

دراسة جديدة حول استخلاص سائل -سائل لايون الكوبلت  
الثنائي باستخدام كاشفي الازو الكاشف الجديد ٢,٢-  
أورثوتوليدين ٤,٤ - ثنائي ازو] ثنائي [ ٤,٤-ثنائي فنيل  
اميدازول والكاشف ٢- [٦-ميثوكسي-٢-بنزثايوزوليل) ازو] -  
٤-بنزاييل فينول

رسالة مقدمة الى

كلية العلوم - جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في الكيمياء

من قبل

سعاد تركي عبد العباس المزهر

بكالوريوس علوم الكيمياء جامعة كربلاء

بإشراف

الأستاذ المساعد الدكتور

عبد الله محمد علي

2010 م

الأستاذ الدكتور

علاء فراك حسين

1431 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

\* قال ربّ اشرح لي صدري \* ويسر لي أمري

\* واحلل عقدة من لساني \* يفقهوا قولي \*

اللَّهُ  
صَدِّقُ  
العَظِيمِ

سورة طه الآيات (٢٥-٢٨)

# شكر وتقدير

اللهم أن أحدًا لا يبلغ من شكرك غاية إلا حصل عليه من إحسانك ما يلزمه شكرًا , ولا يبلغ مبلغًا من طاعتك وإن اجتهد إلا كان مقصرا دون استحقاقك بفضلك , فأشكر عبادك عاجز عن شكرك وأعبدهم مقصر عن طاعتك , تشكر يسير ما تشكر به وتثيب على قليل ما تطاع فيه . فصل □ اللهم على محمد واله الأخيار وصحبه الأبرار , وتقبل شكري اليسير . . .

يسعدني أن أقدم بوافر الشكر والتقدير والعرفان إلى الأساتذة الأفاضل الاستاذ الدكتور علاء فراك حسين والاستاذ المساعد عبد الله محمد علي لاقتراحهم فكرة مشروع البحث ولما أبدياه من توجيهات علمية كانت دليلي الأفضل في عملي . . .

وعرفانا مني بالجميل أقدم شكري الجزيل العمادة كلية العلوم - قسم الكيمياء , وأود أن أشكر جميع مسؤولي المختبرات العلمية لقسم الكيمياء لمساعدتهم الطيبة لي . . .

يشرفني أن أقدم بالشكر الوافر الزملائي وزميلاتي في الدراسات العليا لمساندتهم إياي في إنهاء دراستي وأرجو لهم الخير والتوفيق كما أرجوه لنفسي . . .

وفي الختام أشكر كل من ساعدني وأعانني وذكركني في الدعاء والحمد لله رب العالمين وجزى الله الجميع خيرا ورحمة .

الباحث

# الإهداء

الى باب الله الذي منه يأتي . . . . . صاحب الزمان عجل الله فرجه

الى من افقدته واشتاق اليه . . . . . والدي رحمه الله

الى روحي وحياتي . . . . . والدتي حفظها الله

الى اساتذتي الكرام . . . . . رعاهم الله

الى مصاييح درسي . . . . . أخوتي الاعزاء

الى رباحين عمري . . . . . أخواتي الحبيبات

الى زملائي وزميلاتي وأحبتى الطيبين . . . . . وفقهم الله



# الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير احد كواشف الأزو الثنائية الجديدة (New) 2,2 [أورثوتوليدين-4,4- ثنائي أزو ] ثنائي [ 5,4-ثنائي فنيل اميدازول] (MBBAI) وذلك من ازدواج ملح التترازونيوم للمركب أورثوتوليدين مع مشتق الاميدازول 5,4- ثنائي فنيل اميدازول في الوسط الحامضي , وحضر الكاشف-2-[(6-ميثوكسي-2- بنزثايوزوليل)ازو [4-بنزثيل فينول (6-MBTABP) من ازدواج ملح الديازونيوم للمركب 2-امينو-6-ميثوكسي بنزوثيازول مع المركب 4- بنزثيل فينول , كما تضمنت الدراسة امكانية استخدام كل من الكاشفين المحضرين في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي , ومن اجل التوصل الى أفضل قيم لنسب التوزيع وبالتالي نسبة الاستخلاص تم دراسة مجموعة من العوامل منها :-

الدالة الحامضية حيث تبين من خلال النتائج التي تم التوصل اليها ان الدالة الحامضية الفضلى لاستخلاص الكوبلت الثنائي مع كلا الكاشفين هي (pH=9) وان أفضل زمن لاتزان عملية استخلاص الكوبلت الثنائي هو (20) دقيقة سواء استخلص بواسطة (MBBAI) ام بواسطة (6-MBTABP) وان الكلوروفورم هو المذيب الأنسب لعملية استخلاص الايون المذكور بواسطة الكاشفين سالفى الذكر. كما وجد ان قيم نسب التوزيع تزداد بزيادة تركيز ايون الكوبلت الثنائي عند الاستخلاص مع كلا الكاشفين وكذلك تزداد قيم نسب التوزيع مع زيادة تركيز الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP)

لقد لوحظ ان لعامل درجة الحرارة تأثيرا على قيم نسب التوزيع والاستخلاص . اذ تتسبب زيادة درجة الحرارة في نقصان قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت بواسطة كلا الكاشفين (MBBAI) و(6-MBTABP) مما يعني ان التفاعل باعث للحرارة , ومن دراسة هذا العامل أمكن حساب عدد من الدوال الترموديناميكية ( $\Delta H_{ex}$ ,  $\Delta G_{ex}$ ,  $\Delta S_{ex}$ ) . كما تم دراسة تأثير بعض الكاتيونات والانيونات الشائعة كمتداخلات عند استخلاص ايون الكوبلت الثنائي وأوضحت الدراسة ان لوجود تراكيز متباينة من الكاتيونات تأثيرا على قيم نسب التوزيع والاستخلاص في حين يكون للانيونات تأثير متباين في هذه القيم سواء استخلص الايون بواسطة (MBBAI) ام بواسطة (6-MBTABP) .

كما تم دراسة تأثير عملية التملح على استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشفين (MBBAI) و(6-MBTABP) وتبين من خلال النتائج ان قيمة نسبة التوزيع لأنتاثر عند

استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (6-MBTABP) بينما تقل عند اجراء الاستخلاص باستخدام الكاشف (MBBAI) .

اظهرت الدراسة ايضا  $\square$  زيادة كفاءة الاستخلاص بزيادة عدد مرات الاستخلاص بدفعات من الطور العضوي وكذلك عند توليف الكاشفين , في حين تقل كفاءة الاستخلاص عند استخدام حجوم كبيرة من الطور المائي مع حجم صغير وثابت من الطور العضوي (تقنية التركيز الحجمي) .

ثم عينت قيمة  $(\lambda_{max})$  لكل من الكاشفين ومعديهما بمطيافية الأشعة المرئية - ما فوق البنفسجية ودرست أطيف الأشعة تحت الحمراء لكل من الكاشفين والمعدين والمقارنة بينها للتأكد من حصول التناسق وتكوين المعقد المخليبي .

وتم ايضا  $\square$  تعيين تكافؤية المعدين المستخلصين باستخدام طريقة جوب للمتغيرات المستمرة وطريقة النسب المولية وبينت النتائج ان نسبة كلا الكاشفين الى الايون (2:1) , (L:M) , وجرى حساب قيمة ثابت الاستقرار للمعدين , بالإضافة الى تعيين عدد من الصفات الفيزيائية للمعدين مثل قياس درجة الحرارة وقياس التوصيلة الكهربائية للمعدين , وأخيرا درست إمكانية تطوير طريقة جديدة لتعين تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي .

# المحتويات

الرقم	الموضوع	الصفحة
	الخلاصة	I
	قائمة المحتويات	III
	قائمة الاشكال	VIII
	قائمة الجداول	X
	قائمة الرموز والمختصرات	XII
-1	الفصل الاول : المقدمة	
1-1	الكواشف العضوية	1
2-1	مركبات الأزو	1
1-2-1	مركبات الأزو المتجانسة	1
2-2-1	مركبات الأزو غير المتجانسة	2
3-1	الكواشف المستخدمة في الدراسة	3
1-3-1	الكاشف 2,2[O-Tolidin-4,4-bis azo ]bis[4,5-diphenyl imidazole	3
2-3-1	الكاشف 2-[(6-Methoxy -2-benzthiazolyl) azo ] -4- benzylphenol	5
4-1	الكوبلت تواجده واستخداماته	6
5-1	كيمياء عنصر الكوبلت	7
6-1	ملخص الدراسات السابقة لاستخلاص الكوبلت	8
7-1	مفهوم الاستخلاص	11
8-1	معامل التوزيع ونسبة التوزيع	12
9-1	النسبة المئوية للاستخلاص	13
10-1	انتقائية وكفاءة الفصل	14
11-1	العوامل المؤثرة في كفاءة الفصل	15
12-1	انظمة الاستخلاص	16
1-12-1	نظام توزيع الجزيئات البسيطة	16
2-12-1	انظمة توزيع تعتمد حصول توازنات كيميائية في احد الاطوار	17

17	تكوين المعقدات المخلبية	أولا
18	التربيط الايوني	ثانيا
19	الاستخلاص عن طريق التمذوب	ثالثا
19	انواع وتدابير الاستخلاص	13-1
19	الاستخلاص البسيط	أولا
19	الاستخلاص الشامل	ثانيا
19	الاستخلاص بالتيار المعاكس	ثالثا
20	تقنيات الفصل	14-1
20	استخلاص الدفعات الصغيرة	1-14-1
20	الاستخلاص المستمر	2-14-1
21	الهدف من الدراسة	
	الفصل الثاني : الجزء العملي	-2
22	الاجهزة المستخدمة في الدراسة	1-2
24	المواد الكيميائية المستخدمة	2-2
25	تحضير المحاليل القياسية	3-2
25	تحضير محلول الكوبلت الثنائي القياسي	1-3-2
25	تحضير محلول ثايوسيانات الامونيوم	2-3-2
25	تحضير محلول حامض الاسكوريك	3-3-2
25	تحضير محلول الكاشف الجديد (MBBAI)	4-3-2
25	تحضير محلول الكاشف (6-MTABP)	5-3-2
25	تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم	6-3-2
25	تحضير محاليل الايونات الموجبة	7-3-2
25	تحضير محاليل الايونات السالبة	8-3-2
26	تحضير الكواشف العضوية	4-2
26	تحضير الكاشف 2,2[O-Tolidine-4,4-bis azo ] bis [4,5-diphenyl imidazole	1-4-2
27	تحضير الكاشف 2-[(6-Methoxy -2-benzthiazolyl) azo ] -4- benzyl phenol	2-4-2
28	تدابير العمل	5-2



28	بناء منحني المعايرة	1-5-2
28	استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (MBBAI)	2-5-2
28	استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (6-MBTABP)	3-5-2
29	تقدير عنصر الكوبلت في الطور المائي	4-5-2
29	تعيين نسبة التوزيع (D)	5-5-2
30	دراسة تأثير العوامل المؤثرة في قيم نسب التوزيع	6-5-2
30	تأثير تغير الدالة الحامضية في قيمة نسبة التوزيع	1
30	تأثير زمن التماس (زمن الرج) في قيمة نسبة التوزيع	2
30	تأثير اختلاف تركيز العنصر في قيمة نسبة التوزيع	3
30	تأثير قطبية المذيب العضوي في قيمة نسبة التوزيع	4
31	تأثير تركيز الكاشف في قيمة نسبة التوزيع	5
31	تأثير طريقة الدفعات بالاستخلاص	6
31	تأثير وجود الايونات الموجبة على الاستخلاص	7
31	تأثير وجود الايونات السالبة على الاستخلاص	8
31	تأثير عملية التمليح في قيمة نسبة التوزيع	9
32	تأثير عوامل الأكسدة والاختزال في قيمة نسبة التوزيع	10
32	تأثير الاستخلاص بطريقة الأغناء (تقنية التركيز الحجمي)	11
32	تأثير درجة الحرارة في قيمة نسبة التوزيع	12
33	تأثير توليف الكواشف بتغير الدالة الحامضية في قيمة نسبة التوزيع	13
33	دراسة تكافؤية المعقدات المستخلصة	6-2
33	طريقة النسب المولية	أولا
33	طريقة جوب (للمتغيرات المستمرة)	ثانيا
33	الدراسات الطيفية	7-2
33	دراسة طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية	1-7-2
33	دراسة طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء	2-7-2
34	تعيين عدد من الخصائص الفيزيائية للمعقد	8-2
34	تعيين درجة انصهار الكاشفين والمعقدين المستخلصين	1-8-2
34	قياس التوصيلية الكهربائية النوعية للمعقدين المستخلصين	2-8-2

34	دراسة إمكانية تطوير طريقة جديدة لتحديد تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي .	9-2
35	المعالجة الإحصائية للتجارب	
	الفصل الثالث	3
36	منحنى المعايرة لايون الكوبلت الثنائي	1-3
36	دراسة العوامل المختلفة المؤثرة في قيم نسبة التوزيع	2-3
37	تأثير الدالة الحامضية في قيمة نسبة التوزيع	
37	تأثير الدالة الحامضية في استخلاص الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (MBBAI) , (6-MBTABP)	1-2-3
39	تأثير زمن التماس في قيمة نسبة التوزيع	2-2-3
40	تأثير تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الاستخلاص	3-2-3
41	تأثير تركيز الكاشف في الاستخلاص	4-2-3
44	تأثير قطبية المذيب العضوي في الاستخلاص	5-2-3
48	تأثير عملية التملح في الاستخلاص	6-2-3
49	تأثير تقنية الدفعات الصغيرة في الاستخلاص	7-2-3
50	تأثير عوامل الأكسدة والاختزال في الاستخلاص	8-2-3
51	تأثير بعض الايونات الموجبة في الاستخلاص	9-2-3
53	تأثير بعض الايونات السالبة في الاستخلاص	10-2-3
55	تأثير الاستخلاص بطريقة الاغناء (تقنية التركيز الحجمي) في قيم نسبة التوزيع	11-2-3
56	تأثير درجة الحرارة وتعيين عدد من الخواص الثرموديناميكية	12-2-3
59	تأثير توليف الكاشفين في قيم نسب التوزيع	13-2-3
60	تعيين تكافؤية المعقدات المستخلصة	3-3
60	طريقة جوب (للمتغيرات المستمرة)	أولا
62	طريقة النسب المولية	ثانيا
64	حساب استقرارية المعقدين المستخلصين في الطور العضوي	4-3
65	الدراسات الطيفية	5-3
65	اطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية UV-vis-Spectra	1-5-3
67	اطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra	2-5-3

72	دراسة امكانية تطوير طريقة جديدة لتعين تركيز ايون الكوبلت الثنائي في طور العضوي	6-3
75	تعيين عدد من الخصائص الفيزيائية للمعدين المستخلصين	7-3
75	تعيين درجة انصهار المعدين المستخلصين	1-7-3
75	قياس التوصيلية الكهربائية النوعية للمعدين المستخلصين	2-7-3
76	الشكل الفراغي المقترح للمعدين المستخلصين	8-3
77	الاستنتاجات	
78	المصادر	

# قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
1-3	الشكل يوضح منحنى المعايرة لايون الكوبلت الثنائي	36
2-3	الشكل يوضح تأثير اختلاف تركيز Co(II) باستخدام الكاشف (MBBAI) في الاستخلاص	42
3-3	الشكل يوضح تأثير اختلاف تركيز Co(II) باستخدام الكاشف (6-MBTABP) في الاستخلاص	42
4-3	الشكل يوضح تأثير اختلاف تركيز الكاشف (MBBAI) في استخلاص Co(II)	44
5-3	الشكل يوضح تأثير اختلاف تركيز الكاشف (6-MBTABP) في استخلاص Co(II)	44
6-3	الشكل يوضح تأثير قطبية المذيب العضوي على استخلاص Co(II) باستخدام (MBBAI)	46
7-3	الشكل يوضح تأثير قطبية المذيب العضوي على استخلاص Co(II) باستخدام (6-MBTABP)	47
8-3	الشكل يوضح تأثير درجة الحرارة على استخلاص Co(II) بواسطة (MBBAI)	57
9-3	الشكل يوضح تأثير درجة الحرارة على استخلاص Co(II) بواسطة (6-MBTABP)	58
10-3	الشكل يوضح طريقة جوب للمتغيرات المستمرة لاستخلاص Co(II) بواسطة (MBBAI)	61
11-3	الشكل يوضح طريقة جوب للمتغيرات المستمرة لاستخلاص Co(II) بواسطة (6-MBTABP)	62
12-3	الشكل يوضح طريقة النسب المولية لاستخلاص Co(II) بواسطة (MBBAI)	63
13-3	الشكل يوضح طريقة النسب المولية لاستخلاص Co(II) بواسطة (6-MBTABP)	63
14-3	الشكل يوضح طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لايون الكوبلت الثنائي	65
15-3	الشكل يوضح طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للكاشف (MBBAI)	65
16-3	الشكل يوضح طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لمعقد Co <sup>II</sup> مع MBBAI	66
17-3	الشكل يوضح طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للكاشف (6-MBTABP)	66
18-3	الشكل يوضح طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لمعقد Co <sup>II</sup> مع الكاشف (6-MBTABP)	67
19-3	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الاولية (4,5-diphenylimidazole)	70
20-3	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (MBBAI)	71

71	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد $C0^{II}$ مع الكاشف (MBBAI)	21-3
71	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (6-MBTABP)	22-3
72	الشكل يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد $C0^{II}$ مع الكاشف (6-MBTABP)	23-3
74	الشكل يوضح منحنى معايرة الكوبلت الثنائي في الطور العضوي عند الطول الموجي $(\lambda_{max} = 542nm)$ .	24-3
74	الشكل يوضح منحنى معايرة الكوبلت الثنائي في الطور العضوي عند الطول الموجي $(\lambda_{max} = 623 nm)$ .	25-3
76	الشكل يوضح الشكل الفراغي المقترح لايون الكوبلت مع الكاشف (MBBAI)	26-3
76	الشكل يوضح الشكل الفراغي المقترح لايون الكوبلت مع الكاشف (6-MBTABP)	27-3

# قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
1-3	يظهر تأثيرالدالة الحامضية في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (MBBAI)	37
2-3	يظهر تأثيرالدالة الحامضية في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (6-MBTABP)	38
3-3	يظهر تأثيرزمن الاتزان في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (MBBAI)	39
4-3	يظهر تأثيرزمن الاتزان في الاستخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (6-MBTABP)	40
5-3	يظهر تأثيرتركيز الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (MBBAI) في الاستخلاص	41
6-3	يظهر تأثيرتركيز الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (6-MBTABP) في الاستخلاص	41
7-3	يظهر تأثيراختلاف تركيز الكاشف (MBBAI) في استخلاص الكوبلت (II)	43
8-3	يظهر تأثيراختلاف تركيز الكاشف (6-MBTABP) في استخلاص الكوبلت (II)	43
9-3	يظهر تأثيرقطبية المذيب العضوي في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (MBBAI)	45
10-3	يظهر تأثيرقطبية المذيب العضوي في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (6-MBTABP)	46
11-3	يظهر تأثيرعملية التملح في استخلاص الكوبلت (II) مع كل من (MBBAI) و (6-MBTABP)	49
12-3	يظهر تأثيرطريقة الدفعات في استخلاص الكوبلت (II) مع كل من (MBBAI) و (6-MBTABP)	49
13-3	يظهر تأثيرعوامل الاكسدة والاختزال في استخلاص الكوبلت (II) مع كل من (MBBAI) و (6-MBTABP)	50
14-3	يظهر تأثيربعض الايونات الموجبة في استخلاص الكوبلت (II) مع (MBBAI)	51
15-3	يظهر تأثيربعض الايونات الموجبة في استخلاص الكوبلت (II) مع (6-MBTABP)	52
16-3	يظهر تأثيرإضافة الايونات السالبة في استخلاص الكوبلت (II) مع (MBBAI)	53
17-3	يظهر تأثيرإضافة الايونات السالبة في استخلاص الكوبلت (II) مع (6-MBTABP)	54
18-3	يظهر تأثيرطريقة الاغناء على استخلاص الكوبلت (II) مع (MBBAI)	55
19-3	يظهر تأثيرطريقة الاغناء على استخلاص الكوبلت (II) مع (6-MBTABP)	56

56	يظهر قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت (II) مع (MBBAI) عند درجات حرارية مختلفة	20-3
57	يظهر قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت (II) مع (6-MBTABP) عند درجات حرارية مختلفة	21-3
58	يظهر قيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص الكوبلت (II) بواسطة (MBBAI)	22-3
58	يظهر قيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص الكوبلت (II) بواسطة (6-MBTABP)	23-3
59	يظهر تأثير توليف الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) على استخلاص الكوبلت (II)	24-3
61	يظهر نتائج طريقة جوب (المتغيرات المستمرة) لايون الكوبلت (II) مع الكاشف (MBBAI) المذاب بالكلوروفورم	25-3
61	يظهر نتائج طريقة جوب (المتغيرات المستمرة) لايون الكوبلت (II) مع الكاشف (6-MBTABP) المذاب بالكلوروفورم	26-3
62	يظهر طريقة النسب المولية لاستخلاص الكوبلت (II) بواسطة الكاشف (MBBAI) المذاب بالكلوروفورم .	27-3
63	يظهر طريقة النسب المولية لاستخلاص الكوبلت (II) بواسطة الكاشف (6-MBTABP) المذاب بالكلوروفورم .	28-3
64	يظهر قيمة درجة التفكك وقيمة ثابت الاستقرار للمعقدتين المستخلصين	29-3
70	يظهر قيم ترددات الأشعة تحت الحمراء بوحدة (Cm <sup>-1</sup> ) لكل من (MBBAI) و (6-MBTABP) والمعقدتين المستخلصين	30-3
73	يظهر قيم امتصاص الطبقة العضوية بعد استخلاص (6.787*10 <sup>-4</sup> M) من الكوبلت (II) بواسطة (1.48*10 <sup>-3</sup> M) من الكاشف (MBBAI) المذاب بالكلوروفورم عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}=450nm$ ) .	31-3
73	يظهر قيم امتصاص الطبقة العضوية بعد استخلاص (6.787*10 <sup>-4</sup> M) من الكوبلت (II) بواسطة (2.666*10 <sup>-3</sup> M) من الكاشف (6-MBTABP) المذاب بالكلوروفورم عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}=623 nm$ ) .	32-3
75	يظهر قيم درجات الانصهار للكاشفين والمعقدتين المستخلصين	33-3
75	يظهر قيم التوصيلية الكهربائية للمعقدتين المستخلصين والمذيب العضوي	34-3

# قائمة الرموز و المختصرات

الرمز او المختصر	المعنى
MBBAI	2,2[O-Tolidine -4,4-bis azo ] bis [4,5-diphenyl imidazole
(6-MBTABP)	2-[(6-Methoxy -2-benzthiazolyl) azo ] -4- benzyl phenol
Aq.	The aqueous phase
Org.	The organic phase
D	Distribution Ratio
%E	Percentage of extraction
Kd	Distribution Coefficient
Abs.	Absorbance
RSD%	Relative Standard deviation
$\Delta S_{ex}$	Entropy of extraction
$\Delta H_{ex}$	Enthalpy of extraction
$\Delta G_{ex}$	Free energy of extraction
L	Ligand
D <sub>2</sub> EHPA	di-2-ethylhexylphosphoricacid
LIX63	analiphatic $\alpha$ -hydroxyoxime with 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oneoxime)
aliquate336	Tri-n-Octyl methylammonium Chloride
Cyanex 272	bis(2,4-trimethylpentyl)phosphinic acid
Cyanex 923	tri alkyl phosphine oxides
TOPS 99	di-2-ethylhexylphosphoric acid
alamine 336-m-xylene	and C <sub>10</sub> aliphatic substituted ternary amine (90%) - Hydrochloric acid (37%) solution on w/v basis
PC88A	2-ethylhexylphosphoricacidmono-2-ethylhexyl ester
Me-BTAP	2-[2(6-Methyl benzothiazolylazo)]-4-amino phenol
XAD	poly styrene-divinylbenzene polymer
TIBPS	[(CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> )- CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> P=S]
TBP	tri-n-butyl phosphate







الفصل

والأدب

Introduction

## (1-1) الكواشف العضوية

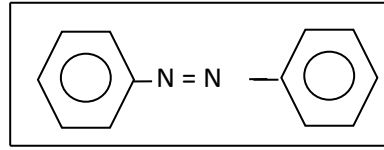
ان الكواشف العضوية مركبات ذات أوزان جزيئية عالية أغلبها شحيحة الذوبان في الماء لامتلاكها أواصر تساهمية ,ولهذه المركبات مزايا متعددة جعلت من استخداماتها تنتشر بشكل واسع وفي مجالات مختلفة كالتطب والتكنولوجيا والعلوم وقد برهنت ذلك بإعطائها نتائج ذات أهمية كبيرة.<sup>(1)</sup> ومن أهم مزاياها حساسيتها العالية وألوان معقداتها الزاهية عند تناسقها مع عناصر الجدول الدوري واستغلت قابلية ذوبان معقداتها في المذيبات العضوية في الكيمياء التحليلية لأجراء عمليات الاستخلاص<sup>(2-4)</sup> , واستغلت أيضا في مجال التقدير الكمي والنوعي للتركيز الضئيلة لكثير من الأيونات الفلزية وفي نماذج مختلفة وباستخدام تقنيات متنوعة<sup>(5-6)</sup>. ومن بين هذه الكواشف العضوية مركبات الآزو واسعة الانتشار المعروفة بأصباغ الآزو .

## (2-1) مركبات الآزو

يرجع اكتشاف مركبات الآزو الى عام (1858) على يد العالم بيتر كريس (Peter Griss) وقد أسماها بمركبات الديأزو (Diazo compounds) لاكتفاده بان ذرتي هيدروجين في حلقة البنزين تستبدل بذرتي نتروجين ويمكن تحويل اغلب الأمينات الأورماتية إلى مركبات الديأزو المناظرة . أما مركبات الديأزو الالفاتية فقد حضرت لأول مرة من قبل العالم كرتينس (Curtins) عام (1883) وتمتاز بعدم استقراريتها وسرعة تفككها الى النتروجين والهيدروكربون لذا فهي قليلة الانتشار مقارنة بمركبات الآزو الاروماتية<sup>(7)</sup> . ويمكن تصنيف أصباغ الآزو بحسب عدد مجاميع الآزو الموجودة في المركب<sup>(8-9)</sup> كأن تكون أحادية الآزو أو ثنائية الآزو أو ثلاثية الآزو أو أكثر ، أو قد تصنف بحسب طبيعة المجاميع الأوكسوكرومية الموجودة فيها إلى أصباغ حامضية وهي الحاوية على مجاميع حامضية (-OH, -SO<sub>3</sub>H, -COOH) وأصباغ قاعدية حاوية على مجاميع قاعدية مثل (dialkylamino,alkylamino,amino) وفي حال احتواء الصبغة على النوعين كليهما من المجاميع فان تصنيفها يعتمد على عدد هذه المجاميع وقوتها<sup>(10)</sup> , كما يمكن تصنيف مركبات الآزو الأورماتية الى صنفين بالاعتماد على الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الآزو الجسرية<sup>(11)</sup> .

## (1-2-1) مركبات الآزو المتجانسة

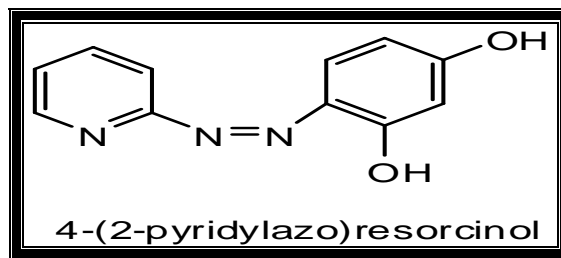
وفيها ترتبط الحلقات المتجانسة سواء المعوضة منها او غير المعوضة على طرفي المجموعة الجسرية ويُعد مركب الآزو بنزين من ابسط الامثلة على هذا النوع



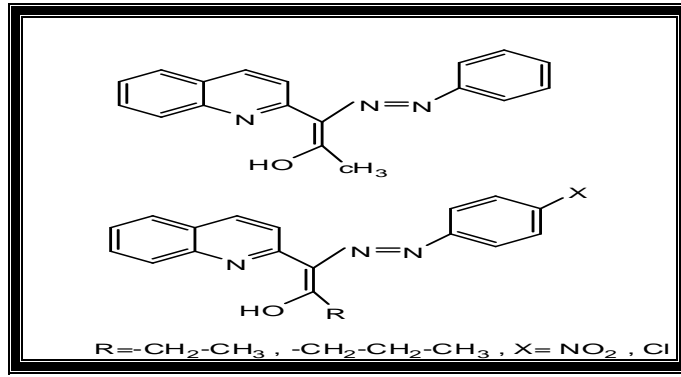
وقد تحتوي احدى الحلقات او كلاهما على مجاميع معوضة مثل الكاربوكسيل والهيدروكسيل والامينو ومجاميع واهبة اخرى. ويعد هذا النوع ذا فعالية محدودة لأن ذرة نيتروجين مجموعة الآزو الجسرية تمثل الموقع الوحيد المتاح للارتباط مع الايونات الفلزية اذا ماكانت هذه المركبات خالية من المجاميع المعوضة<sup>(8)</sup>. وهذه المركبات قليلة الانتشار اذا ما قورنت مع مركبات الآزو غير المتجانسة ولكن لها تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة منها الطب فقد استخدم العديد منها كمضاد للبكتريا والفطريات ومنها معقدات الكاشف 2,4-dihydroxy- [(ethyl-phenyldiazoenyl)benzyldehdeoxime] 5- مع مجموعة من ايونات النحاس والكوبلت والنيكل ثنائية التكافؤ حيث شخّصت المعقدات والكاشف باستخدام تقنيات مختلفة وعند دراسة فعاليتها البيولوجية اعطت هذه المعقدات فعالية بايولوجية ضد ثمانية انواع من البكتريا وثلاثة انواع من الفطريات<sup>(12)</sup>.

