

تحضير حمض N- α^1 - هيدروكسي بنزويل - α -

بنزيلدينيل) انترانيليك , واستخدامه في استخلاص بعض

كاتيونات العناصر الانتقالية

الدكتور خليل الكردي	الدكتور فاروق قنديل
أستاذ مساعد في قسم الكيمياء العضوية	أستاذ في قسم الكيمياء العضوية
كلية العلوم - جامعة حلب	كلية العلوم - جامعة دمشق

تيماء العوض

كلية العلوم بنير الزور - جامعة الفرات
طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء العضوية

الملخص

اصطنع في هذا العمل المستخلص الآتي والذي نعتقد أنه يحضر للمرة الأولى والذي يمكن تسميته حسب IUPAC : حمض N- α^1 - هيدروكسي بنزويل - α - بنزيلدينيل) انترانيليك). وقد عيّنت هويته باستخدام مطيافية الكتلة (MS) - ومطيافية (IR) , وقد تم استخدام أساس شيف المحضرفي استخلاص بعض العناصر مثل: ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}$) من طور مائي إلى طور عضوي لا يمتزج بالماء. وقد درست بعض شروط الاستخلاص مثل تأثير تركيز المرتبطة , وتغيير قيم ال PH , وزمن المزج , وطبيعة المحلات المستخدمة (التولوين, الكلوروفورم , ثنائي كلورو الميثان , مخلات الإيثيل) , و تأثير الأنيونات المرافقة مثل (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^-) وتأثيرها على النسبة المئوية للاستخلاص وقد حسب ثابت الاستخلاص ونسبة التوزع بين الطورين المائي والعضوي .

الكلمات المفتاحية : أساس شيف , استخلاص العناصر الانتقالية ,

نسبة التوزع , ثابت الاستخلاص , النسبة المئوية للاستخلاص .

المقدمة:

لوحظ في أوائل القرن العشرين أن عدداً من المعادن تتفاعل مع المركبات العضوية التي تكون على شكل مرئيطات مخلبية مشكلة معها معقدات ملونة بحيث تتحلل هذه المعقدات في المحلات العضوية ولا تتحلل في الماء ، حيث يرتبط المعدن في هذه المركبات إلى ذرتين مانحتين على الأقل مثل (N, O, S, ...) [1] . وذلك اعتماداً على قدرتها على تكوين معقدات من خلال الأزواج الالكترونية الحرة التي تملكها هذه المركبات والقادرة على منحها . حيث تقوم على نقل المادة المنحلة من الطور المائي إلى طور آخر مائل غير قابل للتحلل بالماء هو الطور العضوي [2]. وقد استخدمت أسس شيف في عمليات الاستخلاص على نطاق واسع وفي مجالات مختلفة حيث أن 20% تقريباً من الإنتاج العالمي للنحاس يتم الحصول عليه عن طريق عمليات الاستخلاص وخاصة باستخدام الأوكسيم الفينولي [3] . أما بالنسبة للبنزوين فقد استخدم في عمليات الاستخلاص لوحده أو بوجود مستخلص مساعد آخر . فمثلاً استطاع M.M.El-ajaily and A.A.Maihub [4,5] استخلاص المنغنيز الثنائي من محاليله المائية بتشكيل معقد مع البنزوين صيغته $3H_2O \cdot [Mn(B)(OH)(H_2O)_3]$. أما بوجود الساليسيل الدهيد كمستخلص مساعد مع البنزوين تمكن من استخلاص $Co(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$ وتشكيل معقدات ملونة تم تحليلها وتحديد كمية العناصر فيها بتقنية الامتصاص الذري . وكذلك الأمر بالنسبة لحمض الأنترانيليك فقد استخدم كعامل معقد جيد للعديد من العناصر فقد استخلص Harvey عام (1947) ال $Pu(IV)$ [6] بتشكيل معقد مع حمض الأنترانيليك ، أما Hök فقد استخلص عناصر اللانثانيدات [7] ، وقد تمكن Shyaanova and Boyarkina [8] عام (1970) من استخلاص $Ni(II)$, $Cd(II)$, $Co(II)$ من محاليلها المائية باستخدام حمض الأنترانيليك لوحده دون وجود مستخلص آخر مع دراسة تأثير تغيرات pH الوسط وتركيز الحمض على تشكيل هذه المعقدات ، وتعود أهمية هذا النوع من المركبات ومشتقاتها إلى إمكانية استخدامها في تعيين تركيز أيونات المعادن الثقيلة الضارة بالبيئة

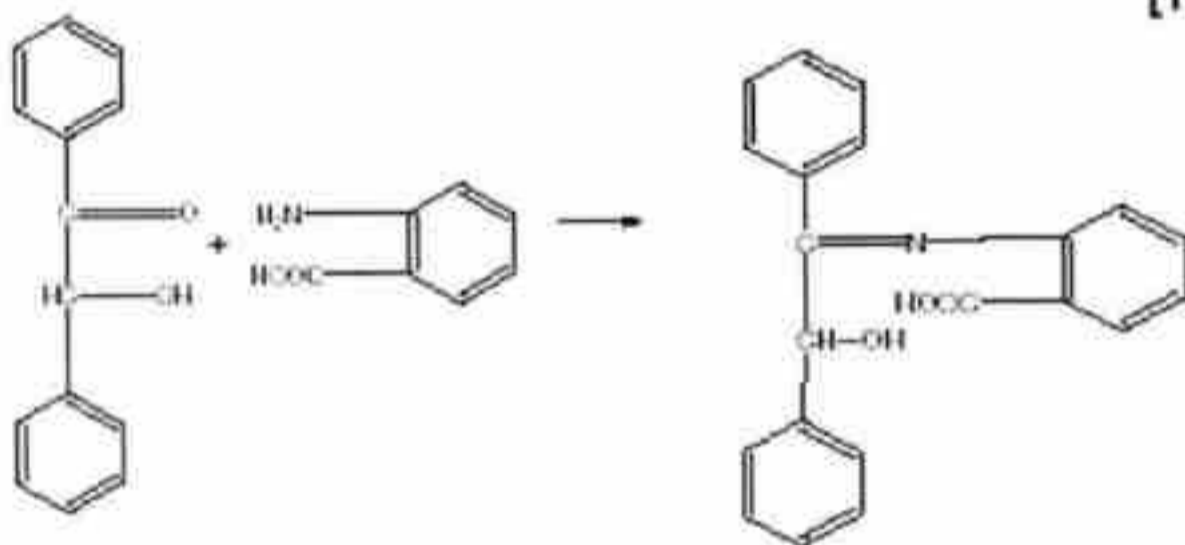
وعزلها، كما استخدمت كإنصاف نوافل للعديد من التجارب الكيميائية ومضادات للتآكل وخاصة بتفاعلات الوساطة الغير متجانسة [9] والطلاء الغلفاني والفعالية الحفزية بالتفاعلات [10] وتطبيقات كثيرة أخرى. وفي هذا البحث حضر أساس شيف والذي يمكن استخدامه في استخلاص بعض العناصر الانتقالية على هيئة أزواج أيونية.

