دراسة جديدة لاستخلاص سائل- سائل لأيون الكوبلت الثنائي باستخدام احد مركبات الازو الجديدة (4-MPADPI)

*ا.د علاء فراك حسين هشام فاضل هاشم
*كلية طب الاسنان – جامعة كربلاء كلية العلوم – جامعة كربلاء

الخلاصة:-
لقد تضمنت الدراسة استخلاص سائل – سائل لأيون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف الجديد 2-[(4-methyl phenyl azo)]-4, 5-diphenyl imidazole (4-MPADPI) وتم دراسة تأثير العوامل المختلفة على النسبة المئوية للاستخلاص ومعامل الاستخلاص ومن هذه العوامل الوسط الحامضي , زمن الاتزان , تركيز الفلز , وأيضا أنواع المذيبات وتم دراسة تأثير الاستخلاص بالدفعات وعملية التمليح وتأثير الايونات الموجبة والسالبة وتأثير درجة الحرارة , وتم حساب الدوال الثرموديناميكية , ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) وتم دراسة نسبة تكافؤ الفلز للكاشف بطريقة جوب والنسب المولية ووجد أن نسبة التكافؤ (M:L) هي (1:2) , تم حساب ثابت الاستقرارية للمعقد في طريقة النسب المولية , وتم دراسة UV-Visible وطيف الاشعة تحت الحمراء لكل من الكاشف والمعقد ,كذلك تم قياس(CHN) للكاشف. كما تم دراسة بعض الصفات الفيزيائية للمعقد والتوصيلية النوعية للمعقد0 كما تم دراسة امكانية تطوير طريقة جديدة لتعين تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي 0كماتم معالجة النتائج احصائيا من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (RSD%).

Abstract
The study of liquid-liquid extraction of cobalt(II)with(4-MPADPI).The effect of different parameter on the percent of extraction and extraction coefficient such as type of acid medium,time of equilibration,constration of matel,type of solvent ,effect of batch extraction, salting out, effect of some action and anion and effect of temperature.Thc function of thermodynamic parameter($\Delta H, \Delta S, \Delta G$) were calculation.Thestoichiomtry of the extraction was determined using two methods Mole ratio and Job's Methods. It was found to be(M:L)(1:2).The study of UV-Visible&FT-IR spectra were both of reagent&complex in organic phase.the measurement (C.H.N)of ligand .Other physical constant namely .At last new study for determination of Co^{2+} ion in organic phase was developed .the result were evaluated using (RSD%).

المقدمة:-
ان الكواشف العضوية مركبات ذات اوزان جزيئية عالية اغلبها شحيحة الذوبان في الماء لامتلاكها اواصرتساهمية متعددة جعلت من استخدامها تنتشر بشكل واسع في مجالات مختلفة في الطب والتكنلوجيا والعلوم وقد برهنت ذلك باعطائهانتائج ذات اهمية كبيرة[1].من اهم مزاياها حساسيتها العالية والوان معقداتها الزاهية عند تناسقها مع عناصر الجدول الدوري واستغلت قابلية ذوبان معقداتها في المذيبات العضوية في الكيمياء التحليلية لاجراءعملية الا ستخلاص[2-4]. ومن بين الكواشف العضويةالاكثرشيوعا مركبات الازوالواسعة الانتشارالمعروفة بأصباغ الازو وهي عبارة عن مركبات تحتوي جزيئاتها على مجاميع او ذرات فعالة(function group) تحتوي على مزدوجات الكترونية تستطيع من خلالها الارتباط مع ايونات العناصرالفلزيةباواصر تناسقية لتكوين معقدات تناسقية . مركبات الازواصباغ تشكل (70-60%) من جميع انواع الاصباغ [5]. وقد تم اكتشافها من قبل العالم بيتر كريس عام (1858) ويرجع سبب تسميتها الى وجود مجموعة الازو (N=N) ذات التهجين SP^2 المرتبطة بالنظام الاروماتي[6] .وتمتاز مركبات الازو بانها كواشف طيفية نتيجة لما تمتاز به من ثبوتية عالية وسرعة في التفاعل مع الايونات الفلزية اضافة الى حساسيتها وانتقائيتها العاليتين[7] .ومشتقات الازو الأروماتي هي اكثر شيوعا واستعمالا من مشتقات الازو الاليفاتية لأنها تمتاز بالاستقرارية والثبات العالي بسبب الرنين الحاصل في هذه المشتقات ومن ابرز الامثلة هو مركب الأزو بنزين(Azo benzene)[8] .ويعتبر الكاشف (4-MPADPI) هو احد مركبات الأزور الاحادية (يحتوي على مجموعة ازو واحدة) ذو لون برتقالي درجة انصهاره ($217C^{\circ}$) تحتوي الحلقة غير المتجانسة على ذرتي نيتروجين ولايذوب بالماء ولكنه يذوب في قسم من المحولات والمذيبات العضوية مثل الكلوروفورم ورابع كلوريد الكاربون .امالكوبلت فهو عنصر كيميائي من الجدول الدوري رمزه Co وله العدد الذري 27 ولونه رمادي فلزي وهو معدن صلب لامع في مختلف الخامات ويستخدم في اعداد السبائك الشديدة الصلابة ومركباته تستخدم في انتاج الاحبار والاصباغ ومركبات الكوبلت كانت تستخدم لقرون لأضافه اللون الازرق الى الزجاج والسيراميك ويعتبر الكيميائي السويدي جورج وانت (1694-1768) هو له الفضل في عزل الكوبلت في عام (1735).خلال القرن التاسع عشرتم انتاج الكوبلت الازرق في النرويج (70-80%) من الانتاج العالمي[9].وقد ظهرت دراسات

عديدة لاستخلاص الكوبلت باستخدام كواشف عضوية متخصصة مذابة في مذيبات عضوية مختلفة. من الدراسات التي اجريت على استخلاص الكوبلت ما قام به الباحث(Ramachandra et al) [10] من دراسة الفصل بالاستخلاص بالمذيب وذلك باستخدام الكاشف (cyanex 272) ككاشف انتقائي لفصل واستخلاص الكوبلت دون عنصري الكادميوم والنيكل وفي دراسة اخرى تم استخلاص ايون الكوبلت الثنائي من المحاليل المائية
باستخدام2-[(4-chloro-2-methoxyphenylazo]-4,5-diphenylimidazol من قبل الباحث(S.K.Jawad)[11] وجماعته وقد قام الباحث (Onyedikagerald)[12] وجماعته بدراسة استخلاص الكوبلت مع الكاشف(1-phenyl-3-methyl-4-(p-nitro benzoyl)pyre وقد درست العديد من العوامل المؤثرة على نسبة الاستخلاص منها الدالة الحامضية ومذيبات مختلفة لأذابه الكاشف العضوي وقد وجد افضل استخلاص عند الدالة الحامضية pH=7 وافضل مذيب للكاشف العضوي هو الكلوروفورم وكان معقد الترابط الايوني المستخلص له التركيب $Co(HPMNP)_2$واستخلص الكوبلت والنيكل والخارصين والكادميوم من قبل العالم (Was sink)[13] وجماعته باستخدام الكاشف(A liquate).وتمكن الباحث(Luolin)[14] وجماعته من استخلاص ايون Co^{2+} وايون Ni^{2+} من محلول الكلوريد باستخدام (PC88A)المذاب بالكيروسين بينما قام العالم (Files)[15] وجماعته بدراسة استخلاص ايون الكوبلت الثنائي من حامض الهيدروكلوريك باستخدام مزيج من(alamine336-m-xylene) وتمكن الباحث (Gasser)[16] وجماعته من استخلاص ايون الكوبلت الثنائي لوحده من محلول ثايوسيانات باستخدام كاشف (Cyanax-923) المذاب بالسايكلوهكسان0

الهدف من الدراسة :-

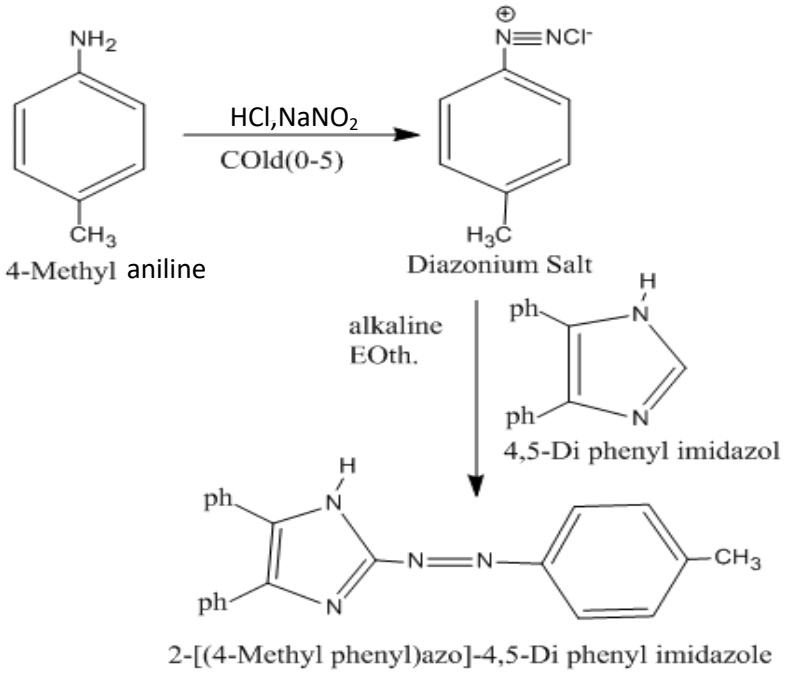
تهدف الدراسة الحالية بتحضير أحد مركبات الازو الجديد وهو (4-MPADPI) واستخدامه لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي ودراسة الظروف المثلى لعملية الاستخلاص وذلك لإيجاد طريقة سريعة وكفؤة لاستخلاص وفصل الكوبلت الثنائي .وتطوير طريقة جديدة لتقدير الايون في الطور العضوي.

