



جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

التقدير الطيفي لايونات الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ في محاليلها المائية

باستخدام كاشف ازو- شف جديد مشتق من 4-امينوانتي بايرين

رسالة مقدمة إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل
شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

كُتبت بواسطة

ضفاف علاوي عواد حسن

بإشراف

أ.د. منير عبد العالي عباس الداعي

أ. صالح هادي كاظم

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

(یَرْفَعُ اللّٰهُ الَّذِیْنَ اٰمَنُوْا مِنْكُمْ وَالَّذِیْنَ اٰتَوْا

الْعِلْمَ دَرَجٰتٍ وَاللّٰهُ بِمَا تَعْمَلُوْنَ خَبِیْرٌ)

صَدَقَ اللّٰهُ الْعَلِیُّ الْعَظِیْمُ

(سورة المجادلة - الآیة (۱۱))

اقرار المشرفين

نقر بان اعداد هذه الرسالة الموسومة (التقدير الطيفي لايونات الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ في محاليلها المائية باستخدام كاشف ازو- شف جديد مشتق من 4- امينوانتي بايرين) قد جرى تحت اشرافنا في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع : 

المشرف : أ. صالح هادي كاظم

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : ٢٠٢٤ / ٠٧ / ١٥

التوقيع : 

المشرف : أ.د منير عبد العالي عباس ال دعي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : 2024 / ٠٧ / ١٥

اقرار رئيس قسم الكيمياء

اشارة إلى التوصية اعلاه المقدمة من قبل الاساتذة المشرفين احيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها .

التوقيع : 

الاسم : أ.د. محمد ناظم بهجت

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : 2024 / ٠٧ / ١٥

إقرار المقوم اللغوي

اشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (التقدير الطيفي لايونات الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ في محاليلها المائية باستخدام كاشف ازو- شف جديد مشتق من 4- امينوانتي بايرين) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (ضفاف علاوي عواد) تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير.

التوقيع:

الاسم: د. مسلم مالك الاسدي

المرتبة العلمية: أستاذ دكتور

العنوان: جامعة كربلاء / كلية علوم الاسلامية

التاريخ: / / 2024

إقرار المقوم العلمي الأول

اشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (التقدير الطيفي لايونات الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ في محاليلها المائية باستخدام كاشف ازو- شف جديد مشتق من 4- امينوانتي بايرين) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (ضفاف علاوي عواد) قد تمت مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

التوقيع:

الاسم: د. خديجة جبار علي

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات

التاريخ: 2024 / /

إقرار المقوم العلمي الثاني

اشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (التقدير الطيفي لايونات الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ في محاليلها المائية باستخدام كاشف ازو- شف جديد مشتق من 4- امينوانتي بايرين) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء/ جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (ضفاف علاوي عواد) قد تمت مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

التوقيع:

الاسم: د. جيهان حميد عبد الامير

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024 / /

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين ادناه نشهد بأننا قد اطلعنا على الرسالة الموسومة بـ (التقدير الطيفي لايونات الكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ في محاليلها المائية باستخدام كاشف ازو- شف جديد مشتق من 4- امينوانتي بايرين) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (ضفاف علاوي عواد) كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير، وبعد اجراء المناقشة العلنية وجد انها مستوفية لمتطلبات الشهادة وعليه نوصي بقبول الرسالة بتقدير (امتياز)

عضو اللجنة

رئيس لجنة المناقشة

التوقيع: 

التوقيع: 

الاسم: د. شذى عبد الامير جواد

الاسم: د. عبد الجبار مهدي ماهود

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

العنوان: جامعة كربلاء / كلية طب الاسنان

عضواً ومشرفاً

عضو اللجنة

التوقيع: 

التوقيع: 

الاسم: د. منير عبد العالي عباس

الاسم: د. فاطمة عبد وناس

المرتبة العلمية: أستاذ

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

العنوان: جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات

عضواً ومشرفاً

التوقيع: 

الاسم: د. صالح هادي كاظم

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بابل / كلية العلوم

مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة

أصانق على ما جاء في قرار اللجنة أعلاه

التوقيع: 

الاسم: د. حميدة عيدان سلمان

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 25 / 1 / 2024

الإهداء

من قال انا لهانالها

وانا لها وإن أبت رغما عنها أتيت بها

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها إن تكون ،ولم يكن الحلم قريبا

ولا الطريق محفوفا بالتسهيلات لكنني فعلتها ونلتها.

إلى من شرفني بحمل اسمه.....والذي العزيز الذي انار دربي والذي بذل الغالي والنفيس وأستمدت منه قوتي واعتزاز بذاتي.

إلى نور عيني وضوء دربي ومهجة حياتي ... إلى التي ساندتني، ووقفت بجانبي، وقدمت لي الدعم لمواصلة طريقي ،واحتضني قلبها قبل يدها وسهلت لي الشدائد بدعائها، والدتي الحبيبة.

إلى ضلعي الثابت وأمان أيامي إلى ملهمي نجاحي إلى من شددت عضدي بهم... أخواني واخواتي.

لكل من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق ... لصديقاتي رفيقات السنين.

أهديكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي الذي لطالما تمنيته ها إنا اليوم أتممت أول ثمراته بفضل من الله عز وجل، فالحمد لله على ما وهبني، وإن يعينني ويجعلني مباركة أينما كنت.

الباحثة

الشكر والتقدير

احمد الله الذي وفقني و يسر لي أمري ومنحني الصبر ووفقتي على اتمام هذه الرسالة، والصلاة والسلام على أفضل الخلق نبينا محمد وعلى آله الطيبين الطاهرين. اتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى اساتذتي الأفاضل الاستاذ الدكتور منير عبد العالي عباس الدعيمي والاستاذ صالح هادي كاظم لاقتراحهما موضوع البحث وكان لجهودهم الكبيرة وما قدموه من جهد ونصح ومعرفة وسمو أخلاقهم أكبر الأثر في مساعدة على اتمام هذا العمل فجزاهم الله خير الجزاء واسأل الله العلي القدير إن يمن عليهم بدوام الصحة والتوفيق .

واتقدم بوافر الشكر والتقدير إلى الأساتذة الكرام في عمادة كلية العلوم قسم الكيمياء / جامعة بابل وعمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء لما قدموه لي من عون ومساعدة فلهم كل التقدير والاحترام

واخيرا اتقدم بالشكر إلى كل من مد لي يد العون والمساعدة في اتمام هذه الرسالة.

والحمد لله رب العالمين

الباحثة

الخلاصة:

تضمنت الدراسة في هذه الرسالة تحضير وتشخيص كاشف عضوي جديد (4-ASNA)، إذ تم تحضير الكاشف بخطوتين:

تضمنت الخطوة الأولى تحضير قاعدة شف من تفاعل 4 – aminoantipyrine مع Salicylaldehyde ومن ثم مفاعلة ناتج التفاعل ازوتة مع P-nitroaniline كخطوة ثانية ليعطي الكاشف-الكاشف-4-(2-hydroxy-5-((4-nitrophenyl)diazenyl)benzylideneamino)- (4ASNA) و 1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one وشخص الكاشف بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) و طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ وتم بعدها تحضير معقداته مع الأيونات الفلزية Cu(II) , Ni(II) , Co(II) ، وتم دراسة هذه المعقدات بذات التقنيات السابقة مع دراسة بعض الخواص الفيزيائية لها مثل درجة الانصهار والذوبانية للكاشف والمعقدات والتوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية .

تم أيضا تحديد الظروف الفضلى لتكوينها مثل تركيز محلول الكاشف، الدالة الحامضية، المدة الزمنية لاستقرارية المعقدات المتكونة وتأثير درجة الحرارة على استقراريتها، وترتيب الاضافة، كما تم تعيين مديات التراكيز التي تطوع قانون بير - لامبرت بواسطة منحنيات المعايرة وكانت ضمن المدى $(0.1-7.5) \mu\text{g/ml}$ ، $(1.5-8) \mu\text{g/ml}$ ، $(0.1-12.5) \mu\text{g/ml}$ لمعقدات الكاشف Co(II) و Ni(II) و Cu(II) على التوالي، ومنها تحديد حساسية ساندل ومعامل الامتصاص المولاري ومعامل الارتباط مقدارها

$$(9.012 \times 10^{-4} \mu\text{g/cm}^2, 4.533 \times 10^{-4} \mu\text{g/cm}^2, 14.971 \times 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2)$$

$$(7.05 \times 10^4 \text{ L}\backslash\text{MoL.cm}, 3.29 \times 10^3 \text{ L}\backslash\text{MoL.cm}, 1.30 \times 10^5 \text{ L}\backslash\text{MoL.cm})$$

لمعقدات الكاشف Co(II) و Ni(II) و Cu(II) على التوالي (0.9994, 0.9996, 0.9997).

كما تمت دراسة تكافؤ المعقدات المحضرة بتحديد نسبة أيونات الفلزات إلى الكاشف باستخدام طريقة النسبة المولية وطريقة التغيير المستمر (M:L) وتحليل الميل، وأظهرت النتائج إن النسبة (1:2) لكل المعقدات. تم أيضاً حساب ثوابت الاستقرارية لمعقدات الكاشف

($1.65 \times 10^8 \text{ L}\backslash\text{mol}$ ، $6.41 \times 10^8 \text{ L}\backslash\text{mol}$ ، $3.94 \times 10^8 \text{ L}\backslash\text{mol}$) لمعقدات Co (II) و Ni (II) و Cu (II) على التوالي .

كما تم حساب الدوال الترموديناميكية ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) لتكوين المعقدات المحضرة قيد الدراسة عند درجات حرارية (288-338)K وجد إن ثوابت استقرار المعقدات تتناقص مع زيادة درجة الحرارة لأنها تفاعلات باعثة للحرارة وجميع تفاعلات تكوين المعقدات تحدث تلقائيا وهذا ما لوحظ عبر قيم التغير بطاقة الكبس الحرة ، وتم تعيين شحنة المعقدات الذائبة باستخدام جهاز التوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية فكانت النتيجة إن معقدات الكوبلت والنحاس تكون غير الكتروليتية اما معقد النيكل فيتصف بالصفة الالكتروليتيية ومنها نستنتج إن المعقدات المتكونة تكون ثمانية السطوح لمعقدات الكوبلت والنحاس وشكل المربع المستوي لمعقد النيكل .

كما تم تحديد مدى التوافق والدقة والحساسية لطريقة التحليل الطيفي المستخدمة باستخدام المحاليل القياسية للأيونات المختارة مع محاليل قياسية من الكاشف ، وتم من خلالها حساب الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المئوي والخطأ النسبي المئوي الذي كانت حدوده لا تتجاوز (± 1) ، وتم حساب نسبة الاستيعادية بثلاث تراكيز مختلفة ومنها نستنتج بان الطريقة الطيفية المستخدمة تتمتع بدقة وضبط وحساسية جيدة .

فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
I-II	الخلاصة	
25-1	الفصل الاول/المقدمة	1
2-1	مقدمة عامة	1.1
3-2	الطرائق الطيفية	2.1
4-3	الكواشف الكيمائية	3.1
5-4	قواعد شف	4.1
5	تصنيف قواعد شف	5.1
5	قواعد شف أحادية السن	1.5.1
6	قواعد شف ثنائية السن	2.5.1
6	قواعد شف ثلاثية السن	3.5.1
7-6	قواعد شف متعددة السن	4.5.1
8-7	مركبات الأزو	6.1
9-8	تحضير مركبات الأزو	7.1
10-9	تطبيقات مركبات الأزو	8.1
15-10	كيمياء الكوبلت	9.1
19-15	كيمياء النيكل	10.1
24-19	كيمياء النحاس	11.1
25	أهداف الدراسة	12.1
40-26	الفصل الثاني / الجزء العملي	2
26	المواد الكيمائية المستخدمة	1.2
28-27	الأجهزة المستخدمة	2.2
29	الجزء العملي	3.2
31-29	تحضير الكاشف (4-ASNA)	1.3.2
31	تحضير محلول الكاشف	2.3.2
31	تحضير المحاليل القياسية	3.3.2
31	تحضير محلول أيون الكوبلت (II)	1.3.3.2
31	تحضير محلول أيون النيكل (II)	2.3.3.2
32	تحضير محلول أيون النحاس (II)	3.3.3.2
32	تحضير المحلول المنظم	4.3.2
32	الاختبارات الأولية	4.2
32	دراسة طيفية الكاشف المحضر (4-ASNA)	1.4.2
32	الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشف مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة	2.4.2
33	تعيين الطول الموجي الاعظم للامتصاص للمعدن المحضرة	3.4.2
33	تحديد الظروف الفضلى	5.2
33	دراسة تأثير الدالة الحامضية	1.5.2
33	دراسة تأثير تركيز الكاشف	2.5.2
33	دراسة تأثير الزمن	3.5.2
34	دراسة تأثير درجة الحرارة	4.5.2

34	دراسة تأثير ترتيب الاضافة	5.5.2
35	دراسة منحنى المعايرة	6.5.2
35	دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة	7.5.2
35	طريقة النسب المولية	1.7.5.2
35	طريقة التغيرات المستمرة	2.7.5.2
36	طريقة نسبة الميلين	3.7.5.2
37-36	دراسة استقرارية المعقدات في محاليلها	8.5.2
37	دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) التكوين المعقدات	9.5.2
38-37	المعالجة الاحصائية للنتائج	10.5.2
38-37	التوافق	1.10.5.2
38	الضبط	2.10.5.2
39-38	تحضير المعقدات الصلبة	11.5.2
39	تحضير معقد الكوبلت (II)	1.11.5.2
39	تحضير معقد النيكل (II)	2.11.5.2
39	تحضير معقد النحاس (II)	3.11.5.2
39	دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة	12.5.2
39	دراسة التوصيلية الكهربائية	13.5.2
40	دراسة الحساسية المغناطيسية	14.5.2
40	قياس درجة الانصهار للكاشف ومعقداته الصلبة	15.5.2
40	قياس اطياف الأشعة تحت الحمراء	16.5.2
40	قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي HNMR للكاشف والمعقدات الصلبة	17.5.2
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	3
41	الاطياف الالكترونية للكاشف.	1.3
42	الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشف مع عدد من الأيونات الفلزية وتحديد الأيونات المنتجة للدراسة	2.3
44-42	اطياف الامتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات الكاشف المحضر	3.3
44	دراسة الظروف الفضلي لتكوين المعقدات	4.3
45-44	تأثير الدالة الحامضية	1.4.3
48-46	تأثير تركيز الكاشف	2.4.3
49-48	تأثير المدة الزمنية	3.4.3
50-49	تأثير درجة الحرارة	4.4.3
51-50	تأثير ترتيب الاضافة على تكوين المعقدات	5.4.3
54-51	دراسة منحنى المعايرة	6.4.3
54	دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة	7.4.3
56-54	طريقة النسب المولية	1.7.4.3
57-56	طريقة التغيرات المستمرة	2.7.4.3
59-57	طريقة نسبة الميلين	3.7.4.3
60-59	حساب ثابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة	8.4.3
63-60	تعيين الدوال الترموديناميكية لتكوين المعقدات	9.4.3
63	المعالجة الاحصائية للنتائج	10.4.3

63	التوافق	1.10.4.3
64	الضبط	2.10.4.3
65-64	تحضير المعقدات الصلبة	11.4.3
65	ذوبانية المعقدات الصلبة	12.4.3
67-66	التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات	13.4.3
69-67	قياسات الحساسية المغناطيسية	14.4.3
74-69	دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء	15.4.3
79-75	دراسة أطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي	16.4.3
75	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف	1.16.4.3
79-75	أطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للمعقدات	2.16.4.3
80	الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات	17.4.3
82-80	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية أخرى لتقدير الأيونات الفلزية قيد الدراسة	18.4.3
83	الاستنتاجات	5.3
84	التوصيات	6.3
85	المصادر	
B-A	Abstract	

فهرس المخططات

الصفحة	عنوان المخطط	التسلسل
30	يوضح خطوات تحضير الكاشف	1.2

فهرس الاشكال

الصفحة	عنوان الشكل	التسلسل
4	ميكانيكية تفاعل تحضير قاعدة شف	1.1
5	يبين مثال لقواعد شف احادية السن	2-1
6	يبين مثال لقواعد شف ثنائية السن	3-1
6	يبين مثال لقواعد شف ثلاثية السن	4-1
7	يبين أمثلة لقواعد شف متعددة السن	5-1
8	صبغة Perkin's Mauve	6-1
9	ميكانيكية تحضير ملح الديازونيوم	7-1
41	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للكاشف	1-3
43	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت	2.3
43	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل (II)	3.3
44	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس (II)	4-3
45	تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات	5-3
47	يوضح التركيز الافضل للكاشف مع الكوبلت (II)	6-3

47	يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع النيكل (II)	7-3
48	يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع النحاس (II)	8-3
48	يوضح الزمن اللازم لتكوين معقد الكوبلت (II)	9-3
49	يوضح الزمن اللازم لتكوين معقد النيكل (II)	10-3
49	يوضح الزمن اللازم لتكوين معقد النحاس (II)	11-3
50	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات	12-3
52	منحني المعايرة المعقد الكوبلت (II)	13-3
53	منحني المعايرة المعقد النيكل (II)	14-3
53	منحني المعايرة المعقد النحاس (II)	15-3
55	النسب المولية لمعقد الكوبلت (II)	16-3
55	النسب المولية المعقد النيكل (II)	17-3
56	النسب المولية المعقد النحاس (II)	18-3
56	التغيرات المستمرة لمعقد الكوبلت (II)	19-3
57	التغيرات المستمرة لمعقد النيكل (II)	20-3
57	التغيرات المستمرة لمعقد النحاس (II)	21-3
58	تحليل الميل لمعقد الكوبلت (II)	22-3
58	تحليل الميل لمعقد النيكل (II)	23-3
59	تحليل الميل لمعقد النحاس (II)	24-3
61	العلاقة بين $\log K$ و $T/1$ لمعقد الكوبلت (II)	28-3
62	العلاقة بين $\log K$ و $T/1$ لمعقد النيكل (II)	29-3
62	العلاقة بين $\log K$ و $T/1$ لمعقد النحاس (II)	30-3
71	طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف	31-3
72	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II)	32-3
73	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II)	33-3
74	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II)	34-3
76	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف	35-3
77	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد الكوبلت (II)	36-3
78	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النيكل (II)	37-3
79	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النحاس (II)	38-3
80	الشكل المقترح لمعقدات الكوبلت والنحاس الفلزية	39-3
	الشكل المقترح لمعقد النيكل	40-3

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	التسلسل
15-11	طرائق تقدير الكوبلت (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	1-1
19-16	طرائق تقدير النيكل (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	2-1

24-20	طرائق تقدير النحاس (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية	3-1
26	المواد الكيميائية المستخدمة ودرجة نقاوتها والشركة المجهزة	1-2
31	يبين الصيغة الجزيئية والخصائص الفيزيائية للكاشف المحضر	2-2
41	الانتقالات الالكترونية وقيم الطاقة للكاشف	1-3
45	تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات	2-3
46	يوضح التركيز الافضل للكاشف مع الايونات الفلزية (II)	3-3
50	تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات	4-3
51	تأثير ترتيب الاضافة في امتصاصية المعقدات	5-3
54	يبين قيم معامل الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومطواعة قانون بير - لا مبرت ومعامل الارتباط وحد الكشف وحد التقدير للمعقدات	6-3
59	قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة	7-3
61-60	قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار للمعقدات وعند 6 درجات حرارية	8-3
63	قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المئوي للمعقدات	9-3
64	قيم الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية للمعقدات	10-3
65	الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات الصلبة	11-3
65	يوضح ذوبانية الكاشف ومعقداته في مذيبات مختلفة	12-3
66	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) في مذيبات مختلفة ولأنواع مختلفة من الالكترونوليتات	13-3
67	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات في مذيب الايثانول بدرجة حرارة المختبر	14-3
69	قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات	15-3
70	مواقع حزم امتصاص اطيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف ومعقداته الفلزية قيد الدراسة	16-3
81	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الكوبلت (II) باستخدام كواشف مختلفة	17-3
82-81	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير النيكل (II) باستخدام كواشف مختلفة	18-3
82	مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير النحاس (II) باستخدام كواشف مختلفة	19-3

فهرس المختصرات

الرمز او المختصر	المعنى
Perkin's Mauve	3,7,8,10-tetramethyl-N-phenyl-9a,10-dihydrophenazin-2-amine
Prontosil	4-'Prontosil -Sulphonamide-2,4-diaminoazobenzene

4-ASNA	4-(2-hydroxy-5-((4-nitrophenyl)diazenyl)benzylideneamino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one
pH	Reciprocal of The concentration of hydrogen ions
Abs	Absorbance
λ_{\max}	Maximum wavelength
T	Time
S	Sandell sensitivity
DMF	Dimethyl formamide
DMSO	Dimethyl Sulphoxide
R	Correlation coefficient
ϵ	Molar absorption coefficient
S.D	Standard deviation
%R.S.D	Relative standard deviation
%Re	Recovery
%Erel.	Relative error
L.O.D	Limit of Detection
L.O.Q	Limit of Quantification
L:M	Ligand: Metal
UV-Visib	Ultraviolet – Visible spectroscopy
M←N	Association metal – nitrogen
FT-IR	Infrared spectroscopy
^1H -MNR	Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
B.M	Bohr magneton
$K_{\text{st.}}$	Stability constant
$K_{\text{inst.}}$	Instability constant

الفصل الأول

المقدمة

Chapter one

Introduction

General Introduction

1.1- مقدمة عامة

الكيمياء التحليلية فرع من علم الكيمياء يهتم بالتقدير الكمي والنوعي للعناصر أو المركبات المكونة للمادة المراد تحليلها. وينقسم هذا الفرع إلى عدة طرق واساليب يمكن استخدامها ولكل منها استخداماته وأهميته وهناك نوعان من الكيمياء التحليلية التحليل الكمي Quantitative Analysis والتحليل النوعي Qualitative Analysis، الكيمياء التحليلية يتم استخدامها في جميع مجالات الصناعة والطب وجميع العلوم فمثلا يمكن تحديد تركيز الأوكسجين وثاني اكسيد الكربون في عينات الدم يوميا حيث تستخدم لعلاج الأمراض وتشخيصها [١].