### (2-2-1) مركبات الآزو غير المتجانسة

هي مركبات تربط فيها مجموعة الآزو الجسرية بين حلقتين اروماتيتين إحداهما غير متجانسة حاوية على ذرات هجينة مثل (S,N,O) مثل حلقات الثيازول , الاميدازول , والبيريدين والحلقة الاخرى قد تكون متجانسة أو غير متجانسة ولهذه المركبات تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة منها تحضير المعقدات الكليتيّة المستقرة كما في المركب 4-(2-Pyridylazo) resorcinol ذا الصيغة التركيبية الموضحة ادناه والمستخدم في تكوين معقدات كليتيّة مستقرة مع ايونات العناصر الانتقالية الكاديوموم والخاصين والنحاس والنيكل والحديد والمنغنيز ثنائية التكافؤ<sup>(13)</sup>

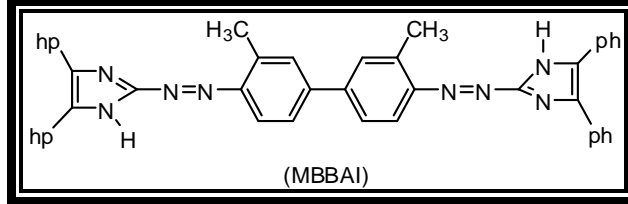


وكذلك المركب  $\alpha$ -azo-2-ketomethylquinolines ومشتقاته<sup>(14)</sup> كما مبيّنة صيغها في ادناه وتدخل مركبات الآزو غير المتجانسة ايضا في صناعة الأدوية والعقاقير الطبية<sup>(15)</sup>.

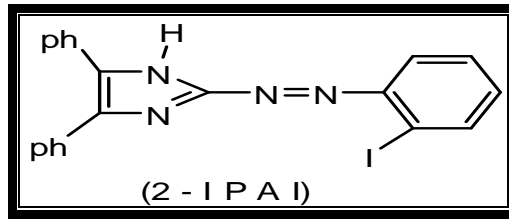


### (3-1) الكواشف المستخدمة في الدراسة

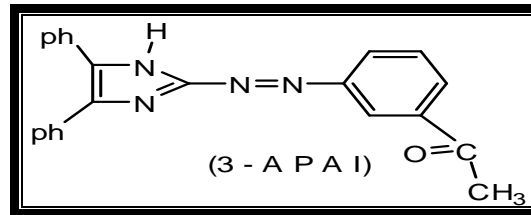
(1-3-1) الكاشف 2,2 [أورثوتوليدين-4,4-ثنائي أزو] ثنائي [أزو] ثنائي [5,4-ثنائي فنييل اميدازول] تم تحضير الكاشف باتباع الطريقة<sup>(16)</sup> وتبين ان الكاشف الجديد عبارة عن بلورات ذات لون برتقالي محمر, لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في بعض المذيبات العضوية الشائعة مثل الكلوروفورم (CHCl<sub>3</sub>) ورابع كلوريد الكربون (CCl<sub>4</sub>) والاسيتون (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) ويذوب في عدد من الكحولات ودرجة انصهاره (140-138C<sup>0</sup>), يكتب الكاشف اختصارا وللسهولة (MBBAI) وله الصيغة التركيبية ادناه



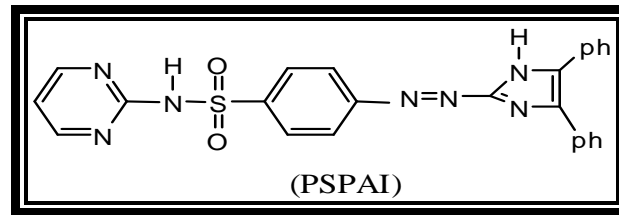
ويتضح من الصيغة التركيبية أن الكاشف (MBBAI) مركب ثنائي الأزو عندما يصنف بحسب عدد مجاميع الأزو<sup>(9)</sup> وانه مركب أزو غير متجانس عندما يصنف بحسب نوع الحلقات المرتبطة بمجموعة الأزو<sup>(11)</sup>, يحتوي الكاشف على حلقة الاميدازول المعوضة غير المتجانسة اذ تحتوي هذه الحلقة على ذرتي نيتروجين مغايرة, تمتلك ذرة النيتروجين في حلقة الاميدازول مزدوجاً إلكترونياً لا يشترك في تثبيت الحلقة ولكنه مستعد للارتباط, وان وجود هذا المزدوج الإلكتروني هو الذي يعطي للاميدازول صفة السلوك القاعدي فضلاً عن امتلاكه بروتوناً حامضياً وبذلك يستطيع الاميدازول تكوين املاح مع الايونات الفلزية<sup>(17)</sup> وقد حضر الكثير من ليكاندات الأزو اميدازول عن طريق ازدواج ملح الدايازونيوم للامين الاروماتي المتجانس او غير المتجانس مع جزيئة الاميدازول او معوضاتها عند الموقعين (5,4) بمجاميع مختلفة نذكر منها بالإيجاز لا التفصيل الكاشف 2-[(2-Iodophenyl)azo]-4,5-diphenylimidazole] ذا الصيغة التركيبية الآتية



المستخدم في التقدير الكمي للمقادير الضئيلة لأيوني النيكل والنحاس ثنائية التكافؤ<sup>(18)</sup>. والكاشف العضوي 2-[(3-Acetyl phenyl) azo]-4,5-diphenylimidazole ذا الصيغ التركيبية المبينة أدناه



المحضر من أزواج ملح كلوريد الديازونيوم للمركب 3-أمينو أسيتوفينون مع 4,5-ثنائي فنيل إيميدازول في محيط قاعدي كحولي. وحضرت ستة معقدات فلزية جديدة من تناسق الكاشف العضوي مع ايونات عناصر الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين والكادميوم والزئبق ثنائية التكافؤ<sup>(19)</sup> وكذلك الكاشف العضوي احادي الآزو 2[p-(2-pyrimidylsulphonyl)phenylazo]-4-5diphenylimidazole (PSPA I) ذا الصيغ التركيبية المبينة أدناه

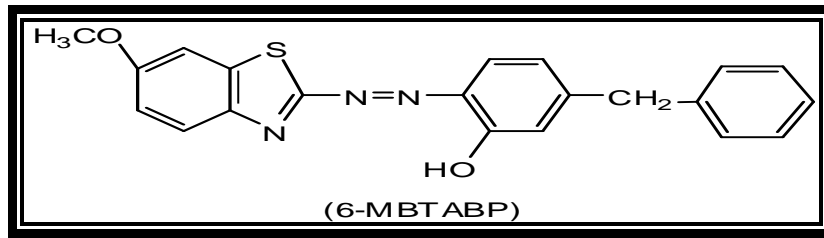


المستخدم لتحضير معقدات ايونات الكوبلت والنيكل والنحاس والخاصين والكادميوم والزئبق ثنائية التكافؤ حيث تم تشخيص هذه المعقدات والكاشف بواسطة التحليل الدقيق للعناصر والاشعة المرئية - فوق البنفسجية والاشعة تحت الحمراء وقد اظهرت النتائج ان الكاشف يسلك ككاشف متعادل ثنائي المخلب<sup>(20)</sup>, وحضرت ايضا سلسلة من ثمانية مشتقات باستخدام معوضات مختلفة وذلك من ازواج (imidazol-4-one) مع (amino-naphthol sulphonic acid) كأصباغ حامضية وبإعطاء هذه المشتقات ألوان زاهية (البرتقالي و الاحمر والبني والازرق) تم استخدامها في صباغة الخشب<sup>(21)</sup> وحضرت كذلك

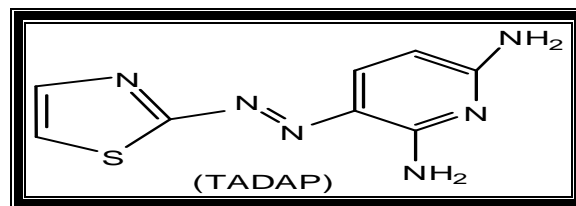
معقدات مختلفة ومتنوعة من التنكستن المتعادل<sup>(22)</sup> والبلاديوم ثنائي التكافؤ<sup>(23)</sup> مع ليكاندات مختلفة تحتوي على حلقة الاميدازول .

### (2-3-1) الكاشف 2-[6-ميثوكسي-2-بنزثيازوليل (آزو)]-4-بنزثيل فينول

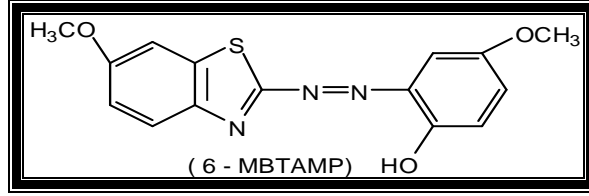
مركب ذو لون جوزي درجة انصهاره (156-155C<sup>0</sup>) يكتب الكاشف اختصاراً وللسهولة (6-MBTABP) , لا يذوب الكاشف في الماء ولكنه يذوب في المذيبات العضوية الشائعة مثل الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون ويذوب أيضاً في عدد من الكحولات وله الصيغة التركيبية ادناه



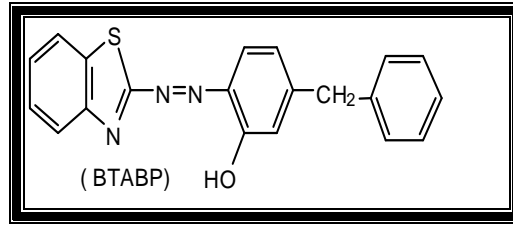
ويتضح من الصيغة التركيبية ان الكاشف (6-MBTABP) أحادي الآزو<sup>(9)</sup> عندما يصنف بحسب عدد مجاميع الآزو وانه مركب آزو غير متجانس<sup>(11)</sup> عند تصنيفه بحسب نوع الحلقات المرتبطة بمجموعة الآزو , يحتوي الكاشف على حلقة الثيازول المعوضة غير المتجانسة المتضمنة ذرتي (النتروجين والكبريت ) كذرات مغايرة , ان سبب الانتشار الواسع لليكاندات الثيازول آزو يعزى الى الارتباط المخليبي الشديد للأيونات الفلزية مع هذه الليكاندات نظراً لاحتواء هذه الليكاندات على النتروجين بوصفه ذرة مغايرة في الحلقة غير المتجانسة التي تكون في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الآزو إنها تحتوي مجموعة فعالة غالباً ماتكون مجموعة هيدروكسيل أو أمين أو خلات في الموقع أورثو للحلقة المتجانسة تدخل الحلقة في تحضير الكثير من الكواشف العضوية ذات الاستخدامات المتنوعة في التقديرات الطيفية والتسحيحات وعمليات الاستخلاص ومن هذه الكواشف الكاشف العضوي (2-Thiozolyazo-2-6-diaminopyridine) ذي الصيغة التركيبية الموضحة ادناه و المستخدم في التقدير الطيفي لايون الكوبلت الثنائي<sup>(24)</sup>



وكذلك الكاشف العضوي 2-[(6-Methoxybenzothiazolyl)azo]-5-Methoxy phenol (6-MBTAMP) ذي الصيغه التركيبية



والمستخدم في تحضير معقدات النحاس والخاصين والكادميوم والزنبق ثنائية التكافؤ والفضة والذهب احادية التكافؤ<sup>(25)</sup>, وكذلك الكاشف 2-[(benzothiazolyl)azo]-4-benzyl phenol(BTABP) ذي الصيغه التركيبية



وذلك من ازدواج ملح الديازونيوم للمركب 2- أمينوبنزوثيازول مع المركب p-benzyl phenol في المحيط القاعدي وتم تحضير ستة معقدات مذبذبة من تناسق الكاشف مع ايونات الكوبلت والنيكل والخاصين والنحاس والكادميوم والزنبق ثنائية التكافؤ<sup>(26)</sup>.

#### (4-1) الكوبلت وتواجده واستخداماته

الكوبلت عنصر فلزي هش رمادي اللون رمزه الكيميائي Co عدده الذري 27 وزنه الذري 58.933 غرام/مول ينصهر عند 1495C° ويغلي عند 2870C° يقع في السلسلة الانتقالية الاولى ضمن الدورة الرابعة, ويعد الكيميائي السويدي جورج برانت صاحب الفضل في عزل الكوبلت سنة (1735), اشتق اسم الكوبلت من الكلمة الالمانية (Kobald) وتعني مغزى الشر اما الكلمة الاغريقية (Cobals) تعني المنجم. يوجد الكوبلت دائما مرافقا للنيكل, كذلك الزرنيخ والاكسجين والكبريت وغيرها من المعادن ويوجد الكوبلت في احجار النيازك ومن المصادر الرئيسية للكوبلت هي speiss وهي من مخلفات صهيرة الخامات الزرنيخية لعناصر النيكل والنحاس والرصاص. للكوبلت استخدامات واسعة ومتنوعة حيث يستخدم المشع منه في الكشف عن الامراض السرطانية, ويستعمل العادي منه في اعداد السبائك المقاومة للتآكل المغناطيسي والسبائك شديدة الصلابة و في اعمال السيراميك والزجاج حيث يعطيها اللون الازرق, ويستفاد من الكوبلت المشع 60 في علاج الأمراض السرطانية



بالإضافة الى الكشف عنها حيث يمكن للشعاع الصادر منه قتل الخلايا السرطانية مثل سرطان الحنجرة وسرطان المخ والعظام والمثانة<sup>(27)</sup> , ولا يخفى ان استنشاق أدخنة المصانع المتضمنة اتحاد الكوبلت مع كاربيد التنكستن او التيتانيوم يسبب العديد من امراض الرئة<sup>(28)</sup>.

### (5-1) كيمياء عنصر الكوبلت

الكوبلت عنصر غير فعال نسبيا . له حالات تأكسد عديدة كما أن الميل نحو استقرارية متناقصة لحالات التاكسد العليا جدا والاستقرارية المتزايدة لحالة التاكسد الثنائية نسبة الى حالة التاكسد الثلاثية التي تحصل خلال سلسلة الحديد والمنغنيز والكروم والفناديوم والتيتانيوم تستمر مع عنصر الكوبلت , واعلى حالة تاكسد للكوبلت هي (+4) ولم يعرف من هذه المركبات ألا القليل جدا لأن الكوبلت عندها عديم الاستقرار .

يكون الكوبلت الثلاثي (III) غير مستقر نسبيا في مركباته البسيطة لكن معقداته ذات البرم الواطىء واسعة الانتشار وذات استقرارية عالية حيث يبدي ايون الكوبلت الثلاثي الفة خاصة نحو الكواشف المتضمنة واهبات النتروجين مثل (en,NCS,NH<sub>3</sub>,EDTA) , ان معقدات الكوبلت الثلاثي ومنذ ايام (Werner & Jorgensen) تمت دراستها بصورة شاملة ولا يخفى أن جزءا كبيرا من معرفتنا عن الايسومرية وأنماط التفاعل والخصائص العامة للمعقدات ثمانية السطوح كصنف قائم من المركبات مبني على دراسة معقدات الكوبلت الثلاثي اذ جميع معقدات الكوبلت الثلاثي المعروفة ثمانية السطوح , ومن المعروف ان معقدات الكوبلت الثلاثي تخلق من أكسدة الكوبلت الثنائي في المحلول بوجود الكواشف وباستعمال الاوكسجين او بيروكسيد الهيدروجين (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) كعامل مؤكسد ويحتاج التفاعل الى عامل محفز ويستعمل لهذا الغرض عادة فحم الكوك المنشط<sup>(29)</sup> , بينما يكون الكوبلت الثنائي أملاحا بسيطة مستقرة مع جميع الايونات السالبة المألوفة بحيث يوجد عدد من أملاح الكوبلت الثنائي بشكلين احدهما وردي اللون والاخر ازرق اللون ويعزى الفرق في اللون الى تبدل العدد التناسقي للفلز فاللون الوردي يعزى للايون [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> ذي الشكل ثماني الوجوه واللون الازرق يعزى الى مركبات ذات شكل رباعي الوجوه مثل [CoCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> , وبالرغم من معرفة مركبات الكوبلت الثنائي المعقدة لكنها لاتقارن بكثرة مركبات الكوبلت الثلاثي ويعزى سبب ذلك الى تسهيل عملية التاكسد الى الكوبلت الثلاثي في الاوساط القاعدية او من قبل كواشف باستطاعتها تكوين اواصر قوية بينها وبين الفلز ولذا ليس من المستغرب بعد ذلك ان تؤكسد المركبات المعقدة ذات الشكل ثماني الوجوه والبرم الواطىء مثل [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>-4</sup><sup>(30)</sup>.

## (6-1) ملخص الدراسات السابقة لاستخلاص الكوبلت الثنائي

لقد ظهرت العديد من الدراسات لاستخلاص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى ومنها عنصر الكوبلت باستخدام كواشف عضوية متخصصة مذابة في مذيبات عضوية مختلفة , وأشارت هذه الأدبيات الى أن الاستخلاص عن طريق تكوين معقدات مخلبية (Chealt Complexes) يعد من أهم الطرق وأفضلها , ومن الدراسات التي أجريت على استخلاص الكوبلت ما قام بها الباحث (A.K.Selmer-Olsen)<sup>(31)</sup> في عام (1964) باستخدام (triisooctylamine) المذاب برابع كلوريد الكاربون حيث استخلص الكوبلت على شكل معقد اخضر اللون مذاب في الطور العضوي اعطى امتصاصا اعظم عند طول موجي (627nm) وفي دراسة أخرى قام بها الباحثان (Sambaiva & Sessa Sayl)<sup>(32)</sup> بالاستخلاص بالمذيب لاينيونى الحديد الثلاثي والكوبلت الثنائي من محلول حامض الهيدروكلوريك باستخدام (Di-n-Pentyl Sulphoxide Di-n- DPhSO, DOSO, DPhSO) [Di-n-Pentyl Sulphoxide Di-n- DPhSO, DOSO, DPhSO] واستنتجا في دراستهما لتاثير التركيز زيادة (%E) لكلا الايوني فوق (5M) ونقصان (%E) فوق (8.5M), كما اثبتت دراستهما نقصان الاستخلاص بزيادة تركيز ايوني الكوبلت والحديد وعدم وجود تاثير منتظم لاختلاف المذيبات العضوية مختلفة القطبية بينما كان تفاعل الايونيون مع الكواشف ماصا للحرارة , وفي عام 1978 اجرى الباحثان (S.Achill, & V.Peteghem)<sup>(33)</sup> دراسة تضمنت استخلاص الكوبلت الثنائي من محلول يحتوي على ايون النيكل الثنائي واجريت الدراسة على نموذجين ففي النموذج الاول كان الطور المائي يحوي على [20g/L(Co)&100g/L(Ni)] بينما يتكون الطور العضوي [20%D<sub>2</sub>EHPA&80%LIX63] (Di-[2-ethylhexylphosphoricacid& analiphatica-hydroxyoxime with 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-one oxime) وبتثبيت (pH=4) كان استخلاص الكوبلت الثنائي حوالى 90% اما استخلاص النيكل الثنائي فكان 10% في حين تضمن النموذج الثاني تغيرا في الطور العضوي [15%D<sub>2</sub>EHPA,5%trichloroethlen&80%LIX63] واستنتجا زيادة استخلاص الكوبلت الثنائي الى 92% بينما قل استخلاص النيكل الثنائي الى 8% , واستخلصت ايونات عناصر الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ على يد الباحث (A.Selman)<sup>(34)</sup> عندما

حضر الكاشف (Benzyl Mono (2-Quinolyl) hydrazone) وذلك بتصعيد مادتي (benzyl & 2-quinoly hydrazone) لمدة ساعتين بعدها حصل على بلورات برتقالية مصفرة ثم استخدمها في اجراء عملية الاستخلاص للايونات المذكورة وتضمنت دراسته ايضا □ تقدير الايون المتبقي بطريقة الامتصاص الذري . واستخلصت ايونات الكوبلت والخاصين والكاديوم والنيكل ثنائية التكافؤ من قبل العالم (B.Wassink)<sup>(35)</sup> وجماعته باستخدام كاشف aliquate336 (Tri-n-Octyl methylammonium Chloride) , واجرى العالم (B.Gupta)<sup>(36)</sup> وجماعته دراسة استخدموا فيها أمينا □ يحوي سلسلة طويلة من الكيل أليفاتي لاستخلاص الكوبلت من محلول مائي يحتوي على ايونات الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ, في حين تمكن العالم (K.Kongolo)<sup>(37)</sup> وجماعته من استخلاص الكوبلت والخاصين ثنائية التكافؤ من محلول كبريتات النحاس وقد أثبتت الدراسة عملية استخلاص ذات كفاءة عالية لايوني الكوبلت والخاصين الثنائية بواسطة الكاشف D<sub>2</sub>EHPA المذاب بالكيروسين وازالة لايون الحديد الثلاثي باستخدام كاربونات الكالسيوم وكذلك درست عملية انتزاع ايوني الكوبلت والخاصين الثنائية من الطور العضوي باستخدام حامض الكبريتيك المخفف عند 25°C وبدوال حامضية مختلفة , واستخدم الباحث (B.Jackovljevic)<sup>(38)</sup> وجماعته (cyclohexyl & benzyl alkyl amine) لاستخلاص ايوني الكوبلت والنيكل ثنائية التكافؤ من محلول حامض الهيدروكلوريك , بينما تمكن العالمان (A.Preez & J. Preston)<sup>(39)</sup> من فصل واستخلاص ايوني الكوبلت والنيكل ثنائية التكافؤ باستخدام (decyl-4-pyridinecarboxylateester & Versatic 10 acid) من محلول يتضمن ايونات عناصر الكالسيوم والمنغنيز والمغنيسيوم ثنائية التكافؤ , واستطاع الباحث (B.Ramachandra)<sup>(40)</sup> وجماعته دراسة الفصل بالاستخلاص بالمذيب من استخدام الكاشف Cyanex 272 (bis(2,4-trimethylpentyl)phosphinic acid) المذاب بالكيروسين ككاشف انتقائي لفصل واستخلاص الكوبلت الثنائي دون ايونات عنصري الكاديوم والنيكل ثنائية التكافؤ في حين استخدام Cyanex 923 , TOS 99 (di-2- ethylhexylphosphoric acid , tri alkyl phosphine oxides) ككاشف انتقائي لكلا الايوني على التوالي , بينما قام العالم (M.Filis)<sup>(41)</sup> وجماعته وباستخدام تقنية الاستخلاص

بالمذيب من استخلاص ايون الكوبلت الثنائي من محلول حامض الهيدروكلوريك باستخدام مزيج من (C<sub>8</sub> and C<sub>10</sub> aliphatic substituted ternary alamine 336-m-xylene (amine (90%) - Hydrochloric acid (37%) solution on w/v basis) تضمنت دراستهم تقدير الكوبلت المتبقي في الطور المائي عن طريق تكوين معقد ملون بين (10% tri n-butylamine & Cobalt) وأوضحت الدراسة زيادة النسبة المئوية للاستخلاص بزيادة حامض الهيدروكلوريك وزيادة تركيز الكوبلت الثنائي , واستطاع الباحث (L.Lin)<sup>(42)</sup> وجماعته استخلاص الكوبلت والنيكل ثنائية التكافؤ من محلول الكلورايد باستخدام الكاشف PC88A (2-ethylhexylphosphoricacidmono-2-ethylhexyl ester) المذاب بالكيروسين وبدراسة تأثير الدالة الحامضية لاحظوا زيادة نسبة التوزيع لايون الكوبلت بدالة تروحت (3-6) و لاحظوا ايضا زيادة نسبة التوزيع لايون الكوبلت بزيادة تركيز الكاشف وبارتفاع درجة الحرارة وعلى العكس بالنسبة لايون النيكل الثنائي . وفي دراسة بالاستخلاص بالمذيب تمكن الباحث (C.Yong Cheng)<sup>(43)</sup> من فصل وتنقية ايونات عنصري الكوبلت والنيكل ثنائية التكافؤ من محلول الرماد (leach solution) باتباع نظام توليف 10 versatic (LIX 63 & acid) ولاحظ بدء الاستخلاص عند (pH=5.5) وتزداد (%E) لاستخلاص الكوبلت بزيادة الدالة الحامضية وتصل اعلى حد عند (pH=6.9) وعند T=40C<sup>0</sup>, وباستخدام تقنية استخلاص صلب-سائل تمكن الباحث (V.Azevedo)<sup>(44)</sup> وجماعته من استخلاص الكوبلت والنحاس والنيكل ثنائية التكافؤ باستخدام المركب (XAD-2/Me-BTAP) حيث تضمنت الدراسة تحضير الكاشف العضوي Me-BTAP2-[2(6-Methyl benzothiazolylazo)-4-amino phenol أولاً ثم تخليق المركب (XAD-2/Me-BTAP بتسخين المادتين &Me- (poly styrene-divinylbenzene polymer BTAP) معاً لمدة (72) ساعة وعند 100C<sup>0</sup> مع التحريك المستمر وبعد تنقية المركب شخص باستخدام العديد من التقنيات وقد تم تطبيق هذه الدراسة لاستخلاص وتقدير العناصر أعلاه في الأطعمة (الشاي الأسود , الرز) , وفي دراسة أعدها الباحث (M.S.Gasser)<sup>(45)</sup> وجماعته لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي لوحده من محلول ثايوسيانات باستخدام كاشف Cyanex 923 المذاب بالسليكلوهكسان ولاحظ ان افضل زمن لحصول الاتزان عند (15)

دقيقة كما لاحظ زيادة نسبة التوزيع (D) مع زيادة تركيز  $(SCN^-)$  وزيادة تركيز الكاشف ونقصان تركيز ايون الكوبلت الثنائي وفي دراسة اخرى اعدھا الباحث (B.Ramachandra)<sup>(46)</sup> وجماعته بالاستخلاص بالمذيب لفصل واسترداد ايوني الكوبلت والنيكل الثنائية من محلول الكبريتات باستخدام مزيج من  $(CH_3-CH_2- TOPS99, TIBPS)$  و  $[(CH_3-CH_2- TOPS99, TIBPS)$  و  $(CH_3-CH_2- CH_2)_3P=S]$  زيادة الدالة الحامضية وزيادة تركيز الكاشف TOPS 99 , وفي دراسة توليف (synergistic) للكاشف TBP (tri-n-butyl phosphate) مع الكاشف  $(D_2EHPA)$  تمكن العالم (D.Haghshenas)<sup>(47)</sup> وجماعته من استخلاص مجموعة من ايونات العناصر الانتقالية وهي النيكل والكوبلت والمنغنيز والكاديميوم والخاصين ثنائية التكافؤ وبدوال حامضية مختلفة أظهرت الدراسة ايضا زيادة عامل الفصل (Separation factor) بين العناصر بزيادة تركيز الكاشف TBP مع الكاشف  $D_2EHPA$  وقد يعزى ذلك الى تكوين أواصر هيدروجينية (hydrogen bonds) بين الكاشفين , وحديثا تمكن العالم (N. E. El-Hefny)<sup>(48)</sup> وجماعته من استخلاص ايونات الخاصين والكوبلت ثنائية التكافؤ باستخدام مزيج من Cyanex 923 (trioctylphosphine oxide) وCyanex921 (a mixture of straight chain alkylated phosphine oxides وCyanex 925 وCyanex 925) وCyanex 923 (a mixture of branched chain alkylated phosphine oxides) بالكيروسين حيث تضمنت الدراسة دراسة مجموعة من العوامل المؤثرة على قيمة (D) ومنها الدالة الحامضية , درجة الحرارة , و درست ايضا تكافؤية المعقدات المستخلصة باستخدام طريقة تحليل الميل .

### (7-1) مفهوم الاستخلاص :-

يعرف الاستخلاص ايضا باسم الاستخلاص بالمذيب (solvent extraction) وهو من طرائق الفصل غير المباشرة ويعد طريقة اقتصادية مهمة جدا وذات كفاءة عالية في تنقية المعادن (clean hydrometallurgical process) وفصل العناصر من بعضها البعض مثل الحديد والكوبلت والنيكل والخاصين..... الخ وتنقيتها من الشوائب الأخرى وفصل المواد النشطة إشعاعياً ويدخل في الصناعات البتروكيميائية وعلوم البيئة والعلوم الجيولوجية والطبية<sup>(49)</sup> وغيرها من العلوم فضلا عن استخدامه في فصل عناصر الأتربة النادرة ( Rare earth metals) ومجموعة اليورانيوم الانتقالية (trans Uranium) لأنه يتسم بالبساطة

والسهولة والسرعة النسبية بالإضافة لإمكانية استخدامه على مديات واسعة من التراكيز (واظنة , عالية ) بنفس الدقة، و يمكن استخلاص المكونات انتقائياً من المحاليل المائية إلى العضوية وبالعكس وينجز الفصل المطلوب عند ضبط المحددات الكيميائية (Chemical Parameters) مثل الدالة الحامضية (pH) وعوامل الحجب والمذيب والكواشف العضوية ودرجة الحرارة وغيرها (50).

