

اصطناع مستخلصات عضوية جديدة وتحديد هوياتها واستخدامها في استخلاص أيونات (II) Fe و (II) pb من أطوارها المائية

الدكتورة تيماء العوض

دكتوراه في الكيمياء العضوية - عضو هيئة تدريسية - كلية العلوم - جامعة الفرات

الملخص

تم في هذا البحث تحضير المركبين: N-[3,1--3,1]ـفنيل بروبـ2ـينـ1ـ

أيليدين)هبتانـ1ـثنائي الأمين والمركب 7,5ـثنائي متيل 6,3ـثنائي هيدرو 4ـثنائي

آزيبين ، بهدف استخدامهما كمستخلصين لأيوني Pd^{2+} و Fe^{2+} من أوساطهما المائية . حددت

هوية المركبين باستخدام تقنيتي مطياف الكتلة ومطيافية الأشعة تحت الحمراء . درست بعض العوامل

المؤثرة في عملية الاستخلاص مثل تركيز المرتبطة وحموضة الوسط وزمن المزج . تم حساب النسبة

المئوية للاستخلاص وثبتت الاستخلاص . بينت بعد الدراسة أن نسبة الاستخلاص تكون أكبر

مايمكن عندما يكون تركيز المرتبطة 4×10^{-3} مول/ل في الوسط معندي الحموضة عند زمن مزج

يساوي 30 دقيقة .

الكلمات المفتاحية : مستخلصات، استخلاص، أيونات، نسبة التوزع، ثابت الاستخلاص، النسبة

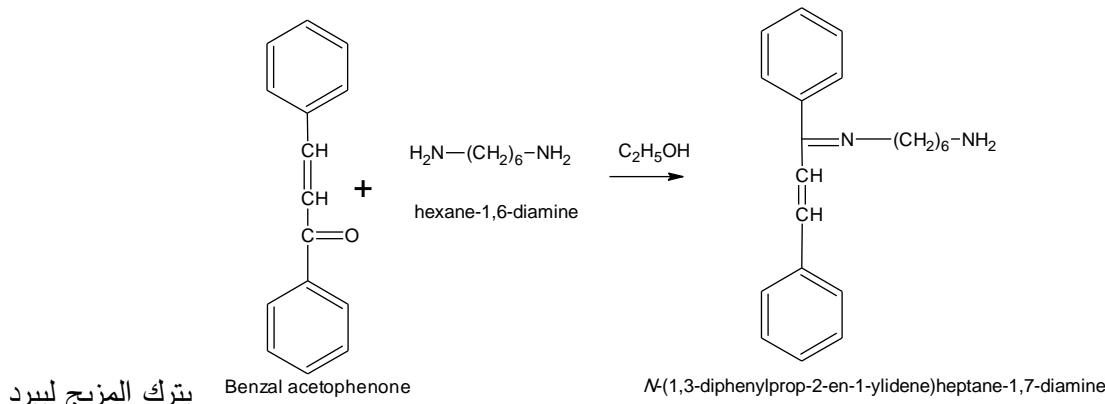
المئوية للاستخلاص .