تقوم الكيمياء التحليلية بدور مهم فهي لا غنى عنها في علوم الحياة إذ يستفاد من التقنيات التحليلية في دراسة عمليات التمثيل الغذائي في الكائنات الحية ، إذ لا يستطيع الأطباء معرفة المرض او تشخيصه من غير الاستناد على نتائج التحليلات اللازمة .

وكذلك تدخل الكيمياء التحليلية في مجال الفيزياء ،اذ من خلالها يمكن تحليل و تشخيص نواتج تصادم الدقائق التي طاقتها عالية في الصناعة الحديثة [٢]، وتستخدم أيضا في مجال السيطرة النوعية في الصناعة لتحديد تطابق المنتجات والخامات الناتجة للمواصفات القياسية المطلوبة من خلال تحليلها الكيميائي ، وتستخدم في مجال الزراعة لتحسين خواص المحاصيل والتربة إذ تجري التحاليل على التربة لمعرفة خواصها القاعدية والحامضية ونسب ونوع العناصر الموجودة فيها وكيفية معالجة النقص منها بالأسمدة الكيماوية . كما زادت اهميتها بسبب الحاجة المستمرة لزيادة الإنتاج الزراعي مما ادى إلى تطوير طرائق تحليلية تتمتع بالدقة والسرعة العالية وانخفاض كلفتها [٣ ، ٤].

إن الكثير من الايونات الفلزية تتفاعل مع الكواشف لتكون معقدات تناسقية إذ تتكون المعقدات التناسقية من ذرة أو أيون مركزي (حامض لويس) تحتوي على اوربيتال فارغ واحد او اكثر تحيط بها ايونات أو جزيئات غير عضوية او عضوية تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتأصر تعرف بالكاشفات (قواعد لويس) [٥ ، ٦]، إذ إن لها القابلية على تكوين معقدات (سالبة او متعادلة او موجبة) الكرة التناسقية حيث تعتمد على جمع الشحنات للجزيئات والذرة المحيطة بها إذ إن هذا التفاعل يستفاد منه في تقدير الكثير من الايونات الفلزية [٧].

إن في الكيمياء التحليلية عدة طرق لتقدير العناصر في النماذج المختلفة ومنها طريقة التحليل الضوئي ، الطريقة الكهربائية ، الطريقة الكروماتوغرافيا ، وطريقة التذرية الالهية ، طريقة الاستخلاص والطريقة الطيفية [٨] ، إن الطريقة الطيفية تعتمد على الاختلاف في أطياف

الامتصاص للمعقدات أو الاختلاف في اللون وتخضع إلى قانون بير - لامبرت وتمتاز القياسات الطيفية بالبساطة والسرعة والكلفة القليلة في تقدير العناصر الفلزية [٩].

2.1- الطرائق الطيفية Spectrophotometric methods

إن الطرائق الطيفية هي الأكثر استخداما من بين الطرائق التحليلية المستخدمة وذلك لقلّة كلفتها وكفائتها العالية فضلا عن حساب بعض المعطيات التحليلية مثل الخطأ النسبي المئوي وحد الكشف حيث يهتم التحليل بطيف الامتصاص في المجال المرئي بالمركبات الملونة وغير الملونة القابلة للتلوين بواسطة إضافة كاشف مناسب إذ يتم الامتصاص ضمن مجال الاطوال الموجية (350 - 1000) nm، إذ يتجزأ المجال المرئي إلى حزم لونية تبعا لطول الموجة [١٠] ، وإن تحليل الضوء المنبعث أو المنعكس عن أي مادة يكون بواسطة جهاز خاص يعرف بالمطياف وكل مادة طيفها المميز لا يطابق أي مادة أخرى، وتعتمد هذه الطريقة على العلاقة البسيطة بين امتصاص الاشعاع عند طول موجي معين وتركيز المكونات الذائبة في المحلول، ولأجل تقدير هذه المكونات فإنها تحولها في الغالب إلى معقدات ذائبة باستخدام كواشف عضوية . تكون المواد المتفاعلة ملونة وفي الغالب ما يكون للمركب الناتج لون أشد من الانواع الموجودة في المحلول وتحدث استجابة للتفاعلات اللونية عندما تكون جزيئات المعقد المتكون أو الكاشف محتوية على مجموعة كروموفورية يمكن تشخيصها بواسطة الانتقالات الإلكترونية مع امتصاصية مولارية بمدى $(1 \times 10^3 - 1 \times 10^5) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [١١، ١٢].

يعد التحليل الطيفي واحدا من اقدم طرق التحليل حيث وجدت الصيغة النهائية لقانون بير - لامبرت في عام في 1852 واعتبرت الاساس للتقييم الكمي لقياسات الامتصاص في وقت مبكر [١٣].

ويأتي التحليل الطيفي في مقدمة الطرائق المستخدمة في الكيمياء التحليلية لما يتميز به من سهولة في إجراء التحليل والسرعة في إعطاء النتائج والدقة والحساسية الجيدتين والانتقائية وكذلك التطور الكبير في أجهزة التحليل الطيفي فضلا عن إلى توفرها وبساطتها [١٤]

ومن العوامل المهمة التي تؤثر في انتقائية الطريقة الطيفية هي الكاشف العضوي المستعمل والحالة التأكسدية للعنصر ، والدالة الحامضية للوسط، وطبيعة عوامل الحجب التي تستعمل لحجب الأيونات المتداخلة ، إذ وجد إن تغير الحالة التأكسدية لبعض الايونات يكون كافيا لتنشيط تفاعلاتها مع كواشف معينة وربما تحسين الانتقائية [١٥]

أما الحساسية واحدة من أهم المتطلبات الأساسية في تطبيقات الطرائق الطيفية و يمكن التعبير عن الحساسية في القياسات الطيفية في المنطقة المرئية - فوق البنفسجية بالتعبيرين الأساسيين المعبرين عن الحساسية هما (منحني المعايرة والميل) [١٦].

Chemical Reagents

3.1- الكواشف الكيميائية

وهي عبارة عن مركبات عضوية ذات أوزان جزيئية عالية والتي غالبا ما تكون شحيحة الذوبان في الماء حيث تمتلك مجموعات فعالة التي تتيح لها تكوين تركيب حلقي مع ايونات العناصر الفلزية وتمثل هذه التراكيب الحلقية نوعا من المعقدات الداخلية وتكون ذات ألون غامقة ومميزة، ولهذه المركبات مزايا متعددة جعلت من انتشارها واستخدامها بشكل واسع في مجالات مختلفة كالطب والكيمياء والعلوم والتكنولوجيا [١٧]. علم الكيمياء بفروعه المتعددة كان له الكثير من الاستعمالات الخاصة بهذا النوع من الكواشف العضوية .

إذ تحتوي الكواشف العضوية في تركيبها على مجاميع فعالة حاوية على ذرات تحتوي على اواصر مزدوجة او ثلاثية وتدعى بالمجاميع المانحة للون (Chromophoric group) مثل $(N = O, C = O, N = N, C \equiv N)$ إن الكواشف العضوية تكون أوأصر تناسقية مع الايونات الفلزية وتكون معقدات ذات الوان مميزة. إضافة إلى احتواء بعضها على مجاميع تزيد من قابلية الشدة اللونية للكاشف ولمعقداته منها $(-SH, -OH, -NH_2, -Cl, -Br)$ وتدعى بالمجاميع المطورة للون (Auxochromic group) وهي مجاميع دافعة للإلكترونات وتستخدم هذه المجاميع على زيادة حساسية الكاشف ومعقداتها عند استعمالها في مجال الكيمياء التحليلية والطبية بوصفها كواشف طيفية [١٨، ١٩]، لذا استعملت في مجال التقدير الكمي والنوعي لتقدير التراكيز لعدد كبير من الأيونات الفلزية في عينات مختلفة مثل : المياه والسبائك والتربة وغيرها .

للكواشف العضوية القابلية على التفاعل مع الأيونات الفلزية في المحلول و يمكن إن يؤدي التفاعل إلى تكوين مركب معقد . ففي مجال الكيمياء التحليلية مثلا يمكن الاستفادة من الصفة اللونية للكواشف العضوية مع الأيونات الفلزية في محاليلها المائية والاختلاف الواضح في ألوان تلك المركبات المعقدة عن ألوان الكواشف والعناصر المستعملة معها الأمر الذي اعطى الفرصة لإمكانية استعمالها في التحاليل الطيفية [١٩].

من مزايا الكواشف العضوية حساسيتها العالية والوان معقداتها الزاهية عند تناسقها مع عناصر الفلزية وإن الكواشف العضوية تستخدم اكثر من الكواشف اللاعضوية ، واستغلت قابلية ذوبان معقداتها في المذيبات العضوية في الكيمياء التحليلية لإجراء عملية الاستخلاص .

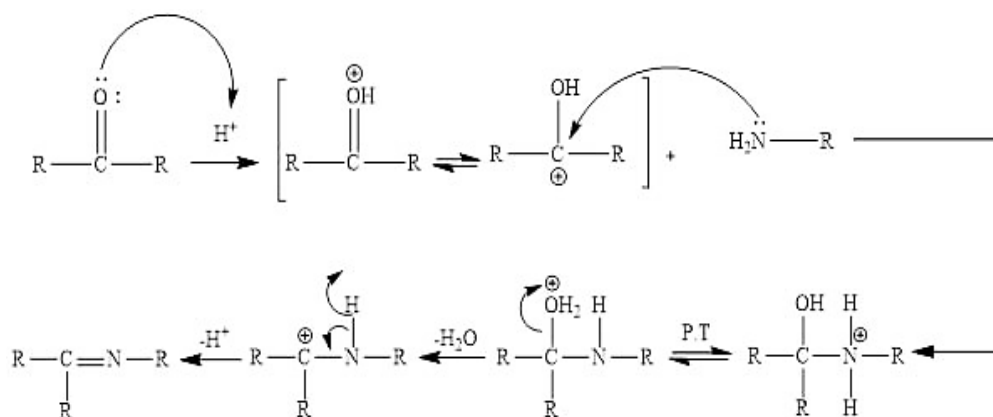
4.1 - قواعد شيف

Schiff Bases

وهي تلك المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة الازوميثين (C=N) كمجموعة فعالة لقواعد شيف، سميت بقواعد شيف نسبة لمكتشفها Hugo Schiff عام 1864 [20].

صيغتها العامة هي $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ C=N-R_3 \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$ اذ تكون R_1, R_2, R_3 في الغالب عبارة عن مجموعة الكيل أو أريل و R_1 و R_2 قد تكون أيضا ذرات هيدروجين، قواعد شيف المشتقة من الامينات الاولية والكيتونات تسمى (Ketimines) أما المشتقة من الأمينات والالدهايدات تسمى (Aldimines) والتي ناتجة من تكاثف الكيتونات أو الالدهايدات مع إنهدريدات الحوامض في مذيب مناسب تدعى (Hydrozones) [21، 22]

وتكونت نتيجة تكاثف لليتونات والالدهايدات الأليفاتية أو الأروماتية مع الامينات الاولية الأليفاتية أو الأروماتية وبعض الاحماض الأمينية تستخدم قاعدة شيف كوسيط لتخليق الاحماض الامينية أو لتحضير معقدات معدنية لها سلسلة من الهياكل المختلفة [23، 24] كما في الشكل (1-1)



الشكل (1-1) ميكانيكية تفاعل تحضير قاعدة شيف

تعتبر قواعد شيف من الالدهايدات الاليفاتية غير مستقرة نسبيا وقابلة للبلمره بسهولة على عكسها قواعد الالدهايدات الأروماتية التي تكون اكثر استقرار وقواعد شيف لها عدة تطبيقات منها حماية الكاربونيل أو المركبات الأمينية اثناء التفاعلات المعقدة أو الحساسية وتشكل ايضا وحدات اساسية في بعض الاصباغ [25، 26].

وتلعب أيضا دوراً مهماً في النظام البيولوجي وتعمل كمضادات للفطريات والبكتريا، ولها فعالية ضد أمراض السرطان ومرض السل. [27، 28]

5.1- تصنيف قواعد شف

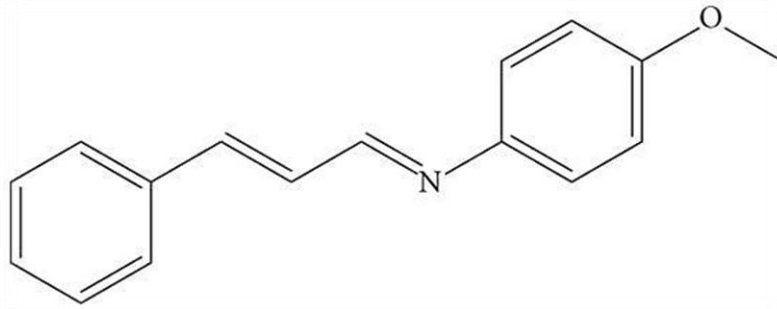
Classification of Schiff Bases

تصنف قواعد شف بالاعتماد على عدد الاواصر التناسقية التي تكون فيها الذرات المانحة (S,N,O) أو نوع التآصر مع الايونات الفلزية أو عدد المزدوجات الالكترونية.

1.5.1- قواعد شف احادية السن

Monodentate Schiff Bases

يرتبط هذا النوع من المعقدات بالكاشف عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الأزوميثين (C=N-) والتي يتم تضمينها في تركيب الجزيئة اي لا يمكن تكوين حلقات كيليتية لهذا تكون قواعد شف من هذا النوع ذات استقرار واطئ نسبي [٢٩، ٣٠]. كما في المثال التالي [٣١]



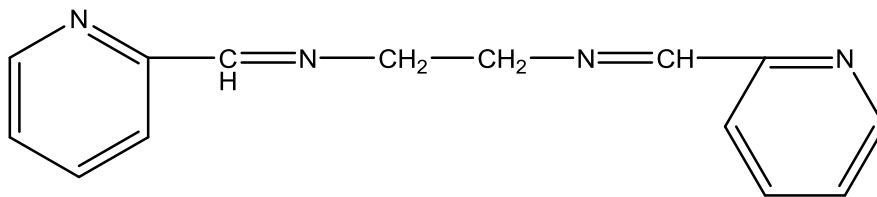
(4-methoxyphenyl)[(1E, 2E)-3-phenylprop-2-en-1-ylidene]

الشكل (1-2) قواعد شف احادية السن

2.5.1- قواعد شف ثنائية السن

Bidentate Schiff Bases

يتم تحضير هذه الانواع من قواعد شف بتكثيف جزيئة من أمين اليقاتي او اورماتي مع الالديهيدات او الكيتونات [٣٢] والتي تعتمد هذه الكاشفات على نوع الذرات المانحة إذا كانت (N-N), (N-O) وغيرها [٣٣، ٣٤] كما في المثال التالي



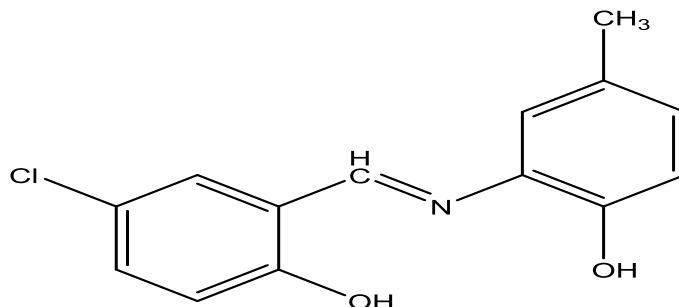
N,N'-(ethane-1,2-diyl)bis(1-(pyridin-2-yl)methanimine)

الشكل (1-3) مثال لقواعد شف ثنائية السن

Tridentate Schiff Bases

3.5.1- قواعد شف ثلاثية السن

يعد هذا النوع من قاعدة شف نوع مستقر لانه مشتق من ليكاندات ثنائية السن المتماثلة بإضافة مجموعة أخرى واهبة مثل مجاميع الهيدروكسيد أو الأمين أو الثايول أو مجموعات أخرى [٣٥]. كما في المثال التالي [٣٦]



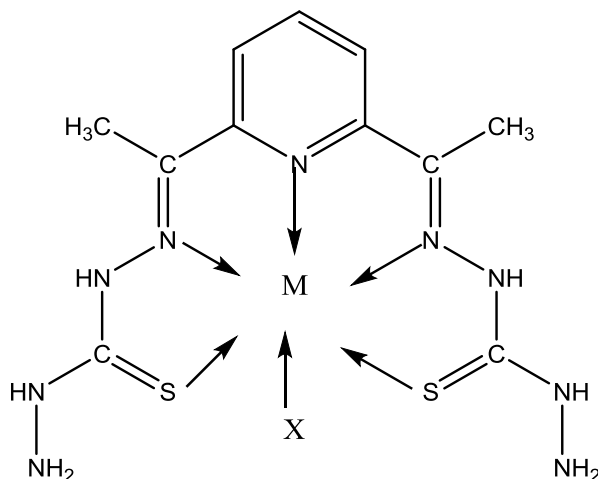
(*E*)-4-chloro-2-(((2-hydroxy-5-methylphenyl)imino)methyl)phenol

الشكل (1-4) مثال لقواعد شف ثلاثية السن

Polydentate Schiff Bases

4.5.1 - قواعد شف متعددة السن

وهي قواعد مستقرة للغاية وتحتوي على مجموعة من الذرات مانحة لقواعد شف رباعية السن، فضلا عن إلى قواعد خماسية السن ، وإلى قواعد شف سداسية وسباعية وتساعية السن المتناسقة مع أيونات فلزية مانحة مثل (N5, N3S2) [٣٧] كما في المثال التالي [٣٨]



N',N'''-((1E,1'E)-pyridine-2,6-diylbis(ethan-1-yl-1-ylidene))di(methanebis(thiohydrazide))

الشكل (5-1) مثال لقواعد شف متعددة السن

Azo compounds

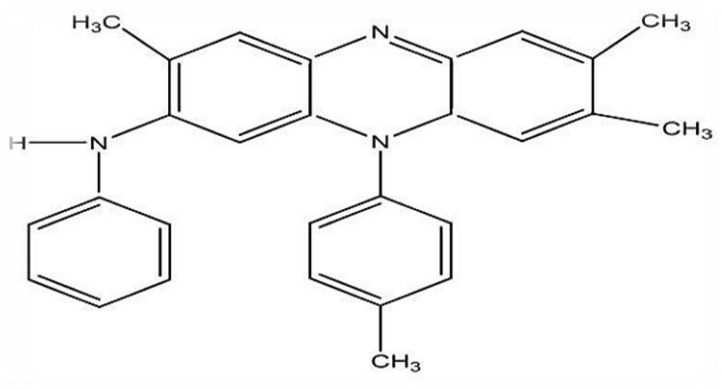
6.1- مركبات الأزو

تعرف أصباغ الأزو وهي عبارة عن مواد ملونة تستطيع إن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتعطيها اللون زاهية [٣٩] ، تم اكتشافها من قبل العالم (Greiss) سنة 1860, بسبب تسميتها بهذا الأسم يعود إلى وجود مجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) ذات تهجين sp^2 المرتبطة بالنظام الاروماتي، وتعتبر هاتان الذرتان كمجموعة جسرية تربط على طرفيها بين مجموعتين وتسمى بأصباغ الأزو الاليفاتية وهي اقل استقرار وانتشار بسبب تفككها بسرعة إلى هيدروكربون و نيتروجين وأما أصباغ الأزو الاروماتية فإن مجموعة الأزو (-N=N-) تربط بين مجموعتين اروماتية وهذا النوع اكثر اهمية وانتشار بسبب استقرار والثبات العالي وتأثر استقرارية هذه المركبات بالمجاميع المرتبطة على جانبي مجموعة الأزو ولا تتأثر بالحوامض والقواعد والغسل والضوء والأوكسجين [٤٠] .