القسم التجريبي

تحضير حمض α -N (α' هيدروكسي بنزيل - α - بنزليدينيل) انترانيليك
:(IUPAC)

يحل (13.7) غ (0.1 مول) من حمض الأنترانيليك و (21.2) غ (0.1 مول) من البنزوين في (100) مل من الايثانول ، يسخن المزيج مع التحريك المستمر عند الدرجة 40°C - 50°C مدة ساعة

[11]



يترك المزيج ليبرد فتتشكل بلورات شفافة، رشح الراسب وغسل بالماء عدة مرات ثم أعيدت بلورته من الايثانول، فتشكلت بلورات أبرية الشكل شفافة، ينحل المركب المحضر بالكلوروفورم والتولوين وثنائي كلورو الميثان . يشكل أساس شيف الناتج معقدات مع بعض كاتيونات المعادن الانتقالية ، فمع النحاس يتشكل معقد برتقالي ومع النيكل أصفر مخضر ومع الكوبالت أصفر فاتح ومع الزنبق

أصفر باهت. تمت الاستفادة من خاصية تشكيله لهذه المعقدات فى استخلاص الكاتيونات المذكورة من الطور المائى إلى الطور العضوي الذي لا ينحل فيه .

بمردود (71.43 %)

درجة الانصهار °C (79-80) Rf = 0.5 (أسيتون: ماء) (50:50V:V) .

M/Z = (81 % , M+) 331

IR (KBr ,cm⁻¹) :

3400(O-H), 3000(Ar-H) , 2900 (C-H) ,

1705(-c=O) , 1670 (C=N)

تم التأكد من بنية المرئبطة من طيف (IR) حيث اختفت عصابات امتصاص الزمرة الكربونيلية -C=O (1712 cm⁻¹) والأمينية NH₂ (3400 cm⁻¹) وظهرت عصابة الامتصاص للزمرة الإمينية -C=N (1670 cm⁻¹) التي تؤكد على وجود المركب المقترح .

الأجهزة المستخدمة :

- (1) - محرك مغناطيسي
- (2) - ميزان الكتروني نو اربع ارقام عشري Sartorius - BI210 S- germany
- (3) - جهاز الامتصاص الذري HITACHI GPC 32 AA-
- (4) - مقياس PH نوع PH 720 (germany) WTW
- (5) - جهاز سبيكترو فوئومتر (UV-VIS) JASCO -V-630-Japan
- (6) - جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HITACHI- (Japan)
- (7) - مطياف ما تحت الأحمر FT\ IR - 4100 - JASCO - Japan
- (8) - رجاج كهربائي HS 260

طريقة الاستخلاص :

في ورق مخروطي سعته (25) مل وضع 5مل من المحلول المائي للكاثيون المراد استخلاصه بالتركيز 10^{-4} مول / ل مع 5مل من محلول المرتبطة المحضرة منحل بالكوروفورم والتولوين . بالتحريك المستمر بواسطة الخلاط المغناطيسي و ضبط درجة الحرارة عند درجة حرارة الغرفة [12]. بدأت عملية الاستخلاص بانتقال الكاثيون تدريجياً من طوره المائي إلى الطور العضوي ، و وضع المزيج في قمع فصل وبعد انتظار فترة من الزمن حتى يتصلب الطوران بشكل جيد ، فصلت الطبقة المائية عن الطبقة العضوية ، عينت تراكيز الكاثيونات المستخلصة بالامتصاص النري. أعيدت التجربة ثلاث مرات $n=3$ وبمستوى ثقة

$95\% = \alpha$ حسب قيمة المتوسط (X) والحيود القياسي (S) من العلاقتين [13]

$$X = \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$$

S: الحيود القياسي ويعطى بالعلاقة

$$S = \frac{\sqrt{\sum(X_i - \bar{X})^2}}{n-1}$$

t: يدعى باختبار t ويعتمد على درجات الحرية ومستوى الثقة

البارامترات المرتبطة بعملية الاستخلاص :

- نسبة التوزيع (D) Distribution Ratio :

وهي تمثل نسبة تركيز الكاثيونات ما بين الطورين المائي والعضوي وتحسب من

العلاقة [14,15] :

$$D = \frac{[MLnAm]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}} \quad (1)$$

- ثابت الاستخلاص (Kex) Extraction constant :

يحسب ثابت الاستخلاص من العلاقة [16,17] :

$$Kex = \frac{[MLnAm]}{[M^{m+}][A]^m[L]^n} \quad (2)$$

- النسبة المئوية للاستخلاص (p%) Extraction Percent :

