استخلاص بعض العناصر الانتقالية وتقديرها باستخدام كواشف عضوية مثل عنصر الرصاص والفضة.

عبد علي عبد الحسين شعلان

Extraction some metals transmation and evelotion by use organic reagent such as Pb and Ag

Abd Ali Abd Al-Hussein Shalan

Abstract

The research includes the preparation of a new organic azo reagent: (Furan - 2 - yidiazenyl) -3 - hydroxy - naphthalene - 1 - sulfonicacid - and symbolized by (FDHNSA) -4, by reacting the diazonium salt of the compound (4 - amino - 3 - hydroxy - naphthalene - 1 - sulfonicacid) with the compound Al-Furan in an alcoholic base environment and studying its complexation with ions of some transitional elements Pb (II), Ag (I), and it was used in the estimation of the aforementioned ions developed by Germany. The new detector was identified by the available spectral methods such as ultraviolet - visible (UV - Vis), infrared rays F.T.IR and nuclear magnetic resonance spectroscopy H1NMR, and the percentages of the elements C, H, and N were calculated in the elemental microanalyzer, and the melting point was measured 288- 291 ° C with Pb (II). A complex was prepared for the new detector (FDHNSA) with the metal ion of lead Pb (II), where the wavelength of maximum absorption of the detector (FDHNSA) was equal to nm A_max (412) in ethanol, while the wavelength of maximum absorption of the ionic complex For lead (11) with the detector is (486) nanometers and in the German medium.The process of preparing this complex took place after the best conditions were proven and it had a concentration of $1*10^{-4}$ M at pH = 8 for the ion Pb (II) in terms of concentration and acidity function by studying the ultraviolet spectra Visible violet (UV - Vis) when this ion interacts with the organic reagent for a range of acidic functions (5-11) pH and within the concentrations obeying the Beer Lambert law.The possible compositions of the complex prepared from the reagent and the metal ion were determined by finding the molar ratio (the metal reagent) using Ultraviolet spectroscopy (UV-Vis) of the complex solution of the metal ion with the detector,

and the molar ratio was (1: 2) (M: L), where a redshift of (74) nm appeared for the complex Pb (II) with the detector (FDHNSA). Accurate analysis of the element (C.H.N) and calculating the percentage of the metal ion in its complex. The results showed that there is a great correspondence between the theoretically calculated percentage and the practical results, which gave support to the proposed formulas for the complex.

Also, the infrared spectra (FTIR) of the prepared chelated complex were studied, and when compared with the spectrum of the free detector, clear changes were observed when new bands appeared that were not originally present in the detector's spectra. At the same time, other bands suffered from obvious changes in shape, intensity, and location. The most important of these The bands are (3441cm-1), which are due to the absorption vibration of the OH group that has disappeared, and we notice the emergence of (1422-445cm-1) due to the bonding between M - N, and the appearance of the medium band (501cm-1) due to the bonding between (M - O) and indicates the occurrence of a consistency process between the metal ion and the detector, as well as the H1NMR spectrum recorded for the organic detector (FDHNSA) and its complex under study. Consistency A study was conducted on the molar conductivity of the complex solutions ($1 * 10^{-3}$) in the ethanol solvent and at the laboratory temperature, and the temperature was 12.98 $S.mole^{-1}.Cm^{-2}$ Pb (II), and the results showed the lack of ionic character of the prepared complex, and the results showed that the detector behaves binary The tooth is neutral with the ion under study. The spatial geometry of the complex was proposed in the light of this. It took the shape of a "tetrahedron regular with the lead ion." The stability constants of the complex were also calculated using the method of molar ratios, and it was $2.18*10^{10}$ Pb (II).

الخلاصة

يتضمن البحث تحضير كاشف عضوي آزو جديد: 4-(Furan-2-yldiazenyl)-3-hydroxy-naphthalene-1-sulfonicacid) ويرمز له (FDHNSA) وذلك عن طريق مفاعلة ملح الديازونيوم للمركب (٤-amino-3-hydroxy-naphthalene-1-sulfonicacid) مع المركب الـ Furan وفي محيط قاعدي كحولي .

ودراسة تعقيده مع أيونات بعض العناصر الانتقالية ,Ag(I) ,Pb(II) وتم استخدامه في عمليات تقدير للأيونات المذكورة آنفاً طورها المائي.

شخص الكاشف الجديد بالطرائق الطيفية المتاحة مثل الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV–Vis) والأشعة تحت الحمراء F.T.I.R وطيف الرنين النووي المغناطيسي H1NMR وتم حساب النسب المئوية للعناصر C,H,N في جهاز التحليل الدقيق للعناصر، كذلك قيست درجة الانصهار 288–291 C° مع Pb(II).

وحضر معقد للكاشف الجديد(FDHNSA) مع الأيون الفلزي للرصاص Pb(II) ، حيث كان الطول الموجي للامتصاص الأعظم للكاشف (FDHNSA) يساوي λ_max (412nm) في الإيثانول أما الطول الموجي للامتصاص الأعظم للمعقد الأيوني للرصاص (II) مع الكاشف هي (486) نانوميتر وفي الوسط المائي.

وتمت عملية تحضير هذا المعقد بعد أن ثبتت الظروف الفضلى وكانت بتركيز 1 * 10–4 M عند pH= 8للأيون Pb(II) من حيث التركيز والدالة الحامضية بدراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV–Vis) عند مفاعلة هذا الأيون مع الكاشف العضوي ولمدى من الدوال الحامضية (5–11) pH وضمن التراكيز المطاوعة لقانون بير–لامبرت .

وكذلك تم تعيين التراكيب المحتملة للمعقد المحضر من الكاشف والأيون الفلزي بإيجاد النسبة المولية (الفلز: الكاشف) باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV–Vis) لمحلول المعقد للايون الفلزي مع الكاشف وكانت النسبة المولية (1:2) (M:L).

حيث ظهر انزياح أحمر مقداره (74) نانومتر لمعقد Pb(II) مع الكاشف (FDHNSA).

أجريت عملية التحليل الدقيق للعنصر (C.H.N) وحساب النسبة المئوية للأيون الفلزي في معقده وقد بينت النتائج أن هنالك تطابقا كبيرا بين النسبة المحسوبة نظرياً والنتائج العملية مما أعطى دعما للصيغ المقترحة للمعقد .

وكذلك تمت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمعقد المخلبي المحضر وعند مقارنته مع طيف الكاشف الحر تم ملاحظة تغيرات واضحه عندما ظهرت حزم جديده لم تكن أصلا موجوده في أطياف الكاشف وفي الوقت نفسه عانت حزم أخرى من تغيرات واضحه في الشكل والشده والموقع ومن أهم هذه الحزم هي (3441cm–1)، التي تعود إلى الاهتزاز الامتصاصي لمجموعة OH التي تم اختفاءها، ونلاحظ ظهور

(445–1422cm–1) تعود إلى الترابط بين M–N وظهور الحزمة المتوسطة (501cm–1) تعود إلى الترابط بين (M–O) ويدل على حصول عملية تناسق بين الأيون الفلزي والكاشف.

وكذلك سجلت طيف الرنين النووي المغناطيسي H1NMR للكاشف العضوي (FDHNSA) ومعقده قيد الدراسة وقد لوحظ أن هنالك تغيراً ملحوظاً في أطياف المعقد عن طيف الكاشف الحر حيث اختفت مجموعة (–OH) بسبب اشتراكها في عملية التناسق.

وأجريت دراسة حول التوصيلية المولارية لمحاليل المعقد ($1*10^{-3}M$) في مذيب الإيثانول وفي درجة حرارة المختبر وكانت Cm^{-2} .^{1} S.mole^{-} 12.98 Pb(II)، وبينت النتائج انعدام الصفة الأيونية للمعقد المحضر.