المقدمة

وُجِدَ أَنْ هُنَاكَ عدداً مِنَ الْأَيُونَاتِ المعدنيةِ الَّتِي تَتَقَاعِدُ مَعَ بَعْضِ الْكَوَاشِفِ الْعَضُوِيَّةِ الْمُخْلِبِيَّةِ مَشْكُلَةً مَعْهَا مَعْقَدَاتٍ مُلُوْنَةٍ تَذُوبُ بِالْمَذَبِيَّاتِ الْعَضُوِيَّةِ وَلَا تَذُوبُ بِالْمَاءِ ، حَيْثُ يَدْخُلُ فِي تَرْكِيبِ هَذِهِ الْكَوَاشِفِ مَجْمُوعَاتٍ وَظَيْفِيَّةٍ تَحْوِي ذَرَاتٍ مَانِحةً لِلْإِلْكْتَرُوْنَاتِ مُثْلِ S وَ O وَ N... [4] ، حَيْثُ تَشَكَّلُ رَوَابِطٌ تَسَانِدِيَّةً مَعَ الْأَيُونَاتِ المعدنيةِ لِتَتَقَلَّ هَذِهِ الْأَيُونَاتِ مِنَ الطُورِ الْمَائِيِّ إِلَى الطُورِ الْعَضُوِيِّ . لَقَدْ ازْدَادَ الْإِهْتَمَامُ بِهَذَا النَّوْعِ مِنَ الْمَرْكَبَاتِ فِي بَدَايَةِ السَّيْنِيَّاتِ حَيْثُ تَمَّ اصْطِنَاعُ الْإِيْتَرَاتِ التَّاجِيَّةِ (Crown ethers) [6] وَهِيَ مَرْكَبَاتٍ حَلْقِيَّةٍ ضَخِّمَةٍ تَحْتَوِيُّ عَلَى عَدْدٍ مِنَ الذَّرَاتِ الْمَانِحةِ لِلْإِلْكْتَرُوْنَاتِ ، حَيْثُ تَمَّ اسْتِخْدَامُهَا فِي فَصْلِ بَعْضِ الْعَناصِرِ الْمُشَعَّةِ مِنْ مَخْلَفَاتِ الْاِشْطَارِ النُّوُويِّ . يَتَوَزَّعُ الْمَحْلُ فِي تَقْنِيَّةِ الْاسْتِخْلَاصِ سَائِلٍ – سَائِلٍ وَالَّذِي يَدْعُى الْاسْتِخْلَاصَ بِالْمَحْلِ بَيْنَ طَوَّرِيْنِ سَائِلِيْنِ غَيْرِ مُمْتَرَجِيْنِ . وَيَكُونُ أَحَدُ الطَّوَّرِيْنِ مَائِيًّا وَالَّذِي يَحْتَوِي عَادَةً عَلَى الْمَلَحِ الْمَعْدِنِيِّ وَالْأَخْرَعْضُوِيِّ لَا يَمْتَزِجُ مَعَ الْمَاءِ ، وَبِاسْتِخْدَامِ تَقْنِيَّةِ الرَّجِ يَنْتَقِلُ الْمَسْتَخْلَصُ مِنَ الطُورِ الْمَائِيِّ إِلَى الطُورِ الْعَضُوِيِّ بِتَقْنِيَّةِ الْاِمْتَصَاصِ الَّذِي يَوْمِيَّافِيَّةُ الْأَشْعَةِ فَوْقِ الْبَنْسِجِيَّةِ ، وَمِنْ ثُمَّ يَفْصِلُ الطَّوَّرَانَ وَتَحْدُدُ كَمِيَّةُ الْمَسْتَخْلَصِ بِالْطُورِ الْعَضُوِيِّ . تَعُدُّ هَذِهِ التَّقْنِيَّةِ ذَاتَ فَائِدَةٍ كَبِيرَةٍ فِي عَمَلِيَّاتِ الْفَصْلِ السَّرِيعِ لِكُلِّ مِنَ الْمَوَادِ الْعَضُوِيِّةِ وَالْلَّاغْرَعْضُوِيِّةِ عَلَى حَدِّ سَوَاءِ [2] ، اسْتَخْدَمَ هَذَا النَّوْعُ مِنَ الْمَعْقَدَاتِ فِي تَطَبِّيْقَاتِ كَثِيرَةٍ كَوْسِطَاءً عَبَرَ الْطُورِ [8] ، تَقَاعِدَاتِ الْأَيْبُوكَسِدَةِ [1] وَالْاِصْطِنَاعِ الْاِمْتَاظِ لِسَلْفُوِ الْأَكْسِدَةِ . كَمَا وَجَدَ لَهَا تَطَبِّيْقَاتِ كَثِيرَةٍ فِي الْكِيمِيَّاءِ الْلَّاغْرَعْضُوِيَّةِ [7] ، اسْتَخْدَمَ الْكَثِيرُ مِنَ الْمَعْقَدَاتِ المعدنيةِ لِأَسْسِ شِيفِ كَنْمَادِجِ اِصْطِنَاعِيَّةِ لِلْجَزِيَّاتِ الْحَيْوِيَّةِ وَوَسَائِطِ فِي الصَّنَاعَاتِ الْكِيمِيَّائِيَّةِ [5] ، وَقَدْ تَرَكَ الْإِهْتَمَامُ عَلَى الْجَمَلِ الَّتِي يَدْخُلُ فِي تَرْكِيبِهَا أَسْسِ شِيفِ الْحَاوِيَّةِ عَلَى ذَرَتِينِ أَوْ أَكْثَرَ مِنَ الذَّرَاتِ الْمَانِحةِ، اَقْتَرَحَ بَعْضُ هَذِهِ الْمَعْقَدَاتِ لِاِسْتِخْدَامِهَا فِي الْفَعَالِيَّةِ الْأَنْزِيمِيَّةِ مَثَلَّ أَنْزِيمِ غَالَاِكتُوزِ أوْكَسِيدَازِ [12] ، وَقَدْ حَظِيَتْ مَعْقَدَاتُ الْكَوْبَالْتِ مَعَ أَسْسِ شِيفِ الْفَعَالِيَّةِ الْأَنْزِيمِيَّةِ عَنْ سَالِيسِيلِ الدَّهِيدِ وَثَنَائِيِّ الْأَمِينِ بِاِهْتَمَامِ كَبِيرٍ فِي الْوَسَاطَةِ الْمُحْتمَلَةِ الْمُتَشَكَّلَةِ مِنَ اِدْخَالِ الْأَوْكَسِجِينِ إِلَى الْمَرْتَبَاتِ [10] ، وَفِيمَا يَلِي بَعْضُ أَسْسِ شِيفِ الَّتِي أَسَاسُهَا سَالِيسِيلِ الدَّهِيدِ وَالَّتِي غَالِبًاً مَا تَكُونُ صَلَبَةً وَأَحْيَانًا تَكُونُ سَائِلَةً زَيْتِيَّةً ، لَا تَتَحَلُّ فِي الْمَاءِ وَلَكِنْ تَتَحَلُّ بِالْمَحَلَّاتِ الْعَضُوِيَّةِ الْمُخْتَلِفَةِ مَثَلَّ الْأَيْتَانُولِ وَالْكَلُورُوفُورُمِ وَالْتُّولُوِينِ وَالْأَيْتُروُغِيرَهَا مِنَ الْمَحَلَّاتِ .

2-القسم التجاري**2-1-تحضير المركبات الكيميائية :**

تحضير N-(3,1-ثنائي فنيل بروب-2-ين-1-إيليدين)هبتان-7,1-ثنائي الأمين. (I)
 يذاب (20.8) غ أي ما يعادل (0.1 مول) من بنزال أسيتو فينون و (14.5) غ (0.1 مول) من الهكسان 6,1-ثنائي الأمين في (100) مل من الإيتانول ، يسخن المزيج عند الدرجة 80°C - 70°C مع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة [11]:



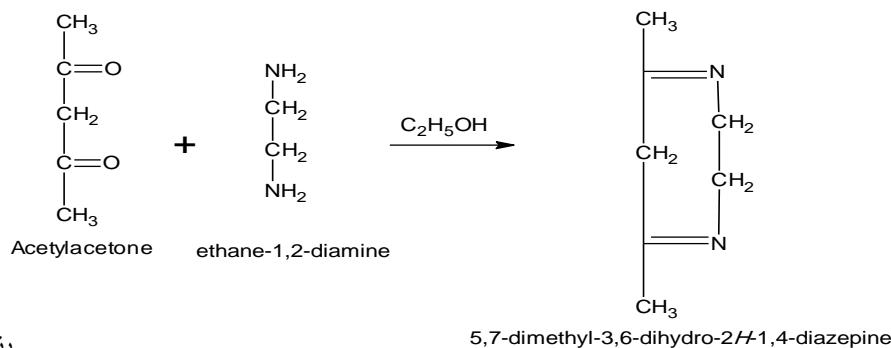
فتتشكل بلورات فضية لامعة، يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم تنقى البلورات المتشكلة بإعادة البلورة في الإيتانول لتتشكل في النهاية بلورات مستديرة الشكل لامعة. يذوب المركب المحضر بالكلوروفورم كما أنه يشكل "معقداً" فضي لامع اللون مع الرصاص ومعقداً "أصفرًا" مع الحديد. تم تحديد بنية المركب المحضر باستخدام تقنيتي IR و MS حيث يبلغ مردود هذا التفاعل (65.8 %).