تتميز مركبات الأزو بخواصها اللونية الممتازة بسبب وجود مجموعة الكروموفورم

(-N=N-) المرتبطة بأنظمة عطرية أو حلقية غير متجانسة، [٤١] وتمتاز أيضا بالاستقرار العالية وسرعة تفاعلها مع الأيونات الفلزية فضلا عن حساسيتها وانتقائيتها العاليتين. وتتميز هذه الاصباغ بمميزات عديدة منها صفة اللون إذ تمتلك ألواناً براقه ذات شدة عالية وتدرج ألوانها من الاصفر إلى الازرق التي تعتمد على نظام π المتعاقب في الجزيئة، كذلك إن لها أوزان جزيئية عالية ودرجات انصهار عالية مما دفع إلى استعمالها في مجالات واسعة في الكيمياء [٤٢].

كان اللون البنفسجي هو أول صبغ عضوي صناعي يتم تصنيعه صناعياً [٤٣]. تمكن الكيميائي (Perkins Mauve) من تحضير الصبغة المعروفة ب (William Henry Perkin) عام (1856) أثناء محاولاته لتحضير دواء الكوينين (quinine) لعلاج الملاريا عن طريق أكسدة الانيلين ، إذ لاحظ تكون راسب أسودا فصل منه مركبا بنفسجي اللون ظهر له لاحقا أنه يمكن استعماله في صباغة الحرير والصوف كما في الشكل التالي [٤٤].



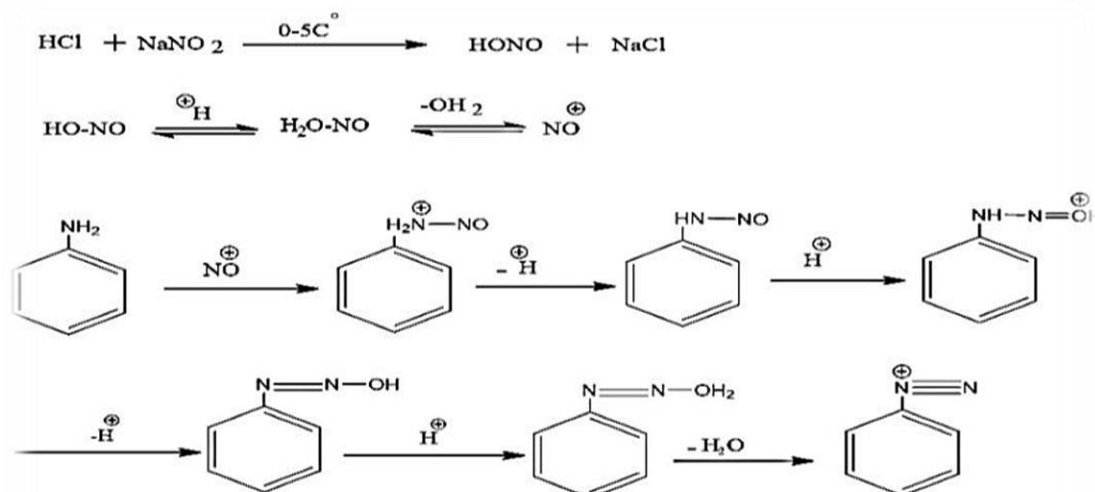
الشكل (6-1) صبغة Perkin's Mauve

Preparation of Azo Compounds

7.1- تحضير مركبات الأزو

يتم تحضيرها بخطوتين:

الخطوة الأولى : عملية الديازة التي تم اكتشافها من قبل العالم الألماني بيتر غريس (Peter Griess) عام 1858م تتضمن تفاعل بروتوني لتكوين ملح الديازونيوم للأروماتية الأولية إذ تتفاعل مع محلول حامض النتروز (HNO_2) والذي يحضر من تفاعل حامض الهيدروكلوريك (HCl) مع محلول نترت الصوديوم ($NaNO_2$) في درجات حرارة واطئة تتراوح ما بين $5-0^{\circ}C$. [٤٥، ٤٦] وحسب الميكانيكية التالية الموضحة في الشكل



الشكل (7-1) ميكانيكية تحضير ملح الديازونيوم

أما الخطوة الثانية: : خطوة الأزواج إذ تتفاعل املاح الديازونيوم مع الفينولات أو الأمينات الأروماتية الأولية في وسط قاعدي عن طريق الاحلال الالكتروفيلي لتعطي مركبات الأزو ، أذ يتم التفاعل في حالة وجود مجاميع مانحة للحلقة أي بمعنى آخر أن وجود مجموعة ساحبة يمنع حصول التفاعل بشرط وجود مجموعة منشطة على الحلقة الأروماتية مثل مجموعة الفينول أو مجموعة الأمين وهذا دليل على إن تفاعلات الأزواج عبارة عن تفاعلات استبدال الكتروفيلية يكون فيها الديازونيوم هو العامل الألكتروفيلي وإن تفاعلات الأزواج تحدث في الموقع بارا بالنسبة لمجموعة الفينول أو الأمين وفي حالة إذا كان هذا الموقع مشغولا تحدث في الموقع أورثو [٤٧، ٤٨].

8.1 تطبيقات مركبات الأزو Applications of azo compounds

تم استخدام مركبات الأزو في مجالات مختلفة في الطب والعلوم والتكنولوجيا معطية نتائج لها اهمية كبيرة في الحياة، إذ استعملت مركبات الأزو الاحادية في العديد من المجالات مثل صناعة الاصباغ ومستحضرات التجميل إلى جانب وظيفة التلوين المميزة، وتعمل مركبات الأزو كعوامل مضادة للبكتيريا، ومضادة للفيروسات، ومضادة للفطريات، وسام للخلايا . الحية لديهم القدرة على استخدامها كحاملات للأدوية [٤٩].

وفي مجال الصناعة فقد كان لها دورًا هامًا ، فقد استخدمت ليكاندات الثيازوليل أزو على نطاق واسع بوصفها كواشف مولدة للون (reagents Chromogenic) فضلا عن استخداماتها في صباغة الانسجة وخبوط البولي استر والنايلون والبلاستيك والحرير والمطاط، أما في الصناعات الغذائية فقد استعملت كملون إذ استخدمت صبغة الأزو الصفراء في تلوين السمن الصناعي النباتي، وفي مجال الكيمياء التحليلية إذ استغلت صفة اللون السائدة لهذا النوع من المركبات ومعقداتها المتكونة مع الأيونات الفلزية في محاليلها المائية في التحاليل الطيفية وتدعى بالكواشف الطيفية وتستخدم أيضا في عملية التسيح مثل صبغة المثل الأحمر والمثل البرتقالي، وفي مجال الكيمياء الفيزيائية استعملت مركبات الأزو في دراسة الامتزاز وفي التصوير الفوتوغرافي إذ تعمل هذه الاصباغ على زيادة حساسية أفلام التصوير، وفي مجال التشخيص العضوي بوصفها كواشف في قياس الشدة الضوئية، وفي مجال الأدوية فقد استخدمت كعقاقير مهمة لما لها دور مثبط للجراثيم وفي الطب يعتبر المركب Prontosil أول صبغة أزو تستعمل كمضاد للبكتريا [٥٠، ٥١]

Chemistry of Cobalt

9.1 - كيمياء الكوبلت

الكوبلت عنصر كيميائي رمزه Co وعدده الذري 27 ووزنه الذري 58.9332 gm/ mol يكون لونه رمادي فضي براق اذا كان في الحالة النقية ويمتلك الترتيب الإلكتروني ($4S^23d^7$) $[Ar]_{18}$) ويقع على رأس عناصر المجموعة التاسعة في الجدول الدوري، ويصنف كيميائيا ضمن الفلزات الانتقالية. يوجد الكوبلت في الطبيعة غالباً في القشرة الأرضية مرتبطاً مع عناصر كيميائية أخرى ضمن معادن مختلفة، ولا يوجد في شكله الطبيعي الحر.

عد الكوبلت من العناصر الأساسية لجسم الإنسان ويمكن إن يتواجد في أشكال عضوية وغير عضوية. يعد الشكل العضوي مكوناً ضرورياً لفيتامين B12 ويلعب دوراً مهماً للغاية في تكوين الأحماض الأمينية وبعض البروتينات في الخلايا العصبية، وفي تكوين الناقلات العصبية التي لا غنى عنها لأداء الجسم السليم. فائضها أو نقصها سوف يؤثر عليها سلباً. تم استخدام أملاح الكوبالت في الطب لعلاج فقر الدم، وكذلك في الرياضة كبدل جذاب لمنشطات الدم التقليدية [٥٢].

استخدم الكوبلت في تلوين الزجاج أما في الوقت الحالي فيستخدم الكوبلت بشكل كبير في مجال صناعة بطاريات أيونات الليثيوم وفي مجال صناعة السبائك وفي صناعة السيراميك

والأحبار وحاليا تستخدم مركبات الكوبلت كعوامل مساعدة في العديد من التفاعلات الكيميائية . ويدخل في صناعة المغناط التي تستخدم في اجهزة التلفاز والراديو ،ويدخل في تكوين السبائك إذ يخلط مع الألمنيوم أو النيكل أو الحديد ولان سبائكه تقاوم درجات الحرارة العالية فيستعمل في صناعة المحركات النفاثة [٥٣] .

ولعنصر الكوبلت حالات تأكسد (+2) اكثر استقراراً في حالة المركبات البسيطة مثال ذلك مركبات الكلور مع الكوبلت، فالمركب $CoCl_2$ ذو اللون الزهري أثبت من $CoCl_3$ ، لكن حالة الأكسدة (+3) تزداد ثباتاً في المعقدات التي تحتوي على ليكاندات ضاغطة . فالمركب Co $[NH_3]_6[Cl]_3$ أثبت من $[Co(NH_3)_6]Cl_2$. يتميز الكوبلت بانه يشكل معقدات متنوعة، خاصة مع NH_3 والسيانيد CN و CO و NO .

أيضا يدخل الكوبلت في صناعة الأصباغ لتلوين الطلاء الزجاجي والأواني الخزفية والزجاج [٥٤] وهناك العديد من الطرائق المستعملة في تقدير الكوبلت منها الطريقة الكهربائية ، الطريقة الحرارية ، الطريقة الضوئية ، طريقة التحليل الكروموتوغرافي ، طريقة الاستخلاص ، طريقة التنزير اللهبية والطريقة الطيفية وغيرها والجدول (2-1) يوضح بعض الطرائق في تقدير Co (II) باستعمال الكواشف العضوية

الجدول (2-1) طرائق تقدير الكوبلت (II) باستخدام بعض الكواشف العضوية

Seq	Method	Reagent	Summery	Ref
1	spectrophotometric method	1-(2,4-dinitro aminophenyl)-4,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol	تقدير الكوبلت في نماذج من السبائك عند $\lambda_{max} = 490nm$ $\epsilon = 1.109 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ وكانت حدود بير- لامبرت (5.00-12.5) $\mu\text{g} / \text{ml}$	[٥٥]

2	Spectrophotometric Method	(2-[2-Cefpodoxime proxtel azo]2-paracetamole)	تقدير Co^{+2} باستخدام كاشف (CefAp) في اوراق النباتات والأسماك والخضراوات فتكون معقد عند طول موجي $\lambda = 340nm$ وكانت نسبة الفلز إلى الكاشف (1:1) ودراسة الظروف الفضلى مثل مدى الحدود الخطية $(1-7) \mu g.ml^{-1}$ L.O.D= $0.5\mu g.ml^{-1}$ L.O.Q= $55\mu g.ml^{-1}$ $\epsilon=38977L.mol^{-1}.cm^{-2}$ Sandell's sensitivity: $2.06 \times 10^{-6} \mu g.cm^{-2}$ Thermodynamic study $\Delta G=-16.1317KJ$ $\Delta H=0.0532KJ$ $\Delta S=45.69893J$ $R^2=0.992$	[٥٦]
3	cloud point extraction and plasma emission spectrometry	8-hydroxyquinoline (8-HQ)	تقدير Co^{+2} في مياه الصرف الصحي L.O.D= $0.04\mu gL^{-1}$ R.S.D=6%	[٥٧]
4	Switchable-hydrophilicity solvent-based liquid-phase microextraction	1-nitroso-2-naphthol	تقدير Co^{+2} في عينات المياه و الأغذية والمكملات الغذائية وتم الحصول على نتائج L.O.D= $0.8 \mu gL^{-1}$ R.S.D=4.8%	[٥٨]
5	Extraction method	(3-(((5-ethoxybenzenethiol)imino)methyl)-salicylic acid)	تقدير Co^{+2} في مياه الصرف الصحي وبطاريات الليثيوم وتم الحصول على النتائج التالية pH=7 الحدود المطاوعة قانون بير – لامبرت $(58.93-0.05)\mu g . ml^{-1}$ $(0.0589-58.933) \mu g /ml$ $\epsilon= 3220 L . mol^{-1}.cm^{-1}$ $S= 0.333 \mu g / cm^2$	[٥٩]

6	spectrophotometric methods	2-hydroxy-1-naphthaldehyde-p-hydroxybenzoic hydrazone	تقدير Co^{+2} في العينات البيولوجية والمائية والسبائك تم الحصول على معقد اصفر اللون وتم الحصول على النتائج عند ظروف $\lambda_{max}=425\text{ nm}$ وكانت الحدود المطاوعة قانون بير- لامبرت $(0.118-3.534\ \mu\text{g ml}^{-1})$ $\varepsilon = 2.3 \times 10^4\ \text{L mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ $\text{L.O.D}= 0.04\ \mu\text{g ml}^{-1}$	[60]
7	solid phase extraction and spectrophotometric	5-(2-benzothiazolylazo)-8-hydroxyquinolene	تقدير الكوبالت في العينات البيولوجية وعينات المائية والترربة والمستحضرات الصيدلانية إذ كانت نسبة الفلز لليكاند 1:1 وكانت الحدود المطاوعة قانون بير - لامبرت $(0.01-0.38\ \mu\text{g ml}^{-1})$ $\text{pH} = 6.4$ $\varepsilon = 2.42 \times 10^5\ \text{L mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ $\text{L.O.Q} = 9.7\ \text{ng ml}^{-1}$	[61]
8	Spectrophotometric Method	6-hexyl-4-(2-thiazolylazo) resorcinol	تقدير Co^{+2} في مياه الأمطار وأمبولات فيتامين B12 وكانت عند طول موجي $\lambda=553\text{nm}$ $\text{pH}=7.8$ $\text{L.O.D}=1.64\text{ngml}^{-1}$ $\varepsilon=2.63 \times 10^5\ \text{L}\ \text{mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$	[62]
9	Spectrophotometric Method	1-(2',4'-dinitro aminophenyl)-4,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol [2',4'-dinitro APTPT]	تقدير الكوبالت في عينات الحقيقية والمخاليط الصناعية وتم الحصول على النتائج $\text{pH}=9.5-10.2$ وكانت الحدود المطاوعة قانون بير- لامبرت $2.5-15\ \mu\text{g ml}^{-1}$	[63]

10	cloud point extraction (UA-CPE) with spectrophotometry Method	Ponceau Xylidine (PX) and EDTA in the presence of cationic surfactant Cetyltrimethylammonium bromide Hexadecyltrimethyl ammonium bromide)	تقدير Co^{+2} في تحليل عينات من التوابل المختلفة وكانت الظروف الفضلى عند pH=4 L.O.D=0.76 μ g L^{-1} RSD=4.8 كانت الحدود المطاوعة لقانون بير-لامبرت (1-10 μ g/ml) S=10-210 μ g L^{-1}	[٦٤]
11	flame atomic absorption spectrometry	1-Phenylthiosemicarbazide (1-PTSC)	تقدير Co^{+2} في مياه الصنوبر ومياه الينابيع ومياه البحر والاسماك المعلبة والشاي الأسود والاخضر وصلصلة الطماطم والعسل وقد تم الحصول على النتائج L.O.D=1 μ g L^{-1} R.S.D= 1.7% - 4.8%	[٦٥]
12	flame atomic absorption spectrometry	1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone	تقدير Co^{+2} في حليب البقر وعصير البرتقال ومياه الصنوبر وفيتامين B12 في ضل الظروف الفضلى $R^2 = 0.98$ R.S.D= 3.4 - 4.2%	[٦٦]
13	Flame atomic absorption spectrometry	Mo(VI)-diethyldithiocarbamate -(Mo(VI)-DDTC)	تقدير Co^{+2} بنجاح على مياه البحر ومياه المجاري كعينات سائلة وأغذية الأطفال والباذنجان المجفف وتم الحصول على النتائج التالية R.S.D= 5 % والحدود المطاوعة قانون بير-لامبرت (0.1-2.2 μ g L^{-1})	[٦٧]
14	Micro extraction and spectrophotometric method	1-(2-pyridilazo) 2-naphthol	تقدير Co^{+2} في عينات الماء L.O.D= 0.14 ng ml $^{-1}$ R.S.D < 2.5%	[٦٨]
15	flame atomic absorption method	2-hydroxyacetophenone-functionalized polyurethane foam	تقدير الكوبلت في توابل الطعام L.O.D= 0.4 μ g g $^{-1}$	[٦٩]

10.1- كيمياء النيكل

Chemistry of Nickel

هو فلز أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف. ينتمي النيكل إلى المعادن الانتقالية وهو صلب يمتلك العدد الذري 28 ووزنة الذري 58.6934 gm/mol وله الترتيب الإلكتروني $[Ar]_{18} 4s^2 3d^8$ إذ جعلت منه قوته، وليونته، ومقاومته للحرارة والتآكل عنصراً مفيداً للغاية من أجل تطوير طائفة واسعة من المواد مثل الأسلاك الكهربائية، والعملات النقدية، والمعدات العسكرية و يستخدم النيكل في صناعة السبائك، والمحفزات، والبطاريات، والإلكترونيات، والسيراميك، والأصباغ [٧٠].

كما إنه موصل مقبول للكهرباء والحرارة، وواحد من العناصر الأربعة الكوبالت، والحديد، والنيكل، والغادولينيوم والتي تعد ذات صفات مغناطيسية العالية (تتمغنط بسهولة) في درجة حرارة الغرفة، يمكن إن يسبب الاتصال بالنيكل مجموعة متنوعة من الآثار الجانبية على صحة الإنسان، مثل أمراض القلب والحساسية والأوعية الدموية وتليف الرئة والكلى وسرطان الرئة والأنف. على الرغم من إن الآليات الجزيئية للتسمم الناجم عن النيكل ليست واضحة بعد، إلا إنه يُعتقد إن خلل الميتوكوندريا والإجهاد التأكسدي لهما دور أساسي وحاسم في سمية هذا المعدن. في الآونة الأخيرة [٧١]

للنيكل حالات تأكسد متعددة أهمها وأكثرها استقرار هي (+2) و(+4) تبلغ وفرة النيكل في القشرة الأرضية مقدار 0.008% ومن النادر العثور عليه فيها بشكله الطبيعي الحر، بل يوجد غالباً في القشرة الأرضية ضمن معادن مختلفة، كان أكسل فريدريك كرونستيد أول من تمكن من عزل فلز النيكل، وذلك في سنة 1751 ولكنه أخطأ في البداية اعتقد إنه خام النحاس [٧٢]. أهم خاماته هو الجارنيرات والليمونيت والبنتلاندايت على الرغم من وجود الكثير من المعادن التي تحتوي في تركيبها على عنصر النيكل ان معادن الكبريتيد والاكاسيد تعد من أهم المعادن الرئيسية لإنتاجه.

للنيكل دور حيوي مهم لبعض النباتات، إذ تحوي بعض الإنزيمات مثل اليورياز [٧٣] على النيكل في الموقع النشط. من جهة أخرى، قد يسبب تماس الجلد لدى البعض مع الأشياء المصنوعة من النيكل إلى حدوث حالة من التهاب الجلد التماسي التحسسي، والمعروفة باسم حساسية النيكل [٧٤].