المواد وطريقة تحضيرها :-

1-حضر محلول قياسي للكوبلت (1mg/ml) بإذابة (.0.4938 gm) من ملح الكوبلت $Co\ (NO_3)_2.6H_2O$ في حجم من الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى(100ml) باستخدام قنينة حجمية.
2- حضر محلول قياسي من الكاشف بتركيز(0.2%) بإذابة (0.2gm) من الكاشف ($C_{22}H_{18}N_4$)في(100ml) من الكلوروفورم .
3-حضر محلول قياسي من ثايوسيانات الامونيوم بتركيز (50%) بإذابة(50gm)من المادة في(100ml) من الماء المقطر .
4-حضر محلول من حامض الاسكوربيك بتركيز(2%)من المادة بإذابة (2gm)من المادة في(100ml)من الماء المقطر.
5- حضر محلول قياسي من حامض الهيدروكلوريك(HCl)بتركيز(0.5M) وذلك بسحب(4.4ml)
من حامض الهيدروكلوريك(HCl) بتركيز (11.4M) ووضعه في قنينة حجمية سعة (100ml) واكمال الحجم بالماء المقطر.
6-حضر محلول من هيدروكسيد الصوديوم(NaOH) بتركيز(0.1M)بإذابة(0.4gm) من المادة في قنينة حجمية سعة (100ml)واكمل الحجم بالماء المقطر.

تحضير الكاشف الجديد :-

تم تحضير الكاشف (4-MPADPI) غير متجانس الحلقة وذلك من أزواج ناتج أزوتة 4- مثيل أنيلين مع مشتق الاميدازول , فقد أذيب (1.07g,0.01mol) من الأمين المذكور في مزيج مكون من (3ml) حامض الهيدروكلوريك المركز و(15ml) من الماء المقطر و (50gm) من جريش الثلج أعقبها إضافة محلول (0,01mol , 0.7g) من نتريت الصوديوم المذابة في (10ml) ماء مقطر بالتدريج مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق ($5C^{\circ}$) م ترك المحلول ليستقر مدة (15) دقيقة لإتمام علية الازوته . بعدها أضيف محلول كلوريد الدزونيوم قطرة فقطرة مع التحريك المستمر الى محلول (2.2g,0.01mol) من مشتق الاميدازول المذاب في مزيج (150ml) ايثانول و (50ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) لوحظ تلون المحلول باللون البرتقالي الفاتح , ترك الى اليوم التالي ولغرض الحصول على الكاشف بشكله الصلب جرى إضافة حامض الهيدروكلوريك (0.1N) وعلى شكل قطرات لغرض تعديل الدالة الحامضية للوصول الى (pH=6) ترك الراسب يركد , رشح وغسل بالماء المقطر للتخلص من كلوريد الصوديوم الناتج من جراء عملية التعادل , ترك الراسب البرتقالي ليجف , ثم اعيدت بلورته مرتين من مزيج ايثانول :ماء (1:1) وترك ليجف في الهواء , تم حساب النسبة المئوية للناتج فكانت (78%) .



2-[(4-Methyl phenyl)azo]-4,5-Di phenyl imidazole

الاجهزة المستخدمة في الدراسة

1-جهاز مطياف الاشعة المرئية-فوق البنفسجية نوع (Single- beam PD-303-Apel) استخدم في عموم التجارب لقياس امتصاص المحاليل.

2- جهاز قياس الدالة الحامضية نوع (pH-Meter-WTW-7110-ionlab-Germany) استخدم في تعديل الدالة الحامضية في عموم التجارب.

3- جهازقياس التوصيلية الكهربائية نوع(Cond-WTW-7110-ionlab-Germany) .

4- ميزان حساس نوع (Sartori-Us-AG-TE-214.S-Germany).

5- جهاز قياس (CHN) نوع (EURO-EA-Italy).

6- جهاز الرج الكهربائي(هزاز)نوع (Memmert-Gmbh-coKG-Germany).

7-جهاز قياس درجة الانصهار نوع (Melting point apparatus, England).

8- جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء نوع(FT-IR 8400,Shmadzo,Japan).

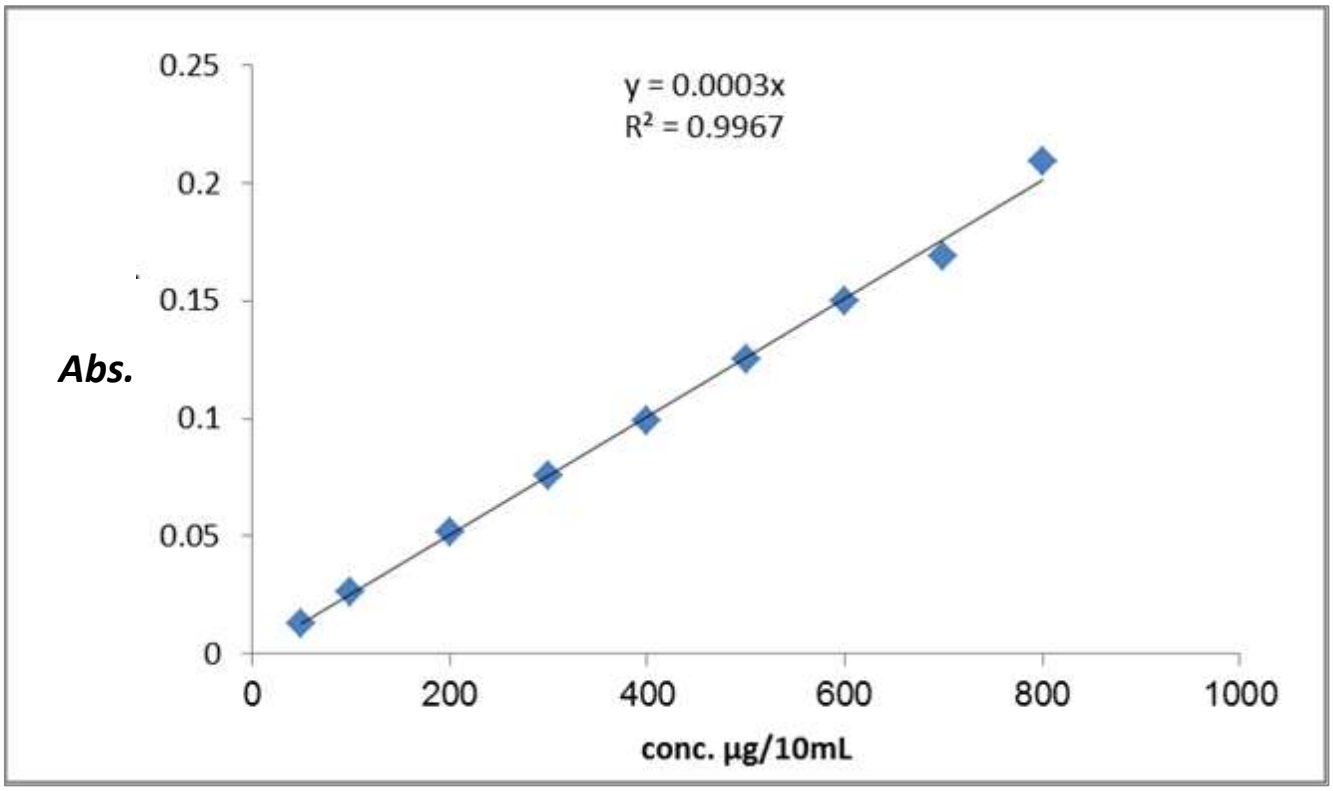
9- جهاز مطياف الاشعة المرئية-فوق البنفسجية نوع ((Double- beam SP-1800,Shamadzo,Japan)

تدابير العمل :-

1-اعداد منحني المعايرة (Calibration Caruve)

تم إعداد منحي المعايرة لعنصر الكوبلت بالاعتماد عل الطريقة اللونية لمحلول ثايوسانات الامونيوم[17] من قياس الامتصاص لتراكيز قياسية معلومة من محاليل ايون الكوبلت وعل النحو التالي :-

اخذ (5ml) من محلول يحتوي على تراكيز مختلفة من ايون الكوبلت تراوحت من (1.696×10^{-4}-27.145×10^{-4}) أي ما يعادل (50µg -800µg) اضيف الى كل محلول (0.5ml) من محلول (0.5M)حامض الهيدروكلوريك(Hydrochloric Acid) و(2ml) من محلول ثايوسيانا ت الامونيوم (50%) و (1ml) من محلول حامض الاسكوربيك (2%) 0 وبعدها أضيف (1.5ml) من الأسيتون وعند اكمال الحجم الى (10ml) في قنينة حجميه , قيس الامتصاص للمحاليل عند الطول الموجي (λ_{mix} =620nm) باستخدام خلية امتصاص ممر إشعاعها (1cm) رسمت العلاقة بين الامتصاص والتراكيز تم الحصول على منحي المعايرة كما موضح في الشكل (1) .