وقد بينت النتائج أن الكاشف يسلك سلوكاً ثنائي السن متعادل مع الأيون قيد الدراسة وقد تم اقتراح الشكل الهندسي الفراغي للمعقد على ضوء ذلك وقد اتخذت شكلاً رباعي الأوجه منتظم مع أيون الرصاص، وكذلك تمت عملية حساب ثوابت الاستقرار للمعقد باستخدام طريقة النسب المولية وكانت $2.18 * 10^{10}$ Pb(II).

المقدمة

أصباغ آزو

أصباغ آزو من (70– 60)% في جميع الأصباغ ، سبب إبعادها هو وجود مجموعة الآزو (–N=N–) التهجين sp^2 وترتبط بالنظام الاوروماتي ، من أجل إعداد خصائص الآزو، يجب أن نختار الأمين أولاً ، وهي عملية الألدزة، ثم التفاعل ، قد ترتبط مجموعة الآزو بالعديد من المجموعات المختلفة (R–N=N–R)[1]. هذه هي الأصباغ ومركباتها المعدنية منخفضة جدا اللامبالاة بالنيتروجين والهيدروكربونات، مثل العطرية، والتي تسمى الأصباغ الاوروماتية، والتي تتميز بثباتها العالية بسبب الثبات العالي لهذه المركبات. كثافة اللون عالية بسبب ظاهرة الرنين الموجودة في هذه المركبات العطرية ، مثال واحد هو أبسط مركبات البنزين الآزو.[2] ومركبات آزو هي واحدة من المركبات العضوية الهامة في العديد من المجالات مثل المستحضرات الصيدلانية ومستحضرات التجميل. يعود استخدام هذه الأصباغ إلى عصور ما قبل التاريخ وجميع المصادر المستخدمة في هذه الفترة هي مصادر طبيعية ، وفي بداية القرن العشرين، تم استبدال الأصباغ الطبيعية بالأصباغ الصناعية وتمكن الباحث (ويليام بيركين) عام 1856 منذ إعداد صبغة الأنيلين الأرجوانية ، واعتبرت أول مهمة تجارية من المصبوغات حتى عام 1970 أطلق عليها اسم صبغة بني تكوين المركب

كمتوسط من الأصباغ في الغيوم الأصفر والبرتقالي والأحمر والأرجواني والأزرق. كل مركب يختلف اعتمادا على المادة الأولية .[3].

تعمل هاتان الذرتان مجموعة جسرية كواشف الآزو اكثر انواع الكواشف العضوية شيوعاً واستعمالاً لكونها تتصف كواشف طيفية نتيجة لمااز به من ثبوتية عالية وسرعة في التفاعل مع الايونات الفلزية زيادة على حساسيتها وانتقائيتها العاليتين في مشتقات الازو الاروماتية اكثر شيوعاً واستعمالاً من مشتقات الازو الاليفاتية ، لانها اكثر استقرارا من المشتقات الاليفاتية بسبب الرنين الحاصل في هذه المشتقات الاروماتية ومن بينها وبين ذلك مركب [Azo Benzen] [4]. تصنيف مشتقات الازو الاروماتية على صنف بالاعتماد على أنواع الحلقات والجسم.

الاستخلاص بالمذيب [6,5]

تتميز تقنية الاستخلاص بالمذيبات بالحساسية والكفاءة والدقة وسهولة الاستخدام. كما أن لها مجموعة واسعة من التطبيقات لأنها تتداخل مع العديد من فروع الكيمياء الأخرى، مثل علم البيئة والطب والزراعة والدراسات البيولوجية (ولكنها طريقة للفصل والتقدير لأنها تستخدم فصل مكون المكونات الأخرى بالإضافة إلى تقدير التراكيز الصغيرة للمكون في المحلول المائي وتعتمد على هذه التقنية على التوزيع خاضعًا لعملية موازنة دقيقة عندما تكون الطاقة الحرة (ΔG) للمادة المذابة متساوية في كلتا المرحلتين عندما يكون الكمون الكيميائي للمكون متساويًا في المرحلتين وخاضعًا لمعادلة نيرنيست. وتستند بعض أنظمة استخراج المذيبات إلى خلق موازين كيميائية [8,7]. أن الأملاح العضوية وكما هو علمي هي قابلة للذوبان في المذيب العضوي.

المركبات العضوية، ذوبانها في المذيبات العضوية أكثر من ذوبانها في الماء فقط إذا كانت تحتوي على مجموعات محبة للماء حيث أن وجود هذه المجموعات يجعل توزيعها لصالح الأيونات المائية يمكن استخلاصها من الأملاح غير العضوية من الأملاح غير العضوية إلى الماء بعد تحويلها إلى أصناف غير محبة للماء. عند استخدام بعض الكواشف العضوية، التي تنظف المركبات غير المشحونة حيث الأيونات المعدنية. هو جزء من مركب كبير بحيث يصبح الماء وسيطاً غير مناسب لوجوده وينتقل إلى المرحلة العضوية من أجل تسهيل عملية الاستخلاص.[9]

عنصر الرصاص [11,10]

الرصاص عنصر كيميائي رمزه Pb وعدده الذرّي 82؛ ويقع في الجدول الدوري ضمن مجموعة الكربون (المجموعة الرابعة عشرة؛ وهي أيضاً المجموعة الرابعة وفق ترقيم المجموعات الرئيسية). الرصاص فلزٌّ ثقيل

ذو كثافةٍ مرتفعة، ويوجد في الأحوال العادية بلونٍ فضّي مزرّق، والذي سرعان ما يفقد لمعانه إلى لونٍ رماديٍّ معتم عند التعرّض للهواء. يدخل الرصاص في تركيب عدد من السبائك، وهو أيضاً فلزٌّ طريٌّ مطواع وقابل للسحب والتطريق؛ كما أنّه فلز مستقرّ، وثلاثةٌ من نظائره تقع في نهاية سلسلة اضمحلال العناصر الثقيلة المشعّة.

يصنّف الرصاص كيميائياً من الفلزّات بعد الانتقالية (الفلزّات الضعيفة)، وتتجلّى تلك الصفة في طبيعته المذبذبة؛ إذ يتفاعل الرصاص وأكسيده مع الأحماض والقواعد؛ كما أنّ هناك تفاوتٌ في صفة مركّباته الكيميائية حسب حالة الأكسدة، فمركّبات الرصاص الثنائي ذات صفة أيونية، في حين أنّ مركّبات الرصاص الرباعي تغلب عليها الصفة التساهمية مثلما هو الحال في مركّبات الرصاص العضوي.[12]

يستخرج الرصاص من خاماته بسهولة؛ ومنذ قديم الزمان تمكّن الإنسان في العالم القديم من استحصاله، وخاصّة من معدن غالينا، الذي يعدّ المصدر الرئيسي لاستخراج الرصاص. بما أنّ الفضّة غالباً ما ترافق الرصاص في خاماته، لذلك كان السعي للحصول على الفضّة سبباً في معرفة الرصاص واستخدامه في مجالات الحياة اليومية في روما القديمة. بلغ الإنتاج العالمي من الرصاص سنة 2014 حوالي 10 ملايين طنّ، وكانت نسبة الحصول عليهِ من تدوير المخلّفات الحاوية على الرصاص أكثر من 50%.[13]

ساعدت الخواص المميّزة للرصاص، من الكثافة المرتفعة والانخفاض النسبي لنقطة الانصهار وخموله الكيميائي تجاه الأكسدة، بالإضافة إلى وفرته النسبية المرتفعة وانخفاض ثمنه من استخدامهِ في العديد من التطبيقات التي شملت على سبيل المثال، الإنشاءات والوقاية من الإشعاع والسباكة وصناعة البطّاريات والطلقات والمقذوفات والأثقال والسبائك المختلفة مثل سبائك اللحام وسبيكة بيوتر والسبائك سهلة الانصهار (الصَهُورَة)؛ بالإضافة إلى استخدامه سابقاً في مجال الدهانات وإضافتهِ إلى وقود السيارات (على شكل مركّب رباعي إيثيل الرصاص).[14]