هناك العديد من الطرق الطيفية المستخدمة لتقدير النيكل منها الطريقة الحرارية، الطريقة الكهربية، الطريقة التحليل الكروماتوغرافي، وطريقة الاستخلاص، وطريقة التذرية اللهبية، والطريقة الضوئية والطريقة الطيفية وغيرها،

يوضح الجدول(3-1) بعض الطرق في تقدير النيكل (2+) باستخدام الكواشف العضوية

Seq	Method	Reagent	Summary	Ref
1	flame atomic absorption spectrometric	2- (5- bromo-2- pyridilazo)-5- (diethylamino) phenol	تم تقدير أيون النيكل (II) في عينات المياه الطبيعية والغذاء L.O.D = 15.0 µg L ⁻¹ L.O.Q = 49.0 µg L ⁻¹ preconcentration factor=100	[75]
2	Spectrophotometric Method	4-(5-Br-2 pyridylazo)-1,3-diaminobenzene (5-Br-PADAB)	تقدير Ni ⁺² في السبائك وتم الحصول على λ _{max} = 497nm R ² = 0.9889 pH=6	[76]
3	Spectrophotometric Method	1-(2- pyridylazo)-2- hydroxy-4- mercaptophenol (PAGMP) in the presence of aminophenols	تقدير Ni ⁺² في الماء والترربة وكانت الحدود المطاوعة قانون بير - لامبرت تركيز (0.5-18 µg/ml) pH= 3.5-6.5 ε=(2.3-2.5)×10 ⁴ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ λ=620-650 nm	[77]
4	Spectrophotometric Method	3,5-Dimethoxy-4- hydroxybenzaldehyde isonicotinoylhydrazone	تقدير Ni ⁺² في عينات السبائك وكانت نسبة الفلز إلى الكاشف 1:1 والحدود المطاوعة قانون بير- لامبرت (0.234-2.94µg/ml) pH=9 λ _{max} = 440 nm S= 0.00826µg/cm ²	[78]
5	Spectrophotometric Method	1-((4-(1-(2- hydroxyphenyl)imino) ethyl)phenyl) diazenyl)naphthalene-2-ol	تقدير Ni ⁺² في عينات السبائك كانت نسبة الفلز إلى الكاشف 1:2 والحدود المطاوعة قانون بير - لامبرت (1.1-7.1)µg/ml pH=9	[79]

			$\varepsilon=0.2648 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ $\text{L.O.D}= 0.3928 \mu\text{g ml}^{-1}$ $\text{L.O.Q}=1.3082 \mu\text{g.ml}^{-1}$	
6	cloud point Extraction methodology	4-[antybyrenzolyazo]-1,2-dihydroxy-9,10-anthracene dione	<p>تقدير Ni^{+2} في عينات مائية مختلفة عند ظروف فضلى</p> <p>pH= 9</p> <p>$\text{L.O.D}=1.6 \times 10^{-5} \mu\text{g.ml}^{-1}$</p> <p>$\text{S}= (1.124 \times 10^{-8} \mu\text{g.cm}^{-2})$</p> <p>$\varepsilon =5221(\text{L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1})$</p> <p>$\text{RSD}\% =0.00628$</p>	[٨٠]
7	Spectrophotometric Method	1-(4-(((4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)diazenyl)methyl)phenyl)-N-(4-nitrobenzyl)ethan-1-imine	<p>تقدير Ni^{+2} في المحاليل المائية إذ كانت نسبة الفلز إلى الكاشف 1:2 وكانت</p> <p>مطاوع قانون بير- لامبرت عند (0.01 -1.00 $\mu\text{g/ml}$)</p> <p>$\varepsilon=0.198 \times 10^7 \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$</p> <p>$\text{S}= 2.96 \times 10^{-5} \mu\text{g} / \text{cm}^2$</p> <p>$\text{L.O.D}= 0.0076 \mu\text{g/ml}$</p> <p>$\text{L.O.Q}= 0.0256 \mu\text{g/ml}$</p> <p>$\text{R.S.D.}\%=0.4625$</p> <p>$\text{R}^2 =0.9998$</p>	[٨١]
8	Spectrophotometric Method	(2Z,2'Z)-2,2'-((4S,5R)-4,5,6-trihydroxyhexane-1,2-diylidene)bis(N-phenylhydrazine carbothioamide)	<p>تقدير Ni^{+2} في نماذج من المواد الغذائية والخضراوات والحدود المطاوعة قانون بير- لامبرت (0.32-8.12) $\mu\text{g/ml}$</p> <p>$\text{S}=0.0084 \mu\text{g/cm}^2$</p>	[٨٢]
9	Solid phase Extraction method	2-(2-benzothiazolylazo)orcinol	<p>تقدير Ni^{+2} في عينات الطعام والمياه وتم الحصول على النتائج</p> <p>pH=7</p> <p>$\text{L.O.D}= 0.80 \mu\text{g L}^{-1}$</p> <p>$\text{R.S.D}= 5.0\%$</p>	[٨٣]
10	spectrophotometry and flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) method.	Mesna as a Complexing	<p>تقدير Ni^{+2} في عينات الماء والحدود المطاوعة قانون بير- لامبرت</p> <p>(1.16–23.2 $\mu\text{g ml}^{-1}$)</p> <p>pH= 8.2</p> <p>$\varepsilon = 8.23 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$</p>	[٨٤]

11	liquid–liquid micro extraction technique, and flame atomic absorption spectrophotometry	Tributyl phosphate [TBP] [PO ₄]	تقدير Ni ⁺² في الزيوت النباتية تم الحصول على النتائج التالية RSD = 3.2 % LOD=1.2 ng\ml LOQ =2.57 ng\ml	[٨٥]
12	liquid–liquid microextractin with flame atomicabsorptin spectrometry	didecyldimethyl ammonium chloride	تقدير Ni ⁺² في بعض عينات الأغذية وفي عينات الخضار والاعشاب وتم الحصول على النتائج L.O.D=1.7 µg L ⁻¹ L.O.Q= 5.6 µg L ⁻¹ R.S.D=3.6%	[٨٦]
13	Spectrophotometric Method	1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	تقدير Ni ⁺² في عينات اقراص الفيتامينات والشاي والشعير والشكولاتة والسبانخ ومسحوق الحليب والتربة ومياه الصنوبر ومياه البحر وتم الحصول على النتائج pH= 8.0 وكانت الحدود المطاوعة قانون بير – لامبرت (0.50-7.0 mg L ⁻¹)	[٨٧]
14	A green cloud-point microextraction with spectrophotometric method	1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol.	تقدير Ni ⁺² في العينات الحقيقية وعينات الماء $\lambda_{max} = 605 \text{ nm}$ pH = 5.5 $\epsilon = 1.56 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	[٨٨]
15	Cloud Point Extraction and Spectrophotometric	6-(2-nitrophenylazo)-2-methyl-8-hydroxyquinoline	تقدير ايونات النيكل في عينات الأرز المتوفرة في السوق العراقي L.O.D =0.062 µg ml ⁻¹ R.S.D= 0.84%	[٨٩]

Chemistry of Copper

11.1- كيمياء النحاس

وهو فلز ذو لون بني محمر مميز يكون طرياً ومطواعاً وقابلاً للسحب والطرق يرمز له بـ (Cu) عدده الذري 29 ووزنه الذري 63.54g/mol ويمتلك الترتيب الالكتروني هو $[Ar]_{18} 4S^1 3d^{10}$ ، ويمتاز بأنه موصل جيد للكهرباء وناقل جيد للحرارة أيضاً. يعد النحاس من الفلزات القليلة التي يمكن إن توجد في الطبيعة على شكلها الحر، ولكنه يدخل أيضاً في تركيب عددٍ من المعادن في القشرة الأرضية، وتكون نسبة النحاس في القشرة الأرضية (0.0068%) أي ما يعادل 86 جزء من المليون .

يمتلك النحاس ثلاث حالات اكسدة وهي (+1)، (+2)، (+3) حالة الأكسدة (+1) ذات الغلاف $3d^{10}$ مثل CuCN تكون دايا مغناطيسية وعديمة اللون، وحالة الاكسدة الثنائية ذات الغلاف $3d^9$ هي الأكثر اهمية ومن الامثلة عليها هيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$ لكن اكسدة النحاس الثلاثية هي الأقل شيوعاً [٩٠]. يوجد النحاس بشكل كبريتيد وأوكسيد أو كاربونات، ومن أهم خاماته بايرايت النحاس (CuFeS₂ Chalcopyrite) الذي يشكل نسبة ٥٠% من ترسبات النحاس، وكبريتيد النحاس (Chalcocite CuS₂) الكيوبرايت (Cuprite CuO₂) والمالاخايت $Cu_2CO_3(OH)_2$ Malachite [٩١] .

يوجد في الطبيعة بصورة منفردة أو متحدة على شكل أكاسيد، ينقى بالتحليل الكهربائي، والنحاس مادة لينة القوام قابلة للطرق تتفاعل مع الجو مكونة نوع من الصدأ يعرف بأوكسيد النحاس لونها أخضر وهي مادة سامة، والنحاس عموماً بطيء التفاعل مع الحوامض المخففة.

للنحاس دور حيوي مهم لعدد من الكائنات الحية وهو يعد بالنسبة للإنسان من العناصر المهم وجودها في الغذاء، وهو يتركز في الكبد والعضلات والعظام ويوجد في أنسجة الجسم، ويساهم في الحفاظ على الخلايا العصبية والجهاز المناعي، ويلعب دوراً في تكوين خلايا الدم الحمراء، ويساعد الجسم على تكوين الكولاجين، وامتصاص الحديد، ويلعب دور في إنتاج الطاقة، إذ إن جسم الإنسان يحوي على كمية تتراوح بين (1.4-2.1) mg لكل كيلوغرام من وزن الجسم. يؤدي نقصان النحاس على الرغم من تجمعه في أنسجة الجسم إلى حدوث داء ويلسون، وهو يحدث بسبب اضطراب جيني وتتركز أعراضه في الدماغ والكبد.

من جهة أخرى، وجد إن هناك ارتباطاً بين ارتفاع مستويات النحاس وبين تدهور حالات مرض الزهايمر. أما زيادة تراكيز النحاس يؤدي إلى القيء، الاسهال، الغثيان، الفشل الكلوي وايضا داء السكري وامراض السرطان [٩٢، ٩٣] .

يعد النحاس ذا تأثير سمي بالنسبة لبعض الكائنات الحية الدقيقة من الجراثيم والميكروبات والبكتريا [٩٤]، حتى بتراكيز ضئيلة. ووجدت دراسة إن الأسطح المصنوعة من النحاس تقضي على 36% من جراثيم المكورة العنقودية الذهبية.

للنحاس استعمالات واسعة بسبب قابليته للطرق والسحب وهو يلي الفضة مباشرة في قابليته على التوصيل الحراري والكهربائي، إذ يستعمل بكثرة في العديد من الصناعات منها صناعة الحلي والنقود وعلى شكل سبائك مع الذهب والفضة والزنك [٩٥].

كذلك يستعمل في إنتاج ملفات التسخين والتبريد وتستعمل أسطواناته في طباعة النسيج ، و يدخل في صناعة الهواتف المحمولة والدوائر المطبوعة وأجهزة الكمبيوتر وفي صناعة الأسلاك الكهربائية ، وحظيت الجسيمات النانوية المصنوعة من النحاس باهتمام الباحثين لكونها جسيمات صديقة للبيئة ولما تمتاز به من خصائص بصرية وكهربائية وميكانيكية مهمة، فضلا عن قلة الكلفة والإنتاجية العالية وتفاعلاتها سريعة تحت الظروف الطبيعية وأثبتت العديد من الأبحاث إن جسيمات النحاس النانوية تعد مضادات لمختلف السلالات البكتيرية والفطرية [٩٦] وهناك العديد من الطرائق المتبعة في تقدير النحاس (+2) منها الطريقة الكهربائية ، الطريقة الحرارية الطريقة الضوئية، طريقة التحليل الكروموتوغرافي، طريقة الاستخلاص ، طريقة التذرية اللهبية والطريقة الطيفية وغيرها .

يوضح الجدول (1-4) بعض الطرائق المستخدمة في تقدير النحاس (+2) باستعمال بعض

الكواشف العضوية.

Seq	Method	Reagent	Summery	Ref
1	Spectrophotometric method	2-[4-Chloro-2-methoxy phenyl azo]-4,5-diphenyl imidazole	تقدير النحاس في عينات التربة والاوراق والمياه وكذلك عينات مصل الدم البشري وكبد البقر والكلبي والفيتامينات والتوابل وكانت الحدود المطاوعة قانون بير-لامبرت (0.5-30µg/ml) L.O.D=8×10 ⁻⁵ µg.ml ⁻¹ ε=8459.79L.mole ⁻¹ .cm ⁻¹ s =7.5×10 ⁻⁸ µg.cm ⁻² .	[٩٧]
2	flame atomic absorption spectrometry method	1-2-pyridylazo 2-naphthol	تقدير Cu ⁺² في عينات الطعام والمياه والعينات الجيولوجية وتم الحصول على نتائج جيدة L.O.D= 1.2 µg L ⁻¹	[٩٨]

3	extraction and spectrophotometric	1-(2',4'-dinitro aminophenyl)-4,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol	تقدير Cu^{+2} في عينات مستحضرات الصيدلانية وعينات الازمدة وعينات البيئية وكانت حدود المطاوعة قانون بير - لامبرت (10-80 $\mu g ml^{-1}$) pH = 8.7-10.5 $\epsilon = 0.87 \times 10^3 L mol^{-1} cm^{-1}$ S= 0.072 $\mu g cm^{-2}$	[٩٩]
4	extractive spectrophotometric method	4-(4'-nitrobenzylidene imino)-3-methyl-5-mercapto-1,2,4-triazole,	تقدير Cu^{+2} في العينات الصيدلانية والسبائك وكانت نسبة الفلز إلى الليكاند 1:2 وكانت الحدود المطاوعة قانون بير - لامبرت 4.75 - 16.13 $\mu g/ml$ $\epsilon = 2.825 \times 10^3 L mol^{-1} cm^{-1}$ pH =6.2 S=0.0224 $\mu g cm^{-2}$	[١٠٠]
5	spectrophotometric method	N'',N''' -bis[(E)-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbohydrazide	تقدير Cu^{+2} في عينات مختلفة وكانت الحدود المطاوعة قانون بير- لامبرت (2.0 - 14 $\mu g ml^{-1}$) $\lambda_{max} = 375 nm$ $\epsilon = 0.42545 \times 10^5 L.mol^{-1} cm^{-1}$ S= 0.0014 $\mu g/cm^2$ R.S.D= 0.13%	[١٠١]
6	Spectrophotometric method	5-(4-nitrophenylazo) salicylic acid (NPAS) and 2,2'-Dipyridyl	تقدير Cu^{+2} في العينات الصيدلانية والبيولوجية والمائية $\epsilon = 2.60 \times 10^4 L mol^{-1} cm^{-1}$	[١٠٢]
7	Spectrophotometric method	2-Acetylpyridine semicarbazone	تقدير Cu^{+2} في العينات البيولوجية والخضراوات الورقية والسبائك الصناعية وكانت الحدود المطاوعة قانون بير - لامبرت (0.254-5.183 $\mu g/ml$) pH=6.0	[١٠٣]

			$\lambda_{\max} = 355 \text{ nm}$ $\epsilon = 9.8 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $S = 0.064 \mu\text{g cm}^{-2}$	
8	extractive spectrophotometric method	4-[N,N-(Dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazone	<p>تقدير Cu^{+2} في العينات السبائك والماء والعينات الصيدلانية والعينات الطبيعية الأخرى وكانت نسبة الفلز إلى الكاشف 1:2، تم الحصول على معقد اصفر اللون، وكانت التركيز المطاوع قانون بير - لامبرت ($4-7 \mu\text{g ml}^{-1}$)</p> <p>pH = 4.4–5.4</p> <p>$\epsilon = 1.72 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$S = 0.0036 \mu\text{g cm}^{-2}$</p>	[١٠٤]
9	spectrophotometric method	1-(pyrimidine)-4, 4, 6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol	<p>تقدير Cu^{+2} في المخلفات الالكترونية وتم الحصول على النتائج في الظروف الفضلى</p> <p>pH = 9.0</p> <p>$\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$</p> <p>$\epsilon = 2.80 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$S = 0.226 \mu\text{g cm}^{-2}$</p>	[١٠٥]
10	extraction and spectrophotometric method	4-(4'-chlorobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole	<p>تقدير Cu^{+2} في العينات البيئية والأسمدة والخضراوات الورقية وكانت التركيز المطاوع قانون بير - لامبرت ($1-7.5 \mu\text{g ml}^{-1}$)</p> <p>pH = 4.2</p> <p>$\epsilon = 0.33813 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$S = 0.01996 \mu\text{g cm}^{-2}$</p> <p>R.S.D = 0.42%</p>	[١٠٦]
11	Flow Injection method	N, N'-o-phenylene-bis (3-methoxysalicylideneimine)	<p>تقدير Cu^{+2} في عينات الصيدلانية وعينات المياه وكانت الحدود المطاوعة قانون بير - لامبرت $3.18-318 \mu\text{g ml}^{-1}$</p> <p>$\lambda_{\max} = 420 \text{ nm.}$</p> <p>pH = 4.5</p>	[١٠٧]
12	spectrophotometric method	Salicylaldehydebenzoyl hydrazone	<p>تقدير Cu^{+2} في بعض العينات البيولوجية والغذائية والبيئية وعينات التربة وكانت نسبة الفلز إلى الكاشف 1:1</p> <p>$S = 5.0 \text{ ng cm}^{-2}$</p> <p>$\epsilon = 1.4 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$</p>	[١٠٨]

			L.O.Q= 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ L.O.D= 0.001 $\mu\text{g ml}^{-1}$	
13	spectrophotometric method	2,6-dimethylmorpholinedithiocarbamate and the Amberlite XAD-4	تقدير Cu^{+2} في العينات البيئية والصيدلانية pH= 4-6 L.O.D=11.2 $\mu\text{g L}^{-1}$	[١٠٩]
14	EXTRACTIVE spectrophotometric method	2-(5-Bromo - 2-Oxindolin-3-ylidene)Hydrazine	تقدير Cu^{+2} في السبائك والمستحضرات الصيدلانية وكانت الحدود المطاوعة قانون بير- لامبرت (1.0-8.0 $\mu\text{g/ml}$) $\lambda_{\text{max}}=510\text{nm}$ pH=4-6 S= 25 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ $\epsilon = 2.538 \times 10^3 \text{ L mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[١١٠]
15	Extractive spectrophotometric method	2-Chlorobenzaldehyde thiohydrazine	تقدير Cu^{+2} في عينات السبائك الاسمدة وعينات البيئية مثل الخضار الورقية وعينات المياه وكان التركيز المطاوع قانون بير- لامبرت 7-5 μgml^{-1} . S= 0.01851 μgcm^{-2} $\epsilon=0.3429 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[١١١]

Objectives of the Study

12.1- اهداف الدراسة

- 1- تحضير كاشف جديد من مركبات شف أزو بطريقة الأزوتة التقليدية ودراسة مواقع تناسقه مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة ومعرفة سلوكها المخلي باستخدام التقنيات الطيفية

- 2- تشخيص الكاشف المحضر باستخدام تقنيات (UV-Vis) و (FT-IR) و ($^1\text{HNMR}$)
- 3- دراسة تقدير هذه الايونات طيفيا من خلال تحديد الظروف الفضلى لتكوين المعقدات وتشمل تأثير الدالة الحامضية وتركيز الكاشف وتأثير الزمن ودرجة الحرارة وتعيين التراكيز التي تطاوع قانون بير - لامبرت بواسطة منحنى المعايرة وحساب ثوابت الاستقرارية ودراسة الدوال الترموديناميكية (ΔH , $S\Delta$, ΔG) للمعقدات في درجات حرارية مختلفة ، و ايجاد نسبة الفلز: الكاشف بطريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة وتحليل الميل.
- 4- تحضير المعقدات الصلبة وتشخيصها بتقنية (UV-Vis) و (FT-IR) و ($^1\text{HNMR}$) والتوصيلية المولارية الكهربائية والحساسية المغناطيسية ثم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المحضرة.

الفصل الثاني

الجزء العملي

Chapter Two

Experimental

Part

-Experimental Part 1.2**2- الجزء العملي:****المواد الكيميائية المستخدمة**

يبين الجدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة والمجهزة من الشركات المبنية
ازاء كل منها ودرجة نقاوتها

NO .	Name	Molecular Formula	M.wt g/mol	Company	purity %
1	4-aminoantipyrine	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	203.24	C.D.H	99.0
2	Absolute Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	Haymankimia	99
3	Acetone	(CH ₃) ₂ CO	58.08	B.D.H	99.0
4	Ammonium acetate	CH ₃ COONH ₄	77.08	Fluka	99.0
5	Ammonium hydroxide	NH ₄ OH	35.03	Merck	35.04
6	Chloroform	CHCl ₃	119.39	Fluka	97.0
7	Chloroform	CHCl ₃	119.39	Fluka	97.0
8	Cobalt(II) chloride hexahydrate	CoCl ₂ .6H ₂ O	237.93	B.D.H	99.0
9	Copper(II) chloride dihydrate	CuCl ₂ .2H ₂ O	170.48	B.D.H	98.0
10	Dimethyl formamide(DMF)	C ₃ H ₇ NO	73.09	B.D.H	99.0
11	Dimethyl Sulphoxide(DMSO)	C ₂ H ₆ SO	78.13	B.D.H	98.0
12	Glacial acetic acid	CH ₃ COOH	60.05	B.D.H	99.8
13	Hydrochloric acid	HCl	36.5	B.D.H	37.0
14	Methanol	CH ₃ OH	32.04	Fluka	99.0
15	Nickel(II)chloride hexahydrate	NiCl ₂ .6H ₂ O	237.69	B.D.H	99.0
16	Nitric acid	HNO ₃	63.01	Fluka	65.0
17	P- nitroaniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138.12	C.D.H	99.0
18	Salicyaldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	122.12	B.D.H	99.0
19	Sodium hydroxide	NaOH	40	B.D.H	98.0
20	Sodium nitrite	NaNO ₂	69	B.D.H	98.0

Apparatus

2.2 - الاجهزة المستخدمة

1-جهاز قياس الدالة الحامضية

pH-meter, inolab, WTW,530, Germany

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

2-مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الحزمة

UV-Vis-6100 PC Double beam Spectrophotometer, EMCLAB, Germany

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

3- جهاز تنظيم درجة الحرارة

Thermostatic Circulator bath-JSRC-13C.Korea.