الشكل رقم (1) يوضح منحني المعايرة لأيون الكوبلت الثنائي

2-استخلاص ايون الكوبلت الثنائي :- تم أجراء عملية الاستخلاص بأخذ (5ml) من محلول الكوبلت الذي يحتوي على (300µg/5ml) (10.179×10^{-4} M) من الايون وتم تعديل الدالة الحامضية عند (pH=8) وضع في قمع فصل سعة (60ml) ثم أضيف 5ml من الطبقة العضوية من محلول (0.2%) من الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم كطور عضوي رج المزيج لمدة (15) دقيقة ثم ترك مدة من الزمن لفصل الطور العضوي (الذي يحتوي على المعقد) عن الطور المائي (الذي يحتوي على الكوبلت المتبقي) اخذ الطور المائي لتقدير ايون الكوبلت الثنائي .

تقدير عنصر الكوبلت في الطور المائي :-

تم تقدير ايون الكوبلت الثنائي المتبقي في الطور المائي بعد إجراء عملية الاستخلاص بالاعتماد على الطريقة اللونية[17]. قيس الامتصاص باستخدام الخطوات نفسها في اعداد منحني المعايرة ومن قراءة الامتصاص يمكن معرفة تركيز عنصر الكوبلت المتبقي بعد الرجوع الى منحني المعايرة (Calibration Curve).وجد من تجارب اختبارية بالاعتماد على مبدا الانتزاع(Stripping) ان تركيز الكوبلت المنتقل الى الطور العضوي مساوي للمحسوب من الفرق بين التركيز الكلي (الابتدائي) وتركيز الكوبلت المقدر في الطور المائي بعد اجراء عملية الاستخلاص وقد تم اعتماد اسلوب الفرق بين التركيزين في اغلب التجارب في حساب قيمة التوزيع لسهولة التعامل مع الطور المائي.

النتائج والمناقشة :-

للتعرف على الظروف الفضلى للاستخلاص تم دراسة العوامل الاتية عل قيمة نسبة التوزيع ومن هذه العوامل : -

1-تأثير الدالة الحامضية (pH) في الاستخلاص:-

من المعلوم ان للدالة الحامضية دورا مهما في عملية استخلاص الايونات الفلزية [18] ولمعرفة تأثير هذا العامل على دراسة استخلاص ايون الكوبلت الثنائي وبالتالي على قيم D باستخدام محاليل مختلفة للدالة الحامضية (8-1) والجدول يوضح النتائج التي توصلت لها الدراسة

جدول (1) تأثير الدالة الحامضية في الاستخلاص

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
D	4.43	4.42	4.62	4.88	5.00	5.00	5.16	10.25
E%	77.42	81.54	82.20	82.99	83.33	83.33	83.76	91.11

الطور المائي:(5ml) من محلول ايون الكوبلت(10.179×10^{-4}M) , (300µg/5ml)
الطور العضوي:(5ml) من محلول (0.2%) من الكاشف المذاب بالكلوروفورم
زمن الاتزان: عشرة دقائق درجة الحرارة : C° (25±3)

يتبين من الجدول (1) ان قيم (D) ومن قيم E% تزداد مع زيادة الدالة الحامضية حتى (pH=8) .وعند زيادة الدالة الحامضيه اكثر من (8) ترسب ايون الكوبلت الثنائي .وقد يعزى السبب الى تكوين راسب من هيدروكسيد الكوبلت عند داله حامضيه اكثر من (8)

2-تأثير زمن الاتزان في الاستخلاص :-
تم متابعة حساب التغير في قيم (D) ومن قيم E% لاستخلاص الكوبلت الثنائي كدالة لزمن الاتزان نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (2)

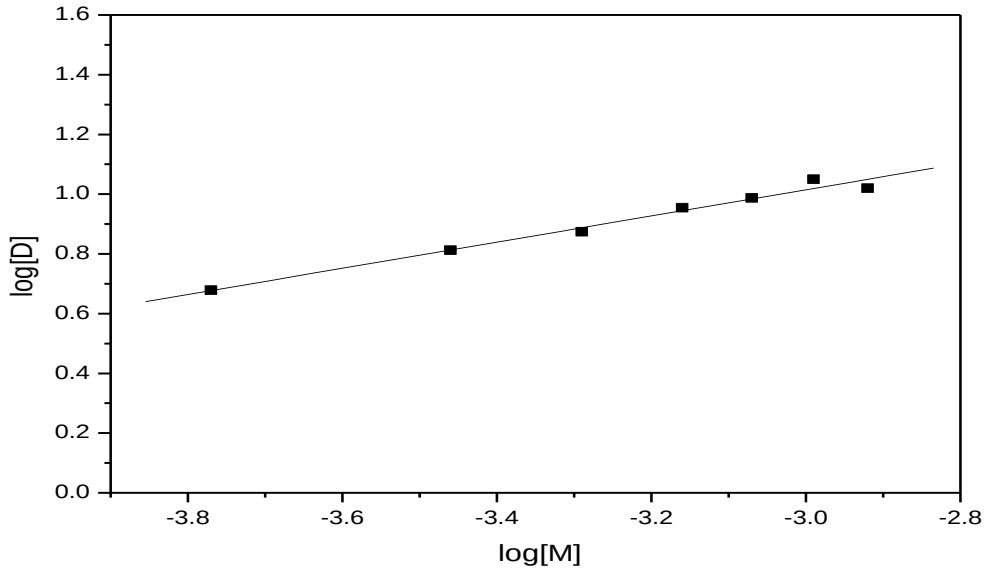
جدول (2) تأثير زمن الاتزان في الاستخلاص

Time(min)	5	10	15	20	25	30
D	6.75	10.25	11.33	8.67	8.00	6.50
E%	87.11	91.11	91.88	89.66	88.88	86.66

الطور المائي :- (5ml) من محلول ايون الكوبلت (10.179×10^{-4} M),شش (300µg/5ml)
الطور العضوي :- (5ml) من محلول (0.2%) من الكاشف المذاب بالكلوروفورم
زمن الاتزان :- (x) دقائق درجة الحرارة: C° (25±3))

من خلال الجدول يتبين ان زيادة زمن الاتزان يؤدي الى زيادة قيمة (D) لغاية (15) دقيقه بعدها تبدأ بالانخفاض , ان زيادة زمن الاتزان يؤدي الى زيادة التماس بين الطورين الغير ممتزجين (العضوي والمائي) .مما يزيد من المساحة السطحية بينهما أما الانخفاض فيعزى الى عدة أسباب منها تحطم المعقد المستخلص أو تكوين طور ثالث .هذه الدراسة تتفق مع دراسات اخرى[19].

3- تأثير تركيز العنصر :-
استخلص ايون Co^{2+} من محاليله المائية المحتوية على كميات متزايدة من الايون تراوحت ما بين (50µg-350µg) أي ما يعادل (1.69×10^{-4} M – 11.87×10^{-4} M) مع الكاشف (4-MPADPI) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها نتائج هذه الدراسة موضحة في الشكل (2)حيث نلاحظ زيادة قيمة (D)مع زيادة تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور المائي.



4- تأثير قطبية المذيب العضوي في الاستخلاص :-

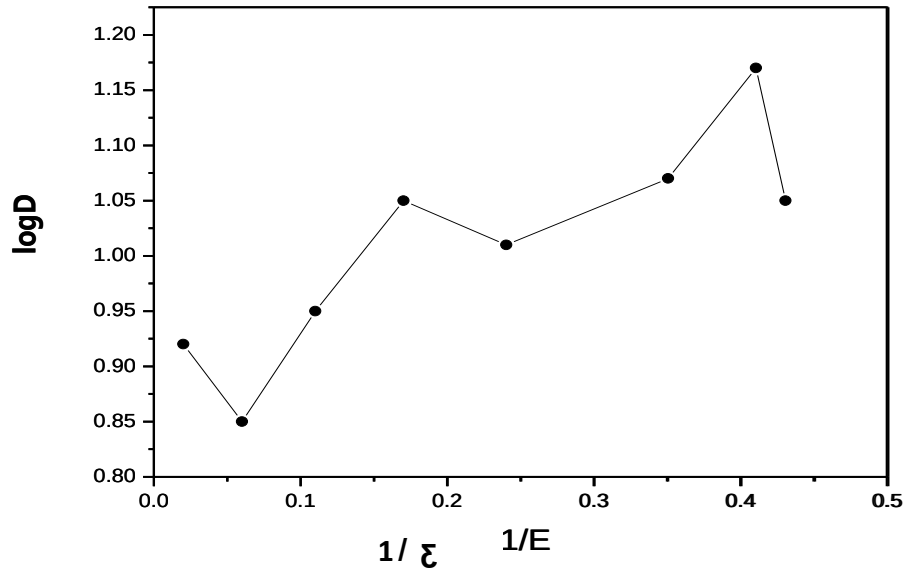
تم إجراء عملية الاستخلاص لأيون الكوبلت باستخدام مذيبات مختلفة القطبية لمعرفة تأثير ذلك على قيمة (D) للعنصر ويتضح من الجدول (3) عدم وجود علاقة خطية بين قيم نسب التوزيع وثابت العزل الكهربائي للمذيبات وهذا خلاق ما تشير اليه علاقة بورن المتمثلة بالمعادلة أدناه[20].