الاستخلاص بالمذيب يعني بالمفهوم الواسع التقنيات المستعملة في عمليات استخلاص صلب-سائل وسائل-سائل ويطلق على عمليات استخلاص صلب-سائل عادة بالإذابة الانتقائية (Selective Dissolution) إذ يعامل الأنموذج الصلب بسائل معين (مذيب انتقائي يذيب إحدى المكونات دون المكونات الأخرى للنموذج). أما في الصناعة فيفضل اقتصادياً مذيب يعمل على إذابة الشوائب (المواد الكيميائية غير المفيدة) أما تقنية استخلاص سائل-سائل فتعتمد على توزيع المذاب بين طورين سائلين لا يمتزجان ولا يتأثران مع بعضهما البعض. وهذا التوزيع يخضع لعملية اتزان. وتنشأ حالة الاتزان هذه عند تساوي الطاقة الحرة Free Energy للمواد المذابة في كلا الطورين كما يتضمن عبور مادة ما خلال الحدود الفاصلة بين الأطوار , ووضع Gibbs قاعدة الأطوار (phase Rule) كما يأتي (49) :-

$$P + V = C + 2 \quad \dots\dots\dots (1-1)$$

حيث عدد الأطوار = P , درجات الحرية = V , عدد المكونات = C

### (8-1) معامل التوزيع ونسبة التوزيع (51)

تعد عملية توزيع جزيئات المذاب (A) بين طورين لا يمتزجان مع بعضهما عملية ديناميكية لوجود انتقال دائم ومستمر لجزيئات المذاب (A) من الطور رقم (1) الى الطور رقم (2), وبالعكس حتى تنشأ حالة الاتزان عند تساوي الطاقة الحرة في الطورين كليهما, اي عند تساوي الجهد الكيميائي للمكون (A) في الطورين . وفي المحاليل المخففة يمكن ايجاد الجهد الكيميائي للصنف (A) المذاب في الطور رقم (1) وكذلك جهده الكيميائي عند ذوبانه في الطور رقم (2) من الصيغة الخاصة لمعادلة (Nernst)

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln[X_1] \dots\dots\dots (2-1)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln[X_2] \dots\dots\dots (3-1)$$

$\mu_1, \mu_2$  الجهد الكيميائي للمكون (A) في الطورين (1), (2) على التوالي .

$\mu_1^\circ, \mu_2^\circ$  الجهد الكيميائي القياسي للمكون (A) في الطورين (1), (2) على التوالي .

$[X_1], [X_2]$  التراكيز المولارية للمكون (A) في الطورين (1), (2) على التوالي .

R الثابت العام للغازات .

T درجة الحرارة المطلقة .

وعند الاتزان فان  $\mu_2 = \mu_1$  اي ان :-

$$\mu_1 + RT \ln[X_1] = \mu_2 + RT \ln[X_2] \dots \dots \dots (4-1)$$

وبترتيب المعادلة أعلاه نحصل على

$$\frac{[X_1]}{[X_2]} = \exp\left(\frac{-\Delta\mu^\circ}{RT}\right) = K_d \dots \dots \dots (5-1)$$

حيث  $K_d$  معامل التوزيع Distribution coefficient

وتصح هذه المعادلة عندما تكون الاصناف الكيميائية للمذاب على نفس التركيب الجزيئي في الطورين ولكن وجود المذاب على نفس الحالة الجزيئية في الطورين صعب ونادر عند اجراء عمليات الفصل بالاستخلاص السائلي ولهذا السبب يستعاض عن معامل التوزيع ( $K_d$ ) بما يسمى بنسبة التوزيع Distribution ratio وذلك بسبب حصول عمليات اتحاد او تفكك او تكوين معقدات وغيرها في احد الأطوار او كليهما حيث :-

$$D = \frac{[A_1]}{[A_2]} \dots \dots \dots (6-1)$$

وان  $[A_1]$  ,  $[A_2]$  تمثل تراكيز المذاب وبكل اشكال تواجده في الطورين (1),(2) على التوالي. ان معامل التوزيع ( $K_d$ ) يساوي نسبة التوزيع (D) عندما تكون دقائق المذاب (A) على نفس الحالة الجزيئية في الطورين (1),(2) وغالبا ما يشير الطور رقم (1) الى الطور الخفيف والطور رقم (2) الى الطور الثقيل .

### (9-1) النسبة المئوية للاستخلاص (52)

تعد نسبة التوزيع (D) كمية ثابتة لاتعتمد على النسبة الحجمية للاطوار , اما الجزء المستخلص من المذاب فسيعتمد على النسبة الحجمية للمذيبين , فادا كان الحجم المستخدم من المذيب العضوي اكبر فعند ذلك يجب ان تذوب كمية اكبر من المذاب في الطبقة المحافظة على قيمة ثابتة للتركيز , ان الجزء المستخلص من المذاب يساوي عدد مليمولات المذاب في الطبقة العضوية مقسوما على مجموع مليمولات المذاب الكلية , وهكذا فان النسبة المئوية المستخلصة تكون كما يلي :-

$$\%E = \frac{[S]_{org} V_{org}}{[S]_{org} V_{org} + [S]_{aq} V_{aq}} * 100 \dots \dots \dots (7-1)$$

علما ان  $[S]_{aq}, [S]_{org}$  تمثل التراكيز المولارية للمذاب المستخلص في الطورين العضوي والمائي على التوالي , وان  $V_{aq}, V_{org}$  هما حجما الطبقة العضوية والمائية على التوالي ومن الممكن ان نلاحظ من هذه المعادلة ان النسبة المئوية للاستخلاص لها علاقة بنسبة التوزيع

$$E\% = \frac{100D}{D+V_{aq}/V_{org}} \dots \dots \dots (8-1)$$

وعند تساوي حجمي الطورين العضوي والمائي تكون النسبة المئوية للاستخلاص

$$E\% = \frac{D}{D+1} * 100 \dots \dots \dots (9 - 1)$$

### (10-1) انتقائية وكفاءة الفصل (51)

تعد كفاءة الفصل من الأمور الأكثر أهمية في عمليات الاستخلاص إذ أن المحلل الكيميائي يطمح إلى إيجاد الشروط الملائمة للوصول إلى طريقة فصل نموذجية خاصة للمكون المطلوب دون المكونات الأخرى . لا يمكن غالباً استخلاص مذاب معين كميّاً دون استخلاص وتداخل المذابات المشوشة الأخرى ، أن أمكانية الفصل الكمي للمكونين A و B يعتمد على نسب التوزيع لكل مكون  $D_A$  و  $D_B$  فان معامل الفصل ( $\alpha$ ) Separation factor سيمثل النسبة بين قيم نسب التوزيع D للمكونين A و B كما يأتي :-

$$\alpha = D_A / D_B \dots \dots \dots (10- 1)$$

أن حصول عملية فصل كفوءة تحدث عندما تكون نسبة التوزيع لأحد المواد صغيرة جداً والأخرى كبيرة جداً وعندما تكون قيمة معامل الفصل ( $\alpha$ ) كبيرة جداً و لكن عند تقارب قيم نسب التوزيع D للمكونين A و B تكون قيمة معامل الفصل  $\alpha$  صغيره (تقترب من واحد أو تقل عن واحد ) وفي هذه الحالة يحصل استخلاص للمكونين A و B بالكفاءة نفسها ويكون من الضروري الاستعانة ببعض الظروف الخاصة لأحد المكونات A أو B على حساب المكون الأخر . إن قيمة معامل الفصل  $\alpha$  يجب أن تكون على الأقل ( $10^5$ ) لأغراض الفصل الكمي الجيد وتكون أكثر كفاءة بضبط نسب حجوم الطورين العضوي والمائي إن النسب الملائمة لأفضل فصل تعطى بمعادلة (بوش - دنسن ) Bush –Densen equation

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{1}{D_A D_B}} \dots \dots \dots (11-1)$$



### (11-1) العوامل المؤثرة في كفاءة الفصل (51)

ان احتمالية انتقال كمية المادة المذابة A والموجودة في رقم الطور (1) إلى الطور رقم (2) تتوقف على عدة عوامل يمكن أجمالها في المعادلة أدناه وهي :

$$\frac{m_{II}}{m_I + m_{II}} = f(W_1, W_2, V_1, V_2, n) = S \dots \dots \dots (12-1)$$

إذ أن S تمثل كفاءة الفصل .

$m_{II}, m_I$  كمية المذاب A في الطور رقم (1) , رقم (2) على التوالي .  
والعوامل المذكورة في المعادلة هي :-

أ-  $W_1$  أو  $W_2$  هي القوى المؤثرة بين الدقائق في الطور رقم (1) والطور رقم (2) وهذه القوى تتوقف على عوامل عديدة كالذوبانية وثابت حاصل الإذابة والتوزيع إضافة الى أنها تعكس علاقة التجاذب والتنافر بين الأطوار فيما بينها ومع جزيئات المذاب وبصورة عامة يمكن أجمال هذه القوى بما يأتي :

- \* امتلاك المذاب أو المذيب أو كليهما ثنائي القطب Dipole
- \* إمكانية خلق ثنائي القطب بالحث (Induce Dipole) عن طريق الحث مع دقائق أحد الأنصاف الأخرى التي تمتلك ثنائي القطب (Dipole)
- \* قوى غير قوى الاستقطاب مثل قوى التشتت Dispersion .
- \* قوى كيميائية كالقدرة على بناء شبكة أيونية أو تكوين أوامر هيدروجينية أو تكوين معقدات أو حصول تفاعلات أكسدة واختزال .

ب- حجم الطور الأول  $V_1$  والطور الثاني  $V_2$  .

تعتمد كفاءة الفصل والنسبة المئوية للاستخلاص %E على قيمة نسبة التوزيع D والحجوم النسبية للطورين السائلين .

ج- عدد مرات الاستخلاص (n) :

ويمثل عدد مرات إعادة عملية الاستخلاص للمكون الموجود في الطور رقم (1) باستعمال طور جديد رقم (2) وذلك يتطلب تقسيم الحجم الكلي للطور الجديد المضاف إلى دفعات تضاف في كل مرة من عمليات الاستخلاص مع الأخذ بنظر الاعتبار قيم نسب التوزيع للمكونات المفصولة لغرض تحديد عدم حدوث تلوث ونقصان في كفاءة عملية الاستخلاص .

## (12-1) أنظمة الاستخلاص (51)

هناك تصنيفات مختلفة ومتنوعة لأنظمة الاستخلاص إذ يمكن أن تصنف مبدئياً

بالاعتماد على :-

1- طبيعة الأصناف المستخلصة .

2- ميكانيكية عملية الاستخلاص .

3- نوع المستخلص extractant أو المذيب المستخدم .

ألا أننا نلاحظ أن اغلب الأدبيات تصنف أنظمة الاستخلاص بطريقة بحيث تأخذ بالاعتبار

جميع التصنيفات السابقة وكما يأتي :-

### (1-12-1) نظام توزيع الجزيئات البسيطة (51) :-

وهو نظام يتضمن أقل قدر من التعقيد من حيث التأثيرات والتفاعلات التي تحصل في الطورين العضوي والمائي , وهو يشمل أنظمة الاستخلاص التي تعتمد التوزيع الفيزيائي للجزيئات البسيطة بين مذيب عضوي خامل ومحلول مائي , والمذيب العضوي في هذا النظام لا يمتلك ذرات لها خاصية جيدة لوهب الإلكترونات لذا فهي لا تكون أواصر تناسقية مع أيونات الفلز أو أيونات الهيدروجين  $H^+$  ولذا فهذه الأيونات لا تستطيع التمدوب في هذه المذيبات ويتبين من ذلك أن من بين المواد الجيدة الذوبان في المذيبات العضوية الخاملة التي تضم مذيبات غير قطبية مثل رابع كلوريد الكربون وأخرى لها بعض القطبية وقابلية على تكوين أواصر هيدروجينية مثل الكلوروفورم (لكن كلها لا تحتوي ذرات لها قابلية جيدة لوهب الإلكترونات) . هناك مجموعتان فقط تمتلك ثابت توزيع عالياً نسبياً :-

المجموعة الأولى : تضم الجزيئات العضوية ومن ضمنها المخلبيات الفلزية مع الليكاندات العضوية تتكون وهذه عادة بسبب التفاعلات الكيميائية بين الأيون الفلزي والليكاند العضوي المناسب .

المجموعة الثانية : تضم الفلزات والمركبات التي تمتلك معاملات توزيع ملحوظة بين طورين مائي وعضوي كما هو الحال مع بعض الغازات النبيلة والزئبق والهالوجينات وهاليدات الزئبق وهاليد الزمرة IVB و VB ورابع أكسيد الأوسميوم ورابع أكسيد الروثينيوم ورابع كلوريد الجرمانيوم وما شابهها .

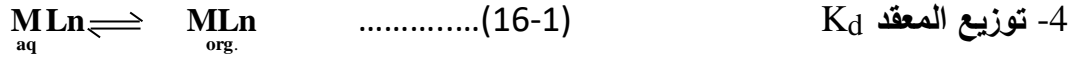
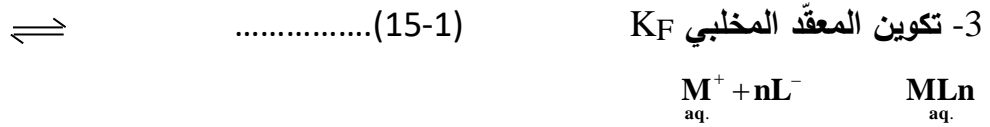
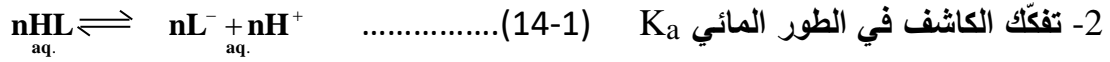
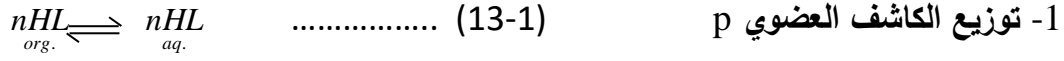
### (1-12-2) أنظمة توزيع تعتمد حصول توازنات كيميائية في احد الأطوار<sup>(53)</sup>

من المعروف جيدا أن للأملاح اللاعضوية المتميأة (Salt Hydrated Iorganic) قابلية ذوبان في الماء أكبر من قابلية ذوبانها في المذيبات العضوية بينما المركبات العضوية أكثر ذوباناً في المذيبات العضوية وأقل ذوباناً في الماء ما لم تكن حاوية على مجاميع محبة للماء (مثل مجاميع الهيدروكسيل والكاربوكسيل والسلفونيك وغيرها). ويمكن خفض ذوبانية الاملاح اللاعضوية عن طريق تفاعلها مع بعض الكواشف العضوية وتكوين مركبات أو جزيئات جديدة مع الكاشف العضوي الذي يعمل على طرد جزيئات الماء المتحدة مع الايونات الفلزية والتي هي من أسباب قابلية ذوبانها في الماء وتفقد هذه الخاصية الكثير من الكواشف العضوية الى تكوين معقدات مع الايونات الفلزية والمعقدات المتكونة وغير المشحونة تكون سهلة الذوبان في المذيبات العضوية وصعبة الذوبان في الماء (قوى تشتت) ويتم تكوين المعقدات في الأغلب عن طريق :-

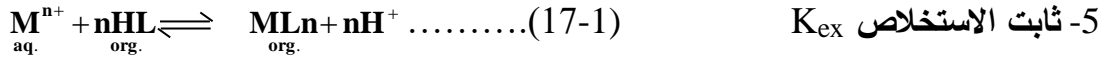
اولاً: تكوين المعقدات المخلبية :-

لتكوين معقد مخلبي مستقر لابد من ان يتناسق الايون الفلزي المركزي مع كاشف عضوي متعدد القاعدة . ويهدف تحويل الايون الفلزي الى معقد مخلبي تحويله الى صنف كاره للماء (هيدروفوبي) , وهذا يعني شحنة واطئة ويخلو قدر الإمكان من المجاميع المحبة للماء , وهذا طبعا هو الأساس لكل عملية استخلاص . اذ لابد ان يكون هناك ميل قليل نحو الطور المائي ويتم ذلك باستخدام كاشف عضوي مناسب يسمى الكاشف العضوي المستخدم بالاجنة (Ligand) أن اغلب الكواشف العضوية والحاوية على ذرة هيدروجين قابلة للاستبدال والتي تعمل بوصفها كلاجئات يرمز لها (HL) لتكوين معقدات (حلقية) مخلبية . ومن الامثلة على ذلك اسيتونات الاسيتل (acetyl acetone) الكوبفرون (cupferron) والثنائي مثل كلايوكسيم (DMG) وغيرها تعتبر هذه الكواشف مركبات عضوية شحيحة الذوبان في الماء تتحد عن طريق القاعدة المرافقة (L) مع الايونات الموجبة بشكل يقود الى معادلة الايون الفلزي من جهة وتكوين معقد مخلبي من جهة أخرى فيصبح الايون مدفون في وسط حلقات يكونها الكاشف العضوي , ويمكن تلخيص التوازنات التي تحصل في هذا النظام على النحو الاتي :-

يتوزع الكاشف العضوي بين الطورين المائي والعضوي (معامل التوزيع P) ثم يحصل تفكك له في الطور المائي (ثابت تفكك  $K_a$ ) ويتحد الجزء السالب من الاجنة مع الايون الفلزي لتكوين المعقد المخلبي (ثابت تكوين المعقد  $K_F$ ) ثم يتوزع المعقد المتكون بين الطورين المائي والعضوي (ثابت أو معامل توزيع  $K_d$ ) ويمكن تلخيص ذلك بالمعادلات الآتية :-



وبجمع المعادلات أعلاه نحصل على المعادلة (5) لاستخراج ثابت الاستخلاص ( $pK_{ex}$ ) وهو يمثل ثابت التوازن الكلي او النهائي للتوازنات السابقة .



### ثانياً :- الترابط الأيوني (53)

تكون المعقدات في هذه الطريقة من اتحاد مجموعة أيونية تضم الايونات اللاعضوية مع مجموعة أيونية معاكسة لها بالشحنة تضم الكاشف العضوي والمعقدات المتكونة تكون متعادلة الشحنة كبيرة الحجم وتسمى المعقدات الناتجة من هذا الاتحاد بالأزواج الأيونية غير المتفككة التي تسلك سلوك الجزيئة المتعادلة من وجهة النظر الترموديناميكية .  
وتقسم أنظمة الترابط الأيوني الى :-

- 1- الترابط الأيوني البسيط ( Simple Ion – Association ) .
- 2- ترابط ايوني ومعقد مخلبي Chelation and ion - association .
- 3- التناسق البسيط والترابط الأيوني Simple . coordination and Ion Association .

ويضم هذا النظام :-

أ- التبادل الأيوني السائلي

ب - نظام اونيوم

ج - تكوين معقدات مع الايثرات التاجية .

ثالثاً : - الاستخلاص عن طريق المذيب (53) :

من الممكن استخلاص مركبات متعادلة على شكل أصناف MX ألا أن هذه الأصناف محدودة في كيمياء الاستخلاص ولكن عندما يكون هذا المركب غير مشبع تناسقياً وله القابلية على استقبال الإلكترونات ، فمن الممكن أن يستقبل الإلكترونات من المذيب نفسه وهذه المذيبات تشمل مركبات الكاربونيل ضعيفة القاعدية ، مثل الكيتونات والمذيبات الأوكسجينية ومركبات الفسفور العضوية المتعادلة (TBP) وعندما يستقبل المركب غير المشبع الإلكترونات من المذيب ويتناسق معه يكون صنفاً جديداً كارهاً للماء (هيدروفوبي)

(13-1) أنواع تدابير الاستخلاص (55,53)

تصنف تدابير الفصل بالاستخلاص الى ثلاثة أنواع اعتماداً على توازنات التوزيع بين المذيبين غير الممتزجين وعلى النحو الآتي :-

أولاً : الاستخلاص البسيط

يكون الفصل بالاستخلاص سهلاً وسريعاً وكمياً ويمكن فصل المذاب كلياً من محلوله بنجاح بست دفعات من المذيب العضوي (طريقة الدفعات) عندما تكون نسبة التوزيع لمكون واحد في خليط من المكونات قيمة محسوسة ( $D > 5$ ) وتكون نسبة التوزيع لبقية المكونات غير محسوسة ( $D < 0.001$ ) .

ثانياً : الاستخلاص الشامل

يشير الاستخلاص الشامل الى فصل مكونات نسب التوزيع لها ( $D > 1$ ) والأجهزة المستخدمة عادة لهذا الغرض تقطر المذيب بشكل تلقائي وتكثفه ومن ثم تمرره بصورة مستمرة على الطبقة المائية ولذا فان مئات عدة من عمليات الاستخلاص البسيطة تنجز بوجود المذيب العضوي المتجدد (fresh organic solvent) في خلال ساعة واحدة أو أقل باستخدام معدات لا تحتاج الى جهد .

ثالثاً : التجزئة بالتيار المعاكس

يتضمن هذا النوع من الاستخلاص مئات من عمليات الاستخلاص الأوتوماتيكية باستخدام أجهزة التيار المعاكس إذ تحدث عملية التجزئة بواسطة التيار المعاكس للطورين النقيين وفي خطوات معينة وتختلف هذه التقنية عن تقنية الاستخلاص الشامل في أن احد الأطوار يقسم

الى أقسام متعددة وهذه التقنية ناجحة ومهمة في كثير من تقنيات الاستخلاص . تستخدم هذه التقنية لفصل الأحماض الأمينية وفصل عناصر اللانثانات لأنها تحتاج الى عدة عمليات استخلاص بسبب فرق معامل التوزيع قليل بينها .

#### (14-1) تقنيات الاستخلاص<sup>(54)</sup>

أن المراد من نقل المذاب من محلول الى آخر هو أما فصل المادة المرغوب بها أو لتقنياتها ففي اغلب الحالات المفضلة تتراح المادة المرغوبة من المحلول الأصلي الذي يبقى محتفظا بالشوائب وفي حالات أخرى تبقى المادة المرغوبة في المحلول الأصلي وتستخلص الشوائب, هناك طريقتان مهمتان تستعملان في عمليات الاستخلاص السائلي يتم اختيار الطريقة الأنسب تبعاً لملاءمتها ولكن قد يتحتم الاختيار بناء على قيم نسبة التوزيع أو طبيعة النموذج أو نوع المشكلة المطلوب حلها .

#### (1-14-1) استخلاص اللدغات الصغيرة (المنقطعة)

تستعمل هذه الطريقة عندما يكون للمذاب المرغوب به نسبة توزيع عالية بين الطورين , عندئذ يكون عدد قليل من خطوات التوازن كافياً لاستخلاص المادة المرغوبة بشكل كامل اما اذا كان الفرق بين نسبة التوزيع المكونات ليس كبيراً لدرجة كافية فيمكن زيادة كفاءة الفصل عن طريق السيطرة على حامضية المحلول أو استعمال عوامل حجب . أن الأداة المستعملة هي قمع فصل . إذ يرجح الطوران كلياً فيه ثم يسمح للطورين بالانفصال بعد فترة زمنية قصيرة و يعرف الوقت اللازم لحصول التوازن من خلال التجارب الأولية

#### (2-14-1) الاستخلاص المستمر (المواصل)

تستخدم هذه الطريقة عندما تكون نسبة التوزيع واطنة وتستند الى الانسياب المستمر للمذيب غير القابل للامتزاج خلال المحلول المستخلص . فإذا كان المذيب متطابقاً يمكن انتزاعه (Stripping) وإعادة دورانه بواسطة عملية التقطير والتكثيف أما المذاب فيزاح بصورة مستمرة بواسطة الطور المستخلص حتى اذا لم تتم عملية التوازن والتوزيع خلال الوقت المتاح لتلامس الطورين أما الكفاءة فتعتمد على قيمة نسبة التوزيع ولزوجة الطورين ونسبة حجم الطورين ومساحة التلامس بين الطورين , لذلك يجب استعمال حواجز ورجاجات (Stirrers) في أثناء مرور المادة المستخلصة خلال المحلول.

## الهدف من الدراسة :-

مما تقدم تبين لنا أن للكواشف العضوية مزايا متعددة لاسيما الكواشف المعروفة بأصباغ الآزو المعتمدة في كثير من المجالات الطبية والحياتية والصناعية لذلك أعتدنا تحضير ليكاند جديد  $[bis[4,5-diphenyl\ azo\ ]bis[O-Tolidine-4,4'-bis\ azo\ ]]$  2,2-[imidazole] ويرمز له للسهولة (MBBAI) والكاشف (6-Methoxy-2-benzthiazolyl) azo]-4-benzyl phenol ويرمز له للسهولة (6-MBTABP) مع دراسة التأثير الحاصل بين ايون الكوبلت الثنائي مع الكواشف المحضرة , من خلال الاستخلاص بالمذيب لإيجاد طريقة سريعة وكفوة وجديدة لفصل واستخلاص الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين المحضرين لأهميته الحياتية وتأثيره البيولوجي لأنه يدخل في تركيب فيتامين B<sub>12</sub> ويستخدم في الكشف عن الأمراض السرطانية وعلاجها إذ يمكنه قتل الخلايا السرطانية مثل سرطان الحنجرة والمخ والعظام . وهدفت الدراسة أيضا الى دراسة تأثير مجموعة من العوامل المؤثرة في قيمة نسبة التوزيع (الظروف الفضلى للاستخلاص) وكذلك جرت أمكانية تطوير طريقة جديدة لتعيين تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي .



النفس  
وإعاني

Experimental Part



## (1-2) الأجهزة المستخدمة

- 1- جهاز قياس الأشعة المرئية - فوق البنفسجية نوع  
1- Singl Beam UV-Visible Spectrophotometer Sp-300(Japan).  
استخدم في عموم التجارب لقياس أمتصاص المحاليل .
- 2- جهاز قياس الدالة الحامضية نوع  
2-pH-Meter –WTW-720-ionlab (Germany).  
استخدم في تعديل الدالة الحامضية للمحاليل في عموم التجارب .
- 3- جهاز الرج الكهربائي (هزاز) نوع  
3-Electrical Shaker .(Scientific technical Supplies W- Germany)
- 4- جهاز قياس درجة الانصهار نوع  
4-Melting point apparatus , England .  
استخدم لقياس درجة انصهار الكواشف والمعقدات المستخلصة .
- 5- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية نوع  
5-Digital conductivity meter –WT-270-ioolab (Germany).
- 6- جهاز السيطرة على درجة الحرارة نوع  
6- Temperature Control Circulator Laboratory Supply Company.  
استخدم لدراسة تأثير درجة الحرارة .
- 7- جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء  
7-FT-IR 8400, Shamadzu ,(Japan).  
استخدم لغرض تسجيل الأطياف للكواشف والمعقدات المستخلصة .
- 8- جهاز مطياف الأشعة المرئية -فوق البنفسجية نوع  
8- UV-Visible Spectrophotometer -1800, Shamadzu,(Japan).  
مزود بخلايا من الكوارتز بطول ممر أشعاع (1cm) لغرض تسجيل اطياف المحاليل .

## (2-2) المواد الكيميائية المستخدمة :-

استعملت المواد الآتية المجهزة من الشركات المبينة إزاء كل منها :-

### شركة (BDH)

اسم المادة	الصيغة الكيميائية	نقاوتها
Cobalt (II) Nitrate hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97.0 %
Ammonium thiocyanate	$\text{NH}_4\text{SCN}$	97.8 %
Copper (II) Nitrate	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0 %
Nickel (II) Nitrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97.0 %
Lead(II) Nitrate	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5 %
Cadimium(II) Nitrate	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5 %
Chromium(III) Nitrate	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	98.0 %
Manganese(II) Nitrate	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	98.0 %
Potassium thiocyanate	$\text{KSCN}$	98.0 %
Nitrobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	99.0 %

### شركة (Chem. supply)

اسم المادة	الصيغة الكيميائية	نقاوتها
Potassium Sulphate	$\text{K}_2\text{SO}_4$	99.5 %
Dichloro methan	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	99.5 %
Potassium bromide	$\text{KBr}$	99.0 %
Potassium-Sodium trtarate	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	99.7 %

### شركة (GCC)

اسم المادة	الصيغة الكيميائية	نقاوتها
Potassium Iodate	$\text{KIO}_3$	99.5 %
Chloroform	$\text{CHCl}_3$	99.5 %
Tolune	$\text{C}_7\text{H}_8$	99.0 %

شركة (AVON CHEM)

اسم المادة	الصيغة الكيميائية	نقاوتها
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	99.5 %

شركة (PODH)

اسم المادة	الصيغة الكيميائية	نقاوتها
Nitric Acid	HNO <sub>3</sub>	95.0 %
Sodium Hydroxide	NaOH	98.8 %

شركة (CARLO ERAB)

اسم المادة	الصيغة الكيميائية	نقاوتها
Ascorbic Acid	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Analar

### (3-2) تحضير المحاليل القياسية

(1-3-2) تحضير محلول الكوبلت الثنائي القياسي (1mg/mL)

حضر محلول الكوبلت الثنائي القياسي بإذابة (0.4878gm) من  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية .

(2-3-2) تحضير محلول ثايوسيانات الامونيوم (50% w/v)

حضر محلول ثايوسيانات الامونيوم بإذابة (50gm) من المادة ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية .

(3-3-2) تحضير محلول حامض الاسكوريك (2% w/v)

حضر محلول حامض الاسكوريك بإذابة (2gm) من ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية .

(4-3-2) تحضير محلول الكاشف الجديد (MBBAI) (0.1% w/v)

حضر محلول الكاشف بإذابة (0.1gm) من (MBBAI) في حجم قليل من الكلوروفورم وأكمل الحجم الى (100mL) بالكلوروفورم في قنينة حجمية قياسية .