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

4- فرن التجفيف

Oven BS size two, Gallenkamp, England

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

5-مسخن مع محرك مغناطيسي

.Heater with magnatic stirrer MR Hei-standard, Heldolph, Germany

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

6-جهاز قياس التوصيلية الكهربائية المولارية

Conductivity meter, Digital,inolab, Germany

جامعة كربلاء- كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء

7- ميزان الكتروني حساس ذو اربع مراتب عشرية

Balance BL 2105, Sartorius, Germany

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

8-جهاز قياس درجة الانصهار

Melting point, SMP30, Strut, England

جامعة كربلاء - كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء

9 - و جهاز قياس طيف الاشعة تحت الحمراء

FT-IR spectrophotometer 8400S, Shimadzu, Japan

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

FT-IR spectrophotometer IRAffinity-1S, Shimadzu, Japan.

جامعة كربلاء- كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء

10-جهاز مطياف الرنين النووي المغناطيسي

Inova 400 MHZ, 1HNMR Spectrophotometer

جامعة البصرة- كلية التربية للعلوم الصرفة- قسم الكيمياء

11- جهاز قياس الحساسية المغناطيسية

Auto Magnetic Susceptibility Balance, Sherwood, England

جامعة المستنصرية - كلية العلوم - قسم الكيمياء

Experimental Part

3.2 - الجزء العملي

Synthesis of Reagent

1.3.2 - تحضير الكاشف [١١٢]

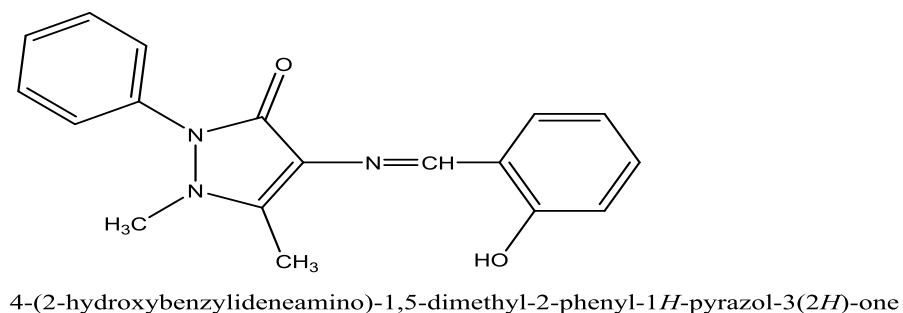
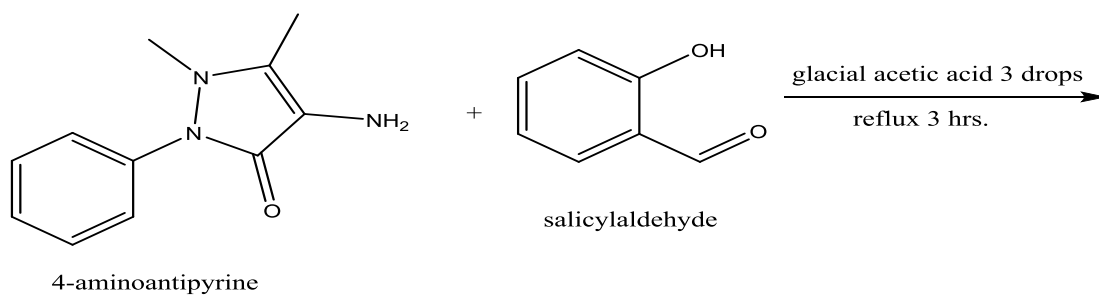
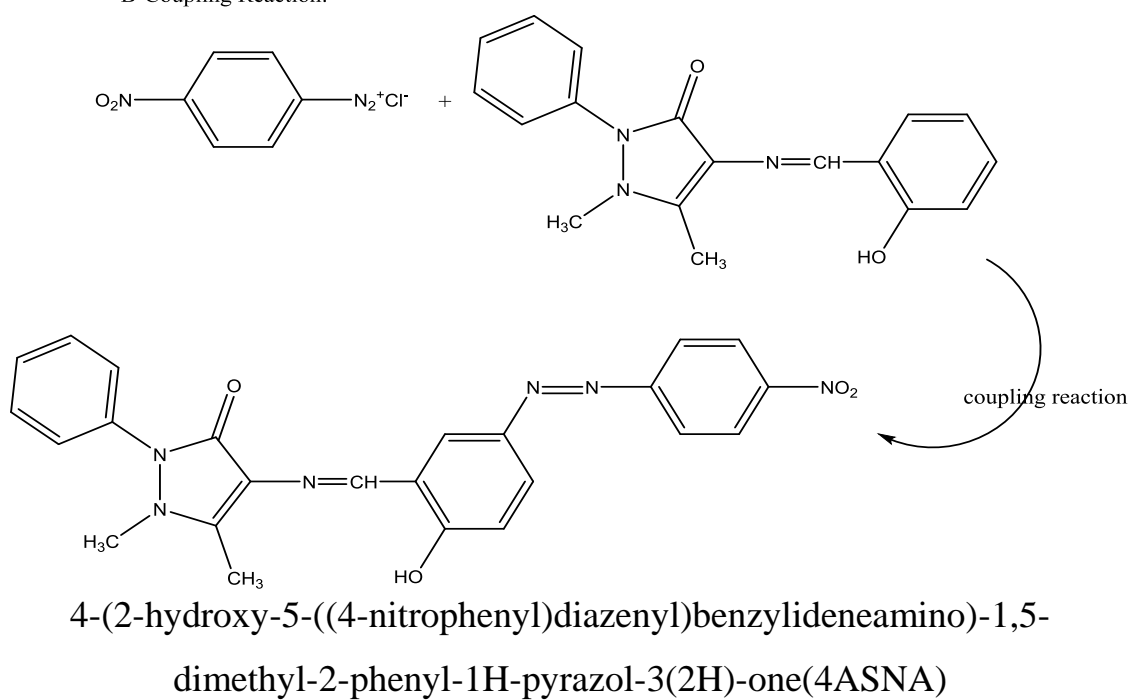
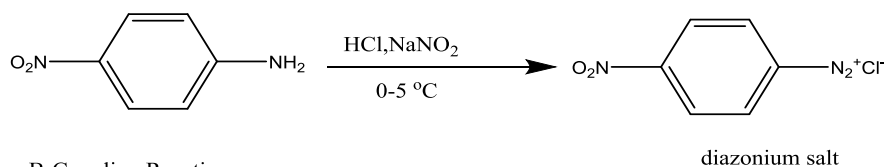
تم تحضير الكاشف بخطوتين:

الخطوة الاولى:-

حضر مشتق لقاعدة شف من إذابة (0.001mole, 2.03 g) من (4-aminantipyrine) في (20ml) من الايثانول ثم مزجها مع محلول (0.01 mole , 1.22g) من Salicylaldehyde المذاب في (20ml) ايثانول في دورق التصعيد مع اضافة ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد وسخن المزيج بعملية التصعيد لمدة ثلاثة ساعات بعدها تم تبريد مزيج التفاعل وتكون راسبا أصفر اللون تم ترشيحه وغسله بالايثانول وترك ليحجف في الهواء واعيدت بلورته بالكحول الايثيلي المطلق .

الخطوة الثانية: الازوتة - تم اذابة (0.002mole, 0.276g) من p-Nitroaniline في مزيج (4ml HCl+20ml d.w) ثم برد في حمام ثلجي بدرجة $0^{\circ}C$ - 5 ثم اضيف اليه محلول نترتيت الصوديوم (0.01mole, 0.69g) المذاب في (10ml) من الماء المقطر بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى المحلول لمدة 15 دقيقة لتحضير ملح الديازونيوم ويضاف بالتدريج إلى محلول قاعدة شف المحضرة في الخطوة الاولى (0.002mole) (0.614g) المذابة في (20ml) من الايثانول و (25ml) من 10% هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع التحريك المستمر والتبريد إلى درجة حرارة ($0^{\circ}C$ - 5) فنلاحظ تلون المحلول باللون البرتقالي المحمر وترك لمدة ساعة مع التحريك والتبريد بعدها تعدل قيمة الاس الهيدروجيني إلى pH=7 ثم ترك لمدة 15 دقيقة ليترسب ورشح وترك ليحجف في الهواء ثم تمت إعادة بلورته بالايثانول المطلق وكانت نسبة الناتج 77.4% والمخطط (1-2) يبين خطوات التفاعل ويبين الجدول (2-2) التركيب الكيميائي للكاشف وبعض الخصائص

الفيزيائية

The first Step**The second Step**

المخطط (1-2) يوضح خطوات تحضير الكاشف

جدول (2-2) الصيغة الجزيئية والخصائص الفيزيائية للكاشف (4-ASNA) المحضر

اسم الكاشف ورمزه	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي (g\ mol)	درجة الانصهار (C°)	نسبة المنتج (%)	اللون
4-(2-hydroxy-5-((4-nitrophenyl)diazonyl)benzylideneamin)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one(4ASNA)	C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₄	456	145-149	77.4	برتقالي محمر

preparation of standard solution

4.2- تحضير المحاليل القياسية

preparation of Ligands solution

1.4.2- تحضير محلول الكاشف

تم تحضير محلول الكاشف بتركيز (1×10^{-3} M) وبإذابة (0.0456g) من الكاشف في الايثانول المطلق واكمل الحجم إلى 100ml بالمذيب نفسه، ومن هذا المحلول حضر محاليل أخرى قياسية بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

2.4.2- تحضير المحاليل القياسية للأيونات الفلزية [١١٣]

Preparation of Standard Solution of metal ions

1.2.4.2- تحضير محلول أيون الكوبلت (II) بتركيز 1×10^{-3} M

حضر المحلول بإذابة (0.0237g) من مركب كلوريد الكوبلت (II) سداسي الماء في الماء المقطر واكمل الحجم إلى 100 ml في المذيب نفسه، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

2.2.4.2- تحضير محلول أيون النيكل (II) بتركيز 1×10^{-3} M

حضر المحلول بإذابة (0.0237g) من مركب كلوريد النيكل (II) سداسي الماء في الماء المقطر واكمل الحجم إلى 100 ml في المذيب نفسه، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه.

3.2.4.2- تحضير محلول أيون النحاس (II) بتركيز 1×10^{-3} M

حضر المحلول بإذابة (0.0170 g) من مركب كلوريد النحاس (II) ثنائي الماء في الماء المقطر واكمل الحجم الى 100ml في المذيب نفسه ، ومن هذا المحلول القياسي حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب بالمذيب نفسه .

3.4.2- تحضير المحلول المنظم [١١٤] Preparation of Buffer Solution

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز (0.01M) من اذابة (0.770g) من خلات الأمونيوم في 1000 ml من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة 1L ومن هذا المحلول تم تحضير عدة محاليل بمدى واسع من الدوال الحامضية تراوحت بين (pH=4-10) بإضافة قطرات من محلول الأمونيا وحامض الخليك المركزين إلى محلول خلات الأمونيوم قبل اكمال الحجم المطلوب.

Primary Investigation

5.2- الاختبارات الأولية

1.5.2- دراسة طيفية للكاشف المحضر

اخذت قنينة حجمية سعة (10m L) ووضع فيها (1ml) من محلول الكاشف 4-ASNA (M) 1×10^{-3} واكمل الحجم إلى (10 ml) بالكحول الايثيلي المطلق ليصبح التركيز النهائي (M) 1×10^{-4} واجري مسح طيفي في المنطقة فوق البنفسجية - المرئية من الطيف ضمن المدى (200 - 800)nm مقابل الايثانول بوصفه مرجعا وباستعمال خلايا من الكوارتز ذات ممر ضوئي (1 cm) .

2.5.2- الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشف مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 ml) ووضع فيها (1ml) من محلول الأيون الفلزي مع (1ml) من محلول الكاشف كلاهما بتركيز (M) 1×10^{-3} مع الرج المستمر اذ لوحظ ظهور لون جديد بعدها قسم المزيج إلى قسمين اضيف إلى أحدهما قطرات من محلول (0.01M) هيدروكسيد الصوديوم فضلا عن القسم الثاني قطرات من (0.01M) حامض الهيدروكلوريك وذلك لمعرفة تأثير الدالة الحامضية على التفاعل ، اذ إن الغرض من هذه الدراسة هو لتحديد الدالة الحامضية الفضلى لتفاعل الكاشف مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة .

3.5.2- تعيين الطول الموجي الاعظم للامتصاص للمعقدات المحضرة

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10ml) ووضع فيها (1ml) من محلول الأيون الفلزي مع (1ml) من محلول الكاشف وكلاهما بتركيز (M) 1×10^{-3} وأكمل الحجم بالايثانول

ليصبح التركيز ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) ثم اجري مسح طيفي لهذا المحلول في المنطقة فوق البنفسجية - المرئية عند المدى (200-800nm) .

Optimum Conditions

6.2- تحديد الظروف الفضلى [١١٥]

Studying the pH Effect

1.6.2- دراسة تأثير الدالة الحامضية

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 ml) وضع فيها (1ml) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) مع (1ml) من محلول الكاشف بالتركيز نفسه وأكمل الحجم بالمحلول المنظم وذلك بتغيير قيمة pH لكل محلول محضر بمدى (pH=4-10) ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{\max}) لكل معقد لمعرفة الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد.

2.6.2- تأثير تركيز الكاشف

Studying Effect of the Reagent Concentration

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10ml) وضع فيها (1ml) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ثم أضيف إليها حجوم مختلفة من محلول الكاشف بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) تراوحت بين (0.5-3.5 ml) وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد للحصول على مدى واسع من التراكيز ($0.5 \times 10^{-4} - 3.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{\max}) لكل معقد مقابل البلاتك المحضر، إن الغرض من هذه الدراسة هو إيجاد أفضل تركيز للكاشف .

Studying Effect of the Time

3.6.2- دراسة تأثير الزمن

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10ml) وضع فيها (1ml) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ثم أضيف لكل منها التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{\max}) لكل معقد مقابل البلاتك المحضر وعند فترات زمنية مختلفة تراوحت بين (1-70) min .

Studying Effect of the Temperature

4.6.2- دراسة تأثير درجة الحرارة

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10 ml) وضع فيها (1ml) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ثم أضيف لكل منها التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف . وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد ووضعت المحاليل في حمام مائي ذو مديات من درجات

الحرارة تتراوح بين C° (10-70) ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل البلاتك المحضر .

5.6.2- دراسة تأثير ترتيب الاضافة Studying Effect of the Order of Addition

ليبيان تأثير ترتيب اضافة مكونات التفاعل في امتصاص المعقد اعتمدت أربعة أنواع من ترتيب الاضافة إذ اعتمد الترتيب الأول على اضافة (1ml.) من محلول الأيون الفلزي بتركيز $(1 \times 10^{-3} M)$ ثم إضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف واكمل الحجم إلى (10ml) بالدالة الحامضية الفضلي لكل معقد ثم قيست الامتصاصية عند (λ_{max}) مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا .

أما الترتيب الثاني فتضمن إضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف ثم إضافة (1ml) من محلول الأيون الفلزي بتركيز $(1 \times 10^{-3} M)$ وأكمل الحجم إلى (10ml) بالدالة الحامضية الفضلي لكل معقد ثم قيست الامتصاصية عند (λ_{max}) مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا .

واعتمد الترتيب الثالث على إضافة (1ml) من محلول الأيون الفلزي بتركيز $(1 \times 10^{-3} M)$ وتعديل الدالة الحامضية بالاعتماد على pH الفضلي لكل معقد ثم إضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف وأكمل الحجم إلى (10 ml) بالدالة الحامضية الفضلي لكل معقد ثم قيست الامتصاصية عند (λ_{max}) مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا .

واعتمد النوع الرابع من الإضافة على اضافة التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف وعدلت الدالة الحامضية بالاعتماد على pH الفضلي لكل معقد ثم اضيف (1ml) من محلول الأيون الفلزي بتركيز $(1 \times 10^{-3} M)$ وأكمل الحجم إلى (10 ml) بالدالة الحامضية الفضلي لكل معقد ثم قيست الامتصاصية عند (λ_{max}) مقابل البلاتك المحضر.

6.6.2- دراسة منحنى المعايرة Studying the Calibration Curve

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10ml) ووضع فيها (1ml) من محلول الأيون الفلزي بتركيز مختلفة تراوحت بين $(1.5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4} M)$ اي ما يعادل $(0.1-12.5) \mu g/ml$ بالنسبة الأيون النحاس و $(2.55 \times 10^{-5} - 1.36 \times 10^{-4})$ بالنسبة لأيون النيكل أي ما يعادل $(1.5-8) \mu g/ml$ و $(1.6 \times 10^{-6} - 1.9 \times 10^{-4} M)$ بالنسبة لأيون الكوبلت اي ما يعادل $0.1-7.5 \mu g/ml$ و ثم اضيف اليها التركيز الأفضل لكل معقد من الكاشف واكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلي لكل معقد ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل البلاتك المحضر [١١٦] .

7.6.2- دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة [١١٧]

Studying stoichiometry of the composition complexes

من خلال هذه الدراسة تم ايجاد نسبة الأيون الفلزي إلى الكاشف للمعقد المتكون في المحلول باستعمال طرق النسب المولية والتغيرات المستمرة وتحليل الميل وتتلخص فيما يلي :-

1.7.6.2- طريقة النسب المولية

اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10ml) ووضع فيها (1ml) من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) واضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشف تراوحت بين (0.5-4ml) و بالتركيز الافضل لكل معقد وأكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد ، ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل البلائك المحضر .

2.7.6.2- طريقة التغيرات المستمرة (جوب)**Method of the Continuous Changes (Job)**

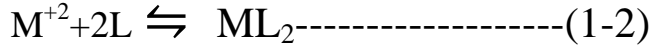
اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (10ml.) ووضع في كل منها حجوم مختلفة تراوحت بين (0.5-4)ml من محلول الأيون الفلزي بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) ثم اضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشف تراوحت بين (0.5-4) ml وبالتركيز الأفضل لكل معقد واكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلي لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد ، ثم قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل البلائك المحضر .

Slope analysis**3.7.6.2- طريقة تحليل الميل**

يتم في هذه الطريقة تقسيم ميل تركيز الافضل للكاشف لجميع المعقدات المحضرة بالاستعانة بطريقة العمل المذكورة في الفقرة 2.6.2 من هذا الفصل على ميل منحنى المعايرة لجميع المعقدات المحضرة .

8.6.2- دراسة استقراريه المعقدات في محاليلها [١١٨]**Studying the Stability of Complexes in their Solutions**

تم دراسة استقراريه المعقدات المحضرة وذلك بوساطة حساب درجة التفكك وثابت الأستقرارية للمعقدات عند درجة حرارة المختبر بالاعتماد على نتائج النسب المولية ومن خلال الاستعانة بالمعادلات التالية



$$ac \quad 2ac \quad (1-\alpha)c$$

$$K_{st} = \frac{(1-\alpha)c}{(\alpha c)(2\alpha c)^2} \text{-----} (2-2)$$

$$K_{st} = \frac{(1-\alpha)}{4(\alpha^3 c^2)} \text{-----} (3-2)$$

$$K_{inst} = \frac{1}{kst.} \text{-----} (4-2)$$

$$\alpha = \frac{Am - AS}{Am} \text{-----} (5-2)$$

إذ إن:

α : درجة التفكك Am : امتصاص المعقد عند اعظم قيمة

AS : امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ C : التركيز المولاري للمعقد

L : الكاشف المحضر M^{+2} : الايون الفلزي

9.6.2- دراسة تعيين الدوال الترموديناميكية ($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$) لتكوين المعقدات [١١٩]

اخذت قناني حجمية سعة (10 ml) ووضع فيها (1ml) من محلول الأيون الفلزي بتركيز (1×10^{-4}) واضيف اليها حجوم مختلفة من الكاشف بالتركيز نفسه إذ اضيف إلى القنينة الأولى نقصان في الحجم الكاشف (2ml) أي نسبة (الفلز : الكاشف) (1:2) الذي يعد التركيز المتفكك ويضاف إلى القنينة الثانية زيادة في حجم الكاشف (4ml) أي نسبة (الفلز : الكاشف) (4:1) الذي يعد التركيز غير المتفكك ثم أكمل الحجم بالدالة الحامضية الفضلى لكل معقد مع مراعاة الظروف الفضلى لكل معقد متكون وبعدها قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا عند درجات حرارية مختلفة (55- 15) م° ورسمت العلاقة بين الامتصاصية ومقلوب درجة الحرارة . وتم حساب التغير في الطاقة الحرة بالاعتماد على ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة في كل درجة حرارية.

$$\Delta G = -RT \ln K_{St.} \text{-----} (1-2)$$

إذ إن :

$R =$ ثابت الغازات العام وقيمته $8.314 J \text{ mol.K}$

$T =$ درجة الحرارة المطلقة $(237.15+tC^\circ)$

أما التغير في المحتوى الحراري الإنثالي ΔH° فتم حسابه باستخدام معادلة فان ت هوف *Vant Hoff* إذ رسمت العلاقة بين لوغاريتم ثابت التوازن $\log K_{st}$ مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ إذ يمثل الميل العلاقة الخطية للمقدار $-\Delta H^\circ / 2.303R$ ومنه يتم حساب قيمة (ΔH°) .

$$\text{Slope} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} \text{-----}(2-2)$$

أما المعادلة المستخدمة في حساب التغير في الإنتروبي (ΔS°)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{-----}(3-2)$$

10.6.2- المعالجة الإحصائية للنتائج [١٢٠]

Statistical Treatment of the Results

Precision

1.10.6.2- التوافق

تم تعيين توافق الطريقة التحليلية بإيجاد الانحراف القياسي $(S.D)$ و الانحراف القياسي النسبي $(\%R.S.D)$ من خلال اعادة القياس خمس مرات لثلاث تراكيز ولكل معقد مع تثبيت الظروف الفضلي لكل معقد وبعدها قيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند (λ_{max}) لكل معقد مقابل الماء والايثانول بوصفه مرجعا .

$$(X) = \frac{\sum xi}{n} \text{-----}(1-2)$$

(Xi) : هي الامتصاصية لكل قراءة.

n : هي عدد القراءات

x : المتوسط الحسابي

$$S. D = \sqrt{\frac{\sum (Xi-x)^2}{n-1}} \text{-----}(2-2)$$

$$\%RSD = \frac{S.D}{X} \times 100 \text{-----}(3-2)$$

Accuracy**2.10.6.2- الضبط (الدقة)**

تم تعيين ضبط الطريقة التحليلية المتبعة لتقدير الأيونات الفلزية (II) مع الكاشف المحضر وذلك بتطبيق الظروف الفضلى لمنحنيات المعايرة ومن خلالها تم حساب كل من الخطأ النسبي المئوي (E_{rel}) ونسبة الاستيعادية ($\%Re$).

$$\%E_{rel} = \frac{d}{\mu} \times 100 \text{-----}(4-2)$$

$$\%Re = 100 \pm \%E_{rel} \text{-----}(5-2)$$

إذ إن

$d =$ الفرق بين القراءة التحليلية والقراءة الحقيقية .