درجة الانصهار C° (81-83)، $R_f = 0.5$ (أسيتون: ماء) (50:50V:V)

- تم التأكيد من بنية المرتبطة (I) باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء ، حيث احتفت عصابة امتصاص الزمرة الكربونيلية (1715 cm^{-1}) C=O - والأمينية (3400 cm^{-1}) NH_2 - وظهرت عصابة الامتصاص (1673 cm^{-1}) العائدة للزمرة الإيمينية $\text{C=N}-$ ، وأكّدت كذلك مطابقية الكتلة الكتلة الجزيئية للمرتبطة (I) الحصول على القمة الأبوية الموافقة $m/z=308$ وهي موافقة تماماً للكتلة الجزيئية للمركب المترافق .

تحضير 7,5-ثنائي متيل 6,3-ثنائي هيدرو 4,1-ثنائي آزيبين (II)

يذاب (10) غ (0.1 مول) من الأسيتون و (8.6) غ (0.1 مول) من إيتان 2,1-ثنائي الأمين في (100) مل من الإيتانول ، يسخن المزيج مع التحريك المستمر عند الدرجة 50°C - 60°C مدة ساعة :



يترك المزيج ليبرد

5,7-dimethyl-3,6-dihydro-2H,1,4-diazepine

فتتشكل بلورات ذات لون أخضر فاقع ، يرشح الراسب ويفصل بالماء المقطر عدة مرات ثم تعاد بلورته باليتانول مرتين، فتشكل بلورات أبيض الشكل لامعة، يذوب المركب المحضر بالكلوروفورم والتولوين كما أنه يشكل معقدات مع ، مع الرصاص يتشكل معقد أصفر ومع الحديد معقد برتقالي .

يبلغ مردود هذا التفاعل (45.2 %)

درجة الانصهار ° (77-80) ، $R_f = 0.58$ (أسيتون: ماء) (50:50V:V)

- تم التأكد من بنية المرتبطة (II) باستخدام طيف (IR) حيث اخترت عصابات امتصاص الزمرة الكربونيلية $O=C=O$ عند 1713 cm^{-1} والزمرتين الأمينيتين عند (3400 cm^{-1}) تقريباً وظهرت عصابة الامتصاص العائدة للزمرة الإيمينية $-C=N-$ 1675 cm^{-1} ، كما أكدت مطيافية MS الكتلة الجزيئية للمرتبطة (II) الحصول على القمة الأبوية الموافقة $m/z=140$ وهي موافقة تماماً لكتلة الجزيئية للمركب المقترن .

2-2-الأجهزة والأدوات المستخدمة :

- 1)- سخان كهربائي مع خلاط أو محرك مغناطيسي.
- 2)- ميزان الكتروني ذي أربعة أرقام عشرية Sartorios basic .
- 3)- جهاز الامتصاص الذري GPC9 32 AA .
- 4)- مقياس pH نوع pH 720 WTW .
- 5)- سبيكترو فوتومتر من نوع JASCO-V-630 (UV-VIS)
- 6)- مطياف ما تحت الأحمر من نوع FT\ IR – 4100 – JASCO
- 7)- رجاج كهربائي HS 260 .
- 8)- جهاز GC-MS QP50 50A:Shima Dzn نوع GC-MS

3- طريقة الاستخلاص :

يوضع في دورق مخروطي سعة 25 مل 5مل من محلول المائي للكاتيون المراد استخلاصه بالتركيز 10^{-4} مول / ل مع 5مل من محلول المرتبطة المحضرة مذابة بالمذيب المناسب ، يحرك المزيج لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة[12] ، بعد الانتهاء من عملية التحريك يوضع المزيج في قمع الفصل لفترة زمنية معينة حتى الانفصال التام للطوريين المائي والعضوي ، تفصل الطبقة المائية عن الطبقة

العضوية ، وتعين تركيز الكاتيونات المتبقية بالطور المائي بعد الاستخلاص باستخدام تقنية الامتصاص الذري أو المطيافية الجزيئية . أعيدت عملية الاستخلاص ثلاث مرات، وحسبت النسبة المئوية

للاستخلاص في كل مرة ، ثم حسبت (X) متوسط نسبة المئوية للاستخلاص و S الانحراف المعياري ومن ثم CI مجال الثقة عند مستوى ثقة $\alpha = 95\%$ من العلاقة [13]

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

: الانحراف المعياري ويعطى بالعلاقة S

: يمثل انحراف القيمة المقاسة عن القيمة الحقيقية بالنسبة لانحراف معياري واحد.

2-3-1-البارامترات المرتبطة بعملية الاستخلاص :

- نسبة التوزع (D) : Distribution Ratio (D)

وهي تمثل نسبة تركيز الكاتيونات ما بين الطورين المائي والعضوي وتحسب من العلاقة [14,15] : $D = [ML_nA_m]_{org} / [M^{m+}]_{aq}$ - ثابت الاستخلاص (K_{ex})

: Extraction constant

يحسب ثابت الاستخلاص من العلاقة [5] :

$$K_{ex} = \frac{[ML_nA_m]_{org}}{[M^{n+}][A^-]^m[L]^n} \quad (2)$$

حيث

M^{n+} : كاتيون المعدن مثل: (Ni^{2+}, Cu^{2+})

A^- : الأنيون السالب المرافق للكاتيون ، L : المرتبطة ، n : عدد مولات [: تركيز كاتيون المعدن ، $[ML_nA_m]_{org}$: تركيز المعقد بالطور العضوي .

- النسبة المئوية للاستخلاص ($P\%$) : Extraction Percent ($P\%$)

تحسب النسبة المئوية من العلاقة: $P\% = [1 - 1/(1+D)] \times 100$

2-3-2-تحضير المحاليل اللازمة للاستخلاص :

- 1**-حضرت التراكيز الآتية(3 , 2.5 , 2 , 1.5 , 1 , 0.5) $\times 10^{-4}$ مول / ل في محلات مختلفة مثل محل التولوين وفين وفينوك الكاكا : حيث تم إذابة الكميات التالية(0.344, 0.0688, 0.0241, 0.0480, 0.0860, 0.1720) غ على الترتيب من المرتبطة (I) في حجم معين من المذيب ثم أكمل الحجم إلى 1لتر . كما وتمت إذابة (0.018, 0.036, 0.072, 0.144, 0.288, 0.576)غ على الترتيب من المرتبطة (II) في حجم معين من المذيب ثم أكمل الحجم إلى 1لتر .
- 2**-حضرت محليل موقية ذات الرقم الهيدروجيني $pH=3-11$) باستخدام الأمونيا وحمض الخل . يؤخذ 100 مل من حمض الخل 0.1 مول / ل ويضاف إليه بالتدريج محلول من الأمونيا ذي التركيز 0.1 مول / ل حتى الوصول إلى درجة الحموضة المناسبة ، ثم يضاف 5مل من كلوريد الصوديوم ذو التركيز 0.1 مول / ل للحصول على قوة أيونية ثابتة ، أما المحاليل الموقية ذات الرقم الهيدروجيني $pH=1,2$ فتحضر باستخدام محلول حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم .
- 3**-حضر حمض البيكريك بالتركيز 2×10^{-5} مول / ل بحل 0.00458 غ من حمض البيكريك في

| | | |
|--------------|-----------------|--|
| محل التولوين | محل الكلوروفورم | |
|--------------|-----------------|--|

. 1000 مل ماء مقطر .