(5-3-2) تحضير محلول الكاشف (6-MBTABP) (0.1% w/v)

حضر محلول الكاشف بإذابة (0.1gm) من (6-MTABP) في حجم قليل من الكلوروفورم وأكمل الحجم الى (100mL) بالكلوروفورم في قنينة حجمية قياسية .

(6-3-2) تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم (1M)

حضر محلول هيدروكسيد الصوديوم من إذابة (4gm) من المادة في حجم قليل من الماء المقطر وأكمل الحجم الى (100mL) بالماء المقطر في قنينة حجمية قياسية .

(7-3-2) تحضير محاليل الايونات الموجبة

حضرت محاليل الايونات الموجبة الآتية ( $\text{Ag}^I, \text{Cu}^{II}, \text{Pb}^{II}, \text{Cd}^{II}, \text{Ni}^{II}, \text{Mn}^{II}, \text{Cr}^{II}$ ) بهيئة ملح النترات من إذابة الوزن المقرر لأملاح كلا منها اعتمادا على الوزن الجزئي للملح المستعمل لهذه العناصر في (25mL) من الماء المقطر .

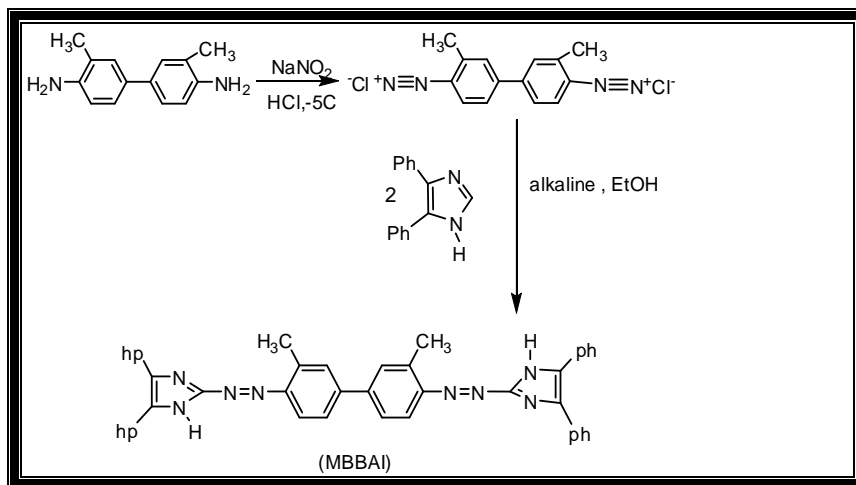
(8-3-2) تحضير محاليل الايونات السالبة

حضرت محاليل الايونات السالبة الآتية ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}, \text{Br}^-, \text{IO}_3^-, \text{MnO}_4^-, \text{SCN}^-$ ) بهيئة ملح البوتاسيوم من إذابة الوزن المقرر لأملاح كل عنصر منها اعتمادا على الوزن الجزئي للملح المستعمل في (25mL) من الماء المقطر .

## (4-2) تحضير الكاشف :-

### (1-4-2) تحضير الكاشف 2,2'[O-Tolidine-4,4'-bis azo ]bis[4,5-diphenyl imidazole

حضر الكاشف العضوي الجديد (MBBAI) من أزوتة الأمين الاروماتي o-Tolidine بالطريقة التقليدية<sup>(16)</sup> وأزدواج ملح التترازونيوم مع مشتق الاميدازول وذلك بإذابة (1.01g,0.005mol) من الأمين الاروماتي في (80mL) ماء مقطر ثم تبريد المحلول الى درجة (-5C<sup>0</sup>) واضيف له محلول (1.40g,0.02mol) من نترت الصوديوم المذاب في (15mL) ماء مقطر وعلى شكل دفعات مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المنوي. بعد اتمام الاضافة ترك المحلول لمدة عشرة دقائق لاتمام عملية الأزوتة , اعقبها إضافة محلول التترازونيوم المحضر أعلاه مع التحريك المستمر الى محلول (2.2g,0.01mol) من 5,4 - ثنائي فنييل اميدازول المذاب في مزيج من (150mL) الايثانول و(75mL) من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) و(75mL) من محلول كربونات الصوديوم المائي (10%). لوحظ تلون المحلول باللون البرتقالي المحمر وبعد اتمام الاضافة ترك المحلول لمدة اربع ساعات . اضيف حامض الهيدروكلوريك المخفف (0.5N) قطرة فقطرة لغرض تعديل الدالة الحامضية حتى الوصول الى (pH=6) لوحظ ترسب بلورات صبغة الأزو التي تركت لتركد ثم رشحت وتم غسلها بالماء المقطر للتخلص من ملح كلوريد الصوديوم وجفف الراسب بعد تركه للهواء واعيدت بلورته من الايثانول الساخن . وبهذا تم الحصول على بلورات الكاشف النقي حيث كانت النسبة المئوية للنتاج (78%). يبين المخطط (1-2) خطوات تحضير الكاشف العضوي .



المخطط (1-2) يبين تحضير الكاشف (MBBAI) بالمعادلات الكيميائية

## 2-4-2) تحضير الكاشف 2-[(6-Methoxy -2-benzthiazolyl) azo ]-4- benzyl phenol

تم تحضير الكاشف باتباع الأسلوب الوارد في الدراسة (56) إذ تم إذابة (3.6gm,0.02mol) من 2-امينو-6-ميثوكسي بنزو ثيازول في مزيج مكون من (5mL) حامض الكبريتيك المركز و(5mL) حامض ألكليك و(30mL) من الماء المقطر وجرى تبريد المحلول الى درجة (-5C°) باستعمال حمام ثلجي أعقبها إضافة محلول نترت الصوديوم المحضر من إذابة (1.4gm,0.02mol) في (10mL) ماء مقطر قطرة فقطرة لمدة نصف ساعة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المئوي وترك المحلول لمدة خمسة عشرة دقيقة لإتمام عملية الأزوتة . أضيف محلول ملح الديازونيوم المحضر أعلاه قطرة فقطرة مع التحريك المستمر الى محلول (3.68gm. 0.02mol) من 4-بنزائل فينول المذاب في (100mL) (10%) محلول هيدروكسيد الصوديوم المبرد دون الصفر المئوي وبعد إتمام الإضافة ترك المزيج ليستقر مدة ست ساعات , أضيف محلول حامض الكبريتيك المخفف قطرة فقطرة لغرض تعديل الدالة الحامضية حتى (pH=6.5) لوحظ ظهور راسب (جوزي اللون) رشح المحلول وغسل الراسب مرات عديدة بالماء المقطر الساخن (60C°) حتى تمت إزالة بقايا مشتق الفينول , جفف الراسب وأعيدت بلورته لمرتين من الايثانول الساخن . وبهذا تم الحصول على بلورات الكاشف النقي حيث كانت النسبة المئوية للنتائج (67%) .

## (5-2) تدابير العمل

### (1-5-2) بناء منحنى المعايرة

تم أعداد منحنى المعايرة لعنصر الكوبلت بالاعتماد على الطريقة اللونية لمحلول ثايوسيانات الامونيوم<sup>(57)</sup> من قياس الامتصاص لتراكيز قياسية معلومة من محاليل ايون الكوبلت وعلى النحو الآتي :-

اخذ (5mL) من محاليل تحتوي على تراكيز مختلفة من عنصر الكوبلت تراوحت (1.696\*10<sup>-4</sup>M- 20.362\*10<sup>-4</sup>M) أي ما يعادل (0.50µg-600µg) أضيف الى كل محلول (0.5mL) من محلول (0.5M) حامض الهيدروكلوريك (Hydrochloric acid) و(2mL) من محلول ثايوسيانات الامونيوم (Ammonium thiocyanate) بتركيز (50%) و(1mL) من محلول حامض الاسكوربيك (Ascorbic Acid) بتركيز (20%) وبعدها أضيف (1.5mL) من الأستون وعند أكمل الحجم الى (10mL) في قنينة حجمية قيس الامتصاص للمحاليل عند الطول ألموجي الاعظم ( $\lambda_{max}=620nm$ ) باستخدام خلية امتصاص ممر إشعاعها (1cm) بعدها رسمت العلاقة بين الامتصاص والتراكيز المحضرة للحصول على منحنى المعايرة .

### (2-5-2) استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (MBBAI)

تم إجراء عملية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي وذلك بأخذ (5mL) من محلول الكوبلت الذي يحتوي على (200µg) ( $6.787*10^{-4}$  M) من الايون وتم تعديل الدالة الحامضية عند (pH=9) بإضافة بضع قطرات من (0.1) من حامض النتريك او / وهيدروكسيد الصوديوم وضع في قمع فصل سعة (25ml) . ثم أضيف(5mL) من محلول (0.1%) من الكاشف(MBBAI) المذاب بالكوروفورم كطور عضوي , رج الطوران لمدة (20) دقيقة ثم ترك مدة من الزمن لفصل الطور العضوي (الذي يحتوي على المعقد ) عن الطور المائي ( الذي يحتوي على الكوبلت المتبقي ) أخذ الطور المائي لتقدير المتبقي من الكوبلت الثنائي .

### (3-5-2) استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (6-MBTABP)

تم إجراء عملية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي وذلك بأخذ (5mL) من محلول الكوبلت الذي يحتوي على (200µg) ( $6.787*10^{-4}$  M) من الايون وتم تعديل الدالة الحامضية عند (pH=9) بإضافة بضع قطرات من (0.1M) من حامض النتريك او / وهيدروكسيد الصوديوم وضع في قمع فصل سعة (25ml) . ثم أضيف(5mL) من محلول

(0.1%) من الكاشف (6-MBTABP) المذاب بالكلوروفورم كطور عضوي ، رج الطوران لمدة ( 20 ) دقيقة ثم ترك مدة من الزمن لفصل الطور العضوي (الذي يحتوي على المعقد ) عن الطور المائي ( الذي يحتوي على الكوبلت المتبقي ) أخذ الطور المائي لتقدير المتبقي من الكوبلت الثنائي .

#### (4-5-2) تقدير عنصر الكوبلت في الطور المائي :-

تم تقدير ايون عنصر الكوبلت المتبقي في الطور المائي بعد إجراء عملية الاستخلاص بالاعتماد على الطريقة اللونية <sup>(57)</sup> قيس الامتصاص باستخدام الخطوات المستخدمة نفسها في أعداد منحنى المعايرة ومن قراءة الامتصاص يمكن معرفة تركيز عنصر الكوبلت المتبقي بعد الرجوع الى منحنى المعايرة (Calibration Curve), وجد من تجارب اختباريه بالاعتماد على مبدأ الانتزاع (stripping) أن تركيز الكوبلت المنتقل الى الطور العضوي مساوي للمحسوب من الفرق بين التركيزين الكلي (الابتدائي) وتركيز الكوبلت المقدر في الطور المائي بعد إجراء عملية الاستخلاص , وقد تم اعتماد أسلوب الفرق بين التركيزين في اغلب التجارب في حساب قيمة نسبة التوزيع لسهولة التعامل مع الطور المائي .

#### (5-5-2) تعيين نسبة التوزيع (D) :-

تم إيجاد نسب التوزيع (D) باتباع الطريقتين الآتيتين :-  
 أولاً:- اعتبار تركيز العنصر (الكوبلت) في الطور العضوي يمثل الفرق بين تركيزه الابتدائي والتركيز المقدر بعد الاستخلاص في الطور المائي .  
 ثانياً :- باتباع طريقة الانتزاع (Stripping) وتقدير تركيز العنصر في الطور العضوي مباشرة .

وبملاحظة التطابق بين الطريقتين (1),(2) اعتمدت الطريقة (1) في اغلب التجارب لسهولة التعامل مع الطور المائي واستخدمت العلاقة الآتية في حساب نسب التوزيع :-

$$\text{نسبة التوزيع} = \frac{\text{التركيز الكلي للعنصر في الطور العضوي}}{\text{التركيز الكلي للعنصر في الطور المائي}}$$

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}}$$

إذ [M] يمثل التركيز المولاري لعنصر الكوبلت .



## (6-5-2) دراسة تأثير العوامل المؤثرة في قيم نسب التوزيع

للتوصل الى الظروف الفضلى لاستخلاص درس تأثير العوامل الآتية في قيمة نسبة التوزيع (D) والمتمثلة ب :-

### 1- تأثير تغير الدالة الحامضية في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of (pH) on D Value

بتثبيت تركيز ايون (الكوبلت) في الطور المائي تم تنظيم الدالة الحامضية بدوال حامضية مختلفة تراوحت (1-10) باستخدام قطرات من محلول حامض النتريك (0.1M) او/ و محلول هيدروكسيد الصوديوم (1M) باستخدام مقياس الدالة الحامضية وبتثبيت تركيز الكاشفين المستخدمين (MBBAI), (6-MBTABP) منفردين وتمت متابعة قيم نسب التوزيع لإيجاد الدالة الحامضية المناسبة لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين المستخدمين.

### 2- تأثير زمن التماس (زمن الرج) في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of Shaking Time on D Value

وفي الظروف المناسبة لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين المستخدمين (MBBAI), (6-MBTABP) منفردين تمت دراسة تأثير زمن التماس بين الطورين (العضوي, المائي) لمعرفة تأثيره على قيمة نسبة التوزيع لايون الكوبلت الثنائي .

### 3 - تأثير اختلاف تركيز العنصر في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of Metal Concetration on D Value

بتثبيت الظروف المناسبة لاستخلاص من حيث الدالة الحامضية وتركيز الكاشفين المستخدمين (MBBAI), (6-MBTABP) منفردين وبثبوت درجة الحرارة ومدة الرج درس تأثير تركيز ايون الكوبلت الثنائي في الطور المائي على قيمة نسبة التوزيع بين الطورين .

### 4- تأثير قطبية المذيب العضوي في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of the Solvent Polarity on D Value

استخدمت مذيبات عضوية مختلفة القطبية كطور عضوي وبالظروف القياسية المناسبة لاستخلاص الكوبلت بواسطة الكاشفين المستخدمين (MBBAI), (6-MBTABP) منفردين لمعرفة تأثير قطبية المذيب على عملية الاستخلاص .

### 5- تأثير تركيز الكاشف في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of Reagent Concetration on D Value

بتثبيت تركيز الايون وبتثبيت الظروف الأخرى من زمن التماس ودالة حامضية ودرجة حرارة درس تأثير تغير تركيز الكاشفين المستخدمين (MBBAI),(6-MBTABP) منفردين لمعرفة تأثير ذلك على قيمة نسبة التوزيع .

### 6- تأثير طريقة الدفعات بالاستخلاص

#### Effect Batch Method Extraction

أجريت عملية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين المستخدمين (MBBAI),(6-MBTABP) منفردين وبتثبيت الظروف المناسبة الأخرى باستخدام تقنية الدفعات الصغيرة بدلا من استخدام الدفعة الواحدة من الطور العضوي وقد جرى الاستخلاص على ثلاث مراحل بعد تقسيم الطور العضوي الى ثلاثة حجوم متساوية و حساب قيمة (D) بعد انتهاء عملية الاستخلاص الثالثة .

### 7- تأثير وجود الايونات الموجبة

#### Effect of Cations On the Extraction

أجريت عملية الاستخلاص للكوبلت الثنائي مع الكاشفين المستخدمين (MBBAI) , (6-MBTABP) منفردين وبالظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة مع اضافة (200µg) من بعض الايونات الموجبة , مثل  $(Ag^I, Cu^{II}, Pb^{II}, Cd^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}, Cr^{II})$  لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص .

### 8- تأثير وجود الايونات السالبة

#### Effect of anions On the Extraction

أجريت عملية الاستخلاص للكوبلت مع الكاشفين المستخدمين (MBBAI) , (6-MBTABP) منفردين وفي الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها مع اضافة تراكيز مختلفة من بعض الايونات السالبة , مثل  $(Cr_2O_7^-, Br^-, IO_3^-, CN^-, SCN^-)$  ,  $(C_4H_4O_6^-, SO_4^-)$  لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص .

### 9- تأثير عملية التملح في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of Salting on D Value

أجريت عملية الاستخلاص لايون الكوبلت الثنائي وبتثبيت تركيزه وتركيز الكاشفين المستخدمين (MBBAI),(6-MBTABP) منفردين وفي الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها مع اضافة (1mL) من محلول كلوريد الامونيوم (1M) كعامل تملح لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص .

### 10- تأثير عوامل الأكسدة والاختزال في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of Oxidation & Reduction Reagent on(D) Value

أجريت عملية الاستخلاص لايون الكوبلت الثنائي وبتثبيت تركيزه وتركيز الكاشفين المستخدمين (MBBAI),(6-MBTABP) منفردين وفي الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها مع اضافة (1mL) من محلول بيرو كسيد الهيدروجين ( $H_2O_2$ ) (35%) كعامل مؤكسد لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص. كذلك أجريت عملية الاستخلاص لايون الكوبلت الثنائي ولكن بإضافة (1mL) من محلول كلوريد القصدير الثنائي المائي (1M) كعامل اختزال لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص .

### 11- تأثير الاستخلاص بطريقة الأغناء (تقنية التركيز الحجمي)

#### Effect of Enrichment Extraction (Volume Concentration Technique)

تمت عملية الاستخلاص لايون الكوبلت الثنائي وفي الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها مع الكاشفين المستخدمين (MBBAI),(6-MBTABP) منفردين ولكن باستخدام حجوم مختلفة من الطور المائي تراوحت بين (5-25mL) لمعرفة تأثير ذلك على عملية استخلاص الكوبلت الثنائي .

### 12- تأثير درجة الحرارة في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of Temperature on D Value & Determination of some Thermodynamic Functions

لمعرفة تأثير درجة الحرارة في قيمة نسبة التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي في درجات حرارية مختلفة وضمن المدى ( $25-45C^0$ ) باستخدام الكاشفين (MBBAI), (6-MBTABPA). باستعمال جهاز تنظيم درجة الحرارة Thermostatic Circulator وبتثبيت الظروف الأخرى أجريت عملية الاستخلاص لايون الكوبلت الثنائي , ثم فصل الطوران وأجريت عملية التقدير لايون الكوبلت المتبقي في الطور المائي .

### 13- تأثير توليف الكواشف بتغير الدالة الحامضية في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of Synergism in Chang of pH on D Value

درس تأثير توليف الكاشفين (MBBAI),(6-MTABP) وبدوال حامضية مختلفة تراوحت (1-10) في قيمة نسبة التوزيع لاستخلاص الكوبلت الثنائي وفي الظروف الفضلى وبمزج حجوم من تراكيز متساوية من الكاشفين (MBBAI),(6-MBTABP) وبتثبيت درجة الحرارة ومدة الرج لمعرفة تأثير ذلك على عملية الاستخلاص .

## (6-2) دراسة تكافؤية الممتدات المستخلصة

### Stoichiometry of the extracted complexes

استخدمت الطرائق الآتية لاقتراح صيغة المعقدين المستخلصين لايون الكوبلت الثنائي :-  
اولاً : طريقة النسب المولية :-

أجريت هذه الطريقة بمزج تركيز ثابت ومعلوم من ايون عنصر الكوبلت مع تراكيز متزايدة ومتناسبة من الكاشفين المستخدمين (MBBAI),(6-MBTABP) منفردين وبعد إجراء عمليات الاستخلاص لكل التراكيز قيس الامتصاص للطور العضوي لكل تركيز وعند أعظم طول موجي ورسمت العلاقة بين الامتصاص والنسب المولية (M/L) .

ثانياً : طريقة جوب ( للمتغيرات المستمرة ) :-

أجريت طريقة جوب للمتغيرات المستمرة وذلك بمزج حجوم مختلفة من محاليل ذات تراكيز متساوية من الكوبلت الثنائي والكاشفين (MBBAI),(6-MBTABP) منفردين بحيث يكون الحجم النهائي مساويا (10mL) وبتثبيت الظروف المثلى وبعد إجراء عملية الاستخلاص, قيس الامتصاص للطور العضوي لكل تركيز ورسمت العلاقة بين الامتصاص والنسب الحجمية .

## (7-2) الدراسات الطيفية

(1-7-2) دراسة طيف أمتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية

سجل طيف أمتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لكل من المحاليل الآتية :-

- ١- طيف أمتصاص محلول ايون الكوبلت الثنائي .
- ٢- طيف أمتصاص محلول الكاشف (MBBAI) المذاب في الكلوروفورم .
- ٣- طيف أمتصاص محلول الكاشف (6-MBTABP) المذاب في الكلوروفورم.
- ٤- طيف أمتصاص الطور العضوي بعد استخلاص عنصر الكوبلت باستخدام الكاشف (MBBAI) .
- ٥- طيف أمتصاص الطور العضوي بعد استخلاص عنصر الكوبلت باستخدام الكاشف (6-MBTABP) .

(2-7-2) دراسة طيف أمتصاص الأشعة تحت الحمراء

سجلت أطيايف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة الآتية على شكل قرص صلب (KBr) عند مدى  $(4000-200\text{cm}^{-1})$  :-

- ١- طيف أمتصاص المادة (4,5-Diphenylimidazole) .

- ٢- طيف أمتصاص الكاشف (MBBAI) .  
 ٣- طيف أمتصاص الكاشف (6-MBTABP) .  
 ٤- طيف أمتصاص معقد الكوبلت المستخلص مع الكاشف (MBBAI) في الطور العضوي بعد اجراء الاستخلاص .  
 ٥- طيف أمتصاص معقد الكوبلت المستخلص مع الكاشف (6-MBTABP) في الطور العضوي بعد اجراء الاستخلاص .

## (8-2) تمييز معقد الخصائص الفيزيائية للمعقد

### Determination of some physical properties for the complex

(1-8-2) تعيين درجة انصهار الكاشفين (MBBAI), (6-MBTABP) ودرجة انصهار المعقدين المستخلصين

تم تعيين درجة انصهار الكاشفين (MBBAI), (6-MBTABP) قبل الاستخلاص وبعد اجراء عملية الاستخلاص لايون الكوبلت (II) مع الكاشفين منفردين مع ترك محاليل الاستخلاص لمدة يوم واحد ليتبخر الماء وعند درجة حرارة الغرفة وبعد التأكد من جفاف المادة الصلبة (المعقد المتكون) تم قياس درجة الانصهار للمعقد المستخلص باستخدام جهاز قياس درجة الانصهار .

(2-8-2) قياس التوصيلية الكهربائية للمعقدين المستخلصين

تم قياس التوصيلية الكهربائية للمعقدين المستخلصين منفردين بعد اجراء عملية الاستخلاص , وذلك بأخذ تركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) من المعقدين المستخلصين في المذيب العضوي المناسب .

## (9-2) دراسة أمكانية تطوير طريقة جديدة لتمييز تركيز

### ايون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي .

لغرض ايجاد طريقة طيفية جديدة لتعيين تركيز ايون الكوبلت (II) طيفياً في الطور العضوي, فقد تم تحضير محاليل بتراكيز مولارية مختلفة تراوحت ( $20.362 \times 10^{-4} M$  -  $3.393 \times 10^{-4} M$ ) أي ما يعادل ( $600 \mu g/5 mL$  -  $100 \mu g/5 mL$ ) من ايون الكوبلت الثنائي وبدالة حامضية (pH=9) وباستخدام حجوم متكافئة من الطورين أجريت عملية الاستخلاص لكل محلول مع الكاشفين المستخدمين (MBBAI), (6-MBTABP) منفردين , وبعد فصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية نقل (2mL) من الطبقة العضوية

الى قنينة حجمية سعة (10mL) وأكمل الحجم الى العلامة باستخدام الكلوروفورم , وقيس أمتصاص المحلولين الناتجين عند ( $\lambda_{\max}=542\text{nm}$ ) , ( $\lambda_{\max}=623\text{nm}$ ) على التوالي .

### المعالجة الإحصائية للنتائج :-

اعتمدت قيم الانحراف المعياري النسبي (RSD%) عند قياس الامتصاص كمقياس لتوافق النتائج في عموم التجارب ولهذا الغرض أجريت عملية استخلاص الكوبلت الثنائي بتركيز هي ( $20.362 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $14.563 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ) مع كلا الكاشفين المستخدمين قيد الدراسة (MBBAI), (6-MBTABP) منفردين والنتائج مبينة في الجدولين (2-2) و(3-2) على التوالي وقد وجد أن قيمة الانحراف المعياري النسبي في كلتا الحالتين يقع ضمن الحدود المسموح بها في عموم التجارب .

جدول (2-2) يوضح قيم الامتصاص والانحراف المعياري النسبي (RSD%) لاستخلاص تراكيز مختلفة من الكوبلت (II) مع الكاشف (MBBAI) بتركيز ( $1.483 \cdot 10^{-3}\text{M}$ )

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

جدول (3-2) يوضح قيم الامتصاص والانحراف المعياري النسبي (RSD%) لاستخلاص تراكيز مختلفة من الكوبلت (II) مع الكاشف (6-MBTABP) بتركيز ( $2.666 \cdot 10^{-3}\text{M}$ )

Exp. NO.	Abs. $14.563 \cdot 10^{-4}\text{M}$	Abs. $20.362 \cdot 10^{-4}\text{M}$
1	0.05	0.120
2	0.052	0.121
3	0.051	0.124
4	0.050	0.124
RSD%	2.1%	1.47%

The background of the page is a traditional marbled paper pattern, featuring swirling, organic shapes in shades of pink, purple, blue, and green. A thin, dark gold oval border is centered on the page, framing the text.

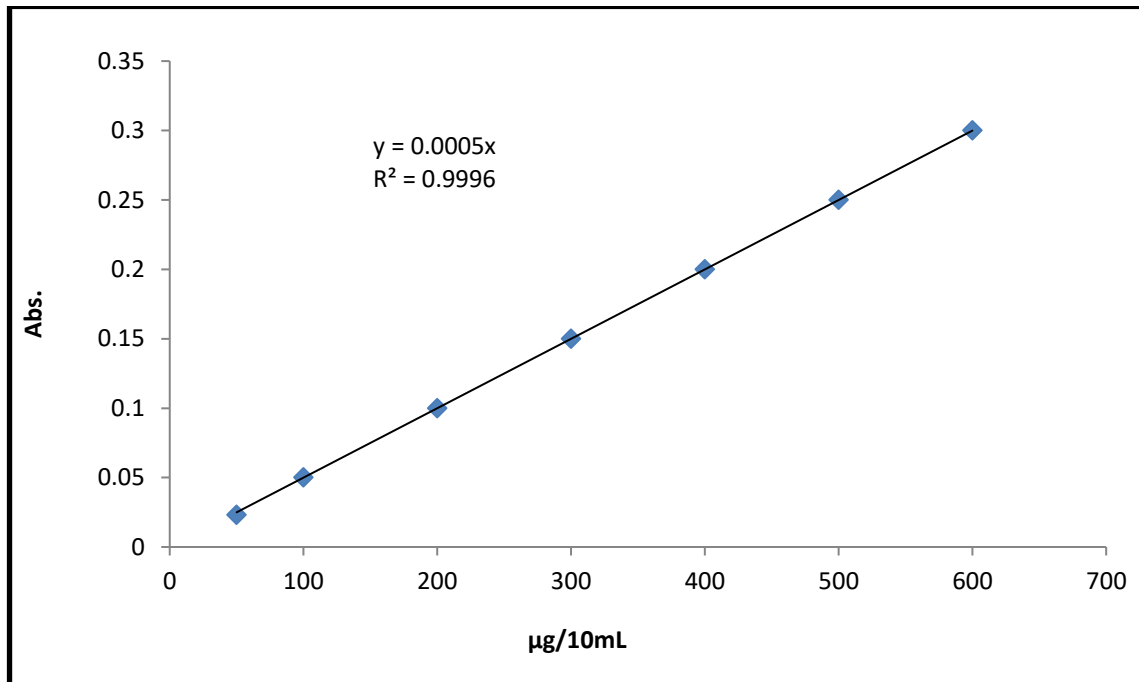
# النتائج والمناقشة

Results and  
Discussion

### (1-3) منحنى المعايرة لايون الكوبلت الثنائى

#### Calibration Curve of Co(II)

بعد التأكد من موقع الامتصاص الرئيسي ( $\lambda_{\max}$ ) لمعقد الكوبلت الثنائى مع محلول ثايوسيانات الامونيوم بأجراء مسح الطيف لامتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للمعقد المذكور تبين أن لهذا المعقد امتصاصاً أعظم عند ( $\lambda_{\max} = 620\text{nm}$ ) وجاء هذا متوافقاً مع ما ورد في الادبيات<sup>(57)</sup> تم تحضير تراكيز مختلفة من ايون الكوبلت الثنائى وكانت ضمن المدى ( $50\mu\text{g}/10\text{mL} - 600\mu\text{g}/10\text{mL}$ ) وسجل الامتصاص لكل تركيز من ايون الكوبلت الثنائى عند الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{\max} = 620\text{nm}$ ) وبرسم العلاقة بين الامتصاص والتركيز وبعد معالجة النتائج بطريقة المربعات الصغرى Least square method تم الحصول على علاقة خطية بين الامتصاص والتراكيز يوضحها الشكل (1-3) .