$$\Delta G = \frac{Ze}{Zr}\left[\frac{1}{\varepsilon w} - \frac{1}{\varepsilon o}\right] \quad \text{----------(1-4)}$$

حيث ان Z هي شحنة الايون وr نصف قطر الايون وε_w و ε_o ثابت العزل الكهربائي للماء والمذيب العضوي على التوالي و ΔG الطاقة الحرة للانتقال الايوني. ومن هذا نستنتج ان نظام الاستخلاص في هذه الدراسة لا يمكن التحكم به عن طريق ثابت العزل الكهربائي للمذيب ويعزى سبب ذلك الى كون المعقد المستخلص هو معقد مخلبي متعادل وان هذا النوع من المعقدات تتأثر بعوامل عدة منها ذوبانية المعقد المستخلص او التركيب الفراغي للمذيب العضوي وهذا ما يؤيد بدوره دور تركيب المذيب العضوي في تحقيق افضل استخلاص بعيدا عن القطبية للمذيب العضوي المستعمل التي يكون لها دورا ولكن ليس الدور الرئيسي في تهيئات الاستخلاص الامثل اذ لا تستبعد احتمالية مشاركة المذيب العضوي في عملية الاستخلاص. نتائج هذه الدراسة تتوافق مع دراسات اخرى اقرتها ادبيات هذا الموضوع [21] و[22].

جدول (3) تأثير قطبية المذيب العضوي في الاستخلاص لتركيز(10.179×10^{-4} M) ما يعادل (300µg /5ml) من ايون الكوبلت الثنائي .

المذيب العضوي	ثابت العزل للمذيب	D	%E
Nitrobenzene	35.70	8.37	89.33
Amylalchool	15.80	7.18	87.77
Dichloromethane	9.08	9.00	90.00
Chloroform	5.70	11.33	91.88
Diethyl ether	4.10	10.25	91.11
Benzene	2.80	11.85	92.21
Toluene	2.40	15.07	93.77
CCl_4	2.28	11.33	91.88



الشكل (3)يوضح تأثير اختلاف قطبية المذيب العضوي

5-تأثير درجة الحرارة في الاستخلاص:-

تم حساب قيمة (D) عند استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف**(4-MPADPI)** بدرجات حرارية مختلفة (25-45C^0) ومن النتائج المبينة في الجدول وجد ان قيمة (D) تنخفض عند زيادة درجة الحرارة

جدول (4) تأثير درجة الحرارة في الاستخلاص

T(K)	298	303	308	313	318
$1/T*10^{-3}$	3.35	3.30	3.24	3.19	3.14
D	11.33	9.84	7.73	6.14	5.42

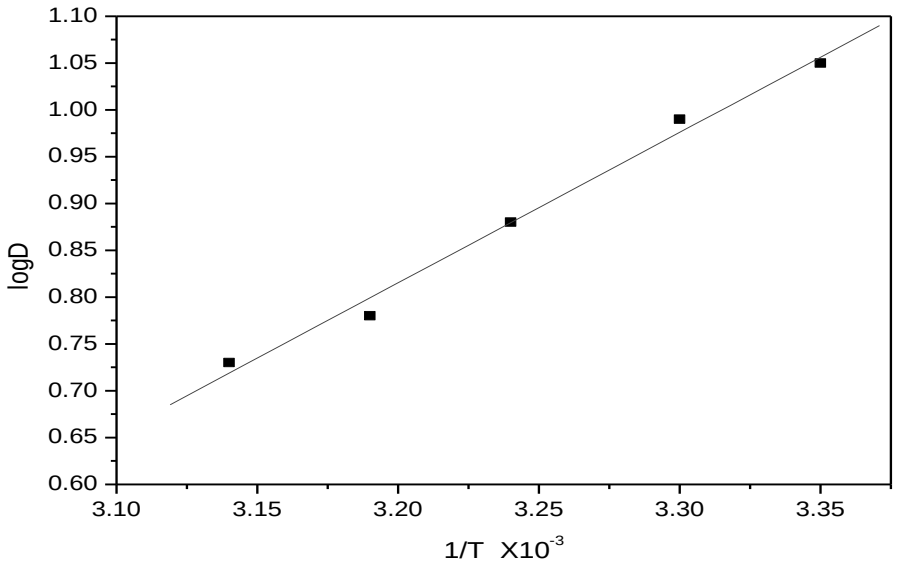
الطور المائي :- (5ml) من محلول ايون الكوبلت (10.179×10^{-4})

الطور العضوي :- (5 ml) من محلول (0,2%) من الكاشف المذاب بالكلوروفورم

زمن الاتزان :- (15) دقيقة درجة الحرارة :- (x).

وعند رسم Log D مقابل 1/T كما في الشكل (4) يمكن إيجاد (ΔH_{ex}) من خلال معادلة فأنت هوف [23] الاتية :-

$$LOG\ K\ (D) = \frac{1}{T} * \frac{-\Delta H}{2.303R} \qquad \text{----------} \ (1\text{-}5)$$



شكل (4) يوضح تأثير درجة الحرارة في الاستخلاص

كما حسبت قيم الدوال الثرموديناميكية الاخرى(ΔG_{ex},ΔS_{ex}) من معادلة (Gibbs) التالية[20].

$$\Delta G = -RTLn\ K\ (D) \qquad \text{---------}(2\text{-}5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{---------}(3\text{-}5)$$

جدول (5) يوضح حساب الدوال الثرموديناميكية للاستخلاص

T (K)	ΔH (KJ.mol^{-1})	ΔG (KJ. mol $^{-1}$)	ΔS (KJ .mol^{-1}.K^{-1})
298	-30.76	-5.99	-0.083
303	-30.76	-5.54	-0.082
308	-30.76	-5.22	-0.082
313	-30.76	-4.71	-0.083
318	-30.76	-4.46	-0.082

نلاحظ من الجدول ان الإشارة السالبة لقيم النثالبي توضح ان التفاعل بين عنصر الكوبلت والكاشف باعث للحرارة بينما توضح الإشارة السالبة للطاقة الحرة للاستخلاص الى ان التفاعل تلقائي وهو محبذ ثرموديناميكيا .وهذه تتفق مع دراسة اخرى تم فيها استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع احد مركبات الازو[11]

6- تأثير المتداخلات :-

1-تأثير الايونات الموجبة في الاستخلاص :-

درس تأثير وجود بعض الايونات الموجبة في عملية الاستخلاص وذلك باختيارعدد من الايونات الموجبة الانتقالية ضمن الدورة نفسها وعناصر انتقالية أخرى اختيرت بصورة عشوائية مثل (Cu^{+2} , Ag^{+1}, Cr^{+3} , Pb^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Cd^{+2}) نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (6) آذ نلاحظ ان هذه الايونات تؤثر سلبيا على الاستخلاص وقد يعود ذلك الى حصول منافسة بين الايونات الموجبة والكوبلت الثنائي للتناسق مع الكاشف .

جدول (6) تأثير الايونات الموجبة في الاستخلاص

الايون الموجب	----	Fe^{+3}	Pb^{+2}	Cr^{+3}	Ag^{+}	Cu^{+2}	Cd^{+2}	Ni^{+2}
D	11.33	1.04	1.43	1.25	o.80	0.91	2.00	1.14
%E	91.88	51.10	58.88	55.55	44.44	47.75	66.66	53.31

الطور المائي :- (5ml) من محلول ايون الكوبلت (10.179×10^{-4} M) + (300µg) من بعض الايونات الموجبة عند الدالة الحامضية (8 .00)

الطور العضوي :- (5ml) من محلول (0.2%) من الكاشف المذاب بالكلوروفورم

زمن الاتزان : (15) دقيقة درجة الحرارة : (3±25)

2-تأثير الايونات السالبة في الاستخلاص :-

في دراسة تأثير الايونات السالبة تبين من الجدول (7) ان تواجد بعض الايونات السالبة في الطور المائي مع الكوبلت بتركيز معين تعمل على خفض قيمة (D) للكوبلت بين الطورين ثم نقصان الاستخلاص في حين يعمل ايون السيانيد على زيادة قيمة (D) يمكن تفسير ذلك على أساس عمل الايونات السالبة كعوامل حجب تحجب الكوبلت وتعيده الى الطور المائي على شكل أملاح بينما يفسر عمل ايون السيانيد على فرض تكوينه معقد مع ايون الكوبلت الثنائي.