الرصاص فلزّ سامّ، الأمر الذي أدّى إلى الحدّ من تطبيقاته في أغلب الدول بعد اكتشاف سمّيّته. يؤثّر الرصاص سلباً داخل الأجسام الحيوية، حيث يكون تأثيره مشابهاً للسموم العصبية من حيث القدرة على الإضرار بالجهاز العصبي وتعطيل الأداء الوظيفي لبعض الإنزيمات الحيوية مسبّباً اضطراباتٍ عصبية وحركية.[15]

EXPERIMENTAL

الجزء العملي

الكاشف (FDHNSA):-

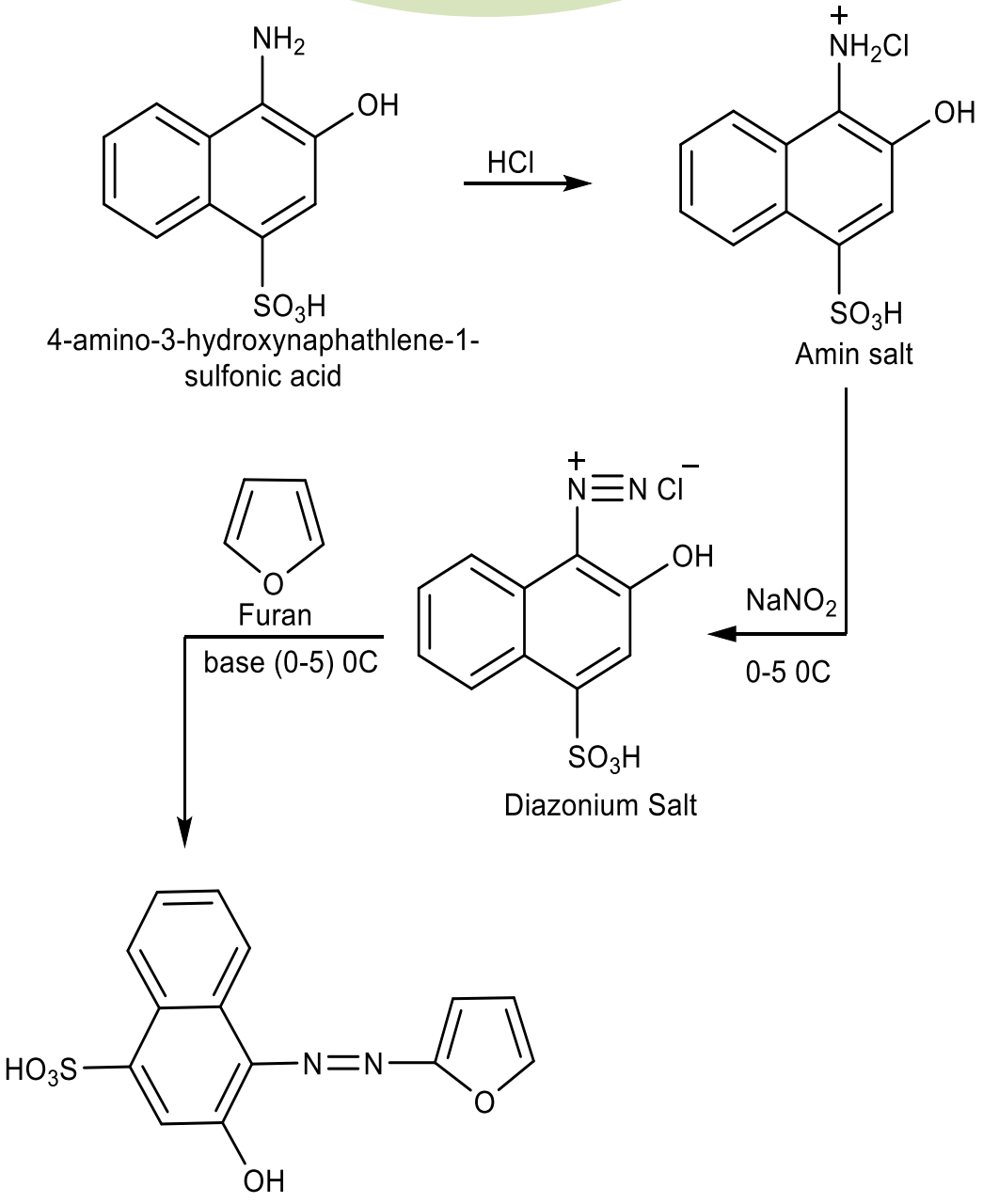
تضمنت الدراسة تحضير الكاشف العضوي الجديد (FDHNSA)، ويمتاز هذا الكاشف بقابليته على الارتباط بالأيونات الفلزية مختلفة لاحتوائه على أكثر من مجموعة فعالة ويستطيع أن يكون مركبات كليتية مع الأيونات الفلزية وتكون لها استخداماتها المتعددة في حقل الكيمياء التحليلية[16], [17].

لقد شُخص الكاشف العضوي الجديد (FDHNSA) بأطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية وأطياف الأشعة تحت الحمراء وكذلك بتقنية H1NMR وقد حُضر معقد كليتي لهذا الكاشف مع أيون Pb(II) في الوسط القاعدي.

تحضير الكاشف FDHNSA

4-(furan-2-yldiazenyl)-3-hydroxy naphathlene-1-sulfonic acid (FDHNSA)

حضر الكاشف (FDHNSA) بالاعتماد على الطريقة التقليدية في أزوتة الأمين الأروماتي[18] مع حامض الهيدروكلوريك المركز باستعمال نتريت الصوديوم عند درجة الحرارة (0-5C°) وثم أعقبها أزواج ملح الديازونيوم الناتج مع المركب الفيوران المذاب في الإيثانول وهيدروكسيد الصوديوم وفي الدرجة (0-5C°) مع استمرار عملية التحريك؛ لإنجاز عملية الازدواج والحصول على الكاشف (FDHNSA) حيث تكون راسب لونه البني الفاتح ويمكن توضيح خطوات التفاعل على النحو الآتي:-



4-amino-3-hydroxynaphathlene-1-sulfonic acid

Amin salt

Diazonium Salt

4-Furan-2-yldiazenyl)-3-hydroxynaphathlene-1-sulfonic acid (FDHNSA)

التحديد الطيفي للايون[19]

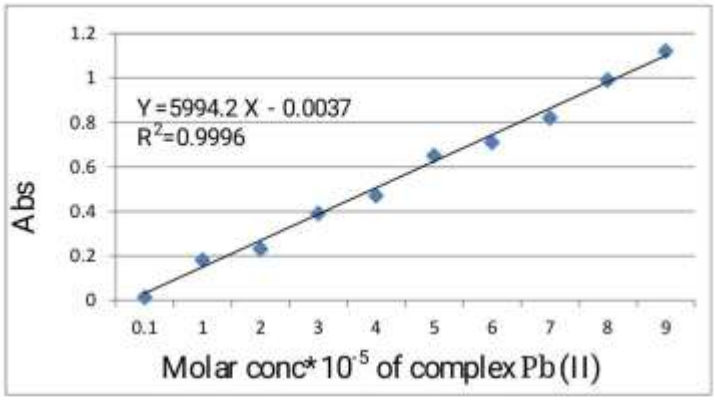
Determintion of ion spectroscopy

ويقدر الرصاص عن طريق التحليل الطيفي باستخدام الطريقة اللونية، طريقة الدایاثیازون، والتي تشمل ما يلي: توضع المحاليل المائية بحجم (5mL) أيون الرصاص بتركيز ($5 * 10^{-4}$ M) والذي يعادل (16µg) عند (الأس الهيدروجيني = (2–3) في قمع فصل السعة (50mL) وإضافة دفعات من محلول الدایثیازون بتركيز ($1*10^{-4}$ M) مذابة في (ccl4)، ثم تهز لمدة دقيقتين، بعد الانتهاء من فصل الطبقة العضوية عن طبقة الماء. ثم دمج الطبقات العضوية ، ثم إضافة (5mL) محلول الأمونيا المخفف للتخلص من الدایثایازون، ثم وضع الطبقة العضوية المستخرجة مع أيون الرصاص في قنينة حجمية سعة (250mL) وإكمال حجم علامة مع (ccl4)، ثم قياس امتصاص الطبقة العضوية (اللون الوردي) في طول الموجة (الحد الأقصى = 538nm) مقابل (ccl4) كمحلول بلانك باستخدام خلايا الكوارتز (1Cm).