3- النتائج والمناقشة

| P% النسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n} | P% النسبة المئوية لاستخلاص الرصاص الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n} | P% النسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثاني $P \pm t.s$ \sqrt{n} | P% النسبة المئوية لاستخلاص الرصاص الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n} | [L]org تركيز المرتبطة (ا) في الطور العضوي (10 ⁻⁴) (مول/ل) |
|--|---|--|--|--|
| 55.1±1.1 | 70.2±2.0 | 63.1±1.0 | 72.1 ± 1.1 | 0.5 |
| 56.2±2.0 | 72.9±1.1 | 64.7±2.2 | 77.3 ± 0.9 | 1.0 |
| 57.1±0.9 | 74.6±1.4 | 66.2 ± 0.9 | 81.1 ± 1.2 | 1.5 |
| 59.2±0.5 | 76.7±0.9 | 69.3 ± 1.2 | 84.1 ± 2.0 | 2.0 |
| 59.9±0.8 | 76.2±0.6 | 70.4±1.4 | 85.8 ± 1.7 | 2.5 |
| 59.9±1.3 | 76.2±1.0 | 70.4 ± 0.7 | 87.3 ± 1.4 | 3.0 |

3-1- دراسة العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص بالنسبة للمرتبطة (I):

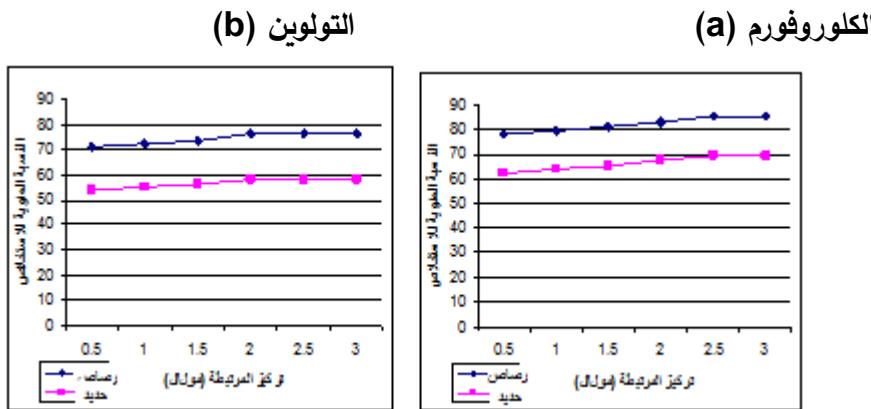
3-1-1- دراسة تأثير تركيز المرتبطة (I) في عملية الاستخلاص .:

درس تأثير تركيز المرتبطة (I) في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كميات معينة من أيون الرصاص (II) أو الحديد (II) بكميات متزايدة من هذه المرتبطة $M \times 10^{-4}$ (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3). كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات وأخذ متوسط النسب المئوية لثلاث عمليات استخلاص وعولجت احصائياً كما هو وارد بالقسم العملي الجدول (I) والشكل (I) :

الجدول (I) نتائج عملية استخلاص أيوني الرصاص (II) والحديد (II) باستخدام تركيزات مختلفة من المرتبطة

(I) في مذيبين مختلفين (الكلوروفورم والتولوين) بطريقة الامتصاص الذري:

$$n=3 \quad \alpha=0.95 \quad C_{ion}=1 \times 10^{-3} M \quad C_L=1 \times 10^{-3}$$



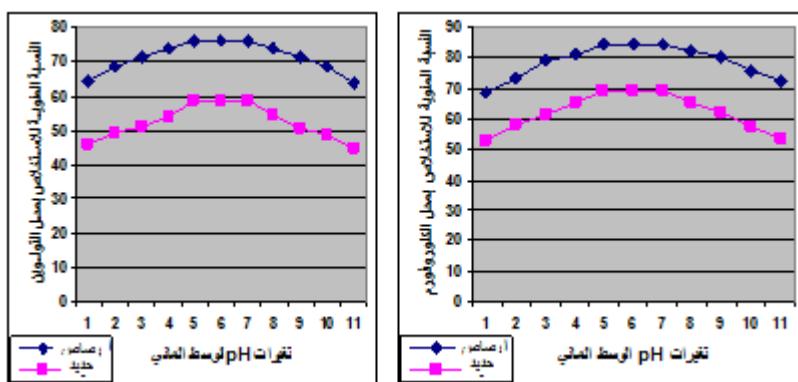
الشكل (1) تأثير تركيز المرتبطة (I) على النسبة المئوية للاستخلاص

نلاحظ من الجدول (I) أن النسبة المئوية للاستخلاص تزداد مع ازدياد تركيز المرتبطة تدريجياً ، إلا أن أعلى نسبة للاستخلاص تكون تقريباً عندما يصبح تركيز المرتبطة 2.5×10^{-4} مول/ل وإن أي زيادة في التركيز فوق هذه القيمة لا تزيد من النسبة المئوية للاستخلاص ، أو أن الزيادة تكون مهملة تقريباً .