جدول (7) تأثير الايونات السالبة في الاستخلاص

الايونات السالبة	1000µg		2000µg	
	D	%E	D	%E
----	11.33	91.88	11.33	91.88
SCN^{-}	0.73	42.49	1.57	61.01
CN^{-}	14.00	93.33	14.00	93.33
$SO_4^{=}$	2.21	68.88	1 .50	60.00
Br^{-}	2.00	66.66	1.81	64.18
IO_3^{-}	1.00	50.00	3.50	77.77
$C_4H_4O_6^{=}$	1.72	63.32	1.90	65.55
$Cr_2O_7^{=}$	1.90	65.51	1.04	51.10

7-تأثير تقنية الدفعات **الصغيرة في الاستخلاص :-** أجريت عملية استخلاص ايون الكوبلت باستخدام تقنية الدفعات الصغيرة بدلا من استخدام الدفعة الواحدة من الطور العضوي فقد تم الاستخلاص في ثلاث مراحل بعد تقسيم حجم الطور العضوي (5ml) الى ثلاث حجوم متساوية كل حجم (1.7ml) وبالتالي حساب قيمة نسب التوزيع بعد الانتهاء من المرحلة الأخيرة تشير النتائج كما موضحة في الجدول (8) الى حصول زيادة في قيمة نسبة التوزيع وبالتالي زيادة نسبة الاستخلاص المئوية . لذلك يفضل الاستخلاص بالدفعات على الاستخلاص بالدفعة الواحدة .

جدول (8) نتائج الاستخلاص لأيون الكوبلت بطريقة الدفعات

نوع الاستخلاص	D	%E
الدفعة الواحدة	11.33	91.88
الدفعات الصغيرة	14.00	93.33

8-تأثير عوامل الأكسدة والاختزال في الاستخلاص :-

تم حساب قيمة (D)لاستخلاص (10.179×10^{-4} M) من ايون الكوبلت من محلوله المائي بوجود الكاشف المذاب بالكلوروفورم في دالة حامضية (pH=8) مع إضافة (1ml) من بيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (9) حيث نلاحظ ان عملية الاستخلاص غير كفؤة بوجود العامل المؤكسد , آذ ربما يعمل على أكسدة وتغير طبيعة الكاشف المخلبية

هذا من جانب ومن جانب أخر فان أكسدة الكوبلت الثنائي الى ثلاثي متوقعة أيضا مما يخل بنظام تكوين المعقد حيث ان الكوبلت الثلاثي لا يستخلص بكفاءة عالية , أما لبيان تأثير العامل المختزل فقد تم إضافة (1.0ml) من محلول (1.0M) كلوريد القصدير الثنائي المائي ولوحظ ان نسبة الاستخلاص تنخفض أيضا .

جدول (9)تاثيرعوامل الاكسدةوالاختزال في الاستخلاص

شروط الاستخلاص	%E	D
الاستخلاص بدون وجود عامل الأكسدة والاختزال	**91.88**	**11.33**
الاستخلاص بوجود عامل الأكسدة	**67.74**	**2.10**
الاستخلاص بوجود عامل الاختزال	**80.00**	**4.00**

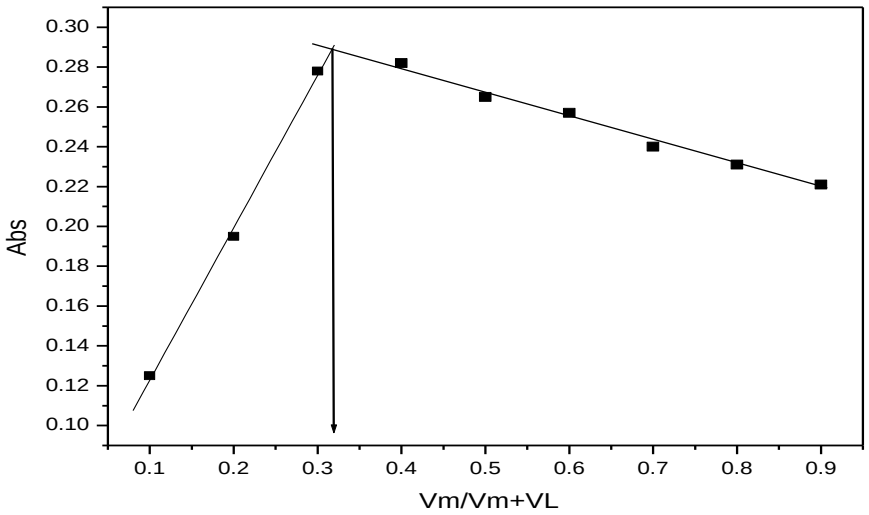
9-تأثير عملية التمليح في الاستخلاص :-يتبين من خلال النتائج الموضحة في الجدول (10) ان قيمة D قد انخفضت بوجود ملح كلوريد الامونيوم وعموما فان عملية التمليح تهدف الى خفض طاقة الاماهة للأيون المستخلص مما يؤدي الى سهولة استبدال جزيئات الماء بجزيئات الكاشف .

جدول (10) تأثير عملية التمليح في الاستخلاص

نوع الاستخلاص	%E	D
الاستخلاص بعدم وجود عامل التمليح	91.88	11.33
الاستخلاص بوجود عامل التمليح	88.88	8.00

-تعيين تكافؤية المعقد المستخلص :- لغرض تعيين تكافؤية المعقد في الطور العضوي اتبعت الطريقتين الآتيتين :-

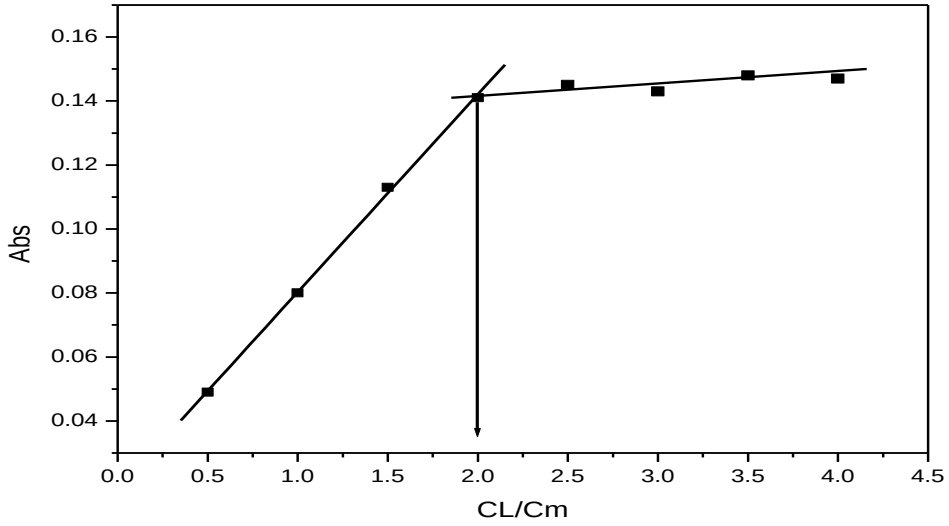
1-**طريقة جوب للمتغيرات المستمرة :-** اعتمدت طريقة جوب للمتغيرات المستمرة لغرض تعيين الصيغة الوضعية للمستخلص وذلك بمزج حجوم مختلفة من محاليل بتراكيز متساوية (6.78×10^{-4}M) من ايون الكوبلت الثنائي والكاشف بحيث يكون الحجم النهائي (10ml) وبعد إجراء عملية الاستخلاص وبتثبت الظروف المثلى ويتبين من الشكل ان الارتباط في المعقد بنسبة (1:2) (M:L) اي مول واحد من ايون الكوبلت الى مولين من الكاشف .



الشكل(5) طريقة جوب لتعين تكافؤية المعق

2-طريقة النسب المولية :-

استخلص ايون الكوبلت بتركيز ثابت مقداره (3.39×10^{-4} M) بواسطة تراكيز متزايدة ومتناوبة تراوحت- 1.695×10^{-4}M) (13.56×10^{-4}M) من الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم وعند دراسة الظروف المثلى التي تم التوصل إليها وقد بينت نتائج هذه الدراسة موافقة لطريقة جوب كما مبينة في الشكل (6) بالإضافة الى هذا فقد تم حساب قيمة ثابت الاستقرارية للمعقد المتكون في الطور العضوي.



الشكل(6)يوضح طريقة النسب المولية

حساب ثابت استقراريه المعقد:- تم حساب ثابت استقراريه المعقد من خلال المعادلة الموضحة ادناه

$$M + 2\,L \leftrightarrow ML\,2$$

$$K = \frac{(1-\propto)C}{\propto C(2\propto C)2} \quad \text{--------(1)}$$

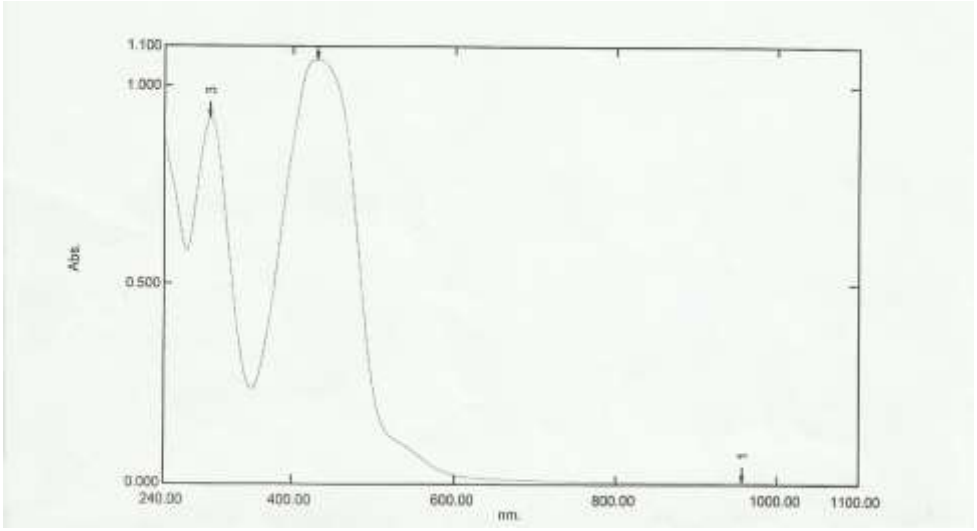
$$\propto = \frac{Am-As}{Am} \quad \text{-----(2)}$$

حيث ان (α) درجة التفكك, C تركيز الايون الفلزي, K ثابت الاستقرارية , Am الامتصاص الأعظم , As الامتصاص عند نقطة التكافؤ .