منحنى المعايرة لايون الرصاص

Calibration curve of Pb ion

يتبع منحنى معايرة أيون الرصاص العملية اللونية، حيث يتم تحقيق تركيز المحاليل المائية مع زيادة تركيز أيون الرصاص تحت الحجم (5mL) الذي يتراوح بين ($0.3*10^{-5}$–$7.5*10^{-5}$M). تم معالجة هذا المحلول بالطريقة اللونية (الدایثایازون) لتحديد الرصاص ، ثم قيمة امتصاص الطبقة العضوية المستخرجة عند الطول الموجي (الحد الأقصى = 412nm) مقابل الكلوروفورم كمحلول بلانك. ثم رسم العلاقة بين امتصاص (A) الطبقة العضوية مقابل التركيز المولاري وحصلنا على خط مستقيم كما في الشكل (١).



الشكل (1) : منحنى المعايرة لمعقدات أيونات Pb(II) مع الكاشف(FDHNSA)
عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}=486nm)

Molar absorptivity (ε) =5.994*10^{+3} (L.mole^{-1}.cm^{-1})
Sandell's sensitivity = 0.2702 ($\mu g.cm^{-2}$)
Correlation coefficient = 0.9996 (R)

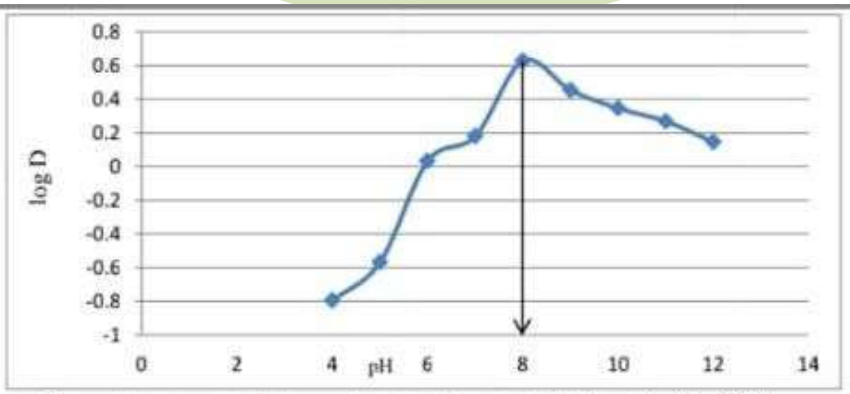
النتائج والمناقشة

RESULTS AND DISCUSSION

- تأثير الدالة الحامضية PH

The effect of PH

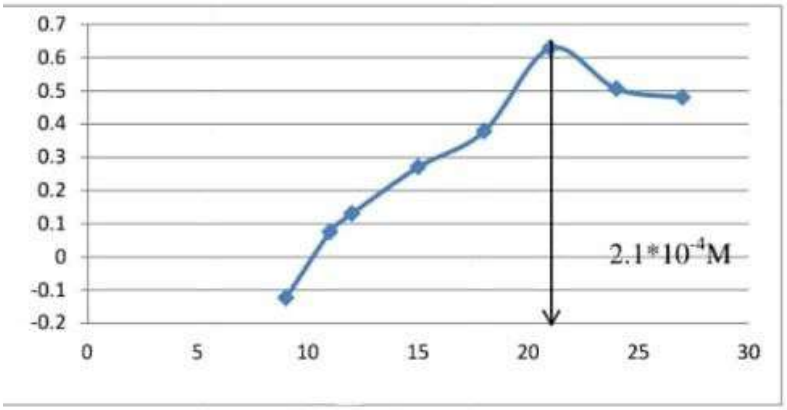
وقد تم الاستخلاص باستخدام مدى واسع من الدالة الحامضية الأس الهيدروجيني PH (4-12) لاستخلاص أيون الرصاص من محلوله المائي تحت الحجم (5mL). بعد تحديد تركيز الأيون الفلزي. ($5*10^{-5}$M) ما يعادل (16µg) ويستخدم (5ml) من الكاشف العضوي المذاب في (ccl4) وبتركيز ($1*10^{-4}$ M). بعد رج المحلول لمدة (10 دقائق) ودرجة الحرارة (25 درجة مئوية)، تم فصل الطبقة العضوية عن الماء وتم حساب قيمة الفلز الأيوني باستخدام طريقة الدايثايازون وتم حساب قيمة التوزيع كما في الشكل (2).



الشكل (2) تأثير الدالة الحامضية pH_{ex} في عملية الاستخلاص أيون Pb^{2+}

- **تأثير التركيز Effect of concentration**

لتوضيح تأثير التركيز في عملية الاستخلاص وتوضيح الروابط بين الايون الفلزي والكاشف العضوي، عندما تكون قد أخذت (5mL) من محاليل الماء للفلز وتحتوي على تركيزات مختلفة يمكن أن تتراوح بين ($0.75*10^{-5}$ – $2.7*10^{-4}$ M) عندما تكون الحامضية (PH = 8) واستخدام (5mL) من الكاشف العضوي مع التركيز ($1*10^{-4}$ M) ، وبعد رج المحلول لمدة (10 دقائق) و (25 درجة مئوية)، وبعد عملية الفصل، حسبت كمية الفلز باستخدام طريقة الدايثايازون ، ثم حسبت نسب التوزيع كما في الشكل (3).

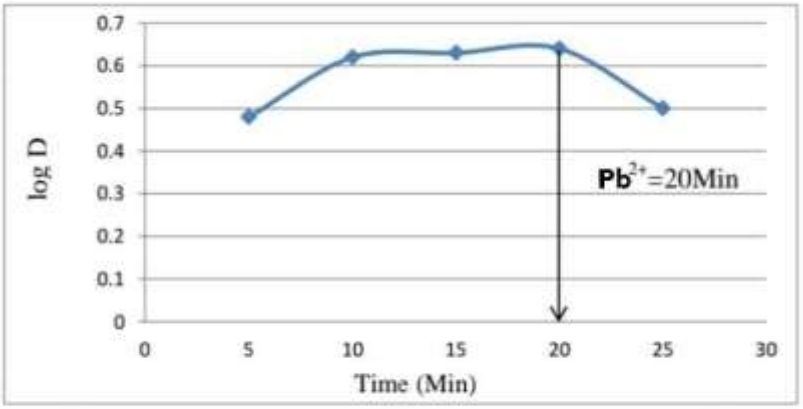


الشكل (3) تأثير تركيز أيون Pb^{2+} على نسبة التوزيع D

- **تأثير زمن الرج**

Effect of shaking time

لتوضيح تأثير زمن الرج وتأثيرها على استقرار المعقد الناتج (5mL) عن أفضل تركيز للأيون الفلزي (M $2.1*10^{-4}$) واستخدام (5mL) من الكاشف العضوي بتركيز (M $1*10^{-4}$)، المذاب في (ccl4) و (PH = 8)، ورج المحلول والربطات المختلفة تتراوح بين (5 دقيقة – 25 دقيقة) ودرجة الحرارة (25 درجة مئوية)، بعد فصل الماء والطبقة العضوية، تم حساب كمية أيون الفلز في الطور المائي باستخدام طريقة الدايثايازون ، ثم تم حساب التوزيع كما في الشكل (٤).