$\mu =$ القيمة الحقيقية

preparation of solid complexes**11.6.2- تحضير المعقدات الصلبة****1.11.6.2- تحضير معقد الكوبلت (II)**

حضر المعقد بنسبة مولية (فلز :كاشف) (2:1) من اضافة (0.2379 g، 0.001 mol) من كلوريد الكوبلت سداسي الماء $CoCl_2.6H_2O$ المذاب في 20 ml من المحلول المنظم الأفضل ($pH=8$) إلى (0.002mol, 0.972g) من الكاشف المذاب في 40ml من الايثانول المطلق مع تثبيت الظروف الفضلي للمعقد و سخن بدرجة حرارة (70- 60) م لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب برتقالي مصفر وأعيدت بلورته بالايثانول المطلق وكانت نسبة الناتج % 79.2 .

2.11.6.2- تحضير معقد النيكل (II)

حضر المعقد بنسبة مولية (فلز :كاشف) (2:1) من اضافة (0. 2736g, 0.001 mol) من كلوريد النيكل سداسي الماء $NiCl_2.6H_2O$ المذاب في 20ml من المحلول المنظم الأفضل ($pH=8$) إلى (0.002mol, 0.972g) من الكاشف المذاب في 40 ml من الايثانول المطلق مع تثبيت الظروف الفضلي للمعقد و سخن بدرجة حرارة (70-60) م لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب اصفر وأعيدت بلورته بالايثانول المطلق وكانت نسبة الناتج % 73.9 .

3.11.6.2- تحضير معقد النحاس (II)

حضر المعقد بنسبة مولية (فلز : كاشف) (2:1) من اضافة (0.001mol,0.1705 g) من كلوريد النحاس ثنائي الماء $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ المذاب في 20ml من المحلول المنظم الافضل (pH=7) إلى (0.002 mol,0.972) من الكاشف المذاب في 40 ml من الايثانول المطلق مع تثبيت الظروف الفضلى للمعقد و سخن بدرجة حرارة (60-70) م° لمدة ساعة ثم ترك جانبا ليترسب إذ لوحظ تكون راسب اصفر مخضر واعيدت بلورته بالايثانول المطلق وكانت نسبة الناتج %78.1 .

12.6.2- دراسة ذوبانية المعقدات الصلبة

درست ذوبانية المعقدات الصلبة المحضرة بمجموعة من المذيبات العضوية مثل (ايثانول ، ماء ، ميثانول ، كلوروفوم، اسيتون، ثنائي مثيل فورم أميد ، ثنائي مثيل سلفوكسايد) وذلك بأخذ 0.01gm من رواسب المعقدات واذابتها في 5ml من المذيبات اعلاه [١٢١] .

13.6.2- دراسة التوصيلية الكهربائية Study of Electrical Conductivity

حضرت محاليل من المعقدات الصلبة المحضرة بتركيز (1×10^{-3}) وبدرجة حرارة الغرفة في مذيب الايثانول وقيست التوصيلية الكهربائية في جهاز التوصيلية الكهربائية المولارية [١٢٢] .

14.5.2- دراسة الحساسية المغناطيسية [١٢٣] Study of Magnetic Sensitivity

تم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات الصلبة المحضرة بدرجة حرارة المختبر (15م°) وبتابع طريقة فرادي Faraday method للحصول على قيم الحساسية الغرامية (X_g) وبالاعتماد على ثوابت باسكال وبذلك يتم حساب قيمة العزم المغناطيسي المؤثر (μ_{eff}) طبقا للعلاقة التالية :-

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{X_A \cdot T} B \cdot M \text{-----(1-2)}$$

إذ إن :

X_A = الحساسية الذرية

μ_{eff} = العزم المغناطيسي الفعال

$B \cdot M$ = وحدة العزم المغناطيسي (بورمغنتون)

T = درجة الحرارة المطلقة .

15.6.2- قياس درجة الانصهار للكاشف ومعقداته الصلبة

الغرض من هذه الدراسة هو المقارنة بين درجة انصهار الكاشف والمعقدات الصلبة للتأكد من تكوين المعقدات من خلال الاختلاف بين درجة انصهار الكاشف والمعقدات .

16.6.2- قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء

تم قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف والمعقدات الصلبة باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء باستعمال قرص من بروميد البوتاسيوم كحامل للنموذج وذو نقاوة عالية ضمن التردد $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ [١٢٤]

17.5.2- قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي HNMR للكاشف والمعقدات الصلبة

الغرض من قياس HNMR هو تعيين الصيغة التركيبية لها واعطاء معلومات مفصلة عن بنية الجزيئات وذلك عن طريق معرفة بنية البروتونات الموجودة في الكاشف والمعقدات .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Chapter Three

Result and

Discussion

Result and Discussion

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

1.3- الاختبارات الأولية لتفاعل الكاشف مع عدد من الأيونات الفلزية وتحديد الأيونات المنتخبة للدراسة.

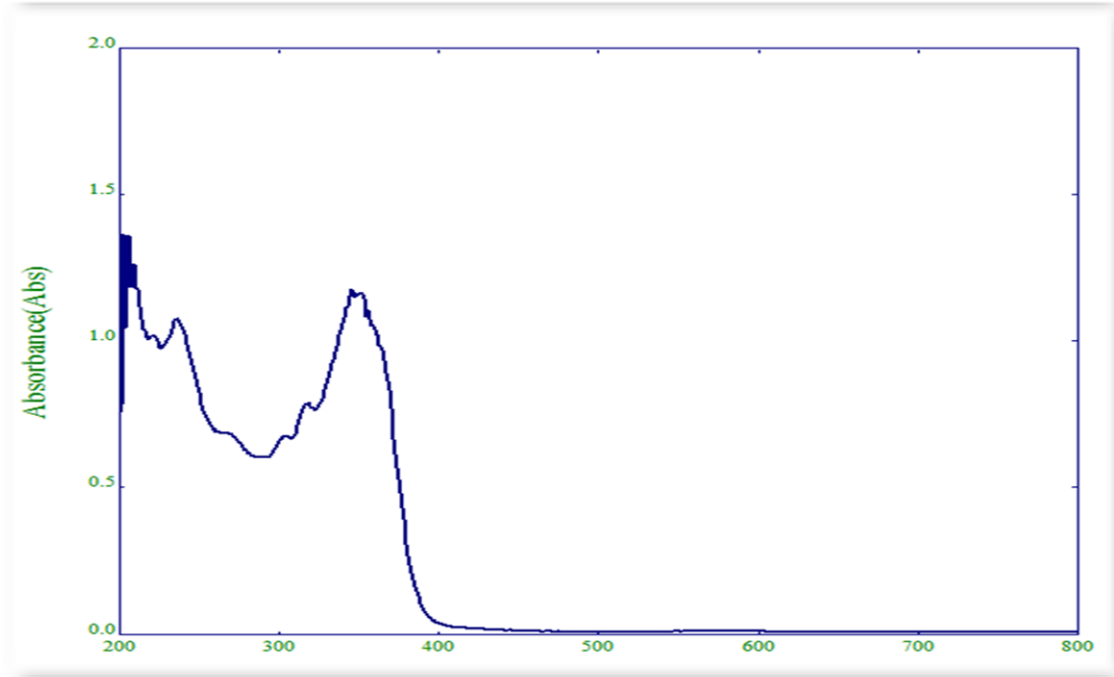
اجريت هذه الدراسة لمعرفة أي من هذه الأيونات الفلزية التي يمكن إن تتفاعل مع الكاشف إذ تم اختيار أيونات الأملاح الفلزية عالية النقاوة عن طريق التجربة مع ملاحظة التغير اللوني المصاحب عند إضافة الكاشف إلى الأيونات الفلزية وأتضح إن الكاشف يتفاعل مع هذه الأيونات (Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3}) ويكون محاليل ملونة وهذا يدل على حدوث تفاعل بين الكاشف وهذه الأيونات الفلزية، ولكن انتخبت أيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2}) ضمن ظروف التجربة المنتخبة وهي (الدالة الحامضية، التركيز، الزمن ودرجة الحرارة) لدراستها وتقديرها طيفياً [١٢٥].

2.3-الاطياف الالكترونية للكاشف

اجريت دراسة طيفية للكاشف (4-ASNA) المحضر في المنطقتين فوق البنفسجية - المرئية من الطيف في مذيب الايثانول بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) فأظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية حزمتي امتصاص عند الطول الموجي (348nm) و (269 nm) تعود الأولى للانتقال $n \rightarrow \pi^*$ والثانية للانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ للحلقات الأروماتية واتصالها بمجموعة الأزو [١٢٦] كما موضح في الشكل (1-3) وحزم الامتصاص للكاشف موضحة في الجدول (1-3).

جدول (1-3) الانتقالات الالكترونية وقيم الطاقة للكاشف

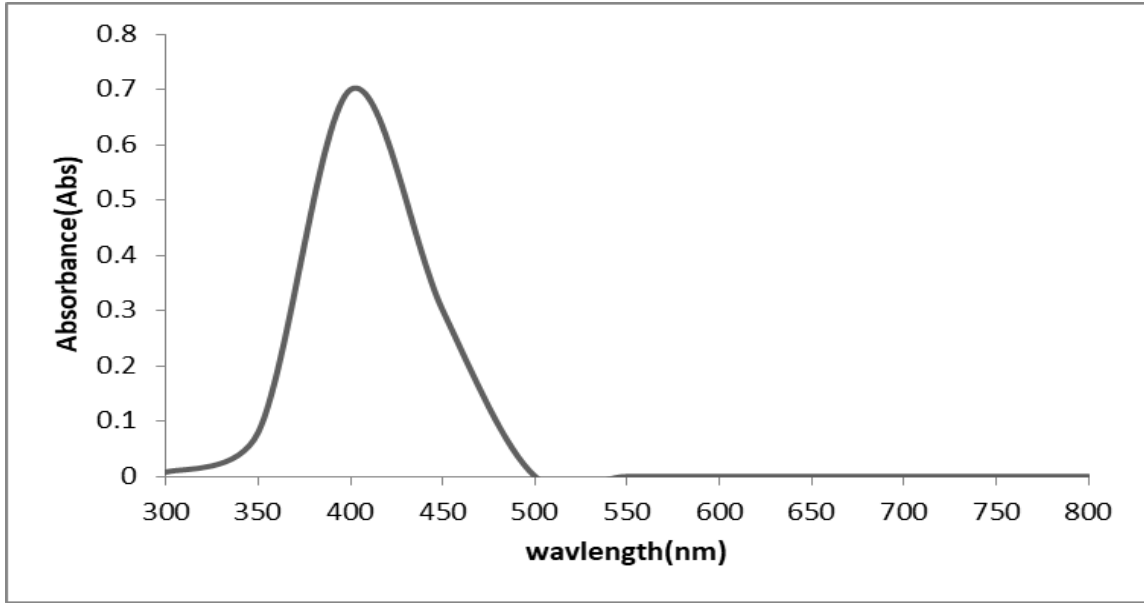
نوع الانتقال	العدد الموجي (cm^{-1})	الطول الموجي (nm)	الصيغة الجزيئية للكاشف
$n \rightarrow \pi^*$	28735	348	$C_{24} H_{20} N_6 O_4$
$\pi \rightarrow \pi^*$	37174	269	



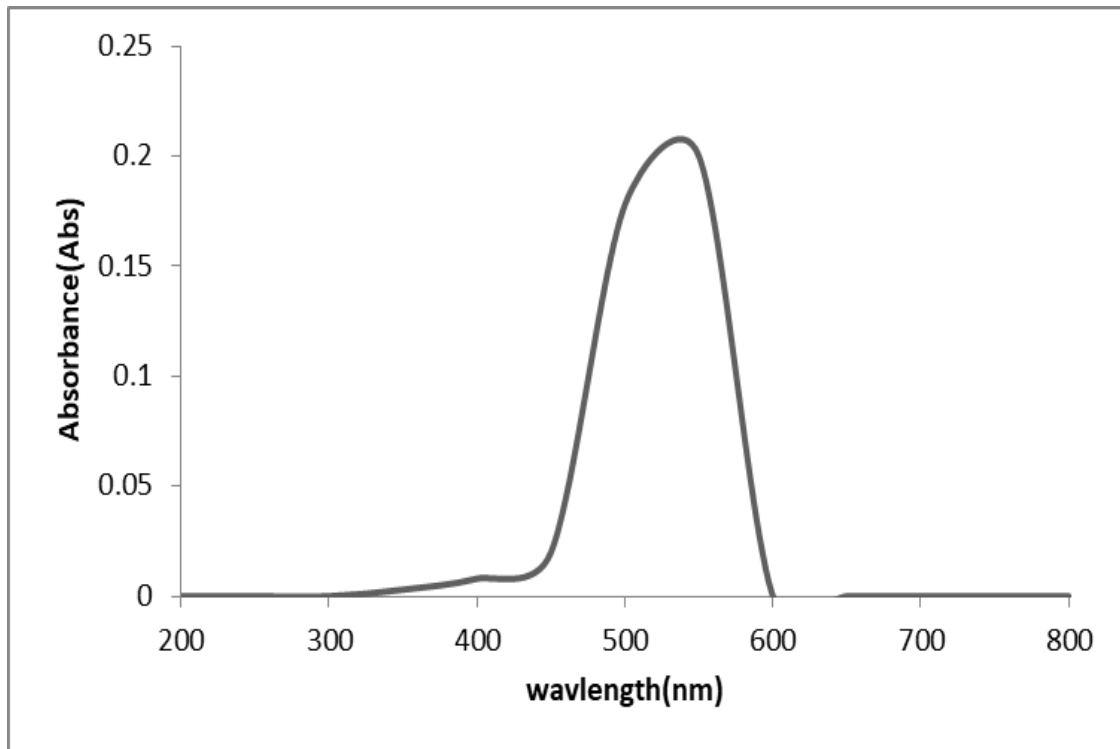
الشكل (1-3) الأشعة البنفسجية - المرئية للكاشف

3.3- أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدّات الكاشف المحضّر

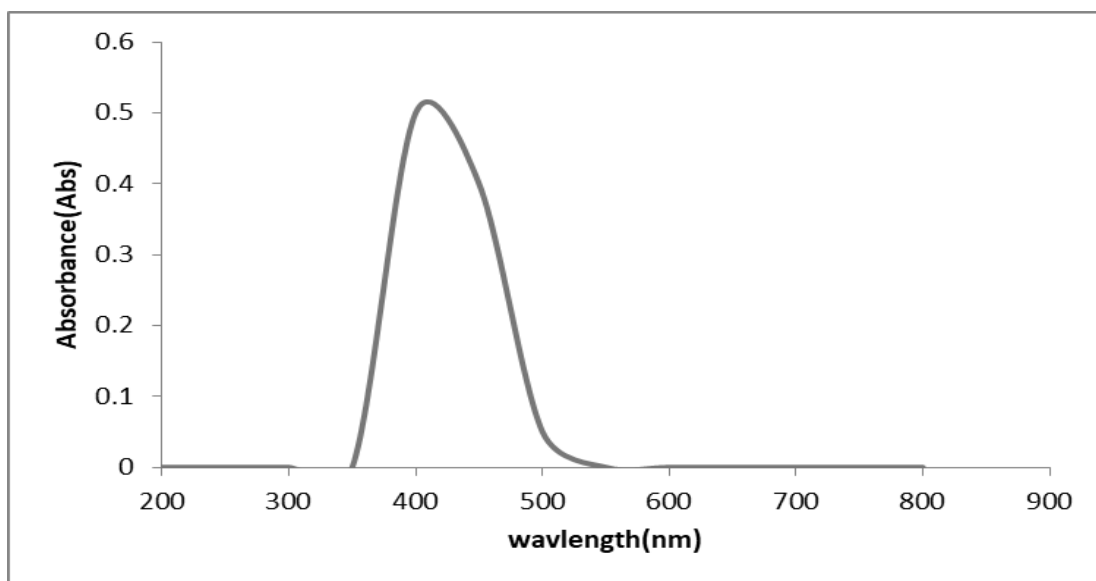
عند مقارنة طيف محلول الكاشف مع أطياف محاليل مزجه مع الأيونات الفلزية ($\text{Co}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$) كلا على انفراد بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) لوحظ إنها تعاني انزياحا أحمر نحو طول موجي أعلى مقارنة بطيف محلول الكاشف الحر وكذلك لوحظ تغيرات لونية واضحة مقارنة مع لون محلول الكاشف ويعود السبب إلى حدوث عملية التناسق بين الكاشف والأيونات الفلزية المنتخبة لتكوين المعقدات [١٢٧]، وتمثل الأشكال (2-3) (3-3) (4-3) أطياف المعقدات ، إذ تبين الأشكال إن معقد الكوبلت (2+) يحصل عنده امتصاص عند طول موجي أعظم مقداره 404 nm و معقد النيكل 534nm ومعقد النحاس 407 nm.



الشكل (2-3) الأشعة البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت (II)



الشكل (3-3) الأشعة البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل (II)



الشكل(3-4) الاشعة البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس (II)

4.3- دراسة الظروف الفضلى لتكوين المعقدات Study of the Optimum Condition

الغرض من هذه الدراسة هو معرفة الظروف الفضلى لتحضير المعقدات الصلبة والذائبة ومنها الدالة الحامضية، تأثير تركيز الكاشف والأيون الفلزي، المدة الزمنية اللازمة لإكمال التفاعل وتأثير درجة الحرارة [١٢٨].

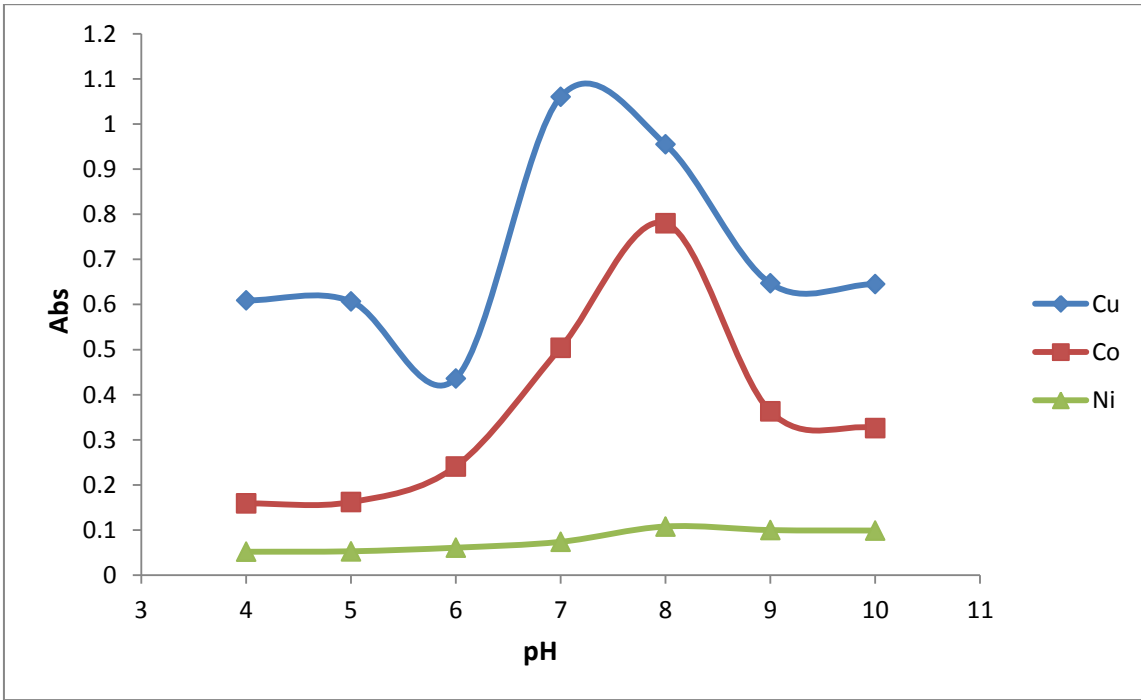
Studying the pH Effect

1.4.3- تأثير الدالة الحامضية

لغرض التعرف على الدالة الحامضية الفضلى تم اختيار مدى واسع من الدوال الحامضية تتراوح ما بين (pH=4-10) بفارق درجة واحدة لكل معقد بواسطة قياس الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم وتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) نتائج هذه الدراسة يظهرها الجدول (3-2) وكذلك الشكل (3-5) إذ لوحظ أن الشدة اللونية لمحاليل المعقدات تزداد تدريجياً لتصل إلى ذروتها عند الدالة الحامضية (pH =8) بالنسبة لمعقد الكوبلت و النيكل و (pH =7) بالنسبة لمعقد النحاس وهي تمثل قيمة pH الفضلى للوصول إلى أعلى امتصاص [١٢٩] ، تقل الشدة اللونية للمعقد بازدياد قيم الدالة الحامضية عند هذا الحد ويعود السبب إلى بدأ ترسيب أيون العنصر أو بسبب تكوين أيونات معقدة غير مستقرة .