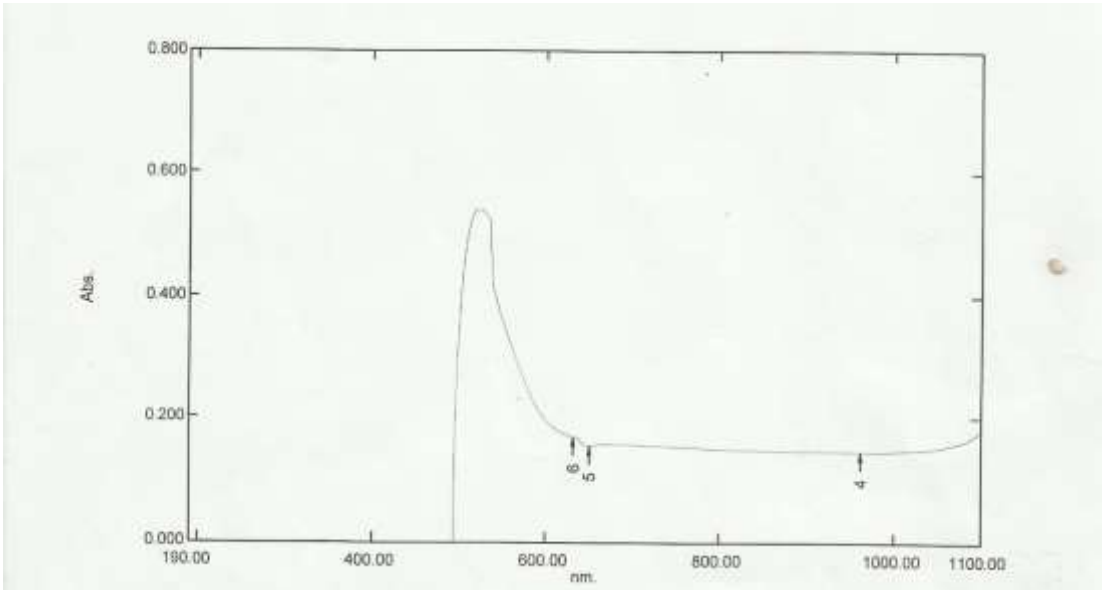
جدول (11) يبين حساب ثابت استقراريه المعقد

Complex	Am	As	α	K sta.
$Co(C_{22}H_{18}N_4)_2$	0.148	0.141	0.047	5.01×10^9

****مطيافية الأشعة المرئية – فوق البنفسجية:** سجلت اطياف الاشعة المرئية-فوق البنفسجية للكاشف والمعقد المستخلص.
1-طيف الامتصاص محلول الكاشف بتركيز (0.2%) مذاب بالكلوروفورم يتضح من الشكل(7)ظهور قمة امتصاص عند الطول الموجي $\lambda max = 429nm$



الشكل(7) يوضح طيف الاشعة المرئية فوق البنفسجية للكاشف



الشكل(8)يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية للمعقد المستخلص

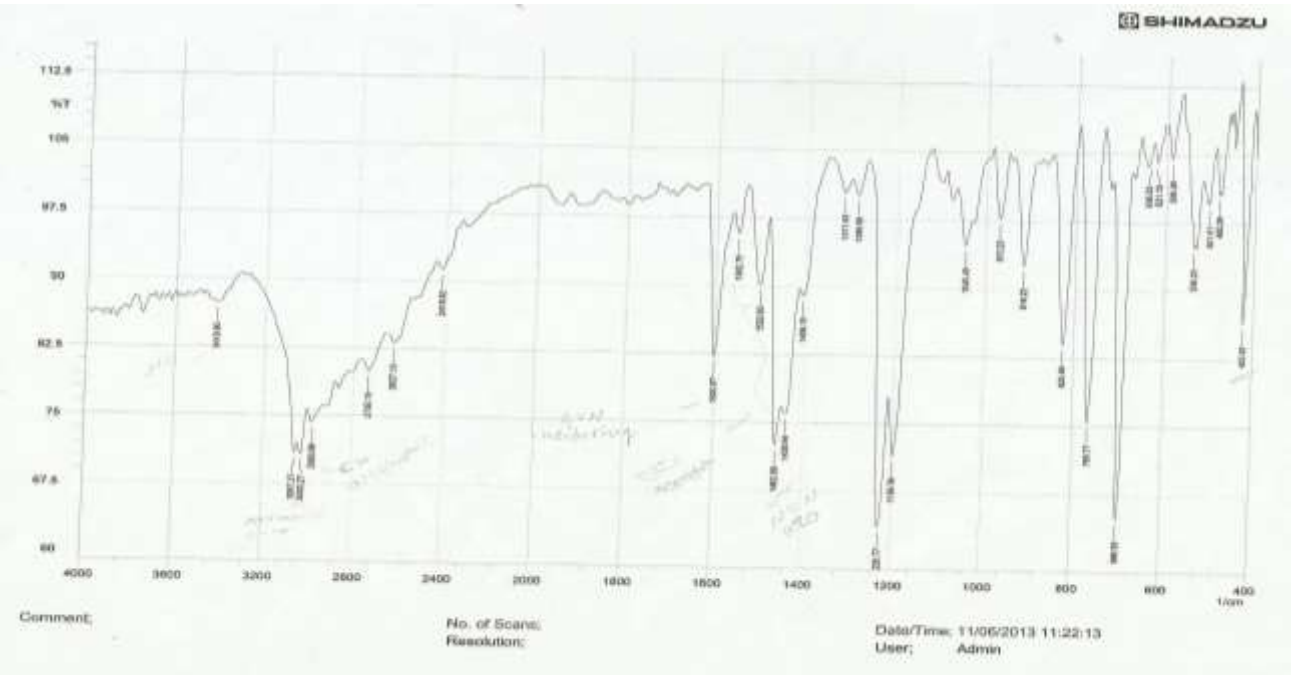
2-طيف امتصاص المعقد المستخلص كما في الشكل(8)اعلاه يظهر امتصاص اعظم عند الطول الموجي($\lambda max = 521nm$) وقد تم اختيارها بقياس امتصاص المعقد وعند مقارنة طيف امتصاص الكاشف نلاحظ حصول ازاحة نحو طول موجي اعلى (ازاحة حمراء) .