الشكل (4) تأثير زمن الرج في عملية استخلاص ($2.1*10^{-4}$M) من أيون Pb^{2+} مع الكاشف العضوي بتركيز ($1*10^{-4}$M) وبدرجة حرارة المختبر وعند pH=8

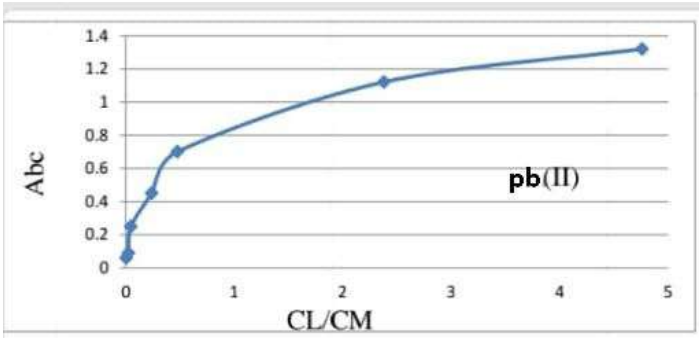
*تعيين التراكيب المحتملة للمعقد [20]

Determination possible comosition

طريقة النسب المولية

Mole ration method

تمت العملية باستخدام (5mL) من الأيون الفلزي وبتركيز ($2.1*10^{-4}$M) وبعد إضافة (5mL) من الكاشف العضوي ولمدى بين (10^{-6} M – 10^{-3}) مع جميع الظروف المثلى و درجة حرارة الغرفة ، نحصل على النسبة المئوية (M – L) كنسبة (2:1) كما في الشكل (5).

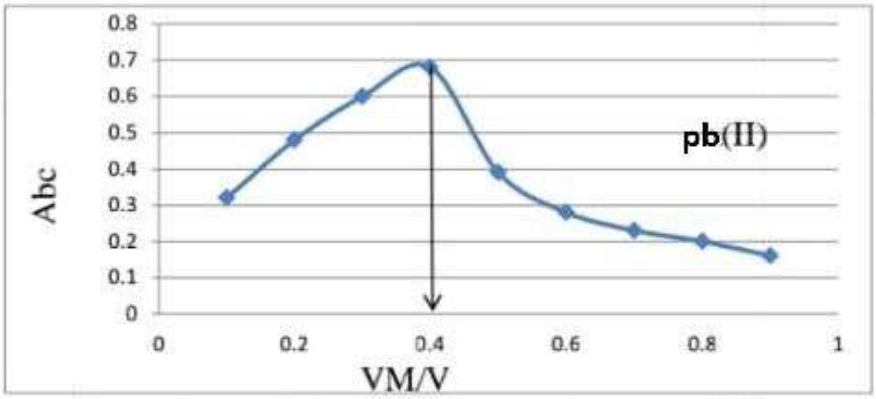


شكل (5) النسب المولية لاستخلاص أيون pb(II) مع الكاشف العضوي

طريقة التغيرات المستمرة

Continuous Variation Method

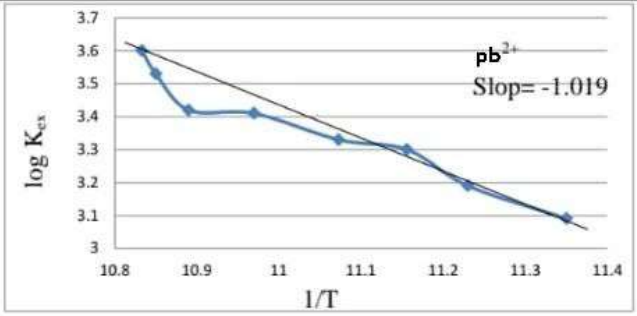
أجريت هذه الطريقة باستخدام تراكيز متساوية من كل من الكاشف العضوي والأيون الفلزي (M $1*10^{-4}$) ، تم خلط كميات متزايدة من أيون الفلز (1–9mL) وتقليل أحجام الكاشف العضوي (9–1mL) مع جميع الظروف المثلى ودرجة حرارة الغرفة كانت النتيجة (M – L) مثل (2:1) كما في الشكل (6).



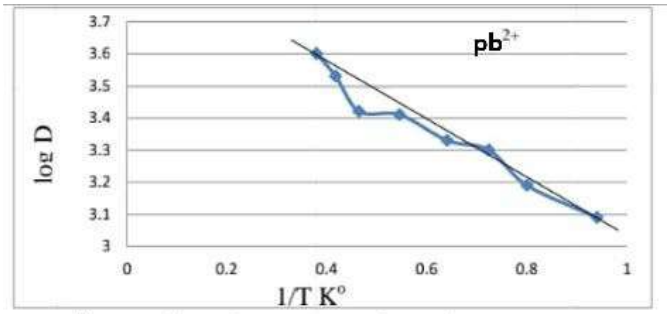
شكل (6) التغيرات المستمرة للتراكيب المحتملة لأيون pb(II) مع الكاشف

- تأثير درجة الحرارة Effect of temperature

أجريت بدرجات حرارة مختلفة باستخدام (5mL) من أيون الفلز بتركيز ($2.1*10^{-4}$ M) ، و (5mL) من الكاشف العضوي بتركيز ($1*10^{-4}$ M) ، بعد تثبيت جميع الظروف المثلى. عند درجات حرارة مختلفة (5C°–50C°) بعد الانتهاء من عملية الاستخلاص تم حساب نسب التوزيع وثابت التوزيع وكذلك القيم الثرموديناميكية للاستخلاص كما في الشكل (7) و (8) والجدول (1).



شكل (7) تأثير درجة الحرارة على قيمة ثابت الاستخلاص K_{ex} لأيون pb(II)



شكل (8) تأثير درجة الحرارة على نسبة توزيع أيون pb(II)

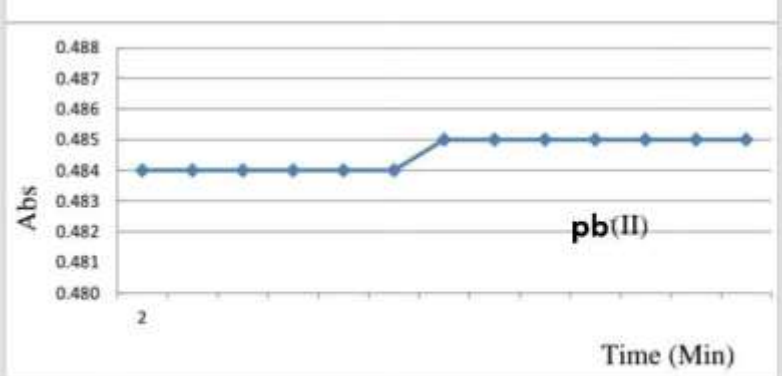
جدول (1) القيم الثرموديناميكية للاستخلاص

M^{2+}	ΔH_{ex} kJ/mole	ΔG_{ex} kJ/mole	ΔS_{ex} J/K.mole
pb^{2+}	0.0195	-70.099	217.000

- تأثير الزمن

Effect of Time

تم قياس معامل الامتصاص للمركب في أوقات مختلفة تتراوح من min (2–240) كما في الشكل (9).



الشكل (9) : منحني تأثير الزمن في استقرارية معقد pb(II) بتركيز $5*10^{-5}M$

- حساب ثابت الاستقرارية[21] Calculate the Stability constant

قيم الامتصاص التي تم الحصول عليها من النسب المولية يمكننا حساب ثابت الاستقرار (β) كما في الجدول (2).