جدول (3- 2) تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات

Metal ion Complex	pH\Abs.							
	λ_{\max} (nm)	4	5	6	7	8	9	10
Co ⁺²	404	0.1591	0.1626	0.2417	0.5049	0.7806	0.3631	0.3266
Ni ⁺²	534	0.052	0.053	0.061	0.074	0.108	0.100	0.099
Cu ⁺²	407	0.6099	0.6077	0.4366	1.0602	0.9559	0.6470	0.6451



شكل (3-5) تأثير الدوال الحامضية على تكوين المعقدات

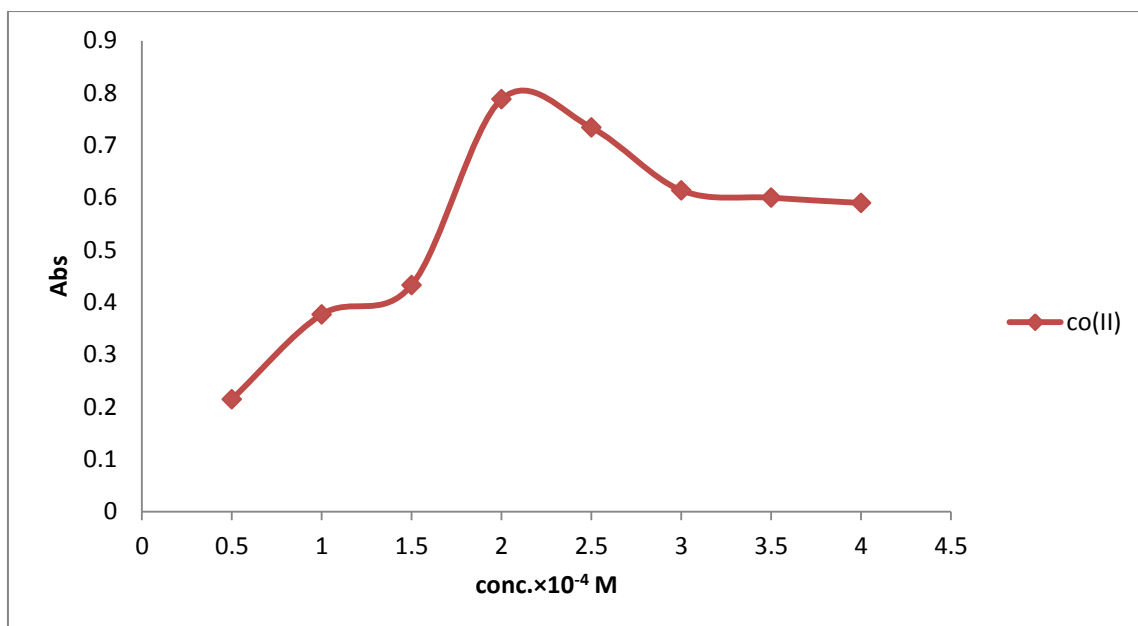
The Effect of Reagent Concentration

2.4.3- تأثير تركيز الكاشف

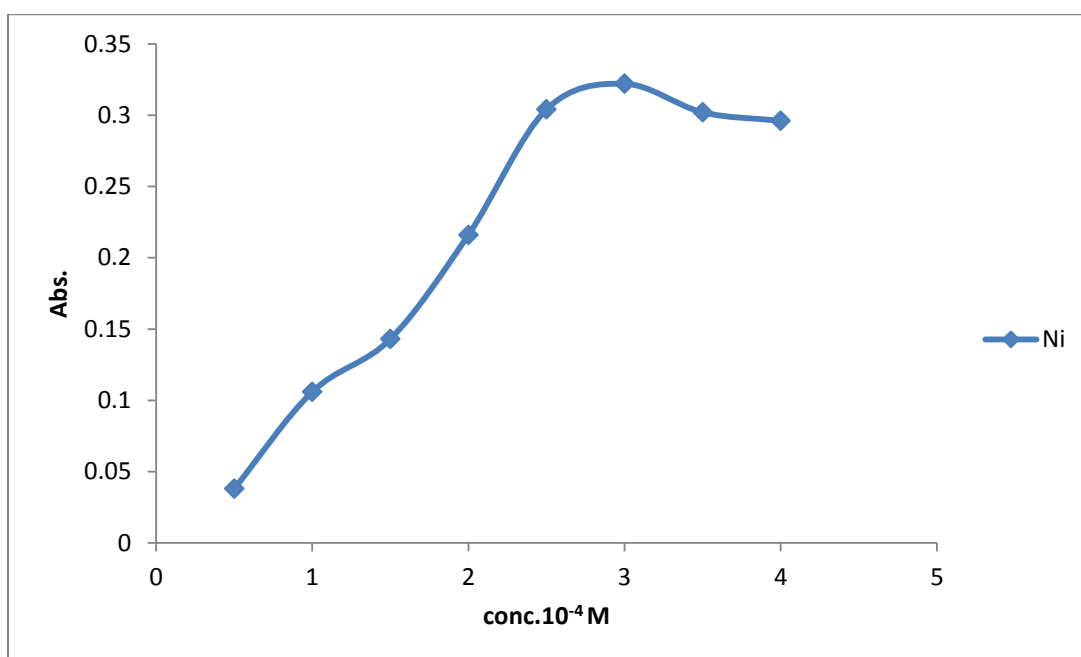
الغرض من هذه الدراسة هو إيجاد التركيز الأفضل للكاشف قيد الدراسة لتكوين المعقدات إذ نلاحظ إن قيم امتصاصية محاليل المعقدات عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص تزداد لتبلغ ذروتها عند التركيز ($2 \times 10^{-4} M$) لمعقد الكوبلت (II) و النحاس (II) ومعقد النيكل (II) ($3 \times 10^{-4} M$) وكما موضح في الجدول (3-3) والاشكال (3-6) ، (3-7) ، (3-8) والسبب يعود إلى دفع التفاعل بين الأيون الفلزي والكاشف باتجاه تكوين المعقد وإعطاء أفضل شدة لونية ثم تبدأ قيم الامتصاص بالتناقص عند زيادة تركيز الكاشف وربما يعود السبب في ذلك إلى حصول امتلاء أو اكتفاء المجال التناسقي للأيون مع الكاشف أو عدم ذوبانية الكاشف في المذيب بشكل تام ، إن التصرف الخاص بالكاشف في هذه الدراسة يماثل ما وجدته باحثون في دراسات طيفية أخرى [١٣٠].

جدول(3-3) يوضح التركيز الافضل للكاشف مع الايونات الفلزية ثنائية التكافؤ المحضرة

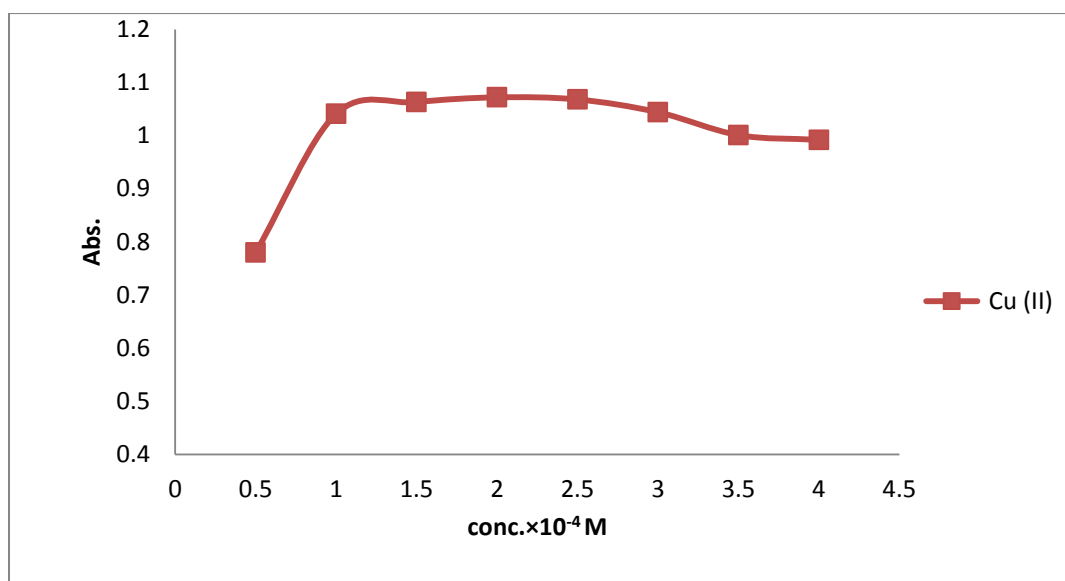
تركيز الكاشف $10^{-4} M$	الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم		
	Co(II) ($\lambda = 404 nm$)	Ni(II) ($\lambda = 534 nm$)	Cu(II) ($\lambda = 407 nm$)
0.5	0.215	0.038	0.780
1	0.377	0.108	1.041
1.5	0.433	0.143	1.063
2	0.788	0.216	1.072
2.5	0.734	0.304	1.068
3	0.614	0.322	1.044
3.5	0.600	0.309	1.001
4	0.590	0.296	0.992



الشكل (6-3) يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع الكوبلت (II)



الشكل (7-3) يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع النيكل (II)

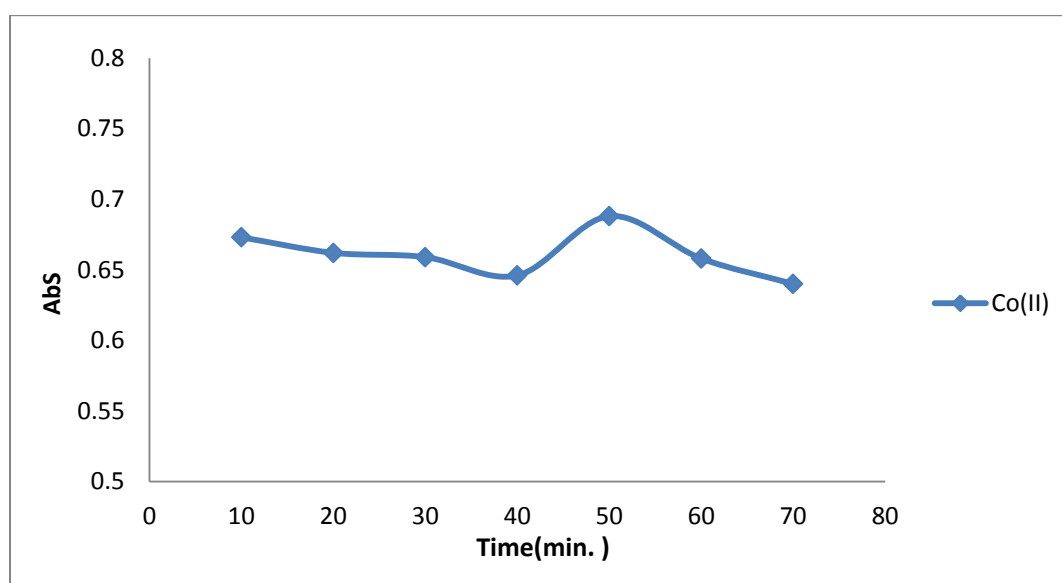


الشكل (8-3) يوضح التركيز الأفضل للكاشف مع النحاس (II)

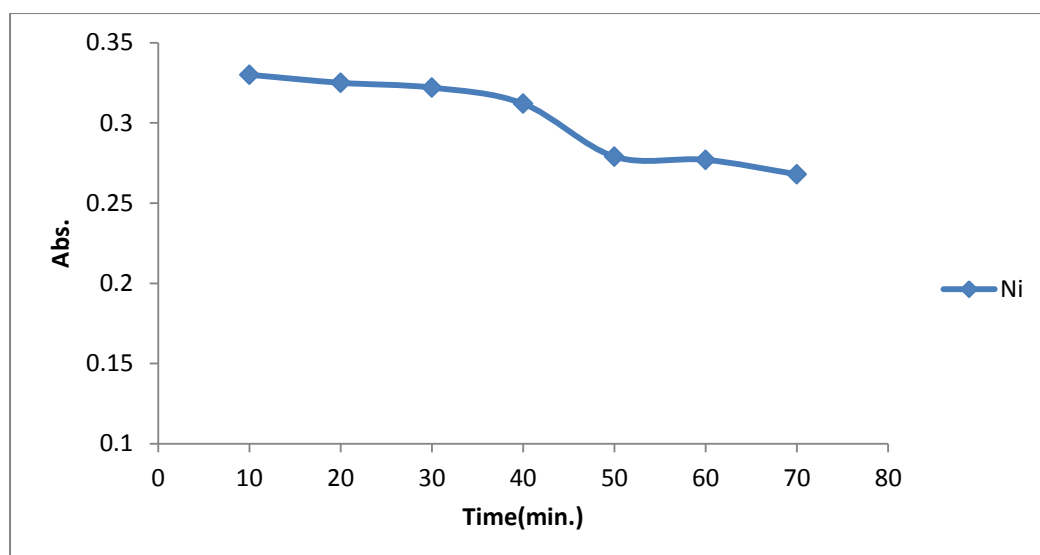
3.4.3 - تأثير المدة الزمنية

The Effect of Time

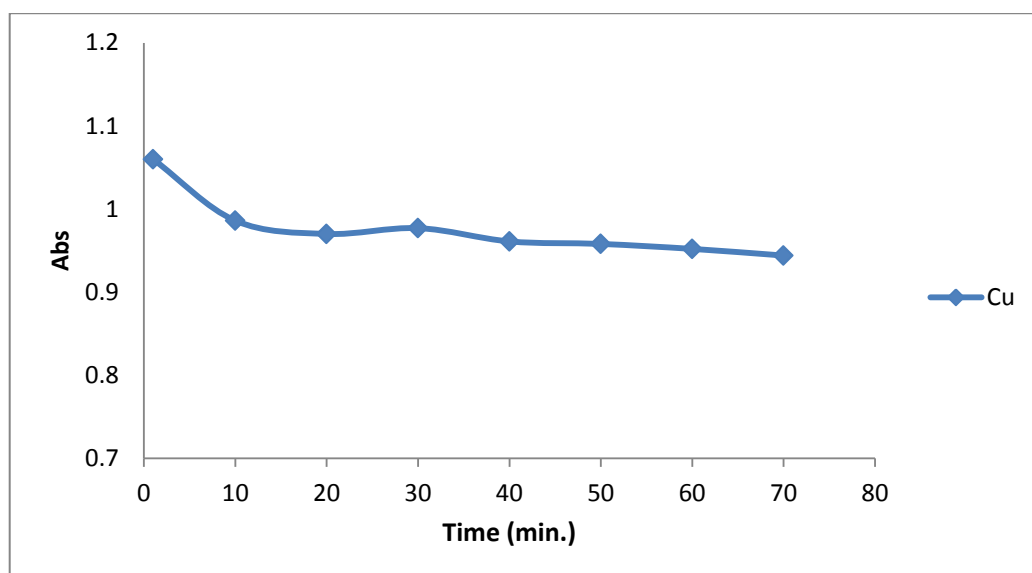
درس تأثير المدة الزمنية على تكوين واستقرارية المعقدات ضمن مدى من المدد الزمنية .-1 (70min.) وكما موضح في الشكل (3-9) و(3-10) و(3-11) بواسطة التغير الحاصل في امتصاص هذه المعقدات مع زيادة المدة الزمنية عند الطول الموجي الأعظم المحلول كل معقد ، إذ نلاحظ إن التفاعل اكتمل مباشرة عند اضافة محلول الكاشف إلى محلول الأيون الفلزي إذ نلاحظ من الشكل بقاء امتصاصية المعقدات ثابتة إلى فترة زمنية تصل إلى 70 دقيقة مما يدل على إن المعقدات ذات ثبوتية واستقرارية عالية [١٣١] .



الشكل (9-3) يوضح الزمن اللازم لتكوين معقد الكوبلت (II)



الشكل (3-10) يوضح الزمن اللازم لتكوين معقد النيكل (II)



الشكل (3-11) يوضح الزمن اللازم لتكوين معقد النحاس (II)

The Effect of Temperature

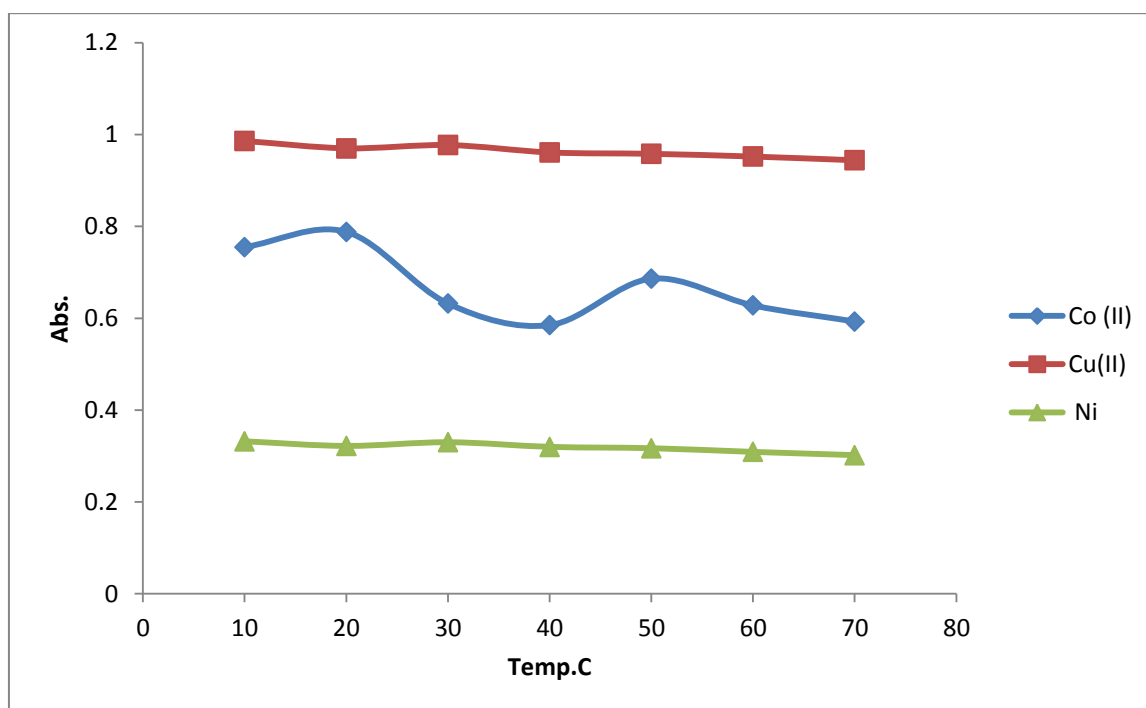
4.4.3- تأثير درجة الحرارة

الغرض من هذه الدراسة هو معرفة قابلية المعقدات على استقراره اتجاه الحرارة ، إذ يتبين من النتائج العملية إن قيم امتصاص المعقدات تبلغ ذروتها وتعطي افضل شدة لونية عند درجة الحرارة ما بين $(10-20) ^\circ C$ وهي الدرجة الحرارية المناسبة للحصول على افضل امتصاص وبعدها تقل امتصاصية المعقدات بازدياد درجة الحرارة ويعود السبب إلى نقصان استقراره المعقدات أو نتيجة تفككها في درجات الحرارة العالية [١٣٢] وكما موضح في الجدول

(4-3) والشكل (3-12).

