99 and TIBPS extraction " Minerals Engineering , 2009, 22 , p. (500-505) , .
- 10-D.Haghshens F. D.Darvishi ,s.Etemadi,A.R,Eivazi H., E .Keshavarz & A.A. salardin , "interaction between TBP&D<sub>2</sub>EHPA during Zn, Cd,Cu,Co, and Ni solvent extraction : A thermodynamic and empirical approach"Hydrometallurgy , 2009 ,98 134-147 ,.
- 11- N. E. El-Hefny; M. S. Gasser; S. E. Rizk, E. A. Saad, J. A. Daoud," Separation and Recovery of Zinc(II) and Cobalt(II) from a Mixed Sulfate/Thiocyanate Solution using some Commercial Organophosphorus Extractants ",Solvent Extraction and Ion Exchange, 2010, 28, P.(244 – 266),
- 12-A. I. Vogel, "A Text book of practical organic chemistry", 3<sup>rd</sup>. Edu. Longmans, London, (1962).
- 13-A.M.Ali,J.,Hussain,Mohammed and J.Afaak, Khadhim,"Preparation Identification and analytical Studies of the Ligand 2[p-(2-pyrimidyl Sulphonyl) phenylazo]-4-5diphenylimidazole (PSPAI) and some it is metal complex",The Islamic University Journal (Series of Natural Studies ang Engineering, 2008,16(1),P.(85-94),.
- 14-A.,M., Ali and L.A., Mohammed " Preperation and Characterization of group (1B)and(II B) Metal Ions Complex with new Ligand 2-[(6-Methoxy -2-benzothiozoyl) azo ]-4-methoxy phenol " J., of Karbala university , 2008,6(1) , P.(87),
- 15-Zygmunt, Marczenko, "spectrophotometric Determination of element " John & Sobc, Inc., 1971, p.(129-130),.
- 16- Al-Haidari. M; AL-Kobasy .R.K. & Hussain , A.F. , IBN AL-Hatham J. foe pure &appli. ....Sci. "Study on the utilization of anthracitic acid of Te(III) " 2006,19 ..
- 17- Hussain A.F., "study on the liquid – liquid extraction of Neodymium with sudden black B" 2007,5 p.(99-114),.
- 18-- Ingle J.D., stanyl R, Crouch "spectro chemical analysis " prentice- Hall, Inc,1988,p.(386-387),.
- 19-Ghsoon, F., H., Thesis MS.C " Extraction of Gold as AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> from different ligands aqueous solutions by as ion association complexes "Kufa University , 2004.
- 20-Ibtehaj , R., A., Thesis MS.C " Studies in Solvent Extraction of Cu & Ag by use of Ligands 2- [(4- Carboxy methyl azo)]-4,5- Diphenyl Imidazole and 2-[(3- Methyl Benzen azo)]-4,5- Diphenyl Imidazole " Kufa University , 2004.
- 21- Hussain ,A.F., "synthesis & characterization of new liquid Schiff base 2-[2-(1-carboxy – ethylenamino) – phenylimino]-sodium propaneat and extracted studded with zinc ion (II) " ,2008,29,p.(152-165).