Metal ion complex	A_S	A_m	α	β
$[pb(L)_2]$	0.425	0.456	0.068	29.68×10^{10}

- قياس التوصيلية الكهربائية[22] Electrical conductivity measurement

تم قياس التوصيلية الكهربائية (Am) لمحلول المجمع بالتركيز ($1*10^{-3}$ M) ، باستخدام الإيثانول كمذيب وفي درجة حرارة المختبر ، كما في الجدول (3).

Complex with Reagent	$\Lambda_m(S.mol^{-1}.cm^2)$ In Ethanol
$[pb(L)_2]$	9.63

جدول (3) يمثل قيم التوصيلية للمعقد التناسقي.

درجة الانصهار

Melting point

سجلت درجة الانصهار للكاشف العضوي والمعقد التناسقي كما هو موجود بالجدول (4).

Compound	Melting Point C°	Color
Reagent	130-132	برتقالي محمر
$[pb(R)_2]$	320-322	بني مصفر

جدول (4) درجة انصهار الكاشف العضوي والمعقد التناسقي.

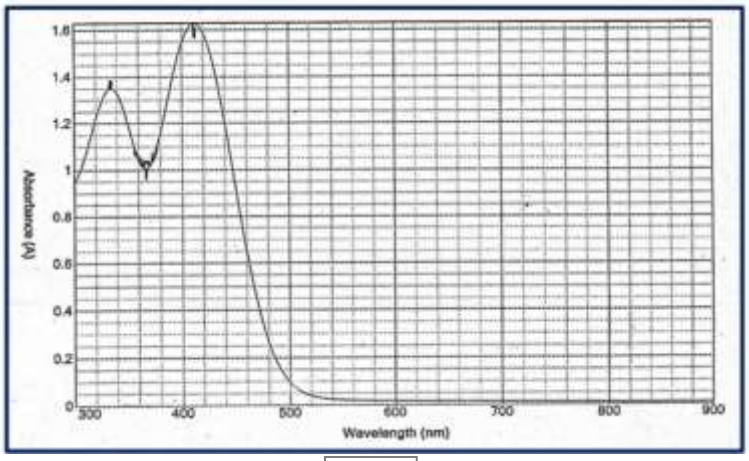
- اطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية [24,23] Spectrum of UV–Vis

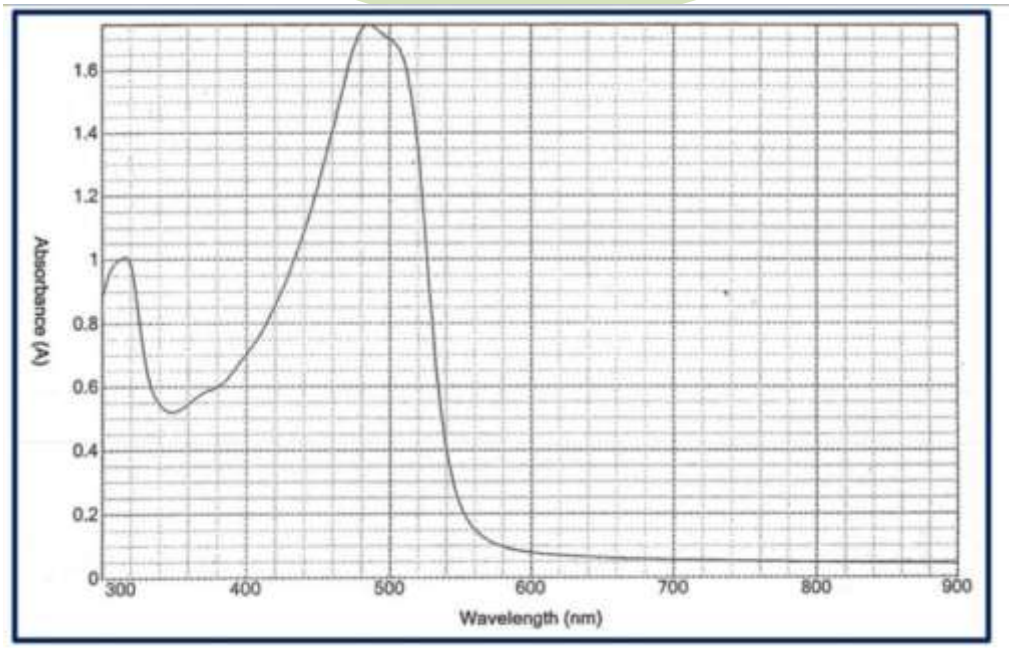
لقد أظهر الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاشف المذاب في الايثانول مقابل الايثانول بوصفه مرجع ثلاث حزم رئيسية في مناطق مختلفة ، ظهرت إصدارات مختلفة من الأعمال الأولى (330nm). الناتجة من انتقالات ($\pi-\pi^*$) للحلقات الاوروماتية واتصالها مع مجموعة الازو الجسرية.

في حين تعود الحزمة الاخيرة ذات الطول الموجي (412 nm) للانتقال الالكتروني ($n-\pi^*$) للكاشف العضوي ويعود السبب في ذلك لاحتواء الكاشف العضوي على المجاميع الأوكسوكرومية المطورة للون [25] ، المتمثلة بمجموعة الأزو الجسرية ومجموعة OH على ما هو موضح في الشكل (10).

وعند مقارنةً طيف محلول الكاشف بطيف المعقد لوحظ تغير لوني واضح من الاصفر الفاتح الى القهوائي مع لمعقد الكاشف pb (II) ونلاحظ ظهور حزم جديده مما يدل على حصول تناسق بين الايون المركزي والكاشف[26] كما في الشكل (11).

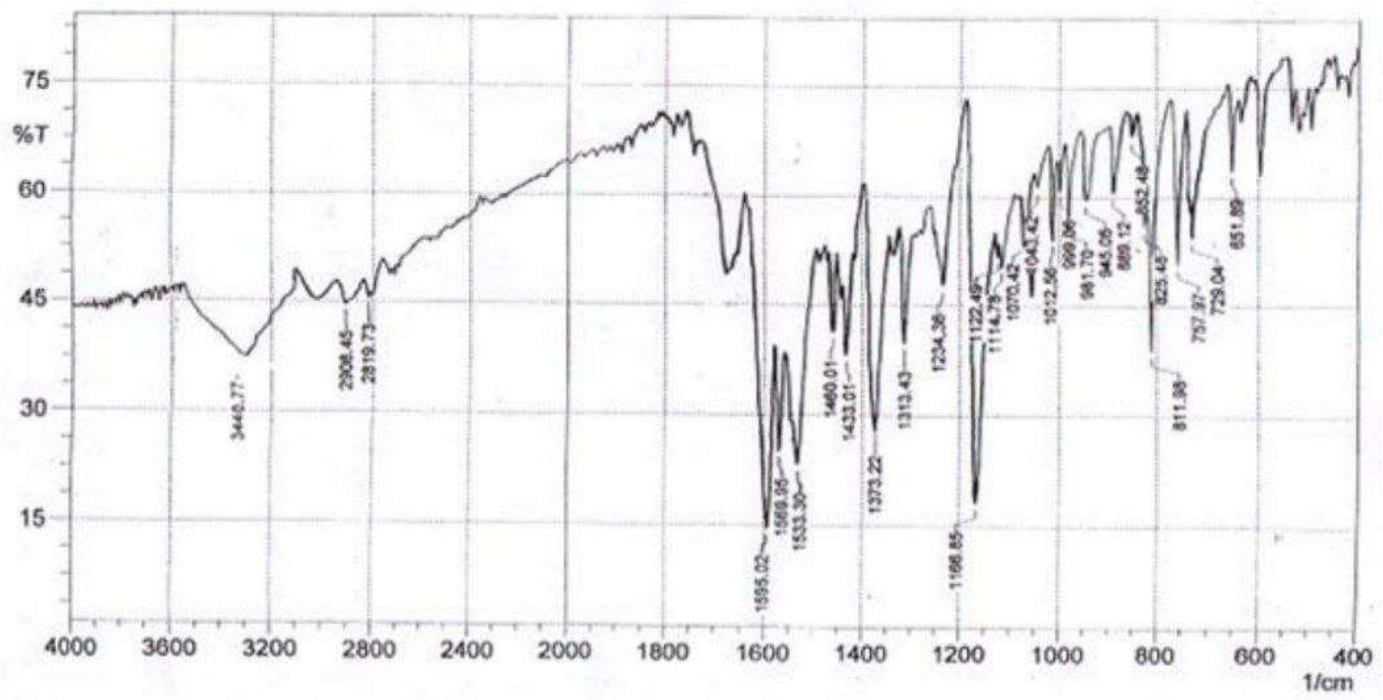
الشكل (10) طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية للكاشف العضوي (FDHNSA).