الشكل (1-3) يوضح منحنى المعايرة لايون الكوبلت الثنائى



### (2-3) دراسة العوامل المختلفة المؤثرة في قيم نسبة التوزيع

#### Study effect of Different Parameters on (D) Values

جرت دراسة بعض المحددات الكيميائية المتمثلة بالدالة الحامضية - زمن الرج أو التماس - درجة الحرارة .... الخ من اجل الحصول على أفضل نتائج في عملية الاستخلاص وللوصول الى أفضل حالة توازن كيميائي والتي عندها تتساوى الطاقة الحرة للمادة المذابة في كلا الطورين غير المتجانسين فقد درست العوامل التالية :-

#### (1-2-3) تأثير الدالة الحامضية في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of pH on (D) Values

تأثير الدالة الحامضية في استخلاص الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (MBBAI) من المعلوم أن للدالة الحامضية دوراً مهماً في عملية استخلاص الايونات الفلزية<sup>(58)</sup> ولمعرفة تأثير هذا العامل في الاستخلاص فقد حسبت قيم نسب التوزيع لاستخلاص تركيز ثابت من الكوبلت الثنائي ( $6.787 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) ( $200 \mu\text{g}$ ) في (5mL) من محاليله المائية وبدوال حامضية مختلفة (pH=1-10) مع (5mL) من (0.1%) محلول الكاشف (MBBAI) المذاب في الكلوروفورم والجدول (1-3) يظهر النتائج .

جدول (1-3) : يظهر تأثير الدالة الحامضية في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (MBBAI)

pH	D	E%
1	0.600	37.500
2	0.632	38.755
3	1.285	56.249
4	1.424	58.755
5	1.580	61.250
6	1.696	66.251
7	2.333	70.007
8	2.333	70.007
9	4.717	82.507
10	1.580	61.250

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ( $6.787 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) بدوال حامضية مختلفة .

الطور العضوي :- (5ml) من محلول (0.1%) من الكاشف (MBBAI) المذاب في الكلوروفورم.

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .

درجة الحرارة :- ( $25 \pm 3$ ) م .

وتم ايضا حساب قيم نسب التوزيع (D) لاستخلاص تركيز ثابت من الكوبلت (II)  $(6.787 \cdot 10^{-4}M)$  ( $200\mu g$ ) في (5mL) من محاليله المائية وبدوال حامضية مختلفة (pH=1-10) مع (5mL) من (0.1%) محلول الكاشف (6-MBTABP) المذاب في الكلوروفورم والجدول (2-3) يظهر النتائج .

جدول (2-3): يظهر تأثير الدالة الحامضية في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (6-MBTABP)

pH	D	%E
1	0.538	35.010
2	0.860	46.261
3	1.105	52.794
4	1.352	57.482
5	1.857	64.998
6	1.962	66.251
7	4.333	81.254
8	4.717	82.507
9	<b>10.428</b>	<b>91.254</b>
10	1.105	52.794

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز  $(6.787 \cdot 10^{-4}M)$  بدوال حامضية مختلفة .

الطور العضوي :- (5ml) من محلول (0.1%) من الكاشف(6-MBTABP) المذاب في الكلوروفورم.

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .

درجة الحرارة :-  $(25 \pm 3)$  م.

يتضح من نتائج الجدولين (2-3), (1-3) ان قيم (D) ومن ثم قيم (%E) تزداد مع زيادة الدالة الحامضية وان أفضل قيمة للدالة الحامضية لاستخلاص الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشفين (MBBAI), (6-MBTABP) هي عند (pH = 9) يلي ذلك نقصان في قيم نسب التوزيع (D) وبالتالي نقصان في (%E) .

ان للدالة الحامضية تأثيرا كبيرا ومهما في عمليات استخلاص الايونات الفلزية وربما يعود ذلك الى طبيعة خواص الكواشف العضوية المستخدمة لعمليات الاستخلاص بالمذيب

وتأثيرها في الدالة الحامضية اذ ان انخفاض نسبة التوزيع لايونات الكوبلت الثنائي في الوسط الحامضي بالنسبة للكاشف (MBBAI) يعزى الى انشغال المزدوج الالكتروني الحر الموجود على ذرة النتروجين لحققة الاميدازول بالبروتون الحامضي مما يقلل من استخلاص الكوبلت الثنائي وعند (pH=9) يتحرر المزدوج الالكتروني من تأثير البروتون الحامضي فتزداد فرصة استخلاص الكوبلت الثنائي كما ورد في الدراسة (18) أما الكاشف (6-MBTABP) فكلما ازدادت الدالة الحامضية ازدادت فرصة سحب البروتون الحامضي من مجموعة الهيدروكسيل مما يؤدي الى زيادة تناسق الكوبلت الثنائي مع الكاشف وزاد تكون المعقد المخلبي المذاب بالطبقة العضوية وقل تركيز الكوبلت في الطبقة المائية . بينما يعزى انخفاض الاستخلاص لايون الكوبلت الثنائي مع كلا الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) عند الدالة الحامضية (pH=10) الى احتمالية تكوين أصناف جديدة متميئة يصعب استخلاصها الى الطور العضوي أو حدوث ترسب لايون الكوبلت الثنائي مما يؤدي الى زيادة تركيز الكوبلت (II) في الطور المائي ونقصان قيم (E%,D) تتفق هذه الدراسة في هذه النتائج مع دراسات أخرى (59-62) .

### (2-2-3) تأثير زمن التماس في قيمة نسبة التوزيع

#### Effect of Contact Time on (D) Values

تم حساب التغير في قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين كدالة لزمن الاتزان برج الطورين لفترات زمنية مختلفة تراوحت بين (1-30) دقيقة . والجدولان (3-3) و (4-3) يظهران النتائج .

جدول (3-3): يظهر تأثير زمن الاتزان في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (MBBAI)

Time (min)	D	%E
1	1.660	62.406
5	2.633	72.474
10	3.445	77.502
15	4.000	80.000
<b>20</b>	<b>4.717</b>	<b>82.507</b>
25	2.633	72.474
30	1.850	64.912

- الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) عند (pH=9) .  
 الطور العضوي :- (5mL) من محلول (0.1%) من الكاشف (MBBAI) المذاب في الكلوروفورم .  
 زمن الاتزان :- (x) دقيقة .  
 درجة الحرارة :- ( $25 \pm 3$ ) م .

جدول (3-4): يظهر تأثير زمن الاتزان في الاستخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (6-MBTABP)

Time (min)	D	%E
1	3.217	76.286
5	3.440	77.477
10	3.700	78.723
15	5.391	84.352
20	10.428	91.254
25	7.888	88.748
30	5.153	83.747

- الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) عند (pH=9)  
 الطور العضوي :- (5mL) من محلول (0.1%) من الكاشف (6-MBTABP) المذاب في الكلوروفورم .  
 زمن الاتزان :- (x) دقيقة.  
 درجة الحرارة :- ( $25 \pm 3$ ) م .

نلاحظ من الجدولين (3-3) و(4-3) أن الزمن الأفضل لاستخلاص الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) هو (20) دقيقة ثم تبدأ بعدها قيم (D) بالانخفاض مع مرور الزمن , من المعلوم أن زيادة زمن الرج يؤدي الى زيادة فرصة تماس المساحة السطحية لكلا الطورين غير الممتزجين مما يساهم في سرعة الوصول الى حالة الاتزان الكيميائي الأمثل (تساوي الجهد الكيميائي بين الطورين) والتي عنها يكون الاستخلاص على أعظمه أما انخفاض نسبة التوزيع (D) بزيادة زمن الرج لكلا الكاشفين فيعود الى مجموعة من الأسباب منها تأثير ذلك على استقرارية المعقدات المتكونة (تحطم المعقدات) وبالتالي انحراف حالة التوازن الى صالح الطور المائي مما يؤدي الى نقصان قيمة (D) أو يعزى الى تكون طور ثالث . تتفق هذه الدراسة في هذه النتائج مع دراسات أخرى<sup>(62,46)</sup>.

### (3-2-3) تأثير تركيز أيون الكوبلت الثنائي في الاستخلاص

#### Effect of Co(II) Concentration on the Extraction

استخلص ايون الكوبلت (II) من محاليله المائية المحتوية على تراكيز متزايدة من الايون تتراوح ( $50\mu g/5mL-300\mu g/5mL$ ) ( $1.696 \cdot 10^{-4}M-10.181 \cdot 10^{-4}M$ ) مرة مع الكاشف

(MBBAI) ومرة أخرى مع الكاشف (6-MBTABP) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها من التجارب السابقة لهذه الدراسة . نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدولين (6-3) و(5-3) والشكلين (3-3) و(2-3) .

جدول (5-3): يظهر تأثير تركيز الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (MBBAI) في الاستخلاص

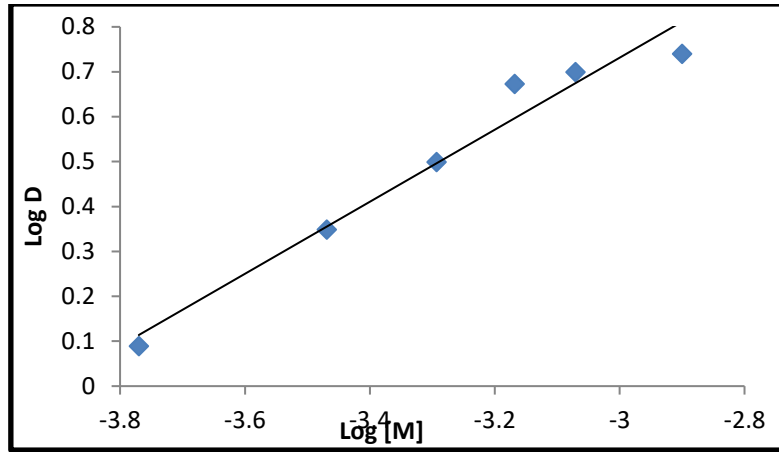
$[M] \cdot 10^{-4}$	D	%E
1.696	1.231	55.177
3.393	2.234	60.907
5.090	3.162	75.973
<b>6.787</b>	<b>4.717</b>	<b>82.507</b>
8.484	5.019	83.385
10.181	5.495	84.603

- . الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز مختلفة عند (pH=9) .
- . الطور العضوي :- (5ml) من محلول (0.1%) من الكاشف (MBBAI) المذاب في الكلوروفورم .
- . زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .
- . درجة الحرارة :- (25 ± 3) م .

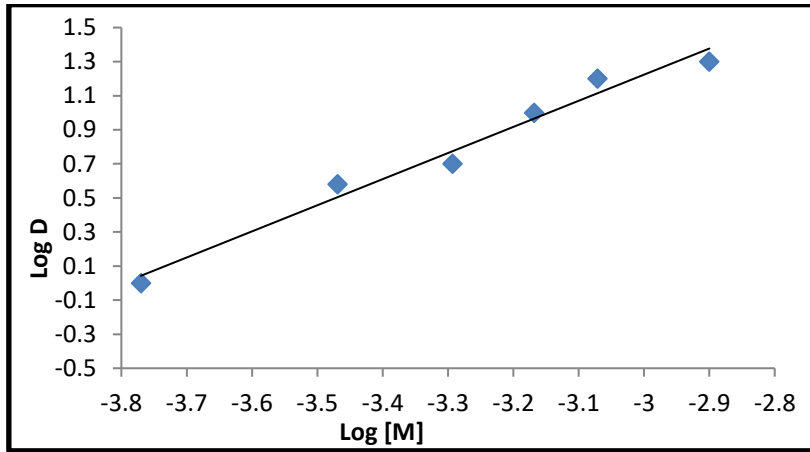
جدول (6-3): يظهر تأثير تركيز الكوبلت الثنائي باستخدام الكاشف (6-MBTABP) في الاستخلاص

$[M] \cdot 10^{-4}$	D	%E
1.696	1.000	50.000
3.393	3.802	79.175
5.090	5.015	83.374
<b>6.787</b>	<b>10.428</b>	<b>91.254</b>
8.484	15.843	94.062
10.181	19.955	95.227

- . الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز مختلفة عند (pH=9) .
- . الطور العضوي :- (5ml) من محلول (0.1%) من الكاشف (6-MBTABP) المذاب في الكلوروفورم .
- . زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .
- . درجة الحرارة :- (25 ± 3) م .



الشكل (2-3) يوضح تأثير اختلاف تركيز Co(II) باستخدام الكاشف (MBBAI) في الاستخلاص .



الشكل (3-3) يوضح تأثير اختلاف تركيز Co(II) باستخدام الكاشف (6-MBTABP) في الاستخلاص .

نلاحظ من الجدولين (3-6) و(3-5) والشكلين (3-3) و(2-3) . ان قيمة (D) تزداد مع زيادة تركيز الكوبلت الثنائي في الطور المائي عند استخلاصه بواسطة الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) , ومما تجدر اليه الإشارة أن هذا التصرف متوقع بسبب استمرار التفاعل بين الايون والكاشفين المستخدمين . مما يعزز تفاعلا تاما بنسب مولية ثابتة وانعدام وجود اي صنف اضافي (Adduct) أخر يؤدي إلى حصول انحراف عن الخطية<sup>(63,37)</sup>.

#### (4-2-3) تأثير تركيز الكاشف في الاستخلاص

#### Effect of Co(II) Concentration on the Extraction

تم حساب قيم نسب التوزيع (D) لاستخلص مقدار ثابت من ايون الكوبلت الثنائي (200µg) ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) بواسطة تراكيز مختلفة من الكاشف (MBBAI) والكاشف

(6-MBTABP) تراوحت  $(0.056 \cdot 10^{-3} \text{M} - 1.78 \cdot 10^{-3} \text{M})$  ,  $(0.17 \cdot 10^{-3} \text{M} - 8.00 \cdot 10^{-3} \text{M})$  على التوالي وبحجوم متكافئة من الطورين (5mL) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة. ونتائج هذه الدراسة يظهرها الجدولان (3-8) و (3-7) والشكلان (3-5) و (3-4) .

الجدول (3-7): يظهر تأثير اختلاف تركيز الكاشف (MBBAI) في استخلاص الكوبلت (II)

$[HL] \cdot 10^{-3}$	D	E%
0.056	1.202	54.586
0.070	1.352	57.482
0.098	1.425	58.762
0.140	1.786	64.106
0.290	2.290	69.604
<b>1.480</b>	<b>4.717</b>	<b>82.508</b>
1.780	4.897	83.042

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز  $(6.787 \cdot 10^{-4} \text{M})$  عند (pH=9) .

الطور العضوي :- (5ml) من الكاشف (MBBAI) بتركيز مختلفة مذابة في الكلوروفورم .

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .

درجة الحرارة :-  $(25 \pm 3)$  م .

الجدول (3-8): يظهر تأثير اختلاف تركيز الكاشف (6-MBTABP) في استخلاص

الكوبلت (II)

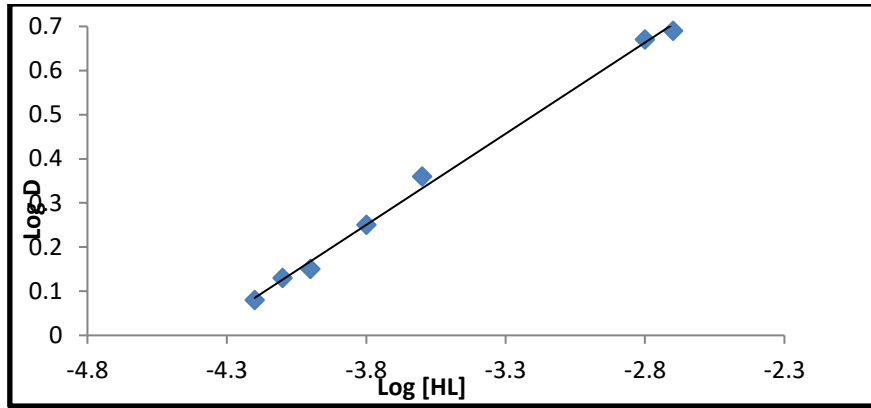
$[HL] \cdot 10^{-3}$	D	E%
0.170	2.951	74.689
0.260	3.162	75.973
0.530	4.285	81.078
<b>2.666</b>	<b>10.428</b>	<b>91.254</b>
5.320	12.387	92.530
6.600	14.791	93.667
8.000	14.791	93.667

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز  $(6.787 \cdot 10^{-4} \text{M})$  عند (pH=9)

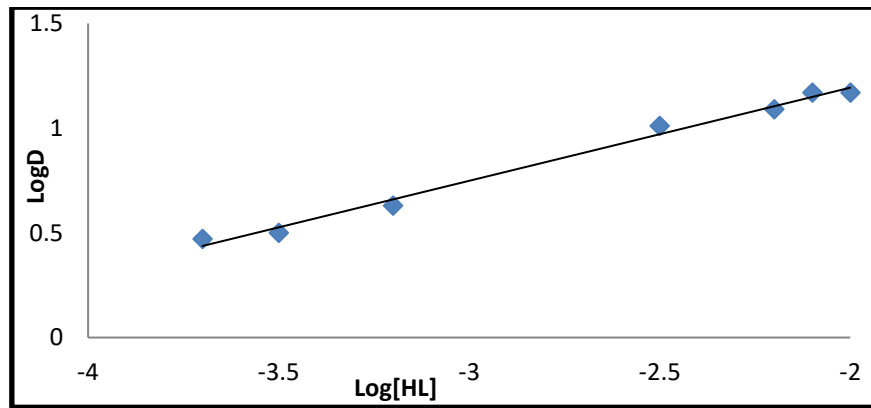
الطور العضوي :- (5ml) من الكاشف (6-MBTABP) بتركيز مختلفة مذابة في الكلوروفورم

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة ,

درجة الحرارة :-  $(25 \pm 3)$  م



الشكل (4-3) يوضح تأثير اختلاف تركيز الكاشف (MBBAI) على استخلاص Co(II)



الشكل (5-3) يوضح تأثير اختلاف تركيز الكاشف (6-MBTABP) على استخلاص Co(II)

وقد اظهر هذا التأثير وكما مبين في الجدولين (8-3) و(7-3) والشكلين (5-3) و(4-3) نتيجة متوقعة تدل على زيادة استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام كلا الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) بحسب المعادلة الآتية :-

$$\text{Log D} = \text{Log } K_{\text{ex}} + n\text{Log [HL]}_{\text{org}} + npH \quad \dots\dots\dots (1-3)$$

وجاءت نتائج هذه الدراسة موافقة لنتائج دراسة حديثة<sup>(47)</sup> تم فيها فصل واستخلاص عنصري الكوبلت والنيكل ثنائي التكافؤ بواسطة الكاشف TOPS 99 .

### (5-2-3) تأثير قطبية المذيب العضوي في الاستخلاص

#### Effect of the organic solvent on the extraction

تم اختيار عدد من المذيبات العضوية الشائعة المتباينة في ثابت عزلها الكهربائي لمتابعة قيم نسب التوزيع لاستخلاص مقدار ثابت من ايون الكوبلت الثنائي

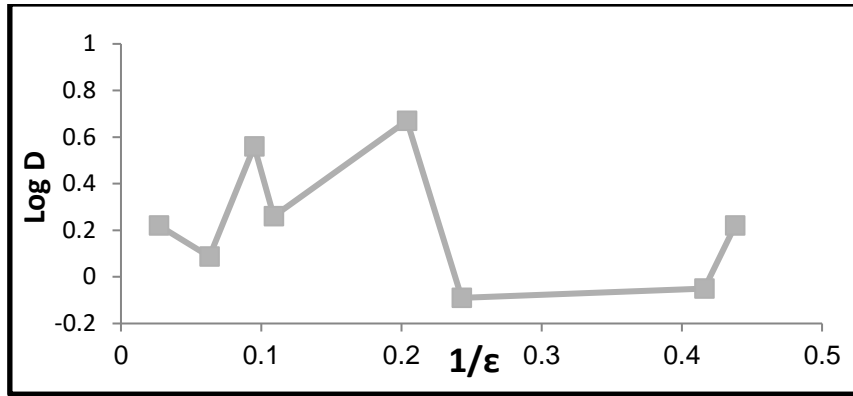


(200µg)( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) بواسطة الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة من دالة حامضية ومدة الرج..... الخ من التجارب السابقة, وبعد كل عملية استخلاص وفصل الطبقة المائية عن الطبقة العضوية تم حساب كمية الايون المتبقي في الطور المائي بالطريقة اللونية<sup>(57)</sup> وحساب كمية الايون الفلزى في الطور العضوي كما موضح سابقاً ثم حساب قيم نسب التوزيع لايون الكوبلت الثنائي مع كل كاشف فحصنا على النتائج المبينة في الجدولين (3-10) و(3-9) والشكلين(3-6) و(3-7) .

جدول(3-9): يظهر تأثير قطبية المذيب العضوي في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (MBBAI)

المذيب العضوي	ثابت العزل للمذيب	$1/\epsilon$	D	E%
Nitrobenzene	35.74	0.027	1.660	62.406
Amyl alcohol	15.80	0.063	1.221	54.975
Chloromethane	10.50	0.095	3.700	78.723
Dichloromethane	9.10	0.109	1.858	65.022
<b>Chloroform</b>	<b>4.90</b>	<b>0.204</b>	<b>4.717</b>	<b>82.507</b>
Diethyl ether	4.10	0.243	0.813	45.355
Benzen	2.28	0.438	0.895	47.229
Tolune	2.24	0.446	1.660	62.406

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) عند (pH=9) .  
 الطور العضوي :- (5mL) من الكاشف (MBBAI) بتركيز (0.1%) المذاب في مذيبات مختلفة .  
 زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .  
 درجة الحرارة :- ( $25 \pm 3$ ) م .



الشكل (3-6) يوضح تأثير قطبية المذيب العضوي على استخلاص Co(II)

باستخدام (MBBAI)

جدول (3-10): يظهر تأثير قطبية المذيب العضوي في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (6-MBTABP)

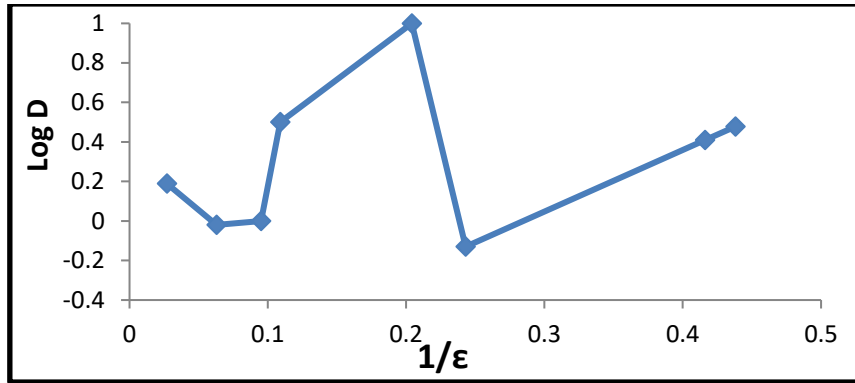
المذيب العضوي	ثابت العزل للمذيب	1/ ε	D	E%
Nitrobenzene	35.74	0.027	1.583	61.285
Amyl alcohol	15.80	0.063	0.951	48.744
Chloromethane	10.50	0.095	1.000	50.000
Dichloromethane	9.10	0.109	3.169	76.013
<b>Chloroform</b>	<b>4.90</b>	<b>0.204</b>	<b>10.428</b>	<b>91.254</b>
Diethyl ether	4.10	0.243	0.739	42.495
Benzen	2.28	0.438	3.000	75.000
Tolune	2.24	0.446	2.630	72.474

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز (6.787\*10<sup>-4</sup>M) عند (pH=9) .

الطور العضوي :- (5mL) من الكاشف (6-MBTABP) بتركيز (0.1%) المذاب في مذيبات مختلفة .

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .

درجة الحرارة :- (25 ± 3) م .



الشكل (7-3) يوضح تأثير قطبية المذيب العضوي على استخلاص Co(II) باستخدام (6-MBTABP)

تظهر النتائج في الجدولين (9-3) و (8-3) والشكلين (8-3) و (7-3) إلى إن قيم نسب التوزيع D والنسبة المئوية للاستخلاص (E%) المحصلة للمذيبات المبينة في أعلاه التي تختلف في ثابت العزل الكهربائي الى عدم وجود علاقة خطية بين ثابت العزل الكهربائي للمذيب (ε) وقيم نسب التوزيع (D) إذ كانت أعلى قيمة لنسب التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص (E%) مع مذيب Chloroform الذي يمتلك ثابت عزل كهربائي يساوي (4.90) حيث كانت قيمة نسبة التوزيع له (4.71), (10.42) مع الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) على التوالي بينما كانت قيم (D) مع مذيب Nitrobenzene الذي يمتلك أعلى ثابت عزل كهربائي (1.66), (1.58) مع الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) على التوالي في حين كانت اقل قيم نسب التوزيع (D) مع مذيب Diethyl ether لكلا الكاشفين المستخدمين وهذا يؤكد عدم وجود علاقة خطية بين قيم نسب التوزيع D و ثابت العزل الكهربائي للمذيبات . وهذا خلاف ماتشير اليه علاقة بورن المتمثلة بالمعادلة التالية<sup>(64)</sup>:-

$$\Delta G_t = \frac{Z^2}{Zr} \left( \frac{1}{\epsilon_w} - \frac{1}{\epsilon_o} \right) \dots \dots (2-3)$$

حيث ان Z هي شحنة الايون , r نصف

قطر الايون , ε<sub>w</sub>, ε<sub>o</sub> ثابت العزل الكهربائي للماء والمذيب العضوي على التوالي , ΔG<sub>t</sub> الطاقة الحرة للانتقال الأيون.

ومن هذا نستنتج أن نظام الاستخلاص في هاتين الدراستين لا يمكن التحكم به عن طريق ثابت العزل الكهربائي للمذيب ويعزى سبب ذلك الى ان المعقدين المستخلين معقدان مخلبيان متعادلان وان هذا النوع من المعقدات تتأثر بعوامل عدة منها ذوبانية المعقد المستخلص أو التركيب الفراغي للمذيب العضوي وهذا ما يؤيد بدوره دور تركيب المذيب العضوي في تحقيق أفضل استخلاص بعيدا عن القطبية للمذيب العضوي المستعمل اذ يكون لها دور في تهيئة الاستخلاص الأمثل الا ان دورها ليس رئيسيا إذ لا تستبعد احتمالية مشاركة المذيب العضوي في عملية الاستخلاص وتتوافق نتائج هذه الدراسة مع دراسات أخرى أقرتها أدبيات الموضوع<sup>(67-65,32)</sup>.

### (6-2-3) تأثير عملية التمليح في الاستخلاص

#### Effect of Salting Out on the Extraction

لدراسة تأثير عملية التمليح تم اختيار كلوريد الامونيوم لهذا الغرض . اذ تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص (200µg)( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) من ايون الكوبلت الثنائي مع (0.1%) من الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) المذابين في الكلوروفورم منفردين من وسط دالته الحامضية (pH=9) بوجود (1mL) من محلول (1M) كلوريد الامونيوم وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة . يتبين من الجدول (3-11) ان قيمة نسبة التوزيع (D) لاستخلاص ايون الكوبلت مع الكاشف (MBBAI) قلت بوجود عامل التمليح وقد يعزى سبب ذلك الى سلوك ايون الكلوريد سلوك عامل الحجب يقلل من تناسق الكاشف العضوي (MBBAI) بالكوبلت الثنائي بينما لم تتأثر قيمة نسبة التوزيع (D) عند استخلاص الكوبلت الثنائي مع الكاشف العضوي (6-MBTABP) وتتوافق نتائج هذه الدراسة مع دراسات اخرى أقرتها ادبيات الموضوع<sup>(67,61,60)</sup> .

جدول (11-3): يظهر تأثير عملية التلميح في استخلاص الكوبلت (II) مع كل من (MBBAI) و (6-MBTABP)

شروط الاستخلاص	D	%E
Co(II) with(MBBAI) بعدم وجود عامل التلميح	4.717	82.507
Co(II) with(MBBAI) بوجود عامل التلميح	3.490	77.728
Co(II) with(6-MBTABP) بعدم وجود عامل التلميح	10.428	91.254
Co(II) with(6-MBTABP) بوجود عامل التلميح	10.428	91.254

(7-2-3) تأثير تقنية الدفعات الصغيرة في الاستخلاص

#### Effect of Batch Method on the Extraction

لمعرفة تأثير استخدام تقنية الدفعات الصغيرة في استخلاص ايون الكوبلت الثاني مع الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين عوضاً عن استخدام الدفعة الواحدة , اجري الاستخلاص على ثلاث مراحل بعد تقسيم الطور العضوي الى ثلاثة حجوم متساوية لكل مرحلة استخلاص تمت بجزء من هذا الطور وقد تم حساب قيم نسبة التوزيع بعد نهاية عملية الاستخلاص بالجزء الثالث والجدول (12-3): يظهر نتائج هذه الدراسة .

جدول (12-3): يظهر تأثير طريقة الدفعات في استخلاص الكوبلت (II) مع كل من (MBBAI) و (6-MBTABP)

تقنيات الاستخلاص	D	%E
Co(II) with(MBBAI) بتقنية الدفعة الواحدة	4.717	82.507
Co(II)with(MBBAI) تقنية الدفعات الصغيرة	5.661	84.987
Co(II) with(6-MBTABP) بتقنية الدفعة الواحدة	10.428	91.254
Co(II) with(6-MBTABP) تقنية الدفعات الصغيرة	15.310	93.868

تبين نتائج الجدول (3-12) حصول زيادة طفيفة في قيم نسبة التوزيع (D) و (E%) عند استخلاص الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (MBBAI) و(6-MBTABP) مما يعني امكانية استخدام الاستخلاص بالدفعة الواحدة اختصاراً للجهد والزمن.