3-1-2-دراسة تأثير pH الوسط المائي في عملية الاستخلاص :

درس تأثير حموضة الوسط في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كمية معينة من الرصاص (II) والحديد (II) بكميات ثابتة من هذه المرتبطة 3×10^{-4} مول /ل عند قيم مختلفة لل pH . كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات وأخذ متوسط النسب المئوية لثلاث عمليات استخلاص وعولجت احصائياً كما هو وارد في القسم العملي الجدول 2 والشكل (2) :

الجدول(2) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص كاتيوني الرصاص (II) والحديد (II):
 $n = \alpha = 0.9$ $C_{ion} = 1 \times 10^{-3} M$ $C_L = 3 \times 10^{-4}$



الشكل(2) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص كاتيوني الرصاص (II) وال الحديد (II)

من المعلوم أن حموضة الوسط تلعب الدور الأكبر في عمليات الاستخلاص ، لاسيما مع المستخلصات من نوع قواعد لويس ، لذلك تمت دراسة هذا التأثير على استخلاص كاتيوني الرصاص (II) والحديد (II) من أوساطهما المائية باستخدام تركيز ثابت من المرتبطة 3×10^{-4} مول / ل وتركيز ثابت لكاتيون المعدن عند قيم مختلفة لحموضة الوسط . وجد أن أعلى نسبة للاستخلاص كانت في الوسط المعترض أو القريب من المعترض . يمكن أن يعزى ذلك ببررنة ذرة النتروجين في الأوساط الحمضية وتشكل هيدروكسيدات المعدن .

1-

3-

-3

| Molality of the reagent (%) | Molality of the reagent (%) | Molality of the reagent (%) | Molality of the reagent (%) | pH of the medium |
|--|--|---|---|------------------|
| Lead (II) extraction (%) | Iron (II) extraction (%) | Lead (II) extraction (%) | Iron (II) extraction (%) | |
| Extraction of lead (II) by acidic medium (%) | Extraction of iron (II) by acidic medium (%) | Extraction of lead (II) by aqueous medium (%) | Extraction of iron (II) by aqueous medium (%) | |
| 45.5 ± 0.8 | 63.1 ± 0.51 | 54.1 ± 0.5 | 68.8 ± 0.2 | 1 |
| 48.1 ± 0.7 | 67.2 ± 0.7 | 56.8 ± 0.41 | 72.1 ± 0.2 | 2 |
| 50.1 ± 0.5 | 70.5 ± 0.2 | 60.1 ± 0.6 | 78.3 ± 0.1 | 3 |
| 53.2 ± 0.7 | 74.5 ± 0.6 | 64.4 ± 0.7 | 81.1 ± 0.4 | 4 |
| 57.3 ± 0.4 | 76.1 ± 0.4 | 68.1 ± 0.6 | 85.1 ± 0.4 | 5 |
| 59.3 ± 0.6 | 76.2 ± 0.1 | 69.6 ± 0.3 | 85.1 ± 0.4 | 6 |
| 59.3 ± 0.2 | 76.9 ± 0.12 | 69.8 ± 0.3 | 85.2 ± 0.6 | 7 |
| 54.7 ± 1.0 | 74.5 ± 0.7 | 65.2 ± 0.5 | 83.2 ± 0.1 | 8 |
| 50.3 ± 1.2 | 72.3 ± 0.2 | 61.7 ± 0.9 | 81.4 ± 0.7 | 9 |
| 49.4 ± 1.0 | 69.4 ± 0.7 | 59.1 ± 0.9 | 74.4 ± 0.5 | 10 |

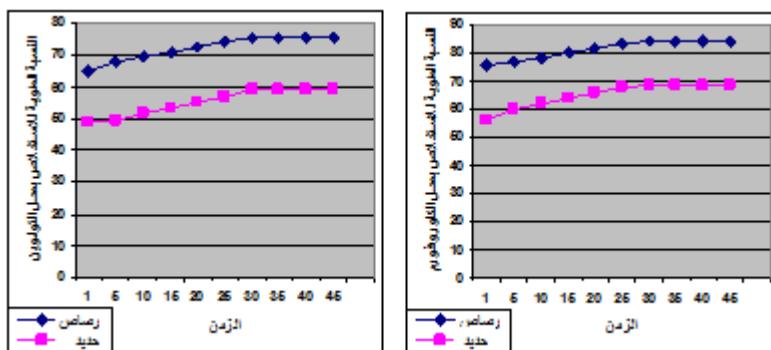
دراسة تأثير زمن المزج في استخلاص أيونات الرصاص والحديد

درس تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كمية معينة من أيون الرصاص (II) أو الحديد (II) بكمية ثابتة من المرتبطة (I) عند إلزمنه مزج متزايدة (من 1-45 دقيقة) . كررت العملية ثلاثة مرات وأخذ متوسط النسب المئوية لثلاث عمليات استخلاص وعولجت احصائياً كما هو وارد في القسم العملي . يوضح الجدول 3 والشكل 3 نتائج هذه الدراسة .

الجدول (3) : تأثير زمن المزج في عملية استخلاص كاتيوني الرصاص(II) والحديد (II)

$$n=3 \quad \alpha=0.95 \quad C_{\text{ion}}=1 \times 10^{-3} \quad C_{\text{leg}}=3 \times 10^{-4} \quad \text{pH}=7$$

| محل التلوين | | محل الكلوروفورم | | |
|--|--|--|--|------------------------|
| نسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثنائي $\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ | نسبة المئوية لاستخلاص الرصاص الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ | نسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثنائي $\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ | نسبة المئوية لاستخلاص الرصاص الثنائي $\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ | زمن المزج (د) دقيقة |
| 49.5 ± 0.6 | 64.1 ± 0.7 | 57.1 ± 0.2 | 73.2 ± 0.5 | 1 |
| 49.9 ± 0.7 | 67.7 ± 0.5 | 60.1 ± 0.6 | 76.7 ± 0.4 | 5 |
| 52.7 ± 1.2 | 69.4 ± 0.3 | 62.8 ± 0.2 | 79.0 ± 0.1 | 10 |
| 54.1 ± 1.0 | 71.5 ± 0.5 | 64.9 ± 1.1 | 81.3 ± 0.4 | 15 |
| 56.0 ± 1.0 | 73.6 ± 0.1 | 66.9 ± 1.2 | 82.5 ± 0.3 | 20 |
| 57.5 ± 0.7 | 74.8 ± 1.02 | 67.9 ± 0.3 | 83.6 ± 0.2 | 25 |
| 58.4 ± 0.7 | 76.5 ± 1.1 | 69.3 ± 0.5 | 85.2 ± 0.1 | 30 |
| 58.4 ± 0.4 | 76.5 ± 1.0 | 69.2 ± 0.7 | 85.2 ± 0.6 | 35 |
| 58.4 ± 0.6 | 76.5 ± 1.0 | 69.2 ± 0.9 | 84.2 ± 0.3 | 40 |
| 58.4 ± 0.5 | 76.5 ± 0.1 | 69.2 ± 1.0 | 84.2 ± 0.7 | 45 |



الشكل (3) تأثير زمن المزج على استخلاص كاتينوني الرصاص (II) وال الحديد (III)

يلاحظ من الجدول 3 والشكل 3 أن أعلى نسبة استخلاص للأيونين المذكورين أعلاه تحدث عند زمن مزج 30 دقيقة وإن لم يلاحظ أي تأثير على نسب الاستخلاص عند زيادة زمن المزج بسبب توقف التصادمات المرنة والغير مرنة بين الكاتيونات والأنيونات .