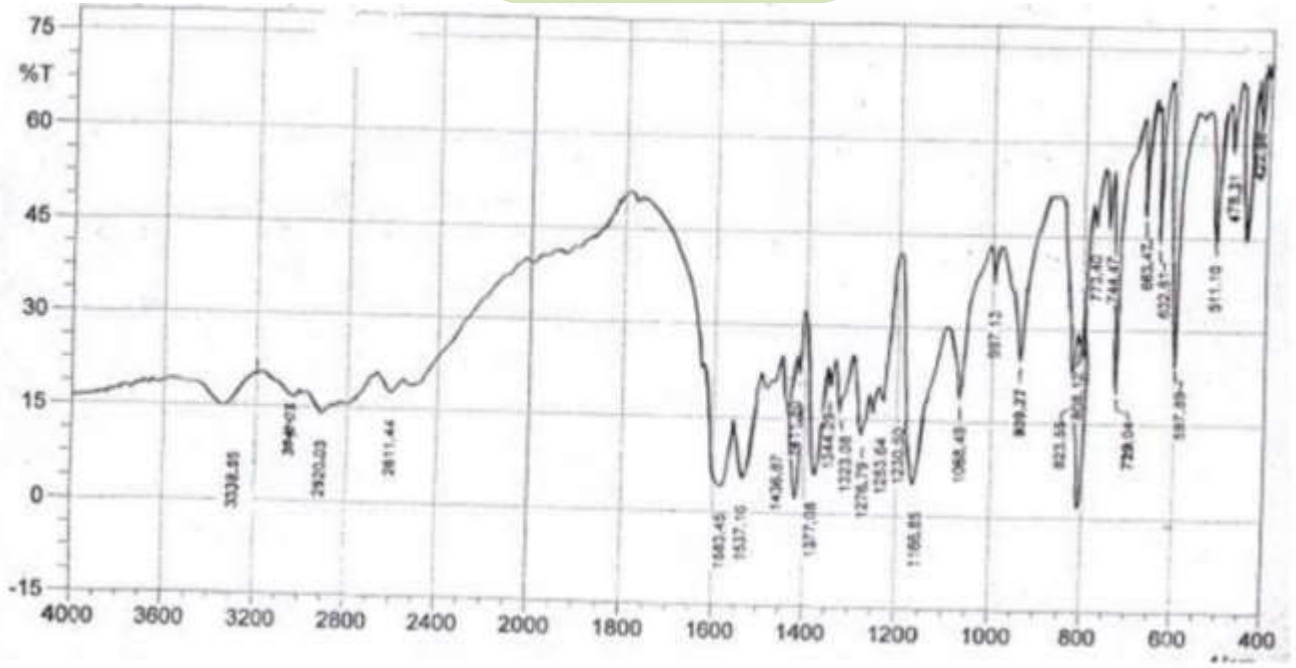


الشكل (11) طيف امتصاص محلول الكاشف (FDHNSA) ومعقد الرصاص عند الطول الموجي الاعظم 486nm.

أطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف العضوي (FDHNSA) ومعقده الايوني الرصاص كما في الشكل (12),(13)



شكل (12) طيف الاشعة تحت الحمراء للكاشف (FDHNSA).



الشكل (13) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الرصاص (II) مع الكاشف (FDHNSA).

تعد دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء من الطرائق المهمة في تشخيص حزم الامتصاص الناتجة من المجاميع الفعالة ، التي من المحتمل أن يتم التناسق بها مع الأيونات الفلزية ، وأن الاختلاف في الموقع وشدة حزم الامتصاص الرئيسة يعد مؤشرا على كيفية حدوث ارتباط بين هذه الأيونات الفلزية والذرات المانحة في الليكاند (الكاشف العضوي) .[27]

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشف العضوي الحر ومعقده مع أيون ، (II) pb, بحسب ما هو موضح في الأشكال (13),(12) ، وعند المقارنة بين أطياف المعقد من جهة وطيف الكاشف العضوي الحر من جهة أخرى لوحظ وجود تشابه في أطياف المعقد مع اختلاف مع طيف الكاشف الحر وأن سبب التشابه يعود لوجود التأثيرات نفسها في اهتزازات الكاشف العضوي[28] . كما في الجدول (5).

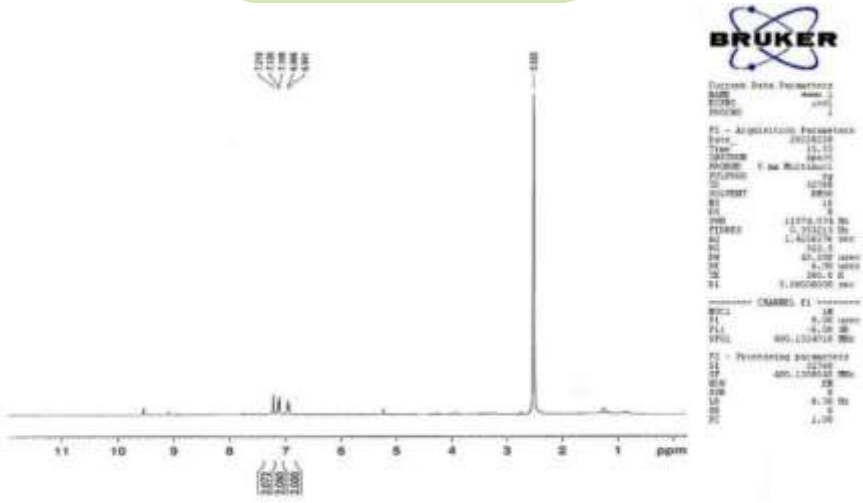
Group	Ligand	pb(II)
V(O-H)	3178 m.br	-
V(C=N)	1645 S	1635 Vs
V(N=N)	1512 S 1489 br	1496 S
V(C=C) pH	1366 S 663 S	1365 m 648 m
V(C-S)	1273 m	1281 S
V (C-N=N-C)	1219 m	1218 S
V(M-O)	-	564 W
V(M-N)	-	473 W

قوية جداً = V_s قوية =S متوسطة =m ضعيفة=W
عريضه=br

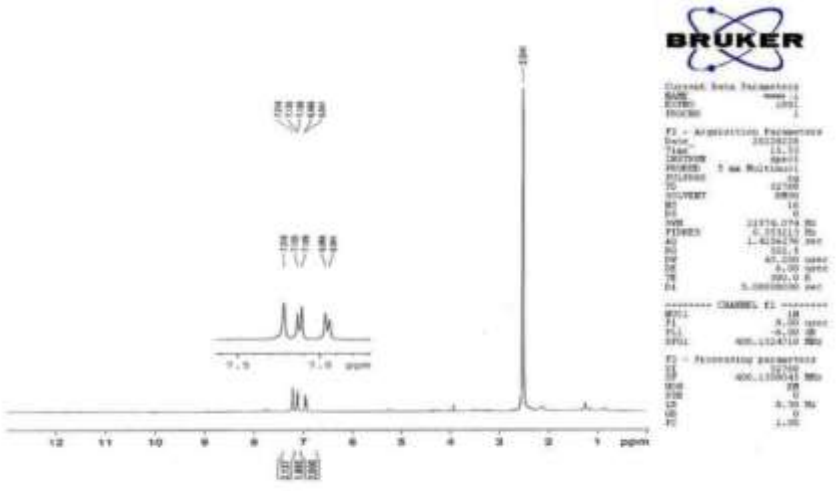
الجدول (5) حزم الاشعة تحت الحمراء للكاشف FDHNSA ومعقد الرصاص