### (8-2-3) تأثير عوامل الأوكسدة والأختزال في الاستخلاص

#### Effect Of Oxidation & Redation on the Extraction

درس تأثير عوامل الأوكسدة بأضافة (1mL) من محلول بيروكسيد الهيدروجين بتركيز (35%) كعامل مؤكسد عند استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين , بعد تثبيت الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة من دالة حامضية , مدة الرج .....الخ , وحسبت قيم (D) لايون الكوبلت الثنائي مع كل كاشف بعد فصل الطبقة المائية عن الطبقة العضوية وحساب كمية الايون المتبقي في الطور المائي بالطريقة اللونية<sup>(57)</sup>المشار اليها , أما لبيان تأثير العامل المختزل على قيمة (D) لاستخلاص الكوبلت الثنائي مع كلا الكاشفين المستخدمين فقد تم أضافة (1mL) من محلول (1M) كلوريد القصدير الثنائي المائي الى الطور المائي ويأتباع الأسلوب نفسه المستخدم مع دراسة تأثير العامل المؤكسد تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول-13) 3 .

جدول(3-13): يظهر تأثير عوامل الأوكسدة والأختزال في استخلاص الكوبلت (II) مع الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP)

الاستخلاص	D	E%
Co(II) with(MBBAI) بغيا ب عوامل الأوكسدة والأختزال	4.717	82.507
Co(II) with(MBBAI) بوجود عامل الأوكسدة	0.520	34.2110
Co(II) with(MBBAI) بوجود عامل الأختزال	3.458	77.568
Co(II) with(6-MBTABP) بغيا ب عوامل الأوكسدة والأختزال	10.428	91.254
Co(II)with(6-MBTABP) بوجود عامل الأوكسدة	0.563	36.020
Co(II) with(6-MBTABP) بوجود عامل الأختزال	3.000	75.000

تظهر نتائج الدراسة هنا أن عملية الاستخلاص غير كفوة بوجود العامل المؤكسد وذلك بسبب تأثيره في الكاشف . إذ ربما يعمل على أكسدة وتغير طبيعة الكاشف المخليبية هذا من جانب . فضلا عن أكسدة الكوبلت الثنائي الى ثلاثي امر متوقع أيضا مما يخل بنظام تكوين المعقدين المستخلصين . ويؤثر بالتالي على عملية الاستخلاص وذلك لان Co(III) لا يستخلص بكفاءة من قبل الكاشفين كما يحصل مع Co(II) , مما يعني إمكانية استخدام العامل المؤكسد كمتغير لفصل Co(II) عن Co(III) , كما يبين الجدول عدم كفاءة عملية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة كلا الكاشفين بوجود عامل الاختزال .

### (9-2-3) تأثير وجود بعض الايونات الموجبة في الاستخلاص

#### Effect of Cations on the Extraction

تم انتخاب عدد من الايونات الموجبة ضمن نفس دورة ايون الكوبلت وايونات موجبة أخرى محيطية بالايون وذلك لدراسة تأثيرها في استخلاص ايون الكوبلت الثنائي لاستخلاص باستخدام كلا الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين , حيث تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص (200µg)( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) من ايون الكوبلت الثنائي من محلول دالته الحامضية (pH=9) بوجود (200µg) من الايونات الموجبة بواسطة الكاشفين (MBBAI) و(6-MBTABP) المذابين في الكلوروفورم كطور عضوي ويظهر الجدولان (15-3) و(14-3) نتائج هذه الدراسة .

الجدول (14-3): يظهر تأثير بعض الايونات الموجبة على استخلاص الكوبلت (II) مع (MBBAI)

الايونات الموجبة	D	E%
-----	4.717	82.507
Mn <sup>+2</sup>	3.000	75.000
Ni <sup>+2</sup>	2.660	72.677
Cr <sup>+3</sup>	2.831	73.897
Cu <sup>+2</sup>	2.200	68.750
Ag <sup>+1</sup>	1.960	66.216
Pb <sup>+2</sup>	2.210	68.847
Cd <sup>+2</sup>	4.708	82.462

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) + (200µg) من بعض الايونات الموجبة عند (pH=9) .

الطور العضوي :- (5mL) من الكاشف (MBBAI) بتركيز (0.1%) المذاب في الكلوروفورم .

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .

درجة الحرارة :- (25 ± 3) م .

الجدول (15-3): يظهر تأثير بعض الايونات الموجبة في استخلاص الكوبلت (II) مع (6-MBTABP)

الايونات الموجبة	D	E%
-----	10.428	91.254
Mn <sup>+2</sup>	6.270	86.244
Ni <sup>+2</sup>	9.000	90.000
Cr <sup>+3</sup>	2.832	73.903
Cu <sup>+2</sup>	4.719	82.551
Ag <sup>+1</sup>	2.473	71.206
Pb <sup>+2</sup>	4.710	82.486
Cd <sup>+2</sup>	7.881	88.740

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز (6.787\*10<sup>-4</sup>M) + (200µg) من بعض الايونات الموجبة عند (pH=9) .

الطور العضوي :- (5mL) من الكاشف (6-MBTABP) بتركيز (0.1%) المذاب في الكلوروفورم .

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .

درجة الحرارة :- (25 ± 3) م .

تظهر نتائج الدراسة في الجدولين (15-3) و(14-3) أن استخلاص الكوبلت الثنائي بوجود عدد من الايونات الموجبة يقود الى نتائج متباينة , إذ أن وجود بعض الايونات الموجبة مثل (Cu(II),Ag(I),Pb(II)) تعمل على خفض قيمة نسبة التوزيع (D) عند استخلاص الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (MBBAI) وبالتالي خفض النسبة المئوية الى اكثر من (13%) في الوقت الذي تخفض به (E%) الى اكثر من (20%) عند استخلاص الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (6-MBTABP) بوجود الايونات الموجبة (Cr(III),Ag(I)) وقد يعزى سبب ذلك الى تنافس الايونات الموجبة مع ايون الكوبلت الثنائي على التناسق مع الكواشف المستخدمة لتكوين معقدات كما يظهر الجدولان وجود تأثير قليل نوعا ما على قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت بواسطة الكاشفين وبوجود الايونات الموجبة الأخرى .



(10-2-3) تأثير وجود بعض الايونات السالبة في الاستخلاص

**Effect of Anions on the Extraction**

لغرض ألقاء الضوء على تأثير بعض الايونات السالبة تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص (200µg) ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) من ايون الكوبلت من محاليلها المائية عند الدالة الحامضية (pH=9) وطبقا للظروف التي توصلت اليها في هذه الدراسة مع اضافة تراكيز مختلفة من بعض الايونات السالبة لأملاح البوتاسيوم باستخدام الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) المذابين في الكلوروفورم كطور عضوي, والجدولان (17-3) و(16-3) يظهران نتائج هذه الدراسة.

جدول (16-3): يظهر تأثير اضافة الايونات السالبة في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (MBBAI)

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

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) + (XM) من بعض الايونات السالبة عند (pH=9) .

الطور العضوي :- (5mL) من الكاشف (MBBAI) بتركيز (0.1%) المذاب بالكلوروفورم.

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .

درجة الحرارة :- (25 ± 3) م .

جدول (17-3) تأثير إضافة الايونات السالبة على استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (6-MBTABP)

الايونات السالبة	500 µg		1000µg	
	D	E%	D	E%
-----	10.428	91.254	10.428	91.254
Br <sup>-</sup>	15.001	91.255	7.800	88.600
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	3.701	78.727	1.372	57.841
SCN <sup>-</sup>	4.520	81.881	7.000	87.5000
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>-2</sup>	3.000	75.000	3.701	78.270
CN <sup>-</sup>	19.010	95.002	6.270	86.400
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.000	87.500	2.261	69.334
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-2</sup>	2.409	70.665	0.538	34.980

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز  $(6.787 \cdot 10^{-4}M)$  + (XM) من بعض الايونات السالبة عند (pH=9).

الطور العضوي :- (5mL) من الكاشف (6-MBTABP) بتركيز (0.1%) المذاب في الكلوروفورم.

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة

درجة الحرارة :-  $(25 \pm 3)$  م .

تظهرالنتائج المبينة في الجدولين (17-3) و(16-3) الى أن لوجود الايونات السالبة

تأثيرا متباينا في عملية استخلاص الكوبلت الثنائي اعتمادا على طبيعة الايون السالب

المضاف وعموما يمكن تصنيف تأثير الايونات على النحو الآتي :-

1- ايونات سالبة تؤثر تأثيرا كبيرا على قيم نسب التوزيع وبالتالي على (E%) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (MBBAI) وهي (SCN<sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>-2</sup>) بينما تؤثر الايونات السالبة (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>-2</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup>) عند استخلاص الكوبلت بواسطة الكاشف (6-MBTABP) ويعزى سبب ذلك الى عمل هذه الايونات عند اضافتها الى الطور المائي الذي يحتوي على ايون الكوبلت الثنائي كعوامل حجب تعمل على تقليل اتحاد الايون مع الكاشفين.

2- ايونات تؤثر تأثيرا قليلا على قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت الثنائي وبالتالي على (E%) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (MBBAI) متمثلة

بواسطة الكاشف (6-MBTABP) . بينما تؤثر الايونات السالبة ( $IO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Br^-$ ) عند استخلاص الكوبلت

3- ايونات سالبة يعمل تواجدها في الطور المائي الذي يحتوي ايون الكوبلت الثنائي على رفع قيمة نسبة التوزيع (D) وبالتالي (%E) وهي (CN<sup>-</sup>) عند استخلاص الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين ويمكن تفسير ذلك على أساس تقليل طاقة التميؤ لايون الكوبلت (II) ومن ثم تسهيل عملية تكوين المعقد في الطور العضوي. و تتفق نتائج هذه الدراسة مع دراسات حديثة منها الدراسة<sup>(68)</sup> المتضمنة دراسة الحركية - الترموديناميكية لإستخلاص معقدات المنغنيز و الكوبلت مع الكاشف ثنائي بنزو - ١٨ - كراون ٦- في مذيبات مختلفة والدراسة<sup>(69)</sup> والمتضمنة دراسة استخلاص سائل - سائل لايون البلاديوم الثنائي باستخدام الكاشف اعلاه والكاشف ثنائي بنزو - ٢٤ - كراون ٨-

(11-2-3) تأثير الاستخلاص بطريقة الاغناء (تقنية التركيز الحجمي) في قيم نسبة التوزيع Effect of Enrichment Extraction (Volume Concentration Technique) on (D) Values .

تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي من حجومات تراوحت (5-25) مللتر للطور المائي بواسطة حجم (5) مللتر من الطور العضوي ويظهر الجدولان (19-3) و(18-3) النتائج . تبين نتائج الجدول إمكانية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة كلا الكاشفين قيد الدراسة من حجومات كبيرة من الطور المائي ولكن بنسب توزيع قليلة جدا وبالتالي تكون (%E) غير كفؤة وتوافق نتائج هذه الدراسة دراسات حديثة أخرى<sup>(62,60)</sup>. الجدول (18-3): يظهر تأثير طريقة الاغناء في استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (MBBAI)

حجم الطور المائي mL	حجم الطور المائي mL	D	E%
5	5	4.717	82.507
10	5	0.600	23.071
15	5	0.770	18.910
20	5	0.251	5.883
25	5	0.136	2.647

- الطور المائي :- ( X mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ( $6.787 \cdot 10^{-4} M$ ) عند (pH=9) .
- الطور العضوي :- (5 mL) من الكاشف (MBBAI) بتركيز (0.1%) المذاب في الكلوروفورم .
- زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .
- درجة الحرارة :- (25 ± 3) م .

الجدول (19-3): يظهر تأثير طريقة الاغناء على استخلاص الكوبلت (II) باستخدام (6-MBTABP)

حجم الطور المائي	حجم الطور العضوي	D	E%
5	5	10.428	91.254
10	5	1.331	39.951
15	5	1.662	36.620
20	5	1.031	34.420
25	5	0.931	15.697

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) عند (pH=9) .

الطور العضوي :- (5mL) من الكاشف (6-MBTABP) بتركيز (0.1%) المذاب في الكلوروفورم .

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .

درجة الحرارة :- ( $25 \pm 3$ ) م .

(12-2-3) تأثير درجة الحرارة في قيم نسب التوزيع وتعيين عدد من الخواص الترموديناميكية

**Effect of temperature on (D) Values and determination of some thermodynamic functions .**

حسبت قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين (MBBAI) و

(6-MBTABP) المذابين في الكلوروفورم في درجات حرارية مختلفة ( $25C^0-45C^0$ )

وبتثبيت الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة . يظهر الجدولان

(21-3) و(20-3) نتائج هذه الدراسة .

الجدول(20-3) : يظهر قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف

(MBBAI) عند درجات حرارية مختلفة .

T (K)	$1/T \cdot 10^{-3}$	D
298	3.355	4.717
303	3.300	3.841
308	3.246	2.500
313	3.194	1.754
318	3.144	1.710

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) عند (pH=9) .

الطور العضوي :- (5mL) من الكاشف (MBBAI) بتركيز (0.1%) المذاب في الكلوروفورم .

زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .

درجة الحرارة :- ( $x$ ) م<sup>0</sup> .

الجدول (21-3) : يظهر قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (6-MBTABP) عند درجات حرارية مختلفة .

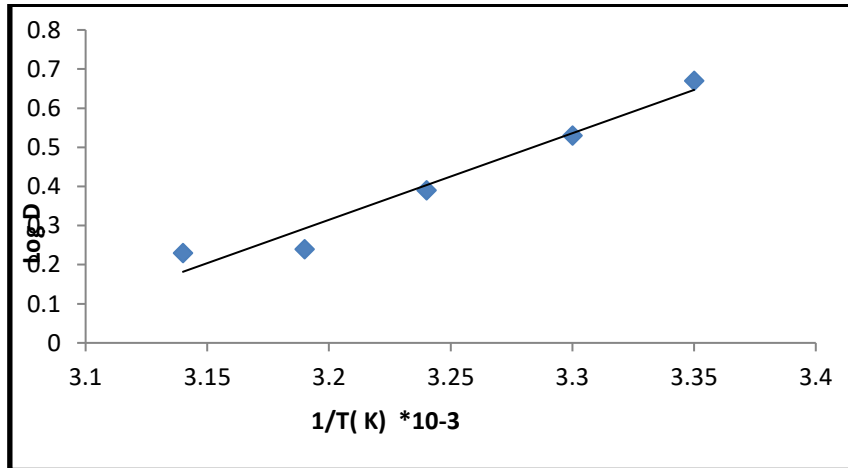
T( K)	1/T*10 <sup>-3</sup>	D
298	3.355	10.428
303	3.300	6.277
308	3.246	4.717
313	3.194	3.848
318	3.144	3.441

الطور المائي :- ( 5mL ) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ( 6.787\*10<sup>-4</sup>M ) عند (pH=9) .  
 الطور العضوي :- ( 5mL ) من الكاشف (6-MBTABP) بتركيز (0.1%) المذاب في الكلوروفورم .  
 زمن الاتزان :- عشرون دقيقة .  
 درجة الحرارة :- (x) م<sup>0</sup> .

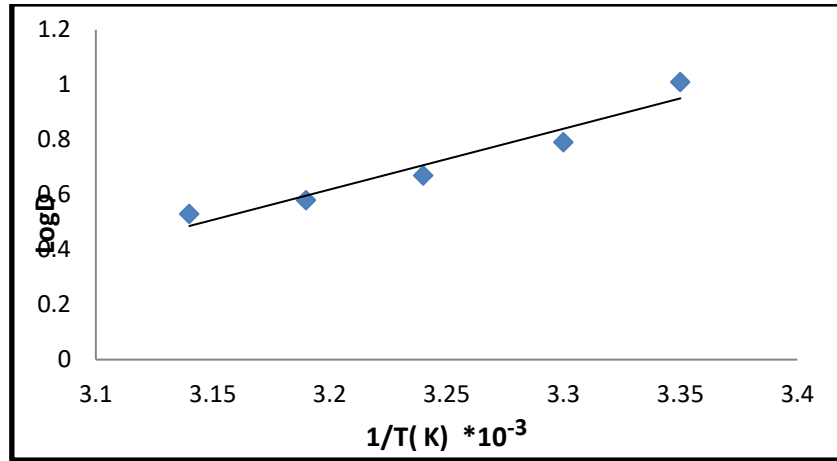
باستخدام معادلة فان ت هوف Vant- Hoff Equation التالية (70):-

$$2.303 \text{ Log } K_{ex} = \frac{-\Delta H}{RT} + C \dots\dots\dots (3 - 3)$$

ومن رسم العلاقة بين Log D مقابل 1/T تم الحصول على الشكلين (9-3) و(8-3) وحساب قيمة انثالبي التفاعل  $\Delta H_{ex}$  .



الشكل (8-3) يوضح تأثير درجة الحرارة في استخلاص Co(II) بواسطة (MBBAI)



الشكل (9-3) يوضح تأثير درجة الحرارة في استخلاص Co(II) بواسطة (6-MBTABP)

كما حسبت قيم  $(\Delta G_{ex})$  ,  $(\Delta S_{ex})$  باستخدام معادلات Gibbs الموضحة ادناه<sup>(70)</sup> :-

$$\Delta G_{ex} = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (4-3)$$

$$\Delta G_{ex} = -RT \ln K_{ex} \dots\dots\dots (5-3) \quad \text{Log } K_{ex} = \text{Log } D \quad \text{علما ان}$$

الجدول (22-3) يظهر قيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص الكوبلت (II) باستخدام

T ( K )	$\Delta H(K_J.Mol^{-1})$	$\Delta G(K_J.Mol^{-1})$	$\Delta S(K_J.Mol^{-1}K^{-1})$
298	-62.912	-3.822	-0.19828
303	-62.912	-3.359	-0.19654
308	-62.912	-2.299	-0.19679
313	-62.912	-1.435	-0.19641
318	-62.912	-1.398	-0.19344

(MBBAI)

الجدول (23-3) يظهر قيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص الكوبلت (II) باستخدام (6-MBTABP)

T ( K )	$\Delta H(K_J.Mol^{-1})$	$\Delta G(K_J.Mol^{-1})$	$\Delta S(K_J.Mol^{-1}K^{-1})$
298	-42.334	-5.753	-0.1227
303	-42.334	-4.575	-0.1246
308	-42.334	-3.944	-0.1246
313	-42.334	-3.470	-0.1241
318	-42.334	-3.221	-0.1229

تظهر النتائج الموضحة من الجدولين (21-3) و(20-3) والشكلين (9-3) و(8-3) ان قيم نسب التوزيع لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشف (MBBAI) وكذلك (6-MBTABP) تقل مع زيادة درجة الحرارة , كما ويظهر الجدولان ايضا (22-3) و (23-3) أن الإشارة السالبة لقيم الاتثالي أن التفاعل الحاصل بين عنصر الكوبلت الثنائي و الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) باعث للحرارة Exothermic Reaction وهذا يعني انخفاضا في إمكانية تكوين المعقد المستخلص مع ارتفاع درجة الحرارة , بينما توضح الإشارة السالبة للطاقة الحرة لاستخلاص الكوبلت مع الكاشف (MBBAI) وكذلك (6-MBTABP) أن التفاعل تلقائي وهو تفاعل محبذ ثرموديناميكيا واخيرا يوضح اقتراب قيم الانتروبي من الصفر ومن بعضها البعض تلقائية التفاعل واستقرارية المعقد المستخلصين وهذه الدراسة تتفق مع الكثير من الدراسات ومنها دراسة حديثة تم فيها استخلاص ايون الخارصين الثنائي باستخدام احد قواعد شف<sup>(71)</sup>.

### (13-2-3) تأثير توليف الكاشفين في قيم نسب التوزيع

تم حساب التغير في قيم نسب التوزيع (D) وبالتالي التغير في النسبة المئوية للاستخلاص (%E) لاستخلاص ( $6.787 \times 10^{-4} M$ ) ( $200 \mu g$ ) من ايون الكوبلت الثنائي من محاليله المائية بدوال حامضية مختلفة (pH=1-10) بواسطة مزج (توليف) لكل من الكاشفين (MBBAI , 6-MBTABP) بتركيز (0.001M) لكل منهما . والجدول (24-3) يظهر نتائج هذه الدراسة .

الجدول (24-3): يظهر تأثير توليف الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) في استخلاص الكوبلت (II)

pH	D	E%
1	4.516	81.870
2	4.519	81.880
3	5.660	84.984
4	6.279	86.261
5	9.000	90.000
6	10.428	91.250
7	10.430	91.251
8	10.430	91.251
9	<b>16.700</b>	<b>94.350</b>
10	8.411	89.374

تظهر نتائج الجدول (24-3) أن قيمة نسبة التوزيع (D) وبالتالي النسبة المئوية للاستخلاص (%E) تزداد عند مزج الكاشفين (توليفهما) بنسب متساوية لكل منهما وهذا

واضح عند مقارنة هذه النتائج بالنتائج التي تم التوصل اليها من استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع الكاشفين منفردين والموضحة في الجدولين (1-3),(2-3) ويعتقد أن سبب زيادة نسبة التوزيع وبالتالي زيادة النسبة المئوية للاستخلاص عند التوليف يعود الى منافسة الكاشفين الممتزجين للتناسق مع ايون الكوبلت الثنائي ومما يعطي كفاءة عالية لاستخلاص الايون من محاليله المائية , أن هذه النتائج تم التوصل اليها من قبل عدد من الدراسات ومنها الدراسة الحديثة (47) والمتضمنة استخلاص وفصل عنصري الكوبلت والنيكل بتوليف الكاشفين TIBPS,TOPS99 وكذلك الدراسة (48) والمتضمنة توليف الكاشفين D<sub>2</sub>EHPA,TBP لاستخلاص ايونات الخارصين والنحاس والكوبلت والكاميوم والمنغنيز والنيكل ثنائية التكافؤ.

### (3-3) تعيين تكافؤية المعقدات المستخلصة

#### Stoichiometry of the Extracted Complexes

لغرض تعيين الصيغة الوضعية المحتملة للمعقدات المستخلصة في الطور العضوي فقد اتبعت الطرائق الآتية :-

#### 1- طريقة جوب (للمتغيرات المستمرة) Jobs Method

اعتمدت طريقة جوب للمتغيرات المستمرة لغرض تعيين الصيغة الوضعية للمستخلص وذلك بمزج حجوم مختلفة من محاليل بتركيز متساوية ( $3.393 \times 10^{-4}M$ ) من الكوبلت الثنائي والكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين بحيث يكون الحجم النهائي مساويا (10mL) وبتثبيت الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة وأجراء عملية الاستخلاص, فصلت الطبقة العضوية عن الطبقة المائية وقيس امتصاص الطور العضوي (الذي يحتوي على المعقد المستخلص) للكاشفين عند ( $\lambda_{max} = 542nm$ ) و ( $\lambda_{max} = 623nm$ ) على التوالي ويظهر الجدولان (26-3) و(25-3) والشكلان (3-11) و(3-10) نتائج هذه الطريقة .



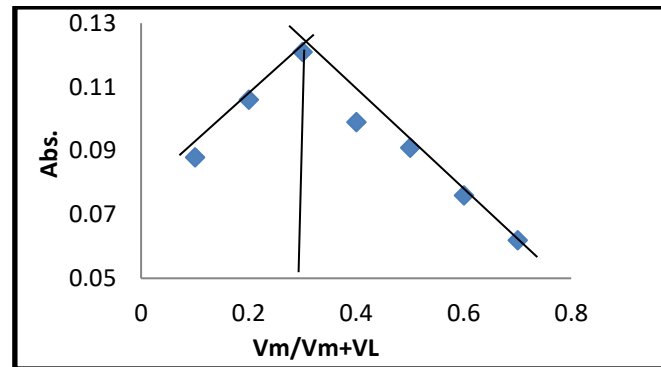
الجدول (25-3): يظهر نتائج طريقة جوب (للمتغيرات المستمرة) لايون الكوبلت (II) مع الكاشف (MBBAI) المذاب في الكلوروفورم

$V_m/V_{m+V_L}$	Abs.
0.9	0.088
0.8	0.106
0.7	0.121
0.6	0.99
0.5	0.091
0.4	0.076
0.3	0.062

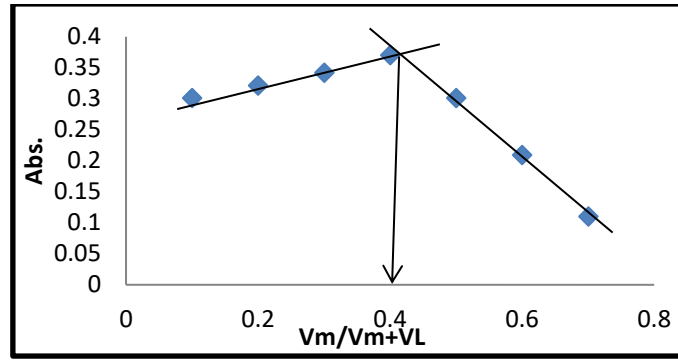
الجدول (26-3): يظهر نتائج طريقة جوب (للمتغيرات المستمرة) لايون الكوبلت (II) مع الكاشف (6-MBTABP) المذاب في الكلوروفورم

$V_m/V_{m+V_L}$	Abs.
0.9	0.301
0.8	0.321
0.7	0.342
0.6	0.370
0.5	0.301
0.4	0.209
0.3	0.110

وعند رسم Abs. مقابل  $(V_m/V_{m+V_L})$  , إذ أن  $(V_m)$  تشير الى حجم الايون الفلزي و  $(V_L)$  تشير الى حجم الكاشف العضوي وعليه سوف نحصل على الشكلين (12-3) و (11-3)



الشكل (10-3) يوضح طريقة جوب للمتغيرات المستمرة لاستخلاص Co(II) بواسطة (MBBAI)



الشكل (11-3) يوضح طريقة جوب للمتغيرات المستمرة لاستخلاص Co(II) بواسطة (6-MBTABP) .

يظهر من النتائج الموضحة في الجدولين (25-3) (26-3) والشكلين (11-3) و (10-3) أن الارتباط في المعقدتين المستخلصين يكون بنسبة (1:2) (M:L) إي مول واحد من ايون الكوبلت إلى مولين من الكاشف المستخدم (ML<sub>2</sub>) .

## 2- طريقة النسب المولية Mole Ratio Method

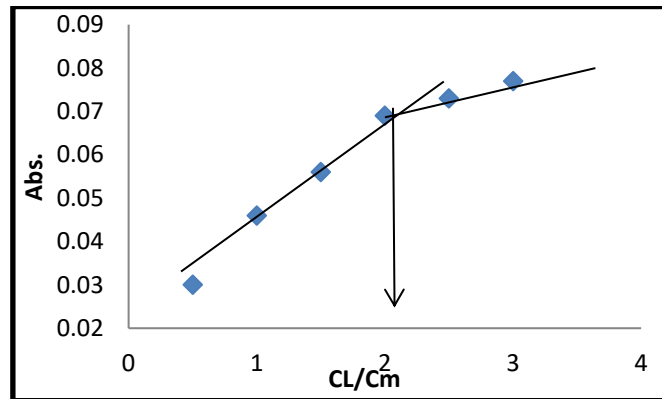
حسبت قيم نسبة التوزيع لاستخلاص تركيز ثابت من ايون الكوبلت (II) ( $1.696 \times 10^{-4} M$ ) وبتركيز متزايدة ومتناسبة من الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين تراوحت ( $5.088 \times 10^{-4} M$  -  $0.844 \times 10^{-4} M$ ) وعند الظروف الفضلى التي تم التوصل لها في هذه الدراسة . والنتائج مبينة في الجدولين (28-3) و(27-3) والشكلين (13-3) و (12-3) .

الجدول (27-3): يظهر طريقة النسب المولية لاستخلاص الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (MBBAI) المذاب في الكلوروفورم .

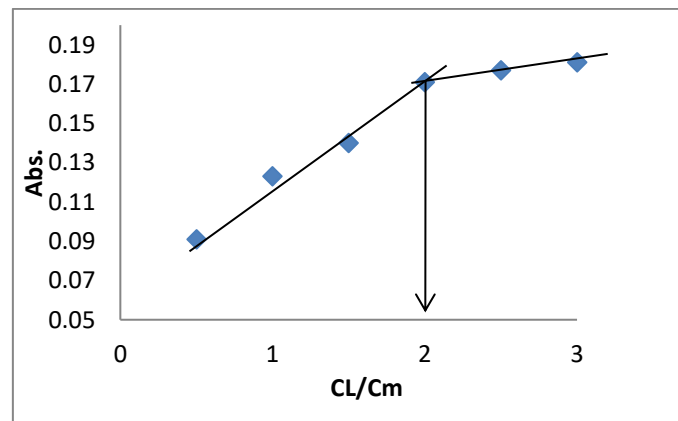
$C_L/C_m$	Abs.
0.5	0.030
1.0	0.046
1.5	0.056
2.0	0.069
2.5	0.073
3	0.077

الجدول (28-3): يظهر طريقة النسب المولية لاستخلاص الكوبلت (II) استخدام الكاشف (6-MBTABP) المذاب في الكلوروفورم .

$C_L/C_m$	Abs.
0.5	0.091
1.0	0.123
1.5	0.140
2.0	0.171
2.5	0.177
3	0.181



الشكل (12-3) يوضح طريقة النسب المولية لاستخلاص Co(II) بواسطة (MBBAI)



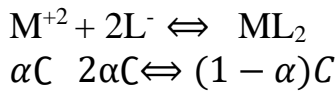
الشكل (13-3) يوضح طريقة النسب المولية لاستخلاص Co(II) بواسطة (6-MBTABP)

ان نتائج طريقة النسب المولية المبينة في الجدولين (28-3) و(27-3) والشكلين (13-3) و(12-3) . تظهر نتائج تعزز ما جاء في طريقة جوب للمتغيرات المستمرة حيث

أظهرت ان الارتباط في المعقدين المستخلصين يكون بنسبة (1:2) (M:L) إي مول واحد من ايون الكوبلت إلى مولين من الكاشف وهذا يعني ان الصيغة الوضعية المحتملة للمعقدين المستخلصين هي (ML<sub>2</sub>).