جدول (3-4) : تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات

Temperature C°	Co(II) (λ =404nm)	Ni (λ =534nm)	Cu(II) (λ =407nm)
10	0.755	0.332	0.986
20	0.788	0.322	0.970
30	0.632	0.330	0.977
40	0.585	0.332	0.961
50	0.686	0.317	0.958
60	0.628	0.309	0.952
70	0.593	0.302	0.944



الشكل (3-12) تأثير درجة الحرارة على تكوين المعقدات

5.4.3- تأثير ترتيب الاضافة على تكوين المعقدات

The Effect of the Order of Addition on the Complexes Composition

ليبيان تأثير ترتيب الاضافة لمكونات التفاعل في امتصاصية المعقدات المحضرة قيد الدراسة اعتمدت أربعة طرائق للإضافة، كما موضح في الجدول (3-5) اظهر تأثيرا طيفيا في قيمة

الامتصاصية للمعقدات المحضرة قيد الدراسة فقد اعطى التعاقب الثاني والثالث والرابع من المزج امتصاصاً أوطاً [١٣٣] ، ويعود السبب في ذلك إلى تنافس الأيونات السالبة للحامض والقاعدة في الارتباط مع الفلز مما يؤدي إلى انخفاض قيم الامتصاص وهذا ما تشير إليه دراسات أخرى وعليه فإن تعاقب الاضافة الممثل في التعاقب الأول هو الذي يوصى به في تقدير الأيونات الفلزية (II) .

جدول (٥-٣) تأثير ترتيب الاضافة في امتصاصية المعقدات

Sequence of number	Sequence of addition	Abs. of Co(II) complex	Abs. of Ni(II) complex	Abs. of Cu(II) Complex
1	M+L+pH	0.788	0.330	1.060
2	L+M+pH	0.777	0.320	1.041
3	M+pH+L	0.774	0.315	0.998
4	L+pH+M	0.757	0.299	0.977

M: الأيون الفلزي (II)، L: الكاشف ، pH: الدالة الحامضية الفضلى لكل معقد

Study of calibration Curve

6.4.3- دراسة منحنى المعايرة

من الظروف الفضلي التي توصلت اليها الدراسة تم اعتماد منحنى المعايرة لتحديد مدى التراكيز التي تطاوع قانون بير - لا مبرت لمحاليل الأيونات الفلزية(2+) مع الكاشف المحضر قيد الدراسة وعند مدى واسع من التراكيز تراوحت بين (1.6×10^{-6} - 1.9×10^{-4} M) بالنسبة لأيون الكوبلت (2+) و بالنسبة لأيوني النيكل و النحاس(2+) (1.7×10^{-6} - 1.3×10^{-4} M) أي ما يعادل (0.1-12.5 $\mu\text{g/ml}$) لأيونات الكوبلت والنيكل والنحاس ، لقد استبعدت تراكيز عديدة منها بسبب الانحراف عن قانون بير - لا مبرت وظهور قسم امتصاص خارج حدود القياس ولهذا فإن التراكيز التي تطاوع قانون بير - لا مبرت ضمن المدى (1.6×10^{-6} - 1.9×10^{-4}) M أي ما يعادل (0.1- 7.5) $\mu\text{g/ml}$ بالنسبة لأيون الكوبلت(2+) و (2.55×10^{-5} - 1.36×10^{-4}) أي ما يعادل (8- 1.5) $\mu\text{g/ml}$ بالنسبة لأيون النيكل(2+) و (1.7×10^{-6} - 1.3×10^{-4} M) أي ما يعادل (0.1-12.5) $\mu\text{g/ml}$ بالنسبة لأيون النحاس(2+) .

وتبين الأشكال (13-3) و (14-3) و (15-3)، منحنيات المعايرة ومنها تم حساب معامل الامتصاص المولاري ومعامل الارتباط كما تم حساب حساسية ساندل بواسطة حساب معامل الامتصاص النوعي (α) من العلاقة التالية

$$\alpha = \frac{\epsilon}{At.wt \times 1000} \text{-----(1-3)}$$

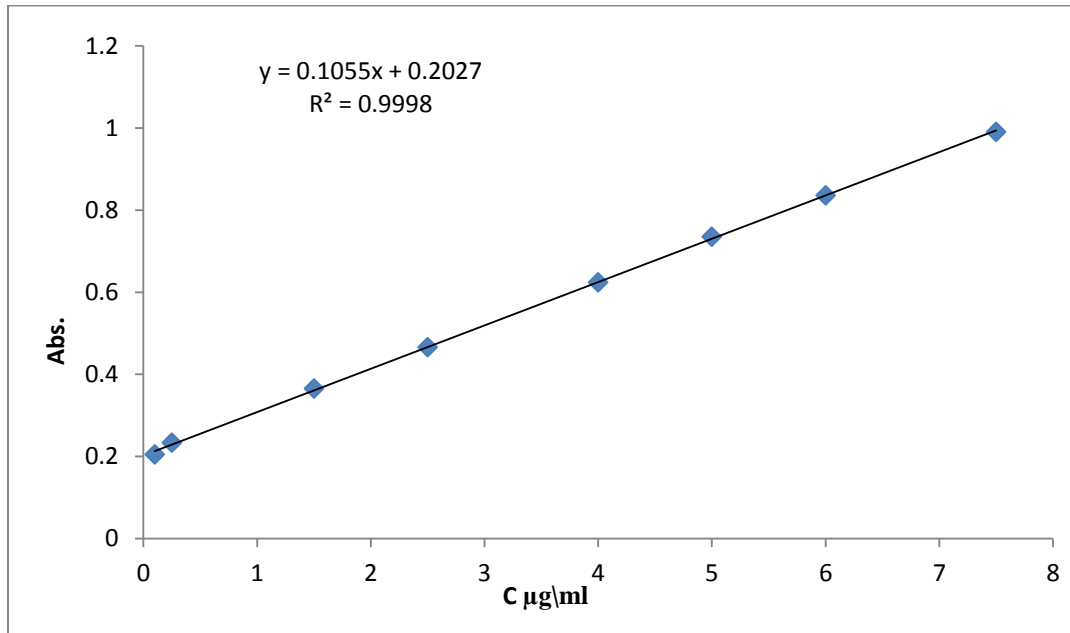
$$S = \frac{10^{-3}}{\alpha} \text{-----(2-3)}$$

S : تمثل حساسية ساندل

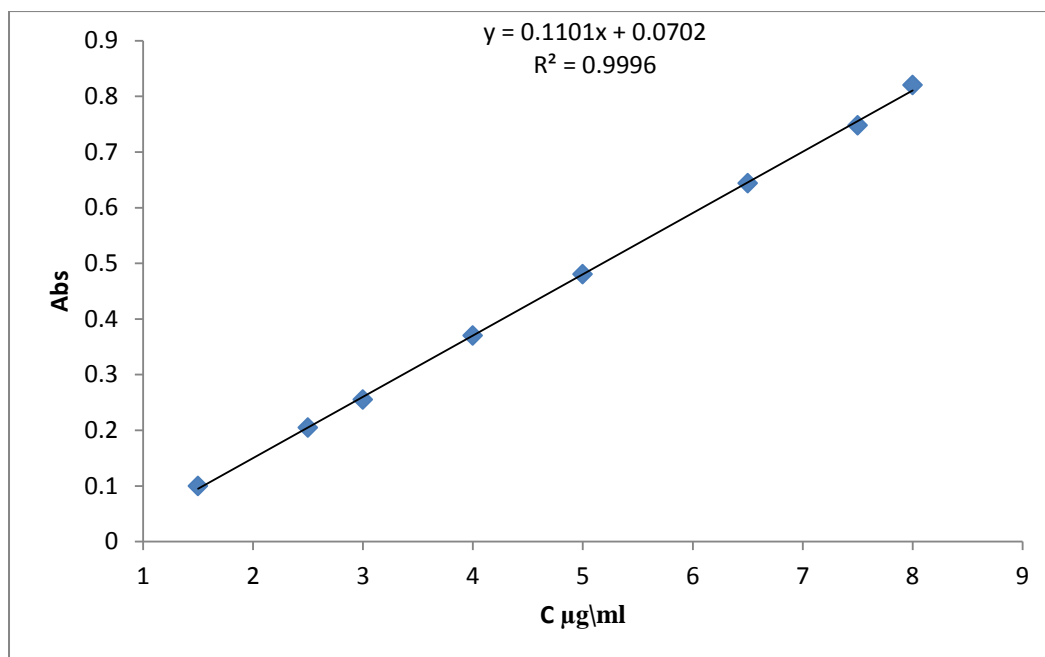
$$L.O.D = \frac{3 \times S.D.}{SLOP} \text{-----(3-3)}$$

$$L.O.Q = \frac{10 \times S.D.}{SLOP} \text{-----(4-3)}$$

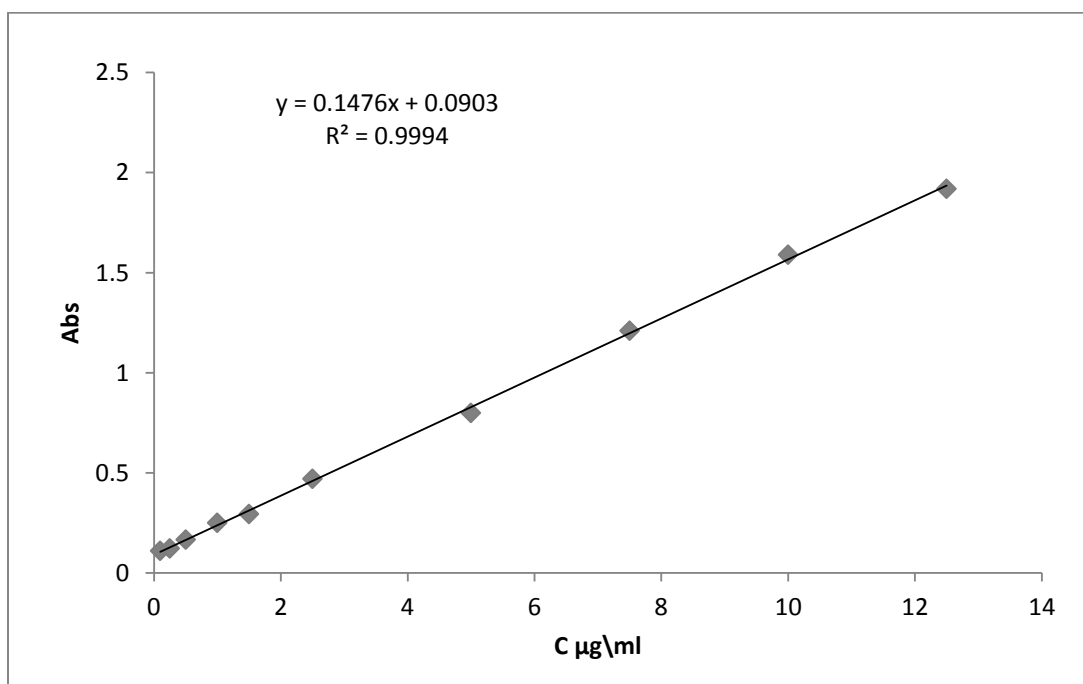
ويبين الجدول (6-3) النتائج التي تم الحصول عليها ومنها نستنتج إن أيونات الفلزات مع الكاشف تمتص بشدة في المنطقة المرئية وهذا يعزز من إمكانية تقدير التراكيز الواطنة لكل ايون فلزي قيد الدراسة بهذه الطريقة أما الانحراف السالب عند التراكيز العالية فقد يعود إلى أسباب عديدة منها ما يتعلق بتكتل جزيئات المعقد مع بعضها أو ربما إلى أسباب آلية أيضا [١٣٤].



الشكل (3- 13) منحنى المعايرة لمعقد الكوبلت (II)



الشكل (14-3) منحنى المعايرة لمعقد النيكل (II)



الشكل (15-3) منحنى المعايرة لمعقد النحاس (II)

جدول (6-3) يبين قيم الامتصاص المولاري وحساسية ساندل ومطواعة قانون بير _ لامبرت ومعامل الارتباط وحد الكشف وحد التقدير للمعادن

معقد الايون الفلزي	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
مطواعة قانون بير- لامبرت $\mu\text{g/ml}$	0.1-7.5	1.5-8	0.1-12.5
معامل الامتصاص المولاري L/Mol.cm	1.30×10^5	0.563×10^4	0.705×10^5
حساسية ساندل $\mu\text{g/cm}^2$	4.533×10^{-4}	10.426×10^{-3}	9.012×10^{-4}
معادلة الخط المستقيم	$0.1055x+0.2028$	$0.1101x+0.0702$	$0.1476x+0.0903$
الميل	0.1055	0.1101	0.1476
معامل الارتباط	0.9998	0.9996	0.9994
حد الكشف $\mu\text{g/ml}$	0.0603	0.5722	0.0426
حد التقدير $\mu\text{g/ml}$	0.2010	1.9073	0.1422

7.4.3- دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة

Studying the Stoichiometry of Complex Compositions

عينت نسبة (الفلز : الكاشف) للمعادن قيد الدراسة باستخدام طريقة النسب المولية

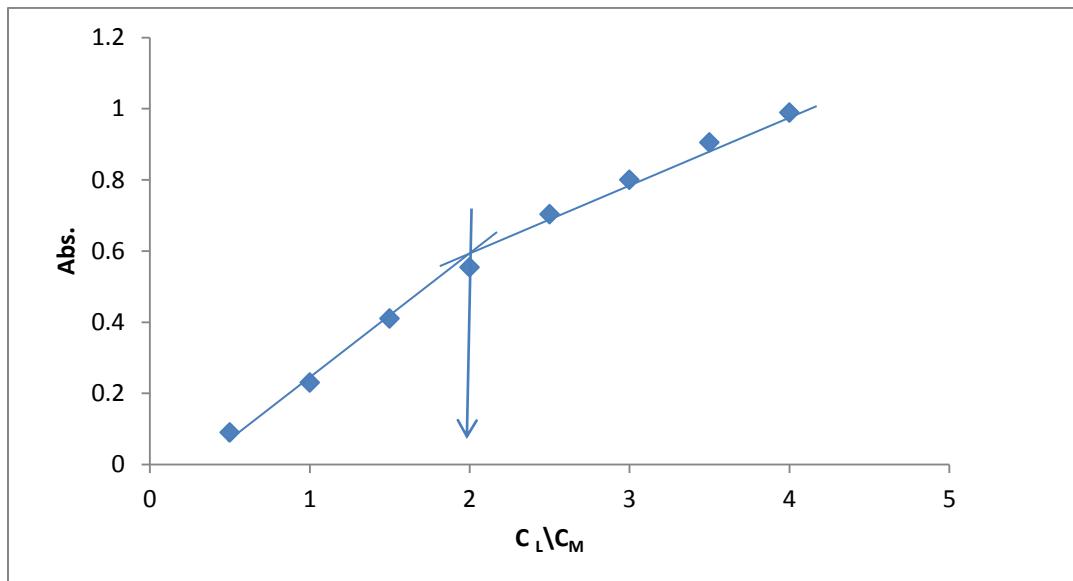
(Mole ratio method) وطريقة التغيرات المستمرة Continuous variation method وتبين من الاشكال من (3-16) إلى (3-21) التغيرات المستمرة والنسب المولية للمعادن وقد بينت النتائج إن جميع المعقدات كانت بنسبة مولية فلز : كاشف (2:1) [١٣٦] .

Mole Ratio Method

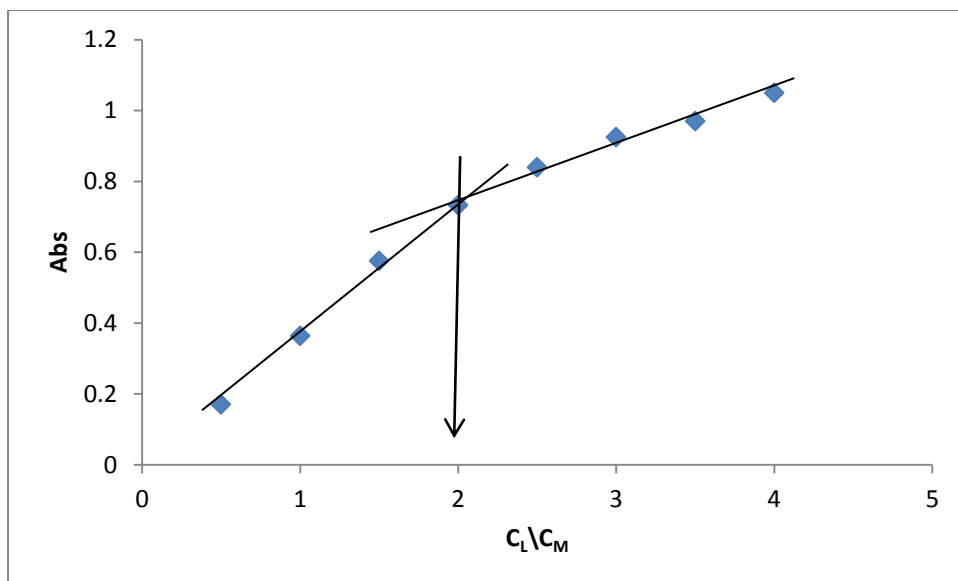
1.7.4.3- طريقة النسب المولية

تعد من الطرائق الأكثر شيوعا وبساطة في تحديد الصيغ المحتملة فضلا الى اعطائها نتائج جيدة ، ويتضح إن النسب المولية لجميع المعقدات المحضرة قيد الدراسة هي (2:1) (فلز: كاشف) ، كما

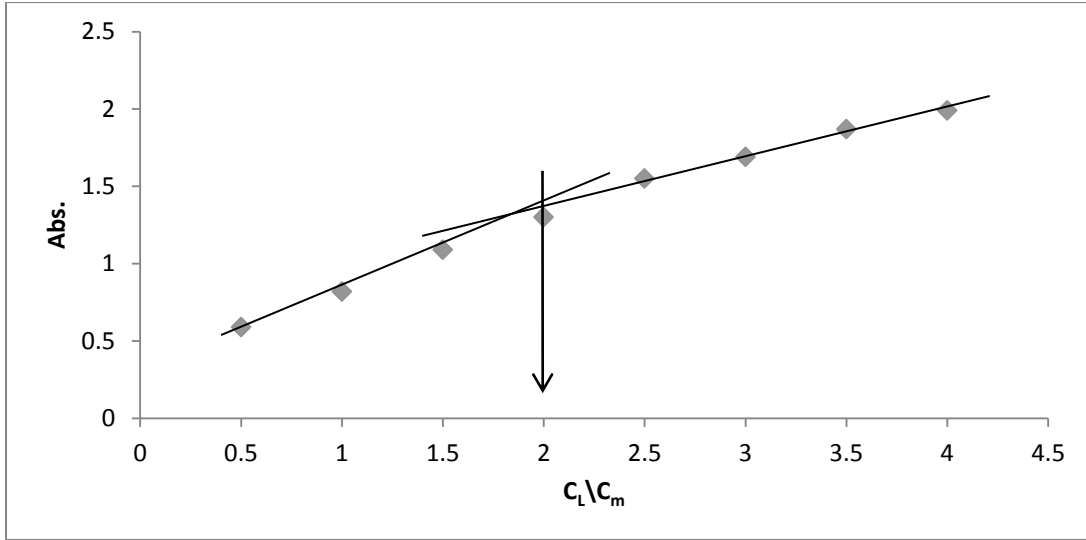
موضح في الأشكال (16-3)، (17-3) و(18-3) إذ أخذ فيها حجم ثابت من محاليل الأيونات الفلزية مع حجوم مختلفة من محلول الكاشف [١٣٥].



الشكل (16-3) النسب المولية لمعقد الكوبلت (II)



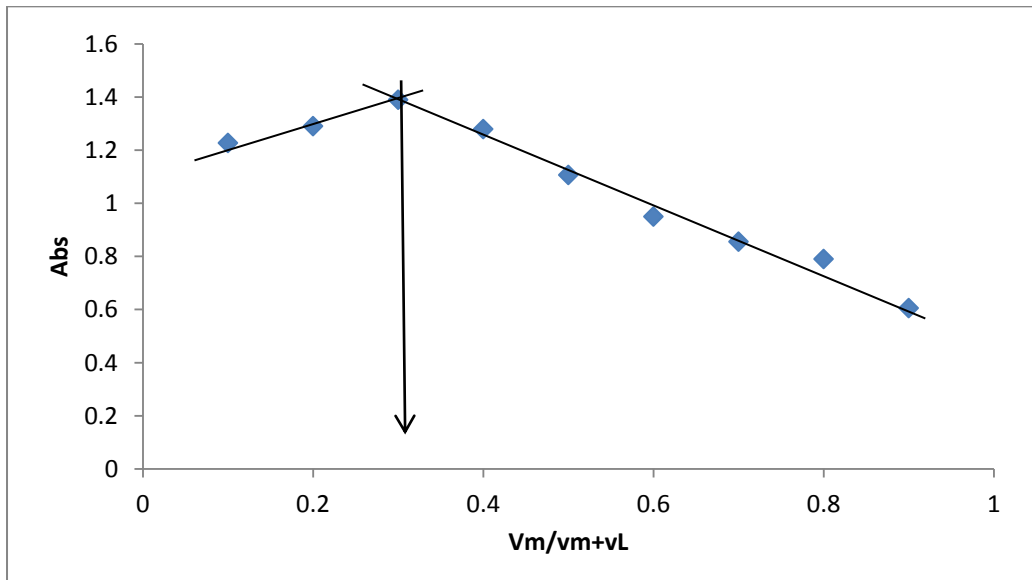
الشكل (17-3) النسب المولية لمعقد النيكل (II)