****اطياف الاشعة تحت الحمراء:-**

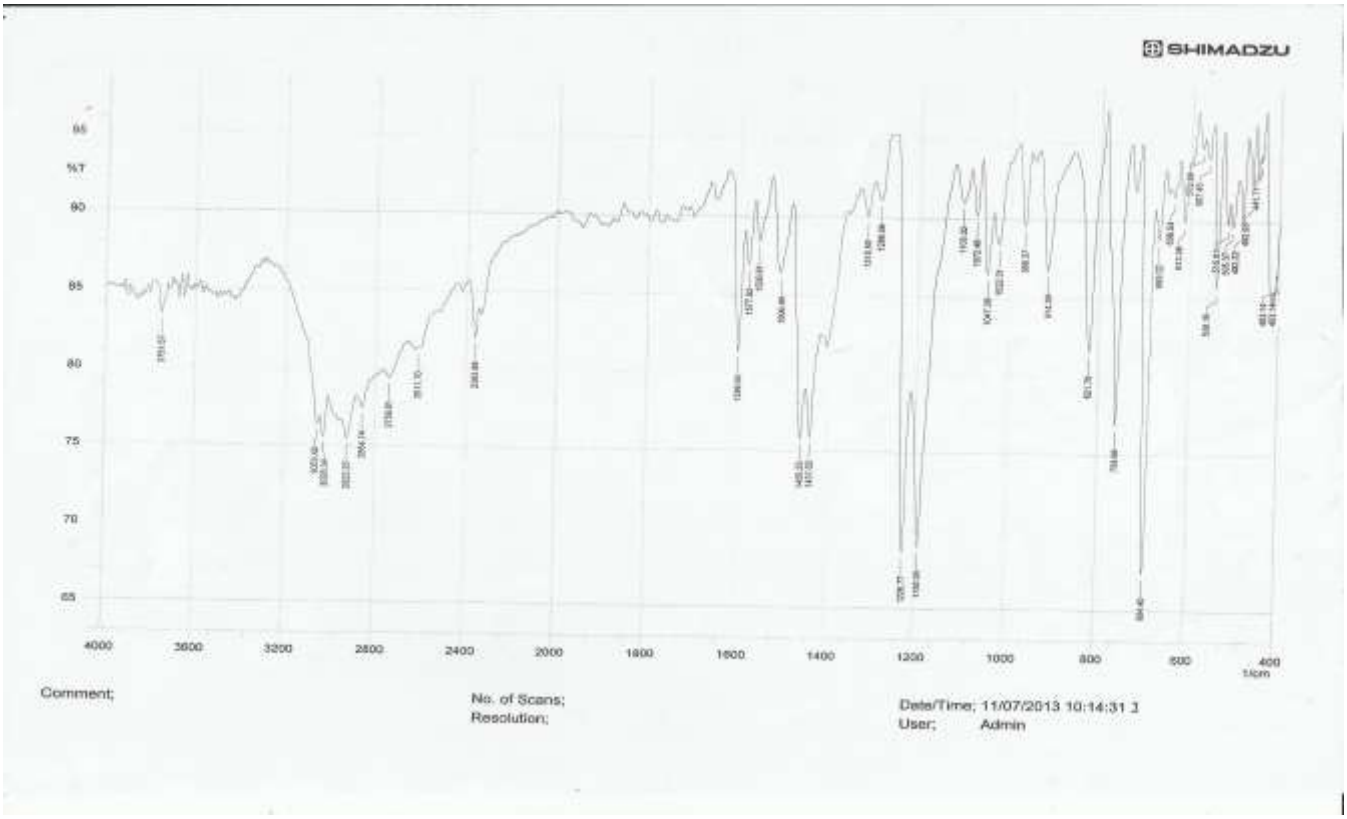
سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف والمعقد المستخلص وكانت النتائج مبينة في الجدول (12) والشكلين الطيفين (9)و(10) ويتضح ان ارتباط ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف تم عن طريق ذرتي النيتروجين. ذرة النيتروجين الاولى تعود لمجموعة الازو اما ذرة النيتروجين الثانية تعود الى حلقة الاميدازول.

جدول (12)نتائج طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف والمعقد

المركبات	اهتزازات مط υN-H	اهتزازات مط υC=N	اهتزازات مط υN=N	اهتزازات مط υC-N	اهتزازات مط υM-O	اهتزازات مط υM-N
الكاشف 4-MPADPI	3419.90 Cm^{-1}	1552.75 Cm^{-1}	1462.09 Cm^{-1}	1199.76 Cm^{-1}	----------	----------
المعقد المستخلص	3419.90 Cm^{-1}	1577.82 Cm^{-1}	1458.23 Cm^{-1}	1192.05 Cm^{-1}	538.16 Cm^{-1}	462.93 Cm^{-1}



الشكل(9) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف



الشكل(10) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد

التحليل الكمي الدقيق للعناصر(C H N) :-

استخدمت هذه التقنية لتشخيص الكاشف الجديد المحضر وقد ادرجت نتائج هذه الدراسة في الجدول رقم(13) وعند مقارنة القيم المتحصلة عمليا مع تلك المحسوبة نظريا يتبين بشكل واضح التقارب الكبير بينهما. تمثل القيم بين الاقواس في الجدول القيم المحسوبة نظريا.

جدول رقم(13) يوضح قياس (CHN) للكاشف الجديد

Ligand	C%	H%	N%
4-MPADPI	(78.10) 77.99	(5.32) 5.79	(16.56) 16.67

تحضير المعقد الصلب :-

تم تحضير المعقد الصلب بنسبة (1:2) من ايون الكوبلت الثنائي الى الكاشف (4-MPADPI) وذلك من اضافة (0.1455gm,0.5m.mol) من ملح نترات الكوبلت المائية المذابة في(20ml) من الماء المقطر بصورة تدريجية مع التحريك المستمرالى (0.3380gm,1m.mol) من الكاشف المذاب في(20ml) من الايثانول وسخن المزيج بدرجة حرارة (30Cº) لمدة ثلاث ساعات وبعدها ترك المزيج ليبرد وبعدها ليجف للحصول على المعقد الصلب .تم اعادة بلوره المعقد المتكون من خلال اذابته بالإيثانول .

تعيين عدد من الخصائص الفيزيائية للمعقد المستخلص:-

1-تعيين درجة الانصهار للمعقد:-تم تعيين درجة الانصهار للكاشف والمعقد وكانت النتائج على النحو المبين في الجدول(14).

جدول رقم(14) يوضح قيم درجات الانصهار للكاشف والمعقد

المادة	درجة الانصهار
$C_{22}H_{18}N_4$	215-217C°
$Co(C_{22}H_{18}N_4)_2$	225-227C°

2- التوصيلية الكهربائية المولارية:-

تم قياس التوصيلية المولارية للمعقد الصلب المحضر والمذاب بالإيثانول بدرجة حرارة الغرفة وبتركيز (1×10^{-3}M) حيث كانت قيمة التوصيلية المولارية للمعقد هي ($6.2Ohm^{-1}.cm^2.mol^{-1}$). يتبين من هذه القيمة للتوصيلية بان المعقد الصلب هو معقد غير مشحون نظرا للقيمة المنخفضة للتوصيلية المولارية[24].

المعالجة الاحصائية للنتائج (RSD%)

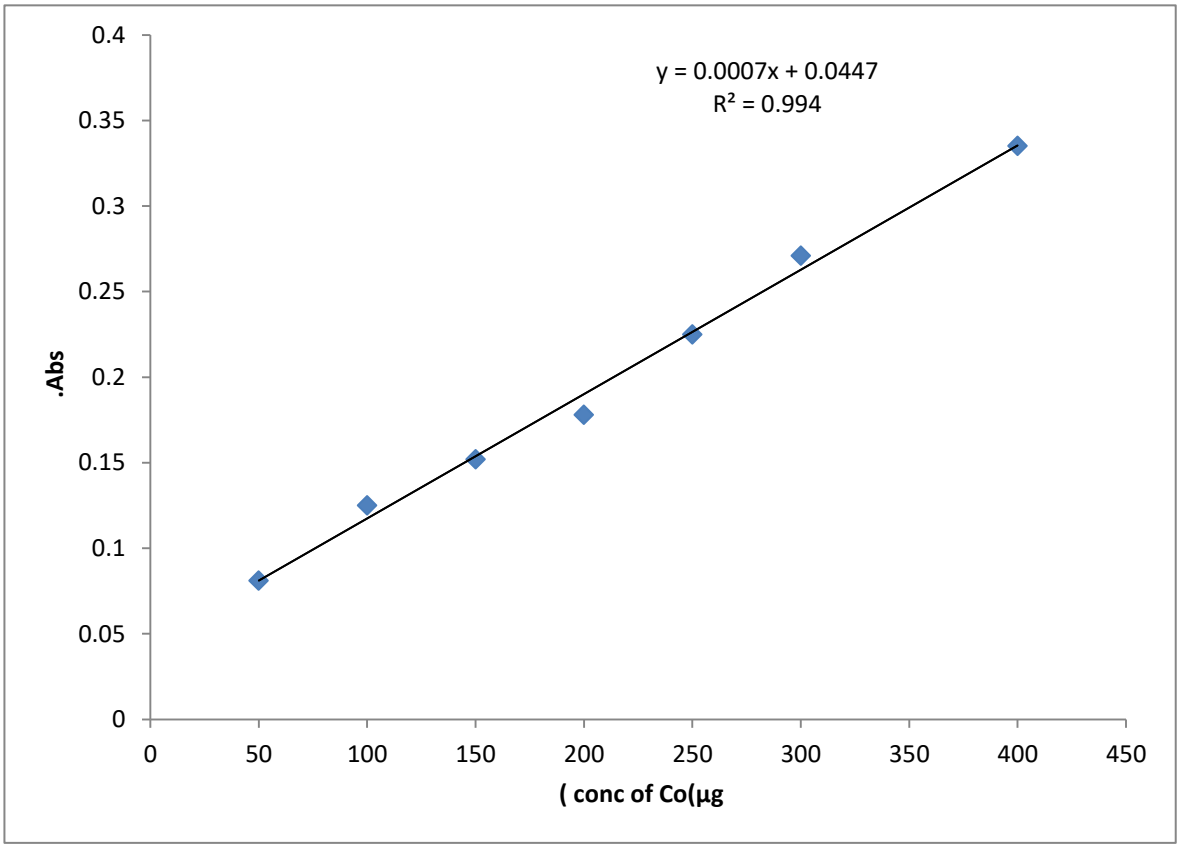
اعتمدت قيم الانحراف النسبي(RSD) عند قياس الامتصاص كمقياس لتوافق النتائج في عموم التجارب ولذا الغرض اجريت عملية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بتركيزين هما (20.362×10^{-4}M و14.563×10^{-4}M) باستخدام (5ml) من الكاشف (4-MPADPI) المذاب بالكلوروفورم والنتائج مبينة في الجدول رقم (15) وقد وجد ان الانحراف المعياري النسبي يقع ضمن الحدود المسموح بها في عموم التجارب.