(4-3) حساب استقرارية المعقدين المستخلصين في الطور العضوي :-

حسبت قيم ثابت الاستقرارية Stability Constant للمعقدين المستخلصين في الطور العضوي المتكونين ML<sub>2</sub> وذلك بكتابة التفاعل المتوازن التالي لتكوين المعقدين المستخلصين بدرجة (α)



$$K=(1-\alpha)C / \alpha C(2\alpha C)^2 \dots\dots\dots (6-3)$$

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \dots\dots\dots (7 - 3)$$

حيث ان α درجة التفكك ، C تركيز الايون الفلزي ، K ثابت الاستقرارية ، A<sub>m</sub> اعظم امتصاص ، A<sub>s</sub> الامتصاص عند نقطة التكافؤ .

الجدول (29-3): يظهر قيمة درجة التفكك وقيمة ثابت الاستقرارية للمعقدين المستخلصين

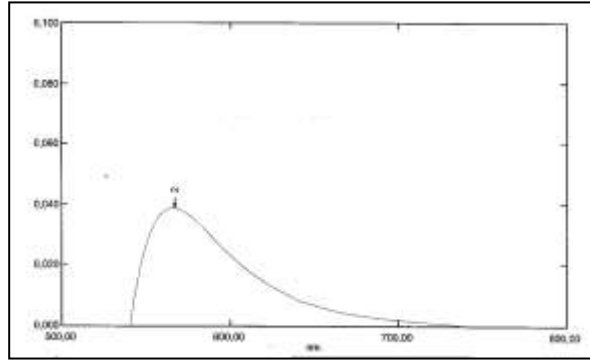
Complex	A <sub>m</sub>	A <sub>s</sub>	α	K sta.
Co(C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.077	0.069	0.103	1.782*10 <sup>9</sup>
Co(C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>2</sub>	0.181	0.171	0.055	1.233*10 <sup>12</sup>

### (5-3) الدراسات الطيفية

#### (1-5-3) أطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية UV-Vis-Spectra

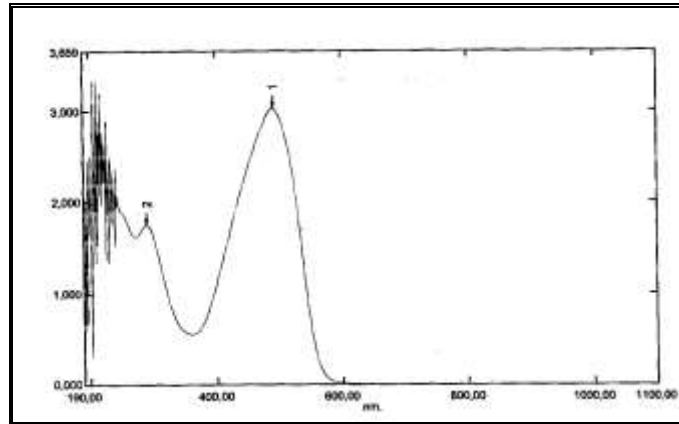
تهدف دراسة الأطياف في هذه المنطقة أما للتحقق من نقاوة الكواشف أو للتحقق من حصول تفاعلات وتكوين المعقدات في الأطوار وكما مبين أدناه :-

1- طيف امتصاص محلول ايون الكوبلت الثنائي بتركيز (0.1%) كما مبين في الشكل الطيفي (14-3) يتضح من طيف امتصاص الايون ظهور قمة امتصاص عند الطول الموجي  $(\lambda_{max}=571 \text{ nm})$ .



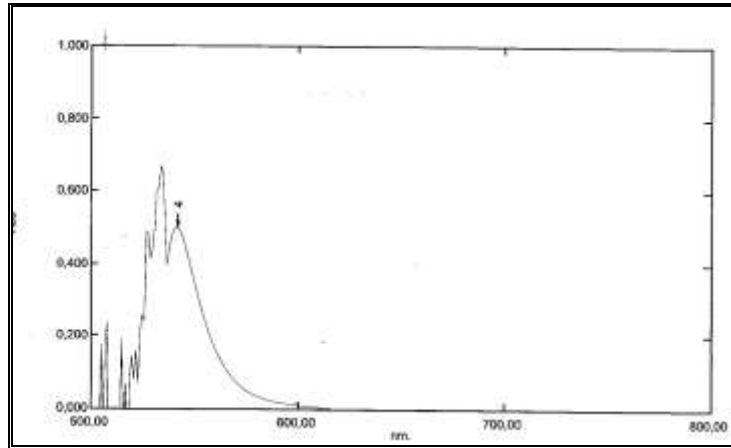
الشكل (14-3) يوضح طيف امتصاص الأشعة المرئية -فوق البنفسجية للمحلول المائي لايون الكوبلت الثنائي

2- طيف امتصاص محلول الكاشف (MBBAI) بتركيز (0.1%) المذاب في الكلوروفورم مبين في الشكل الطيفي (15-3), يتضح من طيف امتصاص الكاشف قبل الاستخلاص ظهور أعلى قمة امتصاص عند الطول الموجي  $(\lambda_{max}=491 \text{ nm})$



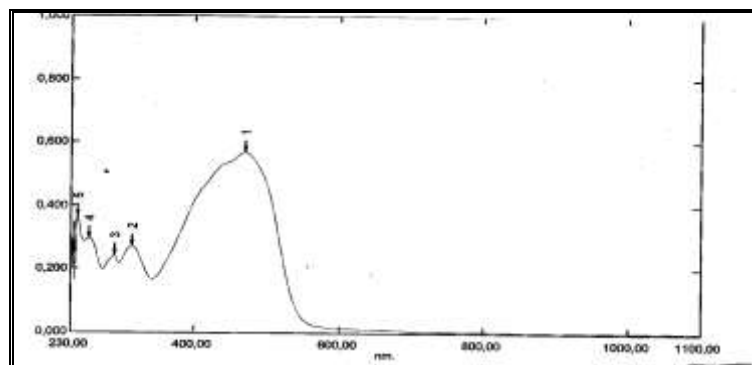
الشكل(15-3) يوضح طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للكاشف (MBBAI)

3- طيف الامتصاص للطور العضوي الحاوي على معقد الكوبلت الثنائي مع الكاشف (MBBAI) والمذاب بالكلوروفوم والمبين في الشكل (3-16) , ويظهر قيمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}=542 \text{ nm}$ ) وقد تم اختيارها لقياس امتصاص المعقد. وعند مقارنتها مع طيف امتصاص الكاشف نلاحظ حصول إزاحة نحو طول موجي أعلى (إزاحة حمراء).



الشكل (3-16) يوضح طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لمعقد الكوبلت (II) مع الكاشف (MBBAI) .

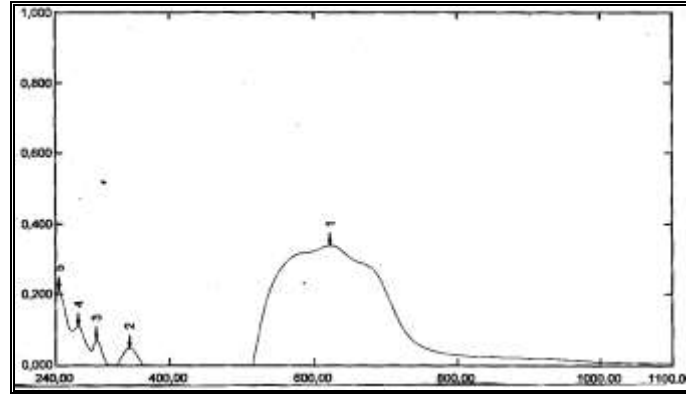
4- طيف امتصاص محلول الكاشف (6-MBTABP) بتركيز (0.1%) المذاب في الكلوروفورم مبين في الشكل الطيفي (3-17) ويتضح من طيف امتصاص الكاشف قبل الاستخلاص ظهور أعلى قمة امتصاص عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}=470 \text{ nm}$ ) .



الشكل (3-17) يوضح طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للكاشف (6-MBTABP)

5- طيف الامتصاص للطور العضوي الحاوي على معقد الكوبلت الثنائي مع الكاشف (6-MBTABP) المذاب في الكلوروفوم والمبين في الشكل (3-18) , ويظهر قيمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}=623 \text{ nm}$ ) وقد تم اختيارها لقياس امتصاص المعقد. وعند

مقارنتها مع طيف امتصاص الكاشف نلاحظ حصول إزاحة نحو طول موجي أعلى (إزاحة حمراء) .



الشكل (3-18) يوضح طيف الأشعة المرئية فوق البنفسجية لمعقد الكوبلت (II) مع الكاشف (6-MBTABP)

### (2-5-3) اطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra

لقد تم تحديد مواقع الحزم للكواشف ومعقداتها ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على ما ورد في الأدبيات. حيث شخّصت حزم الامتصاص للكواشف الحرة وملاحظة التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصر الكاشف مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات الكيلينية. ولغرض هذا فقد قسم الطيف الى ثلاثة مناطق :-

أولاً: - منطقة الطيف المحصورة بين  $4000-2000\text{cm}^{-1}$

اظهر طيف المادة الاولية (4,5-diphenylimidazole) حزمة حادة عند  $(3450\text{cm}^{-1})$  تعود الى اهتزاز مط الاصرة  $\nu(\text{N-H})$  لمجموعة الامينو لحلقة الاميدازول بينما اظهر طيف الكاشف (MBBAI) حزمة متوسطة عند  $(3400-3430\text{cm}^{-1})$  تعود الى اهتزاز مط الاصرة  $\nu(\text{N-H})$  لمجموعة الامينو لحلقة الاميدازول في حين أظهر طيف المعقد ظهورها عند التردد نفسه<sup>(20)</sup> بينما اظهر طيف الكاشف (6-MBTABP) حزمة حادة عند  $(3445\text{cm}^{-1})$  تعود إلى اهتزاز المط لآصرة  $\nu(\text{O-H})$  لمجموعة الهيدروكسيل للحلقة المتجانسة . في حين لم نلاحظ ظهورها في طيف المعقد وهذا دليل على حصول التناسق بين الكاشف وايون الكوبلت الثنائي .

ثانياً: - منطقة الطيف  $(2000 - 600)\text{cm}^{-1}$

تتميز هذه المنطقة من الطيف بأهميتها لأنها تظهر معظم حزم الامتصاص الخاصة بالكاشف التي تعاني تغيرات من جراء عملية التناسق مع الأيون الفلزي . فقد لوحظ حدوث

إزاحة لبعض حزم الامتصاص نحو ترددات أعلى أو نحو ترددات أوطىء بالإضافة الى تغيرات في شكل وشدة بعض الحزم وهو ما يمكن أن يعزى الى حصول عملية التناسق بين الكاشف والأيون الفلزي .

1- اظهر طيف المادة الاولية (4,5-diphenylimidazole) حزمة حادة وقوية عند  $(1600.97\text{Cm}^{-1})$  تعود الى اهتزاز مط الاصرة  $\nu(\text{C}=\text{N})$  لحلقة الاميدازول, بينما اظهر طيف الكاشف(MBBAI) حزمة قوية الشدة عند التردد  $(1602.90\text{ cm}^{-1})$  تعود إلى اهتزازات المط للآصرة  $(\text{C}=\text{N})$  وقد عانى هذا الموقع عند التناسق مع الأيون الفلزي تغيراً في شدة الحزمة وظهورها عند تردد  $(1602.90\text{cm}^{-1})$  ولعل السبب في ذلك يعود إلى ارتباط الأيون الفلزي مع نيتروجين حلقة الاميدازول, , بينما اظهر طيف الكاشف العضوي (6- MBTABP) حزمة قوية الشدة عند التردد  $(1597.11\text{ cm}^{-1})$  تعود إلى اهتزازات المط للآصرة  $(\text{C}=\text{N})$  وقد عانى هذا الموقع عند التناسق مع الأيون الفلزي تغيراً في شكل الحزمة وظهورها عند تردد اعلى  $(1600.97\text{cm}^{-1})$  ولعل السبب في ذلك يعود إلى ارتباط الأيون الفلزي مع نيتروجين حلقة الثيازول<sup>(20)</sup> .

2- تعد منطقة الترددات المحصورة بين  $(1510-1100\text{ cm}^{-1})$  ذات أهمية خاصة لأنها تضم الحزم العائدة لاهتزازات مجموعة الآزو الجسرية فقد أظهر الكاشف(MBBAI) حزمة قوية الشدة عند التردد العالي  $(1462.09\text{ cm}^{-1})$  تعود الى اهتزاز مط الاصرة  $(\text{N}=\text{N})$  الجسرية وقد أعطت هذه الحزمة في طيف المعقد إزاحه نحو تردد أوطىء عند  $(1456.30\text{Cm}^{-1})$  ويعزى السبب إلى إقحام إحدى ذرتي مجموعة الآزو في عملية التناسق من خلال المزدوج الالكتروني غير الآصري لذرة النيتروجين , بينما أظهر الكاشف (60MBTABP) حزمة قوية الشدة عند التردد العالي  $(1494.88\text{ cm}^{-1})$  تعود الى اهتزاز مط الاصرة  $(\text{N}=\text{N})$  الجسرية وقد أعطت هذه الحزمة في طيف المعقد إزاحه نحو تردد أوطىء عند  $(1492.95)$  ويعزى السبب إلى إقحام إحدى ذرتي مجموعة الآزو في عملية التناسق من خلال المزدوج الالكتروني غير الآصري لذرة النيتروجين<sup>(72)</sup> . وأظهر طيف معقد الكاشف(MBBAI) حزمة ضعيفة الشدة عند التردد  $(1383\text{cm}^{-1})$  تعود إلى اهتزازات مط المجموعة  $(\text{NO}_3^-)$  .

3- أظهر طيف الكاشف (MBBAI) حزمة امتصاص قوية الشدة عند التردد  $(1222.91\text{ cm}^{-1})$  تعود الى الآصرة  $(\text{C}-\text{N})$  وعند مقارنتها بطيف المعقد المخلي لوحظ تغير ترددتها الى  $(1226.77\text{cm}^{-1})$  . بينما أظهر طيف الكاشف(6-MBTABP) حزمة امتصاص



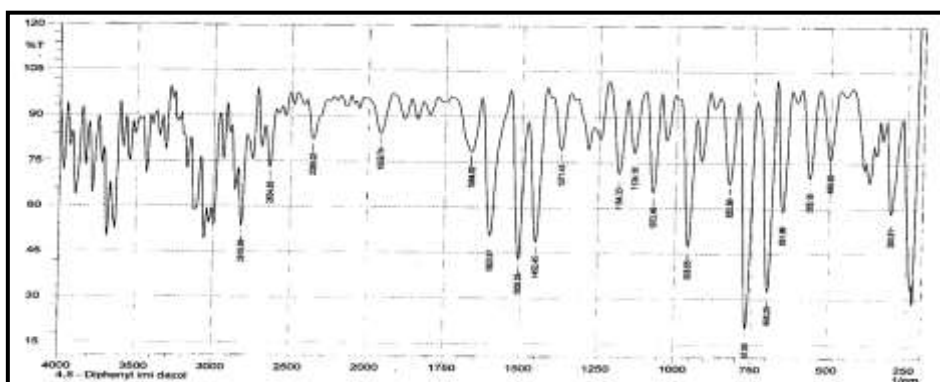
قوية الشدة عند التردد ( $1226.77 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى الأصرة (C –N) وعند مقارنتها بطيف المعقد المخلي لوحظ تغير ترددها الى ( $1224.84 \text{ cm}^{-1}$ ) .

ثالثاً:- منطقة الطيف ( $600-200 \text{ cm}^{-1}$ )

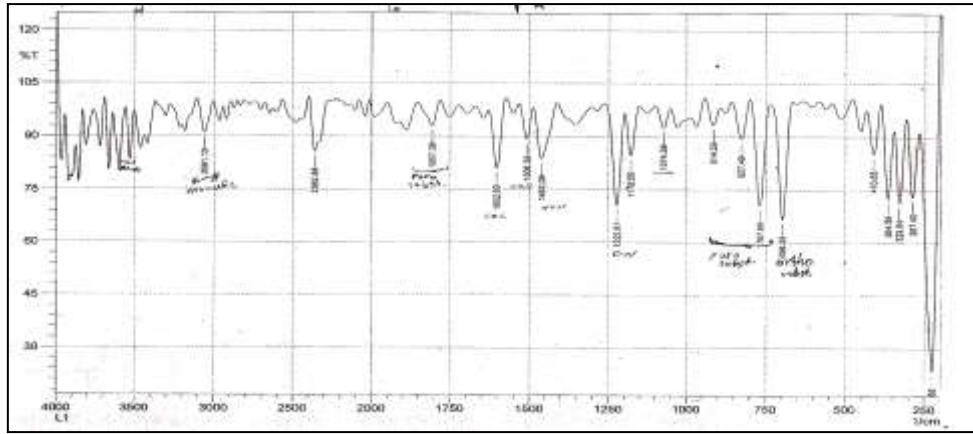
هي حزم امتطاط أواصر فلز - ليكاند تحظى بأهمية خاصة , ويعود سبب ظهور حزم الامتصاص لهذا النوع من الأواصر في منطقة التردد الواطئ الى الكتلة الثقيلة نسبياً للذرة الفلزية ولغرض تشخيص حزم الامتصاص الخاصة بـ (فلز - أوكسجين و فلز - نيتروجين) للمعقدين المستخلصين فقد أظهر المعقد الكلتي المتكون بين الايون والكاشف (MBBAI) حزمة امتصاص حادة ومتوسطة الشدة عند التردد ( $459.07 \text{ cm}^{-1}$ ) تعزى الى اهتزاز المط للأصرة (M – N) وحزمة امتصاص ضعيفة عند التردد ( $530 \text{ cm}^{-1}$ ) تعزى الى اهتزاز مط الاصرة (M – O) , بينما أظهر المعقد الكلتي المتكون بين الايون والكاشف (6-MBTABP) حزمة امتصاص ضعيفة الشدة عند التردد ( $545 \text{ cm}^{-1}$ ) تعزى الى اهتزاز المط للأصرة (M – O) واخرى عند التردد ( $460 \text{ cm}^{-1}$ ) تعزى الى اهتزاز مط الاصرة (M – N)<sup>(25)</sup>.

جدول (30-3): يظهر قيم ترددات الأشعة تحت الحمراء بوحدة  $(\text{Cm}^{-1})$  لكل من المادة الأولية (4,5-diphenylimidazole), (MBBAI), (6-MBTABP), والمعقدين المستخلصين والاشكال الطيفية (21-3), (25-3).

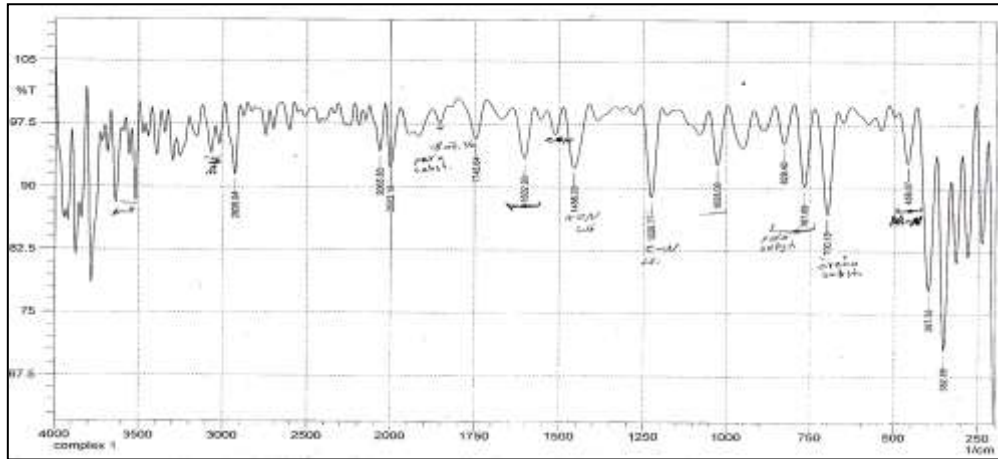
المركبات	اهتزازات مط $\nu\text{N-H}$	اهتزازات مط $\nu\text{O-H}$	اهتزازات مط $\text{C=N } \nu$	اهتزازات مط $\nu\text{N=N}$	اهتزازات مط $\nu\text{C-N}$	اهتزازات مط $\nu\text{M-O}$	اهتزازات مط $\nu\text{M-N}$
المادة الأولية	3450 $\text{cm}^{-1}$	-----	1600.97 $\text{cm}^{-1}$	-----	-----	-----	-----
الكاشف (MBBAI)	(3400-3430) $\text{cm}^{-1}$	-----	1602.90 $\text{cm}^{-1}$	1462.09 $\text{cm}^{-1}$	1222.91 $\text{cm}^{-1}$	-----	-----
المعقد المستخلص	(3400-3430) $\text{cm}^{-1}$	-----	1602.90 $\text{cm}^{-1}$	1456.30 $\text{cm}^{-1}$	1226.77 $\text{cm}^{-1}$	530 $\text{cm}^{-1}$	459.0 $\text{cm}^{-1}$
الكاشف (6-MBTABP)	-----	3445 $\text{cm}^{-1}$	1597.11 $\text{cm}^{-1}$	1494.88 $\text{cm}^{-1}$	1226.77 $\text{cm}^{-1}$	-----	-----
المعقد المستخلص	-----	-----	1600.97 $\text{cm}^{-1}$	1492.95 $\text{cm}^{-1}$	1224.84 $\text{cm}^{-1}$	545 $\text{cm}^{-1}$	460 $\text{cm}^{-1}$



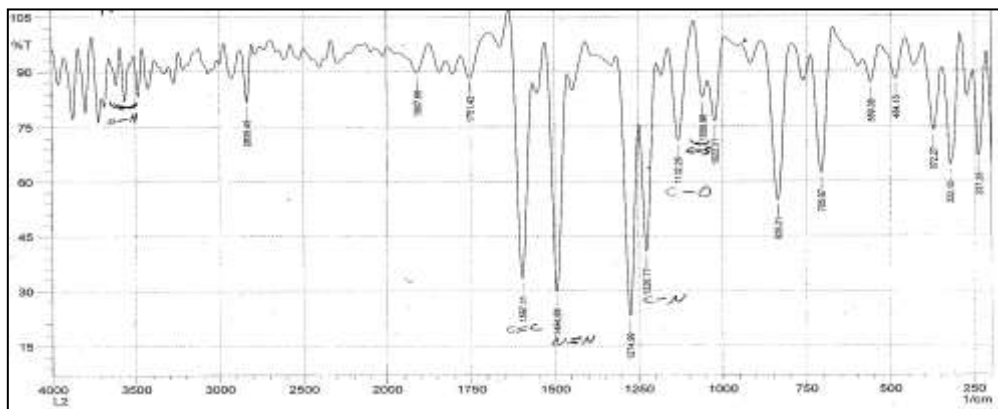
الشكل (19-3) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة (4,5-diphenylimidazole)



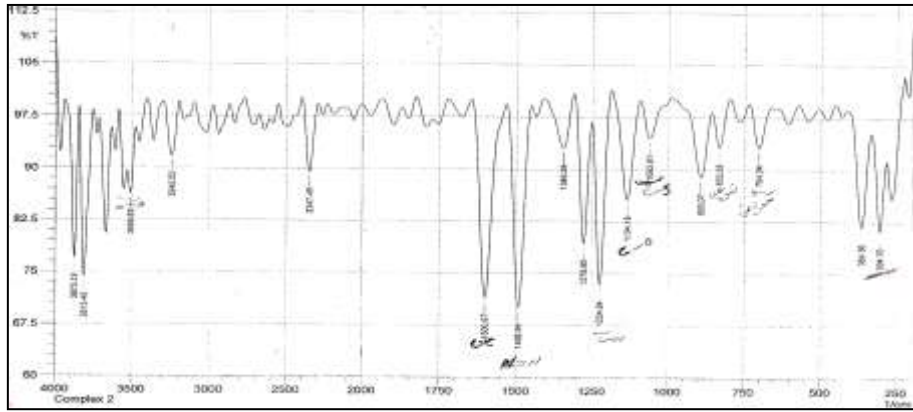
الشكل (20-3) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (MBBAI)



الشكل (21-3) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الكوبلت (II) مع الكاشف (MBBAI)



الشكل (22-3) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف (6-MBTABP)



الشكل (3-23) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الكوبلت (II) مع الكاشف (6-MBTABP)

### (3-6) دراسة امكانية تطوير طريقة جديدة لتعيين تركيب ايوه

#### الكوبلت الثنائي في الطور العضوي

غالبا ما يتم تقدير الايونات المستخلصة في الطبقة العضوية بعملية الانتزاع (stripping) وهي طريقة وان كانت تمتاز بالدقة احيانا لكنها تتطلب الجهد والوقت مع احتمال فقدان قسم من الايونات ان لم تكن الاحتياطات كافية لهذا الغرض , ولأجل هذا هدفت الدراسة الى امكانية تعيين الكوبلت الثنائي المستخلص على هيئة معقدات مع الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين في الطور العضوي وبشكل مباشر طيفيا وبحسب ما موضح أدناه:-

1- درس طيف امتصاص معقدات الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين في الطبقة العضوية , اظهرت المعقدات في الطور العضوي (الكلوروفورم) امتصاصا أعظم عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}=542nm$ ) و ( $\lambda_{max}=623 nm$ ) على التوالي كما في الشكلين (3-16) و (3-17) السالفي الذكر.

2- دراسة استقرارية المعقدين المستخلصين وذلك بأخذ (5mL) من الطور العضوي بعد اتمام عملية الاستخلاص ومتابعة امتصاص كل معدن على حده وعند الطول الموجي المثبت له ويظهر الجدولان (3-32) و (3-31) ان المعقدين مستقران لمدة زمنية كافية بحيث يمكن بناء منحنى معايرة خاص به .

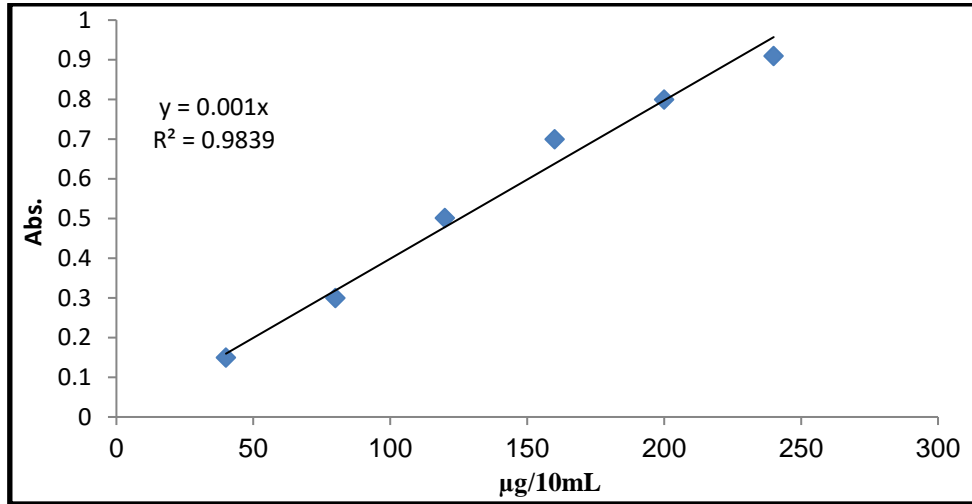
الجدول (31-3) يبين قيم امتصاص الطبقة العضوية بعد استخلاص ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) من الكوبلت (II) بواسطة ( $1.48 \cdot 10^{-3}M$ ) من الكاشف (MBBAI) المذاب في الكلوروفورم عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}=542nm$ ) .

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

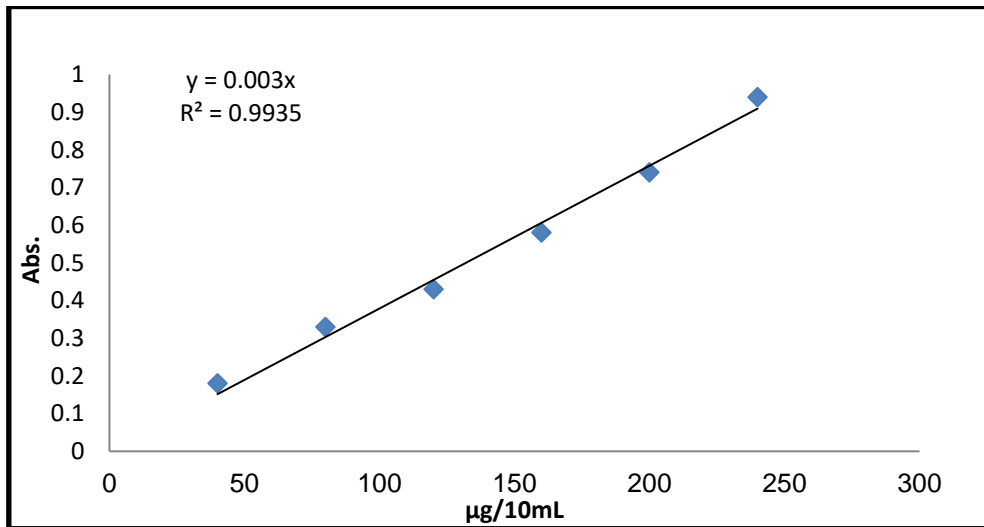
الجدول (32-3) يبين قيم امتصاص الطبقة العضوية بعد استخلاص ( $6.787 \cdot 10^{-4}M$ ) من الكوبلت (II) بواسطة ( $2.666 \cdot 10^{-3}M$ ) من الكاشف (6-MBTABP) المذاب في الكلوروفورم عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}=623 nm$ ) .