حسبت النسبة المئوية للاستخلاص من العلاقة:

$$P\% = [1 - 1/(1+D)] \times 100 \quad (1)$$

M^+ : كاتيون المعدن مثل: ($Co^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$)

A^- : الأنيون السالب المرافق للكاتيون ، L : المرتبطة ، n : عدد مولات المرتبطة

$[M]^{m+}$: تركيز الكاتيون ، $[ML_nAm]_{org}$: تركيز المعقد بالطور العضوي

تحضير المحاليل اللازمة للاستخلاص :

1-حضرت التراكيز الاتية (0.5 , 1 , 1.5 , 2 , 2.5 , 3) $\times 10^{-4}$ مول / ل من

محلول المرتبطة المحضرة في محلات مختلفة مثل الكلوروفورم و التولوين و ثنائي

كلورو الميثان . حـلـل (0.0996 غ , 0.083 غ , 0.0664 غ ,

0.0498 غ , 0.0332 غ , 0.0166 غ) من المرتبطة نفسها على الترتيب في

1000 مل من المحلات المختلفة (الكلوروفورم و التولوين و ثنائي كلورو الميثان).

2- حضرت محاليل موقية ذات الرقم الهيدروجيني PH ما بين (3-11)

باستخدام حجوم محسوبة من الأمونيا وحمض الخل . (يؤخذ 100 من حمض الخل

0.1 مول / ل و أضيف له بالتدريج من الأمونيا ذات التركيز 0.1 مول / ل حتى

الحصول على ال PH المطلوب ، ثم يضاف 5مل من كلوريد الصوديوم ذي

التركيز 0.1 مول / ل ، أما المحاليل الموقية ذات الرقم الهيدروجيني PH=

(1,2) فتحضر باستخدام محلول حمض كلور الماء .

النتائج والمناقشة

دراسة العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص

1- دراسة تأثير تركيز المرتبطة في عملية الاستخلاص :

استخلاص النحاس الثنائي بمحاليل مختلفة التركيز من المرتبطة (I) وتعيينه

بالامتصاص الذري :

حضرت محاليل مختلفة التركيز من المرتبطة (I) وفق الترتيب :

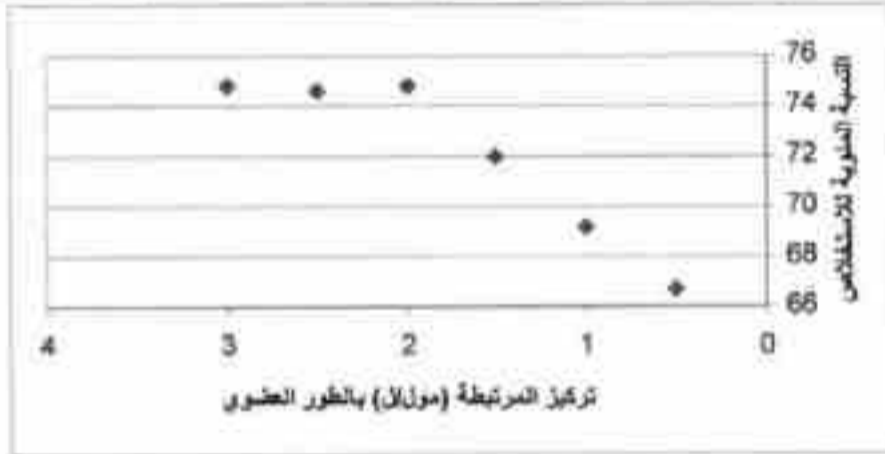
(3, 2.5, 2, 1.5, 1, 0.5) × 10⁻⁴ مول / ل في محل الكلوروفورم وعين

تركيز النحاس الثنائي المستخلص فحصلنا على النتائج التالية :

الجدول (1) نتائج استخلاص أيون النحاس الثنائي بالتركيز 10⁻⁴ مول/ل من المرتبطة

(I) في محل الكلوروفورم والمعين بالامتصاص الذري .

P% النسبة المئوية للاستخلاص $X \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	[Cu ²⁺] _{org} تركيز النحاس المستخلص (10 ⁻⁴ مول/ل) ×	[Cu ²⁺] _{aq} تركيز النحاس المتبقي في الطور المائي بعد الاستخلاص (10 ⁻⁴ مول/ل) ×	[L] _{org} تركيز المرتبطة (I) في الطور العضوي (10 ⁻⁴ مول/ل) ×
66.7±0.2	0.667±0.002	0.333±0.002	0.5
69.2±1.2	0.692±0.012	0.308±0.012	1.0
72.0±0.2	0.720±0.002	0.280±0.013	1.5
74.8±0.1	0.748±0.001	0.252±0.005	2.0
74.6±1.3	0.746±0.013	0.254±0.004	2.5
74.8± 1.2	0.748±0.012	0.252±0.001	3.0



الشكل (1) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي بدلالة تركيز المرتبط

(I) في محل الكلوروفورم والمعين بالامتصاص الذري.

وبلاحظ من الشكل (1) أن أفضل نسبة لاستخلاص النحاس الثنائي باستخدام

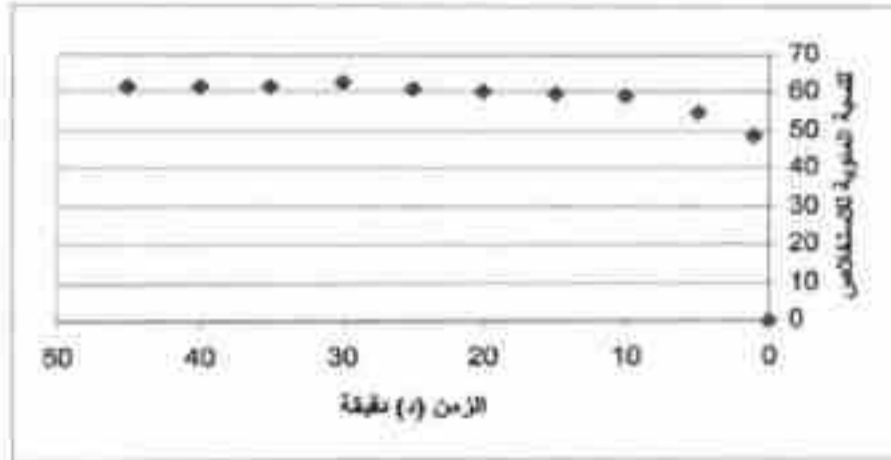
محاليل مختلفة للتركيز (3, 2.5, 2, 1.5, 1, 0.5) × 10⁻⁴ مول / ل من