3-2 دراسة العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص المرتبطة (III):

3-2-3 دراسة تأثير تركيز المرتبطة (III) في عملية الاستخلاص :

درس تأثير تركيز المرتبطة (III) في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص أيون الرصاص (II) وال الحديد (II) بكميات متزايدة من هذه المرتبطة (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5

$M \times 10^{-4}$ ، عين تركيز كاتينوني الرصاص وال الحديد المتبقين بالطور المائي بعد الاستخلاص بوجود محلول حمض البيكريكي ذي التركيز $2 \times 10^{-5} M$ (يتشكل معقد بيكرات الرصاص أو معقد بيكرات الحديد) بطريقة المطيافية الجزيئية ، حيث أن إضافة حمض البيكريكي يؤدي لتشكيل معقدات ملونة تساعد في التحليل اللوني نظراً لكون تركيز الكاتيونات صغيراً جداً، كررت العملية ثلاثة مرات وحسب

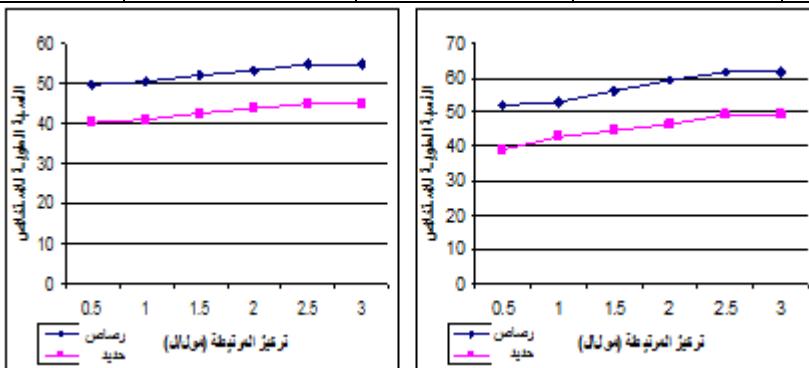
متوسط النسبة المئوية للاستخلاص وعولجت احصائياً كما هو مبين بالجدول (4) :

الجدول (4) نتائج استخلاص أيوني الرصاص (II) وال الحديد (II) باستخدام تركيزات مختلفة للمرتبطة (I) والمعينة بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

$$n=3 \quad \alpha=0.95 \quad C_{ion}=1 \times 10^{-3} M, C_{PiC}=2 \times 10^{-5} M, \lambda=532nm$$

| محل التلوين | | محل الكلوروفورم | | |
|---|--|---|--|--|
| النسبة المئوية للاستخلاص الحيد الثاني $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ | النسبة المئوية للاستخلاص الرصاص الثاني $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ | النسبة المئوية للاستخلاص الحيد الثاني $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ | النسبة المئوية للاستخلاص الرصاص الثاني $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ | [L]org المرتبطة (II) في الطور العضوي 10^{-4} (مول/L) |
| 41.2 ± 0.7 | 50.7 ± 1.1 | 38.3 ± 0.5 | 51.1 ± 0.4 | 0.5 |
| 42.1 ± 0.5 | 51.5 ± 1.2 | 40.8 ± 0.6 | 52.1 ± 0.6 | 1.0 |
| 43.8 ± 0.3 | 52.3 ± 0.6 | 43.6 ± 1.2 | 55.2 ± 0.7 | 1.5 |

| | | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|-----|
| 44.7 ± 0.8 | 54.4 ± 0.4 | 45.7 ± 1.8 | 59.4 ± 0.9 | 2.0 |
| 44.2 ± 0.2 | 54.9 ± 0.5 | 45.2 ± 1.1 | 60.5 ± 0.1 | 2.5 |
| 44.2 ± 1.0 | 54.9 ± 0.4 | 45.2 ± 0.8 | 60.5 ± 1.2 | 3.0 |



الشكل (4) تأثير تركيز المرتبطة (II) على النسبة المئوية للاستخلاص

يلاحظ من الجدول 4 والشكل 4 أن أعلى نسبة لاستخلاص الرصاص الثنائي والحديد الثنائي باستخدام محليل مختلفة التراكيز (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, $10^{-4} \times 3$ مول / ل من المرتبطة (II) في مذيب الكلوروفورم أو التولوين تكون عند النسبة كاتيون:مرتبطة (1:2) وإن أي زيادة في تركيز المرتبطة فوق هذه النسبة لا يزيد من نسبة الاستخلاص.

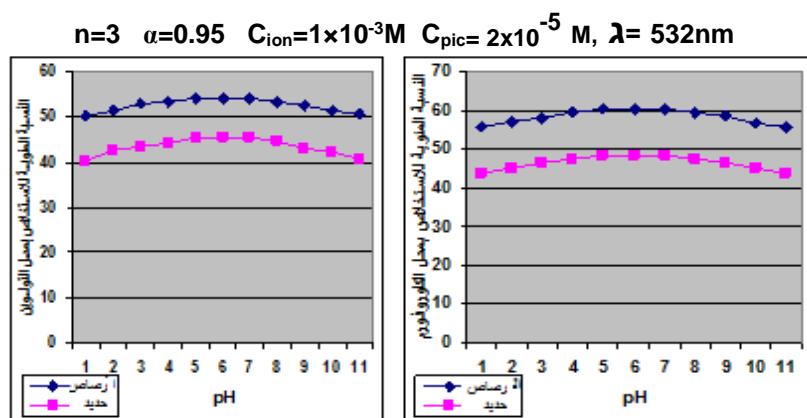
2-2-3 دراسة تأثير pH الوسط المائي في عملية استخلاص الرصاص الثنائي وال الحديد الثنائي والمعين بمطیافية الامتصاص الجزيئي :