Time(min)	1	5	10	15	30	60	90
Abs.	1.706	1.708	1.709	1.709	1.709	1.711	1.711

3- دراسة منحنى المعايرة في الطور العضوي ومعرفة المدى الذي تكون فيه التراكيز مطاوعة لقانون (لامبرت بير) ولهذا الغرض استخلصت تراكيز مختلفة من ايون الكوبلت الثنائي تراوحت بين ( $3.393 \cdot 10^{-4}M$  -  $20.362 \cdot 10^{-4}M$ ) أي ما يعادل ( $100\mu g/5mL$ -  $600\mu g/5mL$ ) بواسطة (5mL) من الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) منفردين بتركيز (0.1%) وبعد فصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية نقل (2mL) من الطبقة العضوية الى قنينة حجمية سعة (10mL) وأكمل الحجم الى العلامة باستخدام الكلوروفورم , وقيس أمتصاص المحلولين الناتجين للمعقدين عند ( $\lambda_{max}=542nm$ ) و ( $\lambda_{max}=623nm$ ) على التوالي وبذلك فان المدى الذي تكون فيه التراكيز مطاوعة لقانون (لامبرت-بير) بحدود تراوحت ضمن المدى ( $6.786 \cdot 10^{-5}M$  -  $40.724 \cdot 10^{-5}M$ ) والنتائج مبينة في الشكلين (25-3) و(24-3) لمعقدي الكوبلت الثنائي مع الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) على التوالي .



الشكل (24-3) يوضح منحنى معايره لايون الكوبلت (II) في الطور العضوي عند الطول الموجي ( $\lambda_{\max} = 542\text{nm}$ ) .



الشكل (25-3) يوضح منحنى معايره لايون الكوبلت (II) في الطور العضوي عند الطول الموجي ( $\lambda_{\max} = 623\text{ nm}$ )

(7-3) تعيين عدد من الخصائص الفيزيائية للمتدريج المستخلصين :-

**Determination of some pPhysical Properties of The Complex**

1-7-3 تعيين درجة انصهار المعقدين المستخلصين Melting point

تم تعيين درجة انصهار الكاشفين ودرجة انصهار المعقدين المستخلصين وكانت النتائج

عل النحو المبين في الجدول رقم (33-3) .

الجدول (33-3) يوضح قيم درجات الانصهار للكاشفين والمعقدين المستخلصين

المادة	درجة الانصهار
$C_{44}H_{34}N_9O_3$	138-140 C <sup>0</sup>
$Co(C_{44}H_{34}N_9O_3)_2$	158-161 C <sup>0</sup>
$C_{21}H_{17}N_3O_2S$	155-156 C <sup>0</sup>
$Co(C_{21}H_{16}N_3O_2S)_2$	198-201C <sup>0</sup>

2-7-3 قياس التوصيلية الكهربائية النوعية للمعقدين المستخلصين

**Conductivity measurements**

جرت دراسة التوصيلية الكهربائية (1.0\*10<sup>-3</sup>M) للمعقدين في درجة حرارة الغرفة

وكذلك المذيب وكانت النتائج على النحو المبين في الجدول (34-3) .

الجدول (34-3) يوضح قيم التوصيلية الكهربائية للمعقدين المستخلصين والمذيب العضوي

المادة	التوصيلية الكهربائية $\mu S.cm^{-1}$
Chloroform	2.2
$Co(C_{44}H_{34}N_9O_3)_2$	2.5
$Co(C_{21}H_{16}N_3O_2S)_2$	2.7

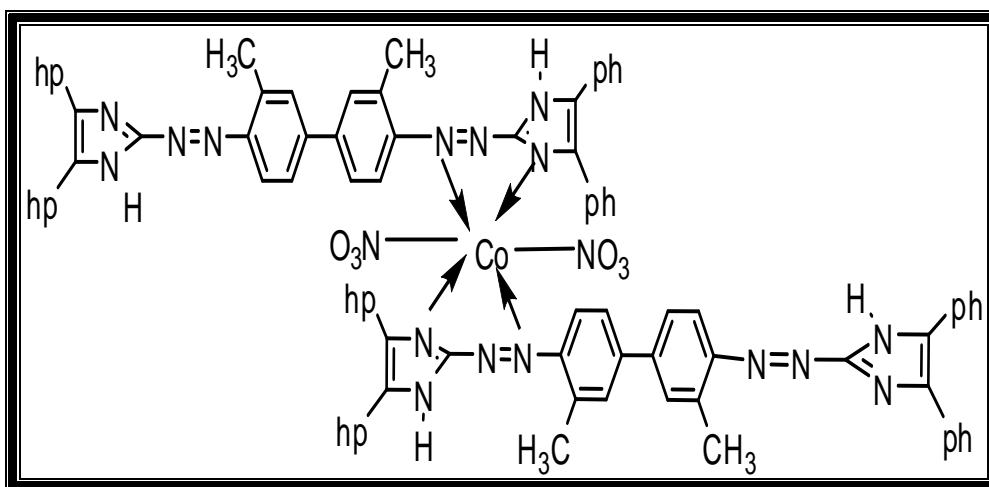
تبين نتائج الجدول (34-3) أن قيمة التوصيلية الكهربائية للمعقدين المستخلصين مقارنة

لتوصيلية المذيب وهذا يعني أن التوصيلة للمعقدين واطئة يمكن إهمالها , وهذه النتائج تظهر

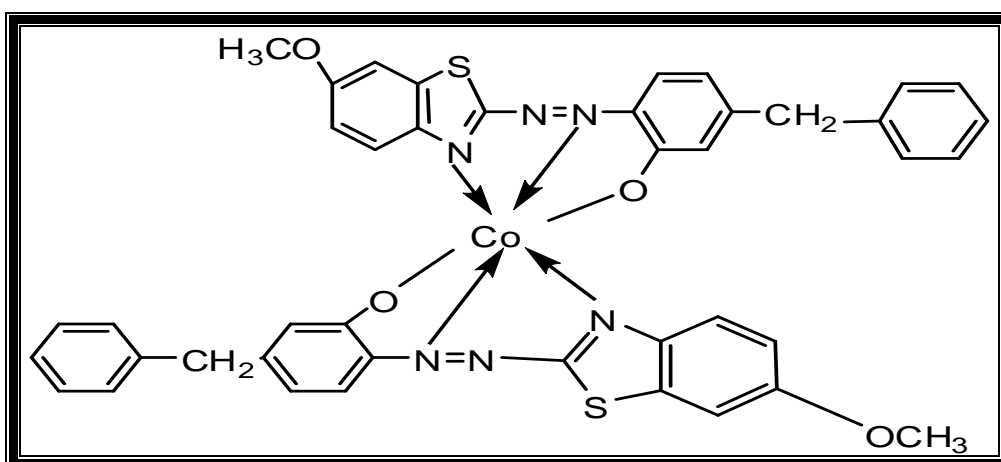
أن المعقدين غير مشحونين .

### (8-3) الشكل الفراغي المقترح للمعقد المستخلصي :-

بعد تعيين الصيغة الوضعية المحتملة للمعقدين المستخلصين في الطور العضوي تمت دراسة الشكل الفراغي المحتمل لهما وبما أن الكوبلت قد تفاعل مع كلا الكاشفين (MBBAI) و (6-MBTABP) بنسبة (1:2) أي مول واحد من الايون مع مولين من الكاشفين (6-MBTABP),(MBBAI) , لذلك يمكن تصور الشكل الفراغي للمعقدين المحضرين كما في الشكلين (27-3)و(26-3) .



الشكل (26-3) يوضح الصيغة المقترحة لمعقد الكوبلت الثنائي مع الكاشف (MBBAI)



الشكل (27-3) يوضح الصيغة المقترحة لمعقد الكوبلت الثنائي مع الكاشف (6-MBTABP)



## Conclusion

## الاستنتاجات

- 1- يستخلص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة كواشف الأزو بكفاءة عالية .
- 2- يكون استخلاص الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (6-MBTABP) أفضل من استخلاصه بواسطة الكاشف (MBBAI) .
- 3- الأوساط القاعدية هي الملائمة لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين (MBBAI) و(6-MBTABP).
- 4- تزداد قيم نسب التوزيع (D) وبالتالي (%E) بزيادة تركيز الايون في الطور المائي وكذلك بزيادة تركيز الكاشفين منفردين في الطور العضوي .
- 5- لاتؤثر قطبية المذيب العضوي على قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت بواسطة كلا الكاشفين (MBBAI) و(6-MBTABP).
- 6- بوجود تركيز معين من الايونات السالبة تنخفض قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين بينما تزداد بوجود ايونات سالبة أخرى .
- 7- تنخفض قيم نسب التوزيع لاستخلاص الكوبلت الثنائي بواسطة كلا الكاشفين (MBBAI) و(6-MBTABP) بوجود بعض الايونات الموجبة , بينما لا يؤثر كثيرا وجود ايونات أخرى.
- 8- تنخفض قيم (D) و(%E) عند استخلاص الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (MBBAI) بوجود كلوريد الأمونيوم بينما لاتتأثر عند استخلاصه بواسطة الكاشف (6-MBTABP) .
- 9- تزداد قيم نسب التوزيع عند استخلاص الايون بطريقة الدفعات الصغيرة .
- 10- تنخفض قيم نسب التوزيع عند إجراء الاستخلاص بوجود عوامل الأكسدة والاختزال .
- 11- يستخلص ايون الكوبلت الثنائي بكفاءة عالية عند توليف الكاشفين.
- 12- تشير قيم انثالبي الاستخلاص ( $\Delta H_{ex}$ ) السالبة لتفاعل استخلاص الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشفين (MBBAI) و(6-MBTABP) أن تفاعلها باعث للحرارة .
- 13- من خلال الطرائق المعتمدة لتعيين تكافؤية المعقدين المستخلصين في الطور العضوي دلت على أن التكافؤية للمعقدين هي (1:2) ومن ثوابت الاستقرار للمعقدين المستخلصين تبين أن المعقدين ذو استقرار عالية .

- 1-Z. Holzecher, L. Divis, M. Karl, L. Sucha and F. Vlacil translated by S. Kotrly, "Handbook of Organic Reagent", 1<sup>st</sup> Edition, Ellis Horwood Limited, England, p.( 24-25), 1976.
- 2-H. F. Walton" Principles And Methods Of Chemical Analysis";2<sup>nd</sup> Edition, Ince, Englewood diffs, N. J., p.( 89), 1964.
- 3-L.Quanmin,Z. Xiaohong,J. Kai and L.Guo Guang,"Study of spectrophotometric method for determination of trace copper after the separation and enrichment with solid phase extraction microcrystalline phenol phthaline" Chinese Science Bulletin , 52(1),p.(65-70),2007.
- 4-A.Kumar,R.Dass and R.Chaudhary"Extraction and spectrophotometric determination of Molybdenum(V) as its thiocyanate complex in industrial ,environmental and soil samples " J.Indian Chem. Soc. ,86,p.(275-280) , 2009.
- 5-F.Dragan, L. Hincu and I. Bratu," determination of Cobalt in human biological from electrothermal atomic absorption spectrometry", Journal of Physics Conference Series,182,p.(1-6),2006.
- 6-S.Vidyasagar Babu , K.Hussain Reddy and Y. Lingappa" Spectrophotometric determination of Cobalt in biological samples using 2-acetyl pyridine semicarbazone " J.Indian Chem. Soc.,86, ,p.(312-315) ,2009.
- 7- H. Michio , "Studies in organic chemistry , crown compounds their characteristics and Application ". copublished by Kodansha . LTD , Tokyo . ,P.( 175),1982.
- 8-احسان عبد الغني مصطفى و سعد عز الدين المختار "الكيمياء اللاعضوية والتناسقية " دار الكتب للطباعة والنشر , جامعة الموصل , ص (480) , 1988 .
- 9-T. A. Geissman , "Principles of Organic Chemistry" , 4th ed. , W.H. Freeman and Company , P.(735) 1977.
- 10-C.R.Noller , "Chemistry of Organic Compounds" , 2nd ed. , W.B.Saunders Company . London, P. (677) ,1957.
- 11- R.O. Norman , "Principle of Organic Synthesis" , Nethuen and Co ltd. , P.(428) 1968 .
- 12-M. Kurtoglu,"Synthesis Complexation Spectral, Antibacterial and Antifungal activity of 2,4-dihydroxy-5-[(ethyl-phenyldiazoenyl]benzyldehde oxime" Kahramanm aras Siiteil Imam University , 2009.
- 13-F.Karipcin and E.Kabalcalar " Spectroscopic and thermal Studies on Solid complexes of 4-(-2pyridylazo)resorcinol with some Transition Metals" Acta Chim. Slov. , 54 , p. (242-247) , 2007 .

- 14-H.Loghmani-Khouzani , H. Sabzyan, A. Rezaei-Pooranari " Synthesis and Structure of  $\alpha$ -azo -2-ketomethyl quinoline" *Dyes and Pigments* , 76 , p. (447-454) , 2008.
- 15-M. Andrew, B. Adriun, F. Robert ,S. Sujata , G. Scott , M. Zhenkun , A. William and D. Brian," Synthesis Reduction potentials, and Antitubercular Activity of Ring A/B Analogues of the Bioreductive Drug (6S)-2-Nitro-6-{[4-(trifluoromethoxy)benzyl]oxy}-6-7-dihydro-5H-imidazol[2,1-b][1,3]oxazine(pa-824)"*J.Med.Chem.*,52,p.(637-645),2009.
- 16-A. I. Vogel, "A Text book of practical organic chemistry", 3<sup>rd</sup>. Edu. Longmans, London, 1962.
- 17- L. Paquette, "Principles of Modern Heterocyclic Chemistry", Translation by F. A. Hussain , P.( 219-221) , 1986.
- 18-N., Abdul Amir Ali , Ms.C Theses "Preparation and Determination of Ni(II), Cu(II) as Complex with new organic reagent 2-(2-Iodo phenyl azo)4-5-di phenyl imidazole by spectrophotometric method" University of Kufa , 2006.
- 19- N. Ali , Musa , Ms.C Theses " Preparation and characterization of complexes for some trans – metals with new ligand 2-[(3-Acetyl phenyl)azo]-4,5-diphenyl imidazole " University of Kufa , 2007 .
- 20-A.M.Ali,J.,Hussain,Mohammed and J.Afaak, Khadhim,"Preparation Identification and analytical Studies of the Ligand 2-[p-(2-pyrimidyl Sulphonyl) phenylazo]-4-5diphenylimidazole (PSPAI) and some of its metal complex",*The Islamic University Journal (Series of Natural Studies and Engineering)*,16(1),P.(85-94),2008.
- 21-N. D., Wabia and M. P., Patel,"Synthesis and application of acid dyes based on 3-(4-amino phenyl)-5-benzylidene-2-substituted phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-one",*E-Journal of Chemistry* , 5(S1), P.(987-996),2008.
- 22-P.Datta and C.Sinha "Aryl azo imidazole W(0)-Carbonyl Complex :Synthesis Characterization ,electrochemistry , photophysical studies and correlation with DFT computed data" *Indian Journal of Chemistry*,48a, p. (1204-1211) , 2009.
- 23- P. Byabaltta,"Palladium(II)-Triphenylphosphine-arylaazoimidazole complexes synthesis and spectroscopic characterization " ,*African Journal of Pure and Applied Chem.*,4(6),P.(104-109),2010.
- 24-V. Natthapon ,T. Pongpol and S. Apisit , "Complexation and Spectrophotometric Determination of Cobalt (II) Ion with 3-(2-thiozolyazo-2-6-diaminopyridine)",*Kasetsary J.(Nat.Sci.)*,41,P.(675-680),2007.
- 25-A.,M., Ali and L.A., Mohammed " Preparation and Characterization of group (1B)and(IIB) Metal Ions Complex with new Ligand 2-[(6-Methoxy -2-benzothiozoly) azo ]-4-methoxy phenol " *J. of Karbala university* ,6(1) , P.(87), 2008
- 26-S., Akeil, Hussain Ms.C Theses " Preparation and characterization of complexes Ions (Co,Ni,Cu,Zn,Cd,Hg) with new ligand2- (Benzothiozoly azo-4- benzyl phenol) University of Kufa , 2008

- 27-J. Mackenzine,"Saskatchewan Cobalt-60 Beam Therapy Unit Inaugurates anew Ero in Cancer Treatment.Prepered for Winning the Prairie Gamble Saskatchewan Wsetern Development Museum,2002.
- 28-P.Sundaram , K. Agrawal , J. V. Mandke and J. M. Joshi,"Giant Cell Pneumonitis Induced by Cobalt",Indian Chest Dis Allied SCI.,43, P.(47-49),2001.
- 29-الكيمياء الاعضوية الاساسية ترجمة "مهدي ناجي الزركوم" جامعة البصرة, دار الحكمة للنشر ص (649,647,646),1988.
- 30- كيمياء العناصر الانتقالية" ترجمة "مهدي ناجي الزركوم " جامعة البصرة , دار الحكمة للنشر , ص (119),1981
- 31-A.K.Selmer-Olsen " Liquid-liquid extraction of cobalt thiocyanate with triisooctylamine "analytical Chimica acta , 31 , p.(33-37) 1964.
- 32-A .Sambasiva Reddy and Y. Sessa Sayl "Solvent extraction of Fe(III) and Co(II)from Hydrochloride Acid Souldusion by Sulphoxides " J.inorg. nucl. Chem. 40, p.(1125-1127) , 1977 .
- 33- S., Achille and Van Peteghem, Antoine " Process for liquid-liquid extraction of cobalt from nickel " United States Patent , P.(34-41),1978
- 34- A. Selman ,Berger " The Solvent Extraction of Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , with Benzil Mono(2-Quinoly)Hydrazone) Talanta , 29 , p.( 718-720) , 1982.
- 35-, B.Wassink, Drecisiger and D., Haward, J., "Solvent extraction Separation of Zinc and Cadmium from nickel and cobalt using aliquat 336 ,astrong base anion exching , in the chloride and thiocyanate froms" Hydrometallurgy 57, p.(235-252), 2000.
- 36-B.,Gupta, D. , Akash , S., Virendra and S,N. Tandon,"Recovery of Cobalt Nicke and Copper from sea nodules by their extraction with alkyl phosphines "Hydrometallurgy ,70 p.(121-129) , 2003 .
- 37-K.Kongolo , M.D. Mwema , A.N. Banza and E. Gock " Cobalt and Zinc recovery form Copper Sulphate souldusion by solvent extraction " Minerals Enginerring , 16 , p.(1371-1374), 2003 .
- 38- B., Jackovljevic, Bourget and C., Nucciarone"Cyanex 301 binary extraction systems in Cobalt / Nickel recovery from acidic chloride souldusion " Hydrometallurgy 75,p.(25-36) , 2004.
- 39-, A.C Preez and J.S. Preston, , "Seperation of Ni and Co from Ca , Mg , Mn by solvent extraction with synergistic mixture of carboxylic acids "J.S.. Afr. Inst. Min. Metall p.(333-338) , 2004 .
- 40-B.Ramachandra R., D.Neela p., S.Venkateswara R., and P., Radhika, "Solvent extraction of Cd (II) , Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni-Cd batteries using commercial organic-phosphorus extractants" Hydrometallurgy 77,p.(253-261),2005.
- 41-M.Filis , N.A. Sayar and A.A. Sayar "Extraction of Cobalt (II) from hydrochloric

acid into alamine 336-M-Xylene mixtures" Hydrometallurgy , 81, p.(167-173) , 2006.

42 – L. Lin , WEI Jian-hong , WU Gen-Yi , F. Toyohhhhhisa and S. Atsushi " Extraction Studies of Cobalt (II) and Nickel (II) from chloride solution using PC88A" Trans. Nonferrous Met. Soc. China , 16 , p.(687-692) , 2006 .

43- C. Yong Cheng " Solvent extraction of Ni and Co with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime" Hydrometallurgy , 84 , p.(109-117) , 2006 .

44-V.Azevedo, G. Teixeira and L. Novaes,"Synthesis and application of XAD-2/Me-BTAP Resin for on-line solid extraction and detdrmination of trace metal in Biological sambles by FAAS.",J. Braz. Chem. Soc., 17(4),P.(697-704),2006.

45-M.S. Gasser , N.E. EL-Hefny and J.A. Daoud "; Extraction of Cobalt (II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane " Journal of Hazardous Materials , 151 , p.(610-615) 2008 .

46- B. Ramachandra Reddy , S. Venkateswara Rao and Kyung Ho Park " Solvent Extraction and recovery of Co(II) and Ni(II) from sulphate medium using mixture of TOPS 99 and TIBPS extraction " Minerals Engineering , 22 , p. (500-505) ,2009 .

47-D.Haghshens F. D.Darvishi ,S.Etemadi,A.R,Eivazi H., E .Keshavarz and A.A. salardin , "interaction between TBPandD<sub>2</sub>EHPA during Zn, Cd,Cu,Co, and Ni solvent extraction : A thermodynamic and empirical approach"Hydrometallurgy ,98 ,P.(134-147) ,2009 .

48- N. E. El-Hefny; M. S. Gasser; S. E. Rizk, E. A. Saad and J. A. Daoud," Separation and Recovery of Zinc(II) and Cobalt(II) from a Mixed Sulfate/Thiocyanate Solution using some Commercial Organophosphorus Extractants ",Solvent Extraction and Ion Exchange, 28, P.(244 – 266), 2010 .

49-D.T. Gamse,"Liquid-Liquid Extraction and Solid-Liquid extraction " Graz University of Technology, P.(1,2),2002.

50-J.A. Dean, "Chemical Separation Methods" Van Norstand Reinhold, New York, P.(18,29, 41, 65) , (1969).

51- صفاء رزوقي المرعب." الكيمياء التحليلية" الجزء الثاني - المدخل إلى طرائق الفصل،دار الكتب للطباعة والنشر ص(313-382 , 390-470) . (1989) .

52- ثابت سعيد الغبشة ومؤيد قاسم العبايجي " أسس الكيمياء التحليلية " دار الكتب طباعة والنشر ص (305) .1986

53- A., F.,Hussain , ph.D. Theses " Study About Liquid – Liquid Extraction of La<sup>+3</sup>, Gd<sup>+3</sup>, Sm<sup>+3</sup>, Dy<sup>+3</sup>, Eu<sup>+3</sup> " Baghdad University , 2002 .

54- حبوش . البرتين " طرق الفصل في الكيمياء التحليلية " مطبعة دار الحرية , جامعة بغداد , ص 52-54 , 1981 .

- 55- سمير عبد الرحيم سعيد عيواص , فتحي احمد عبيد "الاستخلاص بالمذيب في الكيمياء التحليلية " دار الكتب للطباعة والنشر , جامعة الموصل , ص (59-62) , 1991 .
- 56-A.M.Ali, M.O.Ka and Z.M. Al-Hamdany " Preperation and Characterization of some translation metals complex with new azo thiozoly ligand" J. AL-Qadihsiya. For pure sciene., 11(3) p.(136-164), 2006.
- 57-Zygmunt, Marczenko, "Spectrophotometric Determination of element " John and Sobc, Inc., p.(129-130).1971.
- 58-D.A.Skoog , D.M., West and F.J.,Holler "Fundamentals of Analytical Chemistry " Saunders College Publishing , p.(779-790) , 1992 .
- 59- A. K. AL-Jumaily ,., MS.C Theses " Solvent Extraction of Holmium (III) with Sudan Black B reagent " Baghdad University , 2003.
- 60-A. M. Al-Haidari.; R.K.AL-Kobasy . and A.F. Hussain "Study on the utilization of anthracitic acid of Te(III) " IBN AL-Hatham J. foe pure and appli.Sci. 19 .2006.
- 61- E.E.A.AL- Hafiadh , Ms.C Theses " Astudy of Liquid – Liquid Extraction of Ce (III) using the amino acids alanine and phenyl alanine " Baghdad University , 2006.
- 62- A.F. Hussain, "study on the liquid – liquid extraction of Neodymium with suden black B" Karbala University ,5, P.(99-114),2007.
- 63- J.D.Ingle, stanly R, Crouch "spectro chemical analysis " prentice- Hall, Inc, p.(386-387),1988.
- 64- T.Sekin. and Y.Hasegawa, " Solvent Extraction Chemistry Fundomental and Application " morcell Deker Inc, P.(3-7,24-25,71-75), 1977.
- 65-G.Faidhy Hameed., Ms.C Theses " Extraction of Gold as  $AuCl_4^-$  from different ligands aqueous solutions by as ion association complexes "Kufa University , 2004.
- 66-I. Raheem Ail, Ms.C Theses " Studies in Solvent Extraction of Cu and Ag by use of Ligands 2-[(4- Carboxy methyl phenyl azo)]-4,5- Diphenyl Imidazole and 2-[(3- Methyl Benzen azo)]-4,5- Diphenyl Imidazole " Kufa University , 2004.
- 67- O. A. AL-Nahal, Ms.C Theses "Astudy on the Utilization of Sudan Black B as areagent for solvent extraction of Iron (III) and Iron (II) " university of Baghdad Results and Discussion p.65 , 2000.
- 68-L., Majeed Ahmed, Ms.C Theses " The Kinetic – Thermodynamic Studied for Extraction the Manganese and Cobalt Complexes with the Reagent Di –benzo –18-crown-6 in the Different Solvents " Babylon University , 2002.
- 69- A. Ail. AL-Kuramy Ms.C Theses " Liquid extraction of Palladium by Grown ethers compounds (DB18C6 and DB24C8)" Babylon University , 2005.

70-Atkins "Physical Chemistry" Published in the United State by W.H. Freeman and Company . New York ,Oxford University Press , P.(57,61,87),2006.

71- A.F. Hussain"synthesis and characterization of new liquid Schiff base 2-[2-(1-carboxy – ethylenamino) – phenylimino]-sodium propaneat and extracted studded with zinc ion (II) " 29,p.(152-165),2008.

72-P.Bhunia, K.K. SarKer, C-Nlin, T-Hlu and C.Sinha "2-(Naphthyl-  $\alpha$ -azo)imidazole Complexes of manganese (II) Single Crystal X-Ray Structure of [Mn( $\alpha$ -NaiEt)<sub>2</sub>(NCs)<sub>2</sub>](  $\alpha$ -NaiEt=1-ethyl-2-(naphthyl-  $\alpha$ -azo)imidazole " Indian Journal of Chemistry .46A, P.(576-581),2007.

**A New Study About Liquid – Liquid  
Extraction of Cobalt (II) By Two Azo  
Ligands the new ligand 2,2' [O-Tolidine-  
4,4' - bis azo]bis[4,5-diphenyl  
imidazole(MBBAI) and 2-[(6-Methoxy-2-  
benzthiazolyl)azo] -4-benzylphenol (6-  
MBTABP)**

A Thesis Submitted to  
The College of Science  
Karbala University

In Partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of Master of Science in Chemistry

By

Suad Turki Abd-AL abbas  
B.Sc. university of Karbala

2008

Ass. Prof. Dr.  
Abid Allhah M. A.

2010

Prof. Dr.  
Alaa F. H.

1431



## *Abstract*

In this work we have prepared the new ligand of azo imidazole 2,2[O-Tolidin-4,4-bis azo ] bis [4,5-diphenyl imidazole, by reacting adiazonium salt of o-Tolidine with the starting material (4,5-diphenyl imidazole ) and prepar of 2-[(6-Methoxy -2-benzthiazolyl) azo ] -4-benzyl phenol by reacting adiazonium salt of 2- amino 6- methoxy benzthiazoiium salt with the starting material 4-benzyl phenol . Utility of (MBBAI) and (6-MBTABP) are extracting reagent in the solvent extraction of the Co(II) was investigated . Effect of the various paramenters on the extraction process of extraction (%E) . The best pH were (9) for the extraction of the Co(II) by both ligands (MBBAI), (6-MBTABP) , The best period for equilibrium was (20) minute , Chloroform was the best solvent for the extraction of ion by both of ligands . The results also showed that (D) and (%E) values augmented with the increase of Co<sup>II</sup> with both (MBBAI),(6-MBTABP) as well as the increase of the two ligands (MBBAI),(6-MBTABP) showed increase of (D),(%E).

Investigating the role temperature on the extraction, and calculating the function ( $\Delta H_{ex}$ ,  $\Delta G_{ex}$ ,  $\Delta S_{ex}$ ) revealed that extraction of Co(II) by two ligands (MBBAI),(6-MBTABP) wrer exothermic process . To evaluate the effect of presence of cations and anions as common interfering on the extraction of Co(II) ion , the results indicated that existence of the cations lead to an appreciable decrease in (D) and (%E) values , While existence of the an ions has an irregular effect .

The study showed (D),(%E) values degrease for the extraction of Co(II)by (MBBAI) and it is no change for (D),(%E) when the Co(II) extracted by (6-MBTABP) . The study also showed That batch extraction technique enhanced the extraction efficiency, As well as synerigism of Ligands but enrichment extraction technique lead to decrease in (D) and (%E) values.

Also from of the UV-Visible spectra for the both ligand and there complex ( $\lambda_{max}$ ) were located . and from (FT-IR spectra) we can proving the complexes formation . The stoichiometry of the extraction is determined using tow methods Mol ratio method & Jobs' method. It was found to be (M:L) (1:2) .Other physical constant namely, melting-point , molar conductivity. At last the new study for determination of Co (II) ion in organic phase was began