جدول (15) المعالجة الاحصائية للتجارب

عدد القراءات	قيم الامتصاص 13.572×10^{-4}	قيم الامتصاص 20.362×10^{-4}
1	0.058	0.115
2	0.056	0.116
3	0.057	0.114
4	0.056	0.113
RSD%	1.785%	1.008%

دراسة منحني المعايرة للمعقد المستخلص في الطور العضوي:-

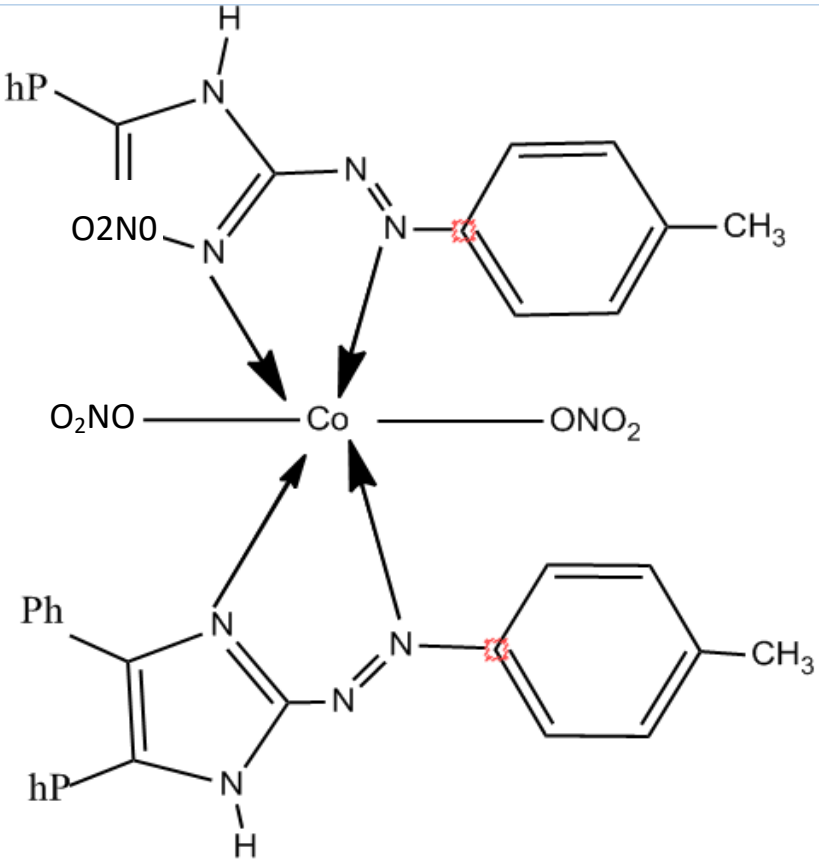
تم تطوير طريقة جديدة لتقدير ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي وذلك بأجراء عملية الاستخلاص لتراكيز مختلفة من ايون الكوبلت الثنائي (1.696×10^{-4}M-13.572×10^{-4}M)أي ما يعادل (50µg-400µg) باستخدام (5ml) من محلول الكاشف بتركيز (0.2%) .ثم قيس الامتصاص للطور العضوي الحاوي على المعقد المستخلص عند الطول الموجي الاعظم ($\lambda max=521nm$) ويوضح الشكل(11) العلاقة ما بين الامتصاص والتركيز.



الشكل (11) منحني المعايرة للمعقد المستخلص في الطور العضوي

الشكل الفراغي المقترح للمعقد المستخلص :-

بعد تعيين الصيغة الوضعية المحتملة للمعقد المستخلص في الطور العضوي تمت دراسة الشكل الفراغي المحتمل له وبما ان نسبة تكافؤية المعقد لايون (Co^{2+}) مع الكاشف (4-MPADPI) كانت بنسبة (2:1) اي مول واحد من الايون مع مولين من الكاشف . لذلك يمكن تصور الشكل الفراغي للمعقد كما موضح في الشكل ادناه .



الاستنتاجات (Conclusion):-

1- يمتاز كاشف الازو الجديد (4-MPADPI) بكفاءته العالية على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي.
2- يعتبر الوسط القاعدي هو الاكثر ملائمة لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (4-MPADPI) .
3- تزداد نسبة التوزيع (D) وبالتالي (%E) بزيادة تركيز ايون (Co^{2+}) في الطور المائي مع الكاشف (4-MPADPI) .
4- تنخفض قيمة نسبة التوزيع عند اجراء عملية الاستخلاص بوجود عوامل الاكسدة والاختزال .
5-يستخلص ايون الكوبلت الثنائي بكفاءة عالية عند استخدام طريقة الدفعات الصغيرة .
6- لا تعتمد قيمة نسبة التوزيع (D) على قطبية المذيب العضوي, إذ ان العلاقة غير خطية بين (log D) و(1/ε) .
7- بوجود تركيز معين من بعض الايونات الموجبة تنخفض قيمة التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف .
8- تنخفض قيم نسبة التوزيع (D) لاستخلاص ايون (Co^{2+}) بوجود بعض الايونات السالبة بينما تزداد بوجود ايونات سالبة اخرى .
9- تقل قيمة نسبة التوزيع لأيون الكوبلت الثنائي عند اضافة كلوريد الامونيوم (عملية التمليح) للطور المائي .
10- تنخفض قيم نسبة التوزيع (D) بزيادة درجة الحرارة ومن قيم انثالبي الاستخلاص (ΔH_{ex}) السالبة لتفاعل الاستخلاص لأيون الكوبلت الثنائي مع الكاشف فان التفاعل باعث للحرارة .
11- من خلال الطرائق المعتمدة لتعيين تكافؤية المعقد المستخلص في الطور العضوي فقد اظهرت النتائج ان تكافؤية المعقد المستخلص (فلز:كاشف) هي (2:1) ومن ثابت استقراريه المعقد المستخلص (Stability Constant) يتبين ان المعقد ذو استقراريه عالية.

المصادر:- **Reference**

1-Z.Holzecher,L.Divis,M.Karl,L.Sucha and F.Vlcil translated by S.Kotrly,1st d.,EllisHorwoodLimited,England,P.(24-25),1976.
2-H.F.Walton,2nd ed.,Ince,Englewood diffs,N.J.,P.(89),1964.
3-L.Quanmin,Z.Xiaohong,J.Kai and L.G.Guang,Chines Science Bulletin,52,(1),P.(65-70),2007
4-A.Kumar,R.Dass and R.Chaudhary,J.Indian chem. Soc.,86, P.(275-280),2009.
5-N.G.G.Tan , Ph. D.Thesis,Wagen in gen university(2001).
6- د. هادي كاظم عوض ود. صالح محمد سعيد "الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية " ,جامعة بغداد, (1986).
7-N.A.Forki and S.B.Derkan,J.of Educ. University Saladin ,2, 233,(1990).
8-J.H.Mendez,B.Corderoj,L.Pavan and J.C.Miralles,113,929,(1988).
9-G.Wood ,N.Norman and E.Shaw,Chemistry of the Elements,2nd ed.,Oxford, Butter worth-Heinemann,(1117-1119),ISBN,1977
10-R.B.Ramachandra,P.D.Neela,R.S.Venkateswara and P.Radhika,J.Hydrometallurgy,77,P.(253-261),2005.
11-S.K.Jawad,Z.A.Muttalib and R.M.Diab,J.of Thi-Qar University ,V.(7),p.(50-60),2011.
12-O.Gerald,A.Juduith and O.Martin,J.Mineral and MaterialsCharacteriz and Engineering,2013,1,p.(90-94),2013.
13-B.Wassink,J.Drecisiger and D.Haward ,J.Hydrometallurgy,57 ,p. (235-252),2000.
14-L.Lin,W.EI.Jian-hong, W.U.Gen-Yi, F.Toyohhhhhisa and S.Atsushi, Trans.Nonferrous.Met.Soc.China,16,P.(687-692),2006.
15-M.Filis,N.A.Sayar and A.A.Sayar,J.Hydrometallurgy,81,p.(167-173) ,2006.
16-M.S.Gasser,N.E.EL-Henfy and J.A.Daoud,J.of Hazardous Materials, 151,P.(610-615),2008.
17-Zygmunt,Marczenko**,"Spectrophotometric Determination of element"** John and Sobc,Inc.,p.(129-130),1971.
18-D.A.Skoog,D.M.West and F.J.Holler"Fundamentals of Analytical Chemistry"Saucers College Publishing .(779-790) ,1992 .
19-A.F.Hussain,J.of Karbala University,5,p.(99-114),2007.
20-T.Sekin andY.Hasegawa,MorcellDekerInc,P.(3-7,24-25,71-75)1977.
21-A.F.Hussain,A.M.Ali andS.T.Abd-ALabas,J.ofKarbala University,3, V.(8),p.(71-84),2010.
22-E.E.Arif,M.Sc.Thesies,University of Baghdad,2006.
23-F.Daniels and R.A.Alberty,JohanWiley andSonc,Inc.,NewYork,p.480, (53-63),1974.
24-B.Singh,R.N.Singh and R.C.Aggrawal,Polyhedro,4,401,1985.