درس تأثير حموضة الوسط في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص أيون الرصاص (II) أوالحديد (II) بكمية ثابتة من هذه المرتبطة 3×10^{-4} مول / ل عند قيم مختلفة لل pH الوسط . عين تركيز كاتيوني الرصاص وال الحديد المتبقين بالطور المائي باستخدام طريقة المطیافية الجزيئية وبوجود محلول حمض البيكيريك بتركيز ($2 \times 10^{-5} M$) كعامل معقد لوني.كررت العملية ثلاثة مرات وحسب متوسط النسبة المئوية للاستخلاص، عولجت احصائياً ، يوضح الجدول 5 نتائج هذه الدراسة :

الجدول (5) نتائج عملية استخلاص الرصاص (II) والحديد (II) باستخدام المرتبطة (II) في مذيبين مختلفين عند قيم pH مختلفة والمعين بالمطیافية الجزيئية .

| محل التولوين | محل الكلورفورم | pH الوسط المائي |
|---|---|---|
| $P\%_{\text{المؤينة}} = \frac{P \pm t.s}{\sqrt{n}}$ | $P\%_{\text{المؤينة}} = \frac{P \pm t.s}{\sqrt{n}}$ | $P\%_{\text{المؤينة}} = \frac{P \pm t.s}{\sqrt{n}}$ |
| 41.1 ± 0.3 | 50.3 ± 0.6 | 42.8 ± 0.9 |

| | | | | |
|----------------|-----------------|----------------|----------------|----|
| 42.8 ± 0.1 | 51.4 ± 0.5 | 43.2 ± 0.5 | 55.8 ± 0.6 | 2 |
| 43.7 ± 0.8 | 52.7 ± 0.0 | 45.3 ± 1.2 | 57.2 ± 0.9 | 3 |
| 44.2 ± 0.3 | 53.46 ± 0.8 | 46.5 ± 0.4 | 58.4 ± 0.6 | 4 |
| 45.5 ± 0.5 | 54.1 ± 0.9 | 47.4 ± 0.2 | 69.2 ± 0.4 | 5 |
| 45.5 ± 0.4 | 54.1 ± 0.4 | 49.4 ± 1.1 | 65.4 ± 0.3 | 6 |
| 46.5 ± 0.3 | 54.1 ± 0.1 | 49.4 ± 0.4 | 61.3 ± 0.2 | 7 |
| 46.1 ± 0.6 | 53.4 ± 1.0 | 47.1 ± 0.4 | 60.3 ± 0.7 | 8 |
| 44.1 ± 0.1 | 52.5 ± 1.0 | 46.1 ± 0.8 | 59.4 ± 0.8 | 9 |
| 42.2 ± 1.0 | 51.2 ± 1.0 | 45.2 ± 0.7 | 60 ± 0.7 | 10 |



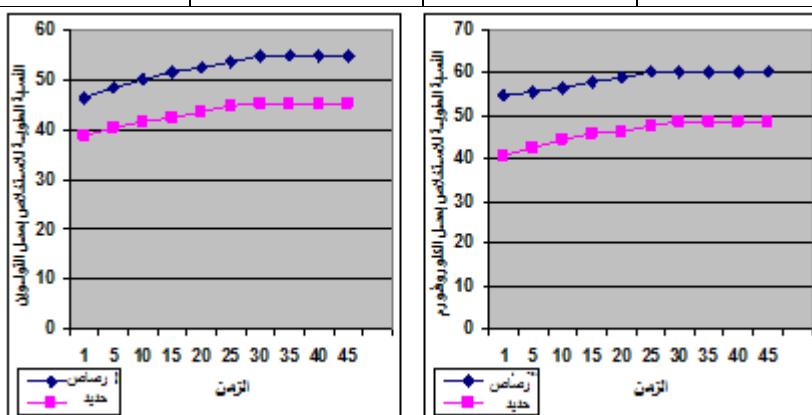
الشكل (5) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص كاتيوني الرصاص (II) وال الحديد (II) . يلاحظ من الجدول 5 والشكل 5 أن أعلى نسب الاستخلاص تكون في الأوساط المعتدلة والقريبة من المعتدلة (pH5-pH7) . يمكن أن يعزى ذلك إلى برادة ذرة النتروجين بالأوساط الحمضية وتشكيل الهيدروكسيدات في الأوساط القلوية .

3-2-3 دراسة تأثير زمن المزج في استخلاص الرصاص الثنائي والهديد الثنائي والمعين بالمتيفافية الجزيئية :

درس تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كمية معينة من أيون الرصاص (II) والهديد (II) بكمية ثابتة من المرتبطة (II) 3×10^{-4} مول / ل ، أزمنة مزج متزايدة (45-1 دقيقة) عين تركيز أيوني الرصاص (II) والهديد (II) المتبقية في الطور المائي بعد عملية الاستخلاص باستخدام المتيفافية الجزيئية وبوجود محلول البيكريك بتركيز 2×10^{-5} مول / ل كعامل معقد لوني ، كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات ، وأخذ متوسط النسب المئوية للاستخلاص وعولجت احصائيا" كما ورد في القسم العملي ، يوضح الجدول 6 والشكل 6 هذه الدراسة .

الجدول (6) : تأثير زمن المزج في عملية استخلاص كاتيوني الرصاص (II) والحديد (II)
 $n=3$, $\alpha=0.95$, $C_{ion}=1\times10^{-3} M$, $C_L=3\times10^{-4} M$, $\lambda=532nm$

| محل التلوين | محل الكلوروفورم | زمن المزج (د) دقيقة |
|---|---|---|
| P% النسبة المئوية لاستخلاص الرصاص الثنائي | P% النسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثنائي | P% النسبة المئوية لاستخلاص الرصاص الثنائي |
| $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ | $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ | $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ |
| 40.2.9±1.3 | 45.4±1.1 | 40.8± 0.7 |
| 40.9±1.0 | 47.2±0.8 | 42.6± 0.4 |
| 41.5±0.5 | 48.1±1.1 | 44.4±0.5 |
| 42.5±0.8 | 50.5±0.4 | 45.7±1.0 |
| 43.7±0.6 | 51.4±0.6 | 46.2±0.4 |
| 44.7±0.5 | 53.4±0.8 | 47.5±1.0 |
| 45.1±1.0 | 54.2±0.9 | 48.6±0.5 |
| 45.1±1.0 | 54.2±0.9 | 48.6±1.0 |
| 45.1±1.0 | 54.2±0.9 | 48.6±1.0 |
| 45.1±0.7 | 54.2±0.8 | 48.6±1.0 |



الشكل (6) تأثير زمن المزج على استخلاص كاتيوني الرصاص (II) والحديد (II) .

يلاحظ من الجدول 6 والشكل 6 أن التوازن يحصل بعد 30 دقيقة مزج وأن أي زيادة في زمن المزج لا تؤثر على عملية الاستخلاص .

الاستنتاجات:

- 1**- وجد أن النسبة المئوية للاستخلاص باستخدام مذيب الكلوروفورم أكبر منها استخدام التولوين كمحل ، ويعود سبب ذلك لكون ثابت العزل الكهربائي للكلوروفورم (4.8) أكبر من ثابت العزل الكهربائي للتولوين (2.38).
- 2** - وجد أن أعلى قيمة للاستخلاص عندما تكون النسبة (كاثيون / مرتبطة) = (2:1) .
- 3**- وجد أن أعلى قيمة للاستخلاص تكون بين pH5 و pH7 ، حيث يمكن لذرة النتروجين أن تتبرّن بالأوساط الحامضية pH<5 ، أما بالأوساط القاعدية فتشكل هيدروكسيد المعدن .
- 4**- بيّنت دراسة تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص أن الزمن اللازم للحصول على التوازن بين الكاثيون المعدني والمرتبطة يحدث بعد نصف ساعة من الزمن وإن أي زيادة في زمن المزج يعطي تقريباً "النسبة المئوية للاستخلاص نفسها".
- 5** - بمقارنة نتائج الاستخلاص نجد أن أعلى نسبة استخلاص تعود للرصاص الثنائي يليها الحديد الثنائي، وذلك يعود لكون نصف قطر شاردة الرصاص(0.640A°) أصغر من نصف قطر شاردة الحديد (721A°)، حيث أن قدرة المرتبطة على تخلب واستخلاص الكاثيون تزداد كلما كان نصف قطر الكاثيون المراد استخلاصه أصغر ، بسبب تشكيل معقدات أكثر استقرارا" .
- 6** - بيّنت الدراسة أن المرتبطة (I) تعطي نسبة استخلاص أعلى مما تعطيه المرتبطة (II) ، ويعود سبب ذلك لصيغة المرتبطة (II) التي تكون على شكل حلقة مغلقة تسبب إعاقة فراغية تعرقل تشكيل المعقدات مع الأيونات .

References:

- 1- Amgwenji,Chembozhong et al . (1980), Spectral and Biological properties of copper (II) complexes of Thiosemicarbazones of Schiff China , Egypt J.Pharm. Sci 2, 153.
- 2- Anbroziak , K.;Szyba,M. .(2007).Asynthwsis of Unsymmetrical chiral Salen ligands. Veild Form 2- hydroxy naphtaled and substituted Sal. Cylodes.Tetrahedron Lett12,176-322
- 3-Asadi.Jamshid , ,Kyanfar M,K,A,A.H.(2007),Synthis, characterization equilibrium study of the Dinnuclear addust formation between Nikel with diorganotiondichlorides in chloroform, Egypt J.Pharm. Sci ,222 , 230
- 4-Aupbell E .J.Nguyen,S.T. Lett,(2001) Unsymmetrical Salen-Type ligands. High yield.Tetrahedron,Chem.Chim.Ther 56 , 78 ,990
- 5- Abdel-Gaber A.M., .Masoud M.S, Khaliland Shehata E.A. E.E(2009), Phase Transfer Catalysts Properties and Applications ,Eur.J.Med.Chem.Chim.Ther., 12,32,888.
- 6- Eoran . G.T. and .Drew. H. D.K ,J 1920,. Multidenate ligands with transition metal cations, Pharmazie . 117, 1456.
- 7- Gaban,Greenblatt and.Kandil, J. , ,(1983) Preparation of tetraoxacyclohexadecane as crown ethers, .Chem.soc 881,90409 .
- 8-.Gupta,K.C,Alkeha Kumer Sutar. .(2008) Polymer Research, Indian , Roorkee 247667,UA, India.
- 9-Mukherjee,P.;Biswas,C.;Drew,M.G.B.; .(2007)Ghosh,A.structural viration In Ni(II) Complexes of Salen Typeddi Schiff bases legands,Indian J.Chemistry 76,54.
- 10-Neelakantam,F.A.SC, 2009, Preparation of benzalacetophenone ,their using in the extraction of Fe(III),Ni(II),V(II),U(II),
- 11-Omaja L.;Davi R.; (1990)Transition Metal complexes-Nem . J.Indian Chem.Soc;8,62
- 12- Rogel I. ; lond, D.I.G.F.R.I.C.,Third edition, ,(2009) . Polymer and their chemical reactions Research ,J.Saudi Chem.32 ,233 .
- 13-Sathur J.N, ,(1990) Solvent Extractor with multidenate ligands. Ion Exchange
- 14-Tohn Kenkel, (1983) , Synthesis of Arylazomethien and their biological activity.J.Med.Chem32 Vol.76, No.1,49- 62

Synthesis of New Organic Extracts , their structural idintification, and their application as Extraction Agents for Pd(II) and Fe(II) from their aqueous Media.

Dr.Taymaa Al-Awad

Department of organic chemistry
AL-Furat University

Abstract

N-(1,3-diphenylprop-2-en-1-yl)hexane-1,6-diamine , and 5,7-dimethyl-3,6-dihydro-2H-1,4-diazepine , were synthesised and characterized using Mass spectrometry (MS) and (IR)infrared spectroscopy , in order to examine them as extractor for recovery of Cu²⁺and Ni²⁺ from aqueous solutions. Some extraction conditions were studied , such as the effects of ligand concentration ,mixing time ,acidity of solution (pH), and solvents(tolouen , chloroform). Some extraction parameters such as extraction constant and extraction percentage were calculated to be the best condition for this study :3×10⁻⁴ mol/l of ligand concentration ,and pH from 6 to 7, and 30 minutes of mixing time .

Key words :Extracts, extraction, Ions, distribution ratio, extraction percent, extraction constant .