المرتبطة (I) هي نسبة كاتيون:مرتبطة (2:1) وإن أي زيادة في تركيز المرتبطة فوق هذه النسبة لايزيد من نسبة الاستخلاص.

2-دراسة تأثير زمن المزج في عملية استخلاص النحاس الثنائي :

استخدم محلول المرتبطة (I) بالتركيز 2×10^{-4} مول / ل خلال أزمنة مختلفة لاستخلاص النحاس الثنائي وتعيينه بالامتصاص الذري فحصلنا على النتائج الآتية:
الجدول (2) نتائج استخلاص النحاس الثنائي بمحلول المرتبطة (I) بالتركيز 2×10^{-4} مول/ل في محل الكلوروفورم خلال أزمنة مختلفة والمعين بالامتصاص الذري.

الزمن (دقيقة)	$[Cu^{2+}]_{aq}$ تركيز النحاس المتبقي في الطور المائي بعد الاستخلاص $\times (10^{-4})$ مول/ل	$[Cu^{2+}]_{org}$ تركيز النحاس المستخلص $\times (10^{-4})$ مول/ل	P% النسبة المئوية للاستخلاص $X \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
1	0.511±0.002	0.489±0.002	48.9±0.2
5	0.452±0.003	0.548±0.002	54.8±0.2
10	0.412±0.012	0.588±0.012	58.8±1.2
15	0.402±0.001	0.598±0.001	59.8±0.1
20	0.398±0.0013	0.602±0.0013	60.2±0.12
25	0.389±0.01	0.611±0.012	61.1±1.2
30	0.376±0.011	0.624±0.011	62.4±1.1
35	0.388±0.013	0.612±0.012	61.2±1.2
40	0.387±0.004	0.613±0.003	61.3±0.3
45	0.387±0.014	0.613±0.014	61.3±1.4



الشكل (2) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي خلال أزمنة مختلفة .
 يلاحظ من الجدول (2) أن الزمن اللازم للحصول على التوازن في عملية
 لاستخلاص يحدث بعد نصف ساعة من الزمن وإن أي زيادة في زمن المزج
 يعطي تقريبا نفس النسبة المئوية للاستخلاص .

3-دراسة تأثير المحلات في عملية الاستخلاص :

عين تركيز النحاس الثنائي المستخلص بمحلول المرتبطة (I) بالتركيز
 2×10^{-4} مول/ل في محلات مختلفة (الكلوروفورم ، التولوين ، خلاص الإيثيل)
 بالامتصاص الذري فحصلنا على النتائج التالية :

الجدول (3) نتائج استخلاص النحاس الثنائي بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4}
 مول/ل في محلات مختلفة والمعين بالامتصاص الذري.

المحل	$[Cu^{2+}]_{org}$ تركيز النحاس المستخلص (10^{-4} مول/ل) \times	$[Cu^{2+}]_{aq}$ تركيز النحاس المتبقي في الطور المائي بعد الاستخلاص (10^{-4} مول/ل) \times	P% النسبة المئوية للاستخلاص $X \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
الكلوروفورم	0.654±0.003	0.346±0.003	65.4±0.3
التولوين	0.589±0.0013	0.411±0.002	58.9±0.13
خلاص الإيثيل	0.511±0.0018	0.489±0.018	51.1±0.18
ثنائي كلورو الميثان	0.651±0.0012	0.349±0.0120	65.1±0.11

يلاحظ من الجدول (3) أن المحل الأفضل هو الكلوروفورم حيث تكون نسبة الاستخلاص مرتفعة باستخدام المرتبطة (I) . كما نلاحظ أن النسبة باستخدام ثنائي كلورو الميثان تكون قريبة جدا من النسبة بوجود الكلوروفورم ، أما بالنسبة للتولوين و خلات الإيثيل فتكون النسبة المنوية للاستخلاص أقل من ذلك بقليل .

4- دراسة تأثير طبيعة الأنيون المرافق للكاتيون في عملية الاستخلاص :

استخلاص النحاس الثنائي بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول /ل

في محل الكلوروفورم باستخدام أنيونات مختلفة وتعيينه بالامتصاص الذري :
عين تركيز النحاس الثنائي المستخلص بمحلول المرتبطة (1) ذات التركيز 2×10^{-4} مول /ل في محل الكلوروفورم باستخدام أنيونات مختلفة بمطابقة الامتصاص الذري فحصلنا على النتائج الآتية :

الجدول (4) نتائج استخلاص النحاس الثنائي بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4}

مول / ل في محل الكلوروفورم باستخدام أنيونات مرافقة مختلفة :

الأنيونات المرافقة	$[Cu^{2+}]_{org}$ تركيز النحاس المتبقي في الطور المائي بعد الاستخلاص $(10^{-4} \text{ مول/ل}) \times$	$[Cu^{2+}]_{org}$ تركيز النحاس المتبقي في الطور المائي بعد الاستخلاص $(10^{-4} \text{ مول/ل}) \times$	P% النسبة المنوية للاستخلاص $X \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
نترات NO_3^-	0.322±0.0014	0.322±0.0011	67.8±0.14
كلوريد Cl^-	0.351±0.0022	0.351±0.002	64.9±0.22
SO_4^- كبريتات	0.462±0.013	0.462±0.012	53.8±1.3
CH_3COO^- خلات	0.177±0.003	0.823±0.003	17.7±0.3

يلاحظ من الجدول (4) أن أفضل أنيون مرافق يعطي نسبة استخلاص مرتفعة بالنسبة للمرتبطة (I) هو أنيون النترات ، ويعمل ذلك بأن أنيونات المعادن القاسية مثل الكبريتات لا تميل للانحلال في أسس شيف ، أما أنيونات المعادن اللينة مثل الكلوريد فهي تملك ألفة تجاه أسس شيف ولكن تصادفنا في هذه الحالة معوقات تمثل

في عمليات إعادة استرجاع المستخلص من الطور العضوي ، أما أيون النترات اللين فيمتاز بألفة كبيرة تجاه أسس شيف يسمح باستعادتها من الطور العضوي [18]

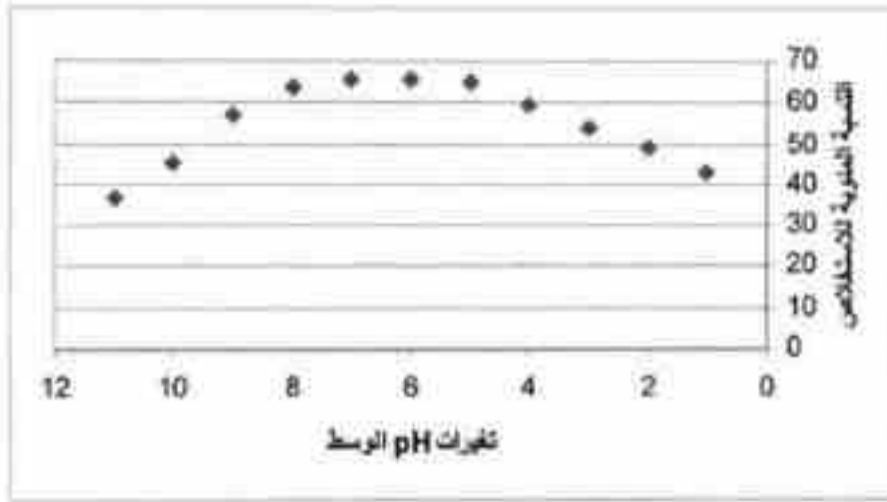
5- دراسة تأثير ال pH في عملية الاستخلاص :

5-1- استخلاص النحاس الثنائي بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول/ل في محل الكلوروفورم عند قيم مختلفة ل pH الوسط المائي وتعيينه بالامتصاص الذري:

عين تركيز النحاس الثنائي المستخلص بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول /ل في محل الكلوروفورم وتعيينه بالامتصاص الذري عند قيم pH مختلفة للوسط المائي فحصلنا على النتائج التالية:

الجدول (5) نتائج استخلاص النحاس الثنائي بالمرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول/ل في محل الكلوروفورم عند قيم مختلفة ل PH للوسط المائي وتعيينه بالامتصاص الذري:

النتيجة النسبية المئوية للاستخلاص $X \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$	تركيز النحاس المستخلص $(\text{مول/ل}) \times 10^{-4}$	تركيز النحاس المتبقي في الطور المائي بعد الاستخلاص $(\text{مول/ل}) \times 10^{-4}$	pH الوسط المائي
42.8±0.5	0.428±0.005	0.572±0.011	1
48.9±0.3	0.489±0.003	0.511±0.007	2
53.9±0.3	0.539±0.003	0.461±0.008	3
59.8±0.8	0.598±0.008	0.402±0.002	4
65.1±0.9	0.731±0.009	0.269±0.006	5
65.5±0.3	0.735±0.003	0.265±0.004	6
65.4±0.6	0.734±0.006	0.266±0.007	7
63.9±0.14	0.639±0.0014	0.361±0.0024	8
56.8±1.2	0.568±0.012	0.432±0.012	9
45.5±0.8	0.455±0.008	0.545±0.009	10
36.6±0.55	0.366±0.0055	0.634±0.0056	11
33.4±0.4	0.334±0.004	0.666±0.004	12



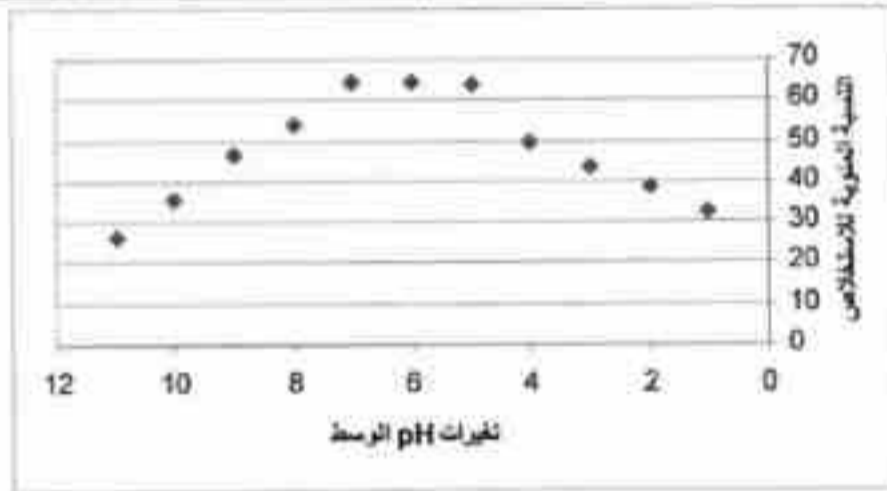
الشكل (3) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي بمحلول المرتبطة (I) في محل الكلوروفورم بدلالة تغيرات pH الوسط المائي والمعين بالامتصاص الذري.

2-5 - استخلاص النيكل الثنائي بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول/ل في محل الكلوروفورم عند قيم مختلفة لـ pH الوسط المائي :

عين تركيز النيكل الثنائي المستخلص بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول/ل في محل الكلوروفورم وتعيينه بالامتصاص الذري عند قيم pH مختلفة للوسط المائي فحصلنا على النتائج التالية :

الجدول (6) نتائج استخلاص النيكل الثنائي بالمرتبط (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول/ل في محل الكلوروفورم عند قيم مختلفة لـ pH الوسط وتعيينه بالامتصاص الذري:

النسبة المئوية للاستخلاص $X \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	تركيز النيكل [Ni ²⁺] _{aq} المستخلص (10^{-4} مول/ل) ×	تركيز النيكل المتبقي [Ni ²⁺] _{aq} في الطور المائي بعد الاستخلاص (10^{-4} مول/ل) ×	pH الوسط المائي
32.8±0.11	0.328±0.0011	0.672±0.001	1
38.9±0.23	0.389±0.002	0.611±0.002	2
43.9±0.169	0.439±0.00169	0.561±0.00119	3
49.9±0.24	0.499±0.0024	0.501±0.0024	4
64.1±0.45	0.631±0.0045	0.369±0.0035	5
64.5±0.65	0.635±0.0065	0.365±0.0065	6
64.4±0.17	0.634±0.0017	0.366±0.016	7
53.8±0.11	0.538±0.021	0.462±0.023	8
46.7±0.28	0.467±0.0028	0.533±0.002	9
35.4±1.3	0.354±0.0021	0.646±0.0022	10
26.5±1.2	0.265±0.012	0.735±0.01	11
23.2±0.34	0.232±0.0011	0.768±0.011	12



شكل (4) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثنائي بمحلول المرتبطة (I) في محل الكلوروفورم بدلالة تغيرات pH الوسط المائي والمعين بالامتصاص الذري.

=====

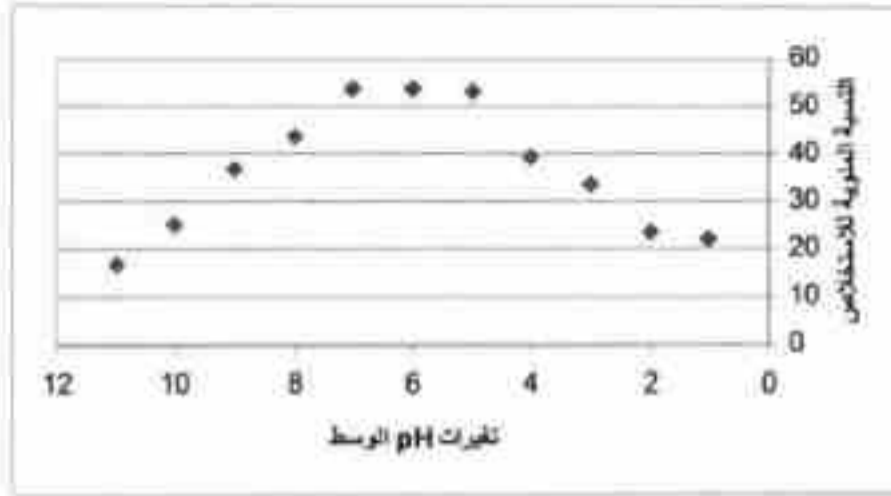
3-5- استخلاص الكوبالت الثنائي بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4}

مول/ل في محل الكلوروفورم عند قيم مختلفة ل pH الوسط المائي وتعيينه بالامتصاص الذري:

عين تركيز الكوبالت الثنائي المستخلص بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول/ل في محل الكلوروفورم عند قيم PH مختلفة للوسط المائي فحصلنا على النتائج الآتية :

الجدول (7) نتائج استخلاص الكوبالت الثنائي بالمرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول/ل في محل الكلوروفورم عند قيم مختلفة ل pH الوسط المائي وتعيينه بالامتصاص الذري:

النتيجة المئوية P% للاستخلاص $X \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$	تركيز الكوبالت المستخلص $[Co^{2+}]_{org}$ (10^{-4} مول/ل)	تركيز الكوبالت المتبق في الطور المائي بعد الاستخلاص $[Co^{2+}]_{aq}$ (10^{-4} مول/ل)	pH الوسط المائي
21.9±0.1	0.219±0.001	0.781±0.001	1
23.9±0.21	0.239±0.0021	0.761±0.002	2
33.9±0.32	0.339±0.0032	0.661±0.003	3
39.7±1.2	0.397±0.012	0.603±0.012	4
53.2±0.2	0.532±0.002	0.468±0.0022	5
53.5±1.4	0.535±0.014	0.465±0.014	6
53.5±0.3	0.535±0.003	0.465±0.0031	7
43.9±0.41	0.439±0.0041	0.561±0.0045	8
36.9±0.53	0.369±0.0053	0.631±0.0056	9
25.4±0.11	0.254±0.0011	0.746±0.0111	10
16.6±0.33	0.166±0.0033	0.834±0.0031	11
14.8±0.42	0.148±0.0042	0.852±0.0041	12



الشكل (5) تغير النسبة المئوية لاستخلاص الكوبالت الثنائي بمحلول المرتبطة (I) في محل الكلوروفورم بدلالة تغيرات pH الوسط المائي والمعين بالامتصاص الذري:

4-5 - استخلاص الزنبق الثنائي بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز

2×10^{-4} مول/ل في محل الكلوروفورم عند قيم مختلفة لـ pH الوسط المائي

وتعيينه بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

عين تركيز الزنبق الثنائي المنحل بمحلول حمض البيكريك ذو التركيز 2×10^{-5}

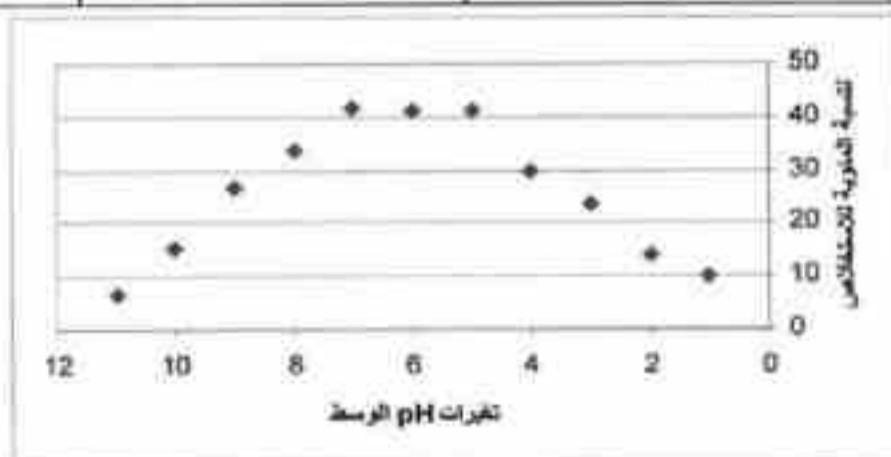
والمستخلص بمحلول المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول/ل في محل

الكلوروفورم ، كما عين تركيز الزنبق الثنائي في معقد بيكرات الزنبق بمطيافية

الأشعة فوق البنفسجية عند قيم pH مختلفة للوسط المائي فكانت النتائج :

الجدول (8) نتائج استخلاص الزئبق الثنائي بالمرتبطه (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول/ل في محل الكلوروفورم عند قيم مختلفه ل pH الوسط المائي وتعيينه بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

النسبة المئوية المئوية للاستخلاص $X \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	تركيز الزئبق $[Hg^{2+}]_{org}$ المستخلص $\times 10^4$ (مول/ل)	تركيز الزئبق $[Hg^{2+}]_{aq}$ المعطي في الطور المائي بعد الاستخلاص $\times 10^{-4}$ (مول/ل)	pH الوسط المائي
10.2±0.1	0.102±0.001	0.898±0.001	1
13.9±0.21	0.139±0.0021	0.861±0.002	2
23.9±1.23	0.239±0.01232	0.761±0.0123	3
29.8±1.2	0.298±0.012	0.702±0.011	4
41.1±1.32	0.431±0.0132	0.569±0.0122	5
41.4±2.2	0.434±0.022	0.566±0.022	6
41.5±1.4	0.435±0.014	0.565±0.014	7
33.8±0.4	0.338±0.004	0.662±0.003	8
26.7±0.1	0.267±0.001	0.733±0.001	9
15.4±0.35	0.154±0.0035	0.846±0.0045	10
6.6±0.31	0.066±0.0031	0.934±0.003	11
4.9±0.51	0.049±0.005	0.951±0.004	12



الشكل (6) تغير النسبة المئوية لاستخلاص الزئبق الثنائي بمحلول المرتبطة (I) في محل الكلوروفورم بدلالة تغيرات pH الوسط المائي والمعين بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية .

يلاحظ من الجداول السابقة (5),(6),(7),(8). بأن أعلى نسبة مئوية لاستخلاص (Cu(II), Co(II), Hg(II), Ni(II) نوات التركيز 2×10^{-4} مول/ل باستخدام المرتبطة (I) ذات التركيز 2×10^{-4} مول/ل من المرتبطة (I) في محل الكلوروفورم وذلك عند قيم $pH = (5,6,7)$. ويعود تفسير ذلك إلى طبيعة المرتبطة . حيث أن ذرة الأزوت تتبرتن بالأوساط الحمضية (PHمنخفض) أما بالأوساط القلوية عند (PHمرتفع) فإنها تتفاعل مع الكاتيونات المعدنية مشكلة هيدروكسيدات المعادن . لذا يكون الوسط المعتدل هو الأفضل في الاستخلاص . وقد قيست التراكيز باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية وتقنية الامتصاص الذري [19].

الاستنتاجات

- 1 - حضر مستخلص عضوي جديد هو أساس شيف الناتج عن تكاتف حمض الأنترانيليك و البنزوين ويعتقد أنه يحضر للمرة الأولى .
- 2- عينت هوية المركب المحضر: حمض N- (α^1 هيدروكسي بنزيل - α - بنزليدينيل) انترانيليك (IUPAC).
N-(α^1 hydroxy benzyl- α -benzylidinylyle) anthranilic acid
وذلك باستخدام مطيافية الكتلة (MS) وكذلك مطيافية الأشعة تحت الحمراء
- 3- استخدم أساس شيف المحضر في استخلاص بعض كاتيونات العناصر الانتقالية (Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) من طوره المائي إلى الطور العضوي .
- 4 - درست العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص (تركيز المرتبطة , الزمن , المحلات المختلفة , الأيونات المرافقة للكاتيون , تغيرات PH الوسط) .
- 5 - وجد أن أفضل نسبة للاستخلاص هي النسبة (كاتيون / مرتبطة - 1:2) (مول) وإن أي زيادة في تركيز المرتبطة لا تزيد من النسبة المئوية للاستخلاص .
- 6- بعد أفضل أنيون مرافق للكاتيون هو أنيون النترات حيث يعطي نسبة استخلاص مرتفعة بالنسبة للمرتبطة (I) ويعود سبب ذلك إلى أن أنيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) لا تميل إلى الانحلال في أسس شيف ومشتقاتها , وبالنسبة لأنيونات الكلوريد (Cl) فهي بالرغم من انحلاليتها الجيدة والفتها لأسس شيف إلا أنها تصانف بعض

المعيقات التي تعرقل عملية استرجاع المستخلص من الطور العضوي. أما أنيونات النترات (NO_3^-) فهي جيدة التحلل وألفتها عالية لأسس شيف مع سهولة استرجاع المستخلص من طوره العضوي. يعكس أنيون الخلات (CH_3COO^-) فإن ألفتها لأسس شيف ضعيفة جدا" لذا فتكون نسبة الاستخلاص صغير جدا".

7- وجد من نتائج الاستخلاص أن أفضل محل يعطي نسبة استخلاص مرتفعة بالنسبة للمرتبطة (I) هو محل الكلوروفورم .

8- عند استخدام قيم مختلفة لل PH تتراوح ما بين (1-12) في عمليات استخلاص النحاس الثنائي والزنقي الثنائي والنيكل الثنائي والكوبالت الثنائي بالتركيز 10^{-4} مول /ل في محل الكلوروفورم وتعيينها بالامتصاص الذري و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية ، وجد أن أعلى قيمة للاستخلاص عند PH-(5,6,7) ويعود تفسير ذلك إلى طبيعة المرتبطة ، حيث أن غالبية أسس شيف والحاوية على ذرات أوكسجين وأزوت كما في المرتبطة (I) تتفكك بالأوساط الحمضية والقلوية .حيث أن ذرة الأزوت تتبرتن بالأوساط الحمضية (PHمنخفض) ، أما بالأوساط القلوية عند (PH مرتفع) فإنها تتفاعل مع الكاتيونات المعدنية مشكلة هيدروكسيدات المعادن ، لذا فالوسط الأنسب هو المعتدل أو القريب من المعتدل .

9- وجد من نتائج الاستخلاص ومقارنة النسبة المئوية لاستخلاص الكاتيونات المختلفة أن أعلى نسبة استخلاص كانت للنحاس الثنائي يليها النيكل ثم الكوبالت وأخيرا الزنق .

10- يمكن استخدام المركب المحضر كمستخلص للنحاس الثنائي .

References:

- 1- G.T.Moran and H. D.K.Drew ,J.Chem- Multidentate ligands with transition metal cations .Soc. 117(1920)
- 2- G.Das , P. Tripathi , A. Tripathi and P. K . Bharadwaj, Soc. Dalthon Trans . spectral , and Biological properties of copper (II) complexes of Thiosemicarbazones of Schiff bases - (1997)
- 3-Rao A.P.;and Dubey S.P.;1972-J.Inorg.Nucl.Chem .The extraction of copper with phenol oxime;34,2041.
- 4- A.A.Maihub,M.M.El-ajaily , M.A.Abouzueda, H.F.El-amari and E.S.Ahmed,journal of basic and applied sciences , (2005)
- 5- D.E.Offing and S.Martelli , Farmaco of biology ,(1994).
- 6- B.G.HARVEY,H.G.HEAL,A.G.MADDOCK, and E.L.ROWLEY J.Chem.Soc(1974).
- 7- B.H.BERNSTROM.Svensk Tidskr.Extraction of Zn^{2+} and Cd^{2+} with Anthranilic Acid in prence of nitrogen 68,34(1956).
- 8- F.R.SHYANOVA and V.U.BOYARKINA.Tr.Khim. Khim.Tkhnol(1967).
- 9-A.M.Abdel-Gaber,M.S.Masoud,E.A.Khaliland, E.E.Shehata. Alexandria21321 - Phase Transfer Catalysts Properties and Applications , , Egypt. (2009).
- 10-K.C.Gupta,Alkeha Kumer Sutar. Polymer and their chemical reactions Research, Indian , Roorkee 247667,UA, India.(2008).
- 11- Vogel I. ; Sc(lond, D,I.G.F.R.I.C.,Third edition,Practical organic chemistry book.
- 12-Mathur J.N.; 1990, Solvent Extr. Ion Exchange.;8,62
- 13 الزامل ابراهيم , 1998-الكيمياء التحليلية , كتاب التحليل الأكي , دار الخريجين للتوزيع والنشر , جامعة الملك سعود . .
- 14- Journal of Radio Analytical Chemistry.Vol.76,No.1,49- 62(1983).
- 15- Angwenji,Chembozhong et al . J .Nucl.Radi . Chim . China , 2(3) 153(1980).
- 16-Omaja L.;Davi R.;1980-U.S.Inorganic Book ,patent 4 , 186,175.
- 17-Jimenez Reyes A ;MaddockG.;1979- et al . J . Inorg.Nncl. Chem.411365
- 18- الحمد عبد الكريم , عزوز علي , 2006-2005 - كتاب الكيمياء العضوية المعدنية منشورات جامعة تشرين .
- 19-Osman A. H.,2006- Transition Metals book . Chem .; 31,35.

Preparation of N-(α -hydroxy benzyl- α -benzylidinyloxy) anthranilic acid and their using in extraction of some transition metal cations

Dr.Khali AL-Kurdy

Dr. of organic chemistry
Aleppo university

Dr.Farouk Kandil

Prof .of organic chemistry
Damascus university

Taymaa Al-Awad

MS. Student
Department of organic chemistry
AL-Furat university

ABSTRACT

In this research we have synthesized a new schiff base which we think that is prepared for the first time, and its name in IUPAC is : N-(α -hydroxy benzyl- α -benzylidinyloxy) anthranilic acid . Structure of this compound was determined by (GC-MS) and (IR) spectroscopy .The prepared schiff base was used in extraction of some transition metal cations(Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) from their aqueous phase to the organic phase which does not solve in water. Some extraction conditions were studied , such as effects of concentration of ligand ,mixing time,PH changes , solvents(tolouen , chloroform ,dichloromethane , ethylacetate) and the conjugated anions(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , CH_3COO^-) . Some extraction parameters such as distribution ratio, extraction constant and extraction percentage were calculated.

Key words: Schiff base , transition metals extraction, distribution ratio , extraction percent . extraction constant .