أطياف H^1NMR لراسب معقد الرصاص والكاشف العضوي FDHNSA [30,29]

سجلت أطياف الرنين النووي المغناطيسي H^1NMR للكاشف العضوي (FDHNAS) ومعقده مع أيون pb (II) وبحسب ما هو موضح في الأشكال (14) إلى (15) . ويلاحظ فيها تغير ملحوظ في أطياف المعقد عن طيف الكاشف الحر . وأظهر طيف الكاشف الحر قمة امتصاص عند (9.68ppm) وهي ترجع إلى (SO_3H) في الحلقة الأروماتية وقمة امتصاص أخرى عند (2.52ppm) ترجع إلى المذيب المستخدم DMSO وظهور قمة صغيرة تعود إلى (O – H) الأمين الأروماتي في المنطقة (5.31ppm) أما طيف المعقد فقط لوحظ اختفاء قمة الـ (O – H) بسبب اشتراكها في عملية التناسق وكذلك اختفاء مجموعة قمة (SO_3H) (هيدروجين مجموعة السلفونيل) بسبب الوسط القاعدي المستخدم وتحويلها إلى ملح ($-SON_3Na$) وكذلك نلاحظ أن قيم C – H الأروماتية للفيوران تتداخل مع قيم C – H الأروماتية العائدة للحلقة الأروماتية في المنطقة (7.21ppm– 6.94) . كما في الشكل (14),(15).



شكل (14) طيف H^1NMR للكاشف FDHNSA



شكل (15) طيف H^1NMR لمعقد الرصاص (II) مع الكاشف FDHNSA

التوصيات

Recommendation

1- تحضير مشتقات جديدة للكاشف العضوي لتحسين الانتقائية وصفات الكاشف لاستخدامها في تقدير عناصر أخرى.

2 – نظرا للاستقرار العالي لهذه المركبات ، يمكن أن تكون معقدات مختلفة لهذه المركبات أعدت مع عناصر أخرى من الجدول الدوري.

3- دراسة الفعالية البيولوجية للكاشف المحضر (FDHNSA) بسبب تمتع اصباغ الازو لبفعالية بايولوجية في عزلات بكتيريه وتطبيقات طبية اخرى.

4- دراسة تأثير هذا المركب على البكتيريا في الأنسجة الحية.

5- إمكانية استخدام الكاشف المحضر في مجالات تطبيقية على عناصر اخرى ، على سبيل المثال في الصلب والتربة.

الاستنتاجات

- 1سهولة تحضير الكاشف العضوي عن طريق الحصول على ملح الديازانيوم للأمين الاوروماتي بدرجة (0– 5C°)

2- سهولة تحضير المعقدات التناسقية تحت الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة.

3- الكاشف العضوي (DMPAHQ) يسلك سلوك كاشف ثنائي السن.

4- أظهرت نتائج الحسابات للقيم الثرموديناميكية أن عشوائية عالية وقيم طاقة حرة عالية ايظاً ومعضمها ماص للحرارة .

5- الكاشف لديه القدرة على استخلاص الأيونات الفلزية الاخرى بعد توفير أفضل الظروف.

6- أظهرت نتائج النسب المولية والتغيرات المستمرة أن النسبة بين (أيون: كاشف) هي (2:1).

References

[1] N.G.G. Tan, "Functional groups in azo dyes". Thesis, wagen ingen university. (2001)

[2] N.A. Fakri and S.B. Dkan, J.of. Educ., University of Salah Al-din, (1990).

[3] J.H. Mendez, B. Corderoj, L.Pavan and j.c. Miralles, 113, 929, (1988).

[4] J.ching. and J.C.Bailar, J.R., Lnorg.chem. Acta,145,181, (1988).

[5] S.Shibata,M.Furukawa and K.Goto,Anal,Acta71,85, (1974).

[6] Y.Shijo and T.Shimizn,Analyst113,1210,(1988).

[7] N.C. Lochema, Kaznesov, P.North and Czechoslovakia, Talanta ,16.2.1,(1969).

). [8] Y. Liand and W.wong,J.Cluster.Sci,12,595,(2002

[9] J.Paron, B. Cordero, J.H. Mendez and J.Miralles, Analyst, 144,849,(1989).

[10] J.H.D.Eland and C.J.Danby,J.Chem.Soc.,5935,(1965).

[11] G.G.Mohamed ,Nadia E.A,El. Gamel, F.Teixidor '[complexes of 2-(2- benzimid azolylzo)4-acetamid phenol] poly heron,20,2689-2696,(2001).

[12] Afaq Jaber. K. "prepare (IIb) complexes ion with the ligand PANMP and study spectrally". Kufa Journal of chemistry sciences issure1,Page(50-59) ،

[13] I.Apro.Tor "Copper(II) ,Zinic(II)and Nickl(II) complexes Imidazole containing ligands and inositol derivatires equilibrium staracture hydrolytic activity" University of zeyed (2002).

[14] Mohammed K. Kahlol "Extraction and Determination of same Drugs and Metal Ious using new polymer" university of Kufa (2018).

[15] C. Fernandez Pereira and J.Gasch Gomez [Derivatives of imidazole as spectrophotometric analytical reagents] Jou. microchemica Aceta,(2005).

[16] H.A.Salih ,Ph.D., "Prepration of a new reagents from reaction 2- amino benzo amedizol with some melal ions", University of Babylon,(2002).

[17] A.Geronikaki and D.Hadji pavlou-litina,C.Chatzio Poules and G.Soloupis molecules ,81,(472-479),(2003). (

[18] S.Shibata ,M.Furkawa and R.Nashhma ,Anal ,chem Acta,81,131,(1976).

[19] A. E. Haevy and D. L. Manning ; J. Am. Chem. Soc., 72, 4488,(1950).

[20] W. C. Vosburgh and G. R. Looper ; J. Am. Chem. Soc., 63, 437,(1941).

[21] Robinson, R. A., stokes, R. H. Electrolyte solution. New York physicochemical press, 6th edition P.P. 113-5 ,(1955).

[22] D. G. Patel and N. K. Prajapati ; A. J. B. P. R., 2(1): 255-261, (2012).

[23] O.¨O zenkarakus and H. delig¨oz ; Turk J. Chem., 35, 87 – 98, (2011).

[24] Q. Fengxian, C. Yonglin, X. Hongliang, J. Yom and Z. Yumine Dyes and pigments, 75, 454-459, 2007). (

[25] M. S. Masoud. E. A. Khalil, A. M. Hindawy, A. E Ali and E. F Mohamed ; Spectro Chimica Acta, 60, 2807-2817, (2004).

[26] M. S. Masoud, A. E. Ali, M. A. Shaker and M. Abdul Ghani ; Spectro Chimica Acta, part A, 60, 3155-3159, (2004).

[27] A. S. Alimmari, A. D. Marin Kovic, D. Z. Mijin, N. V. Valentic, N Todorovic and G. S. Uscumlic; J. ,Scrb. Chem. Soc. 75(8): 1919-1032 ,(2010).

[28] H. M. Farhan; MSc. University Of Kufa, (2003).

[29] R. Bianchini, M. Bonanni, M. Corsi and A. S. Infantion; Tetrahedron , 8644-8636,68,(2012).

[30] Y. R. Hikmat ; University. of Mousl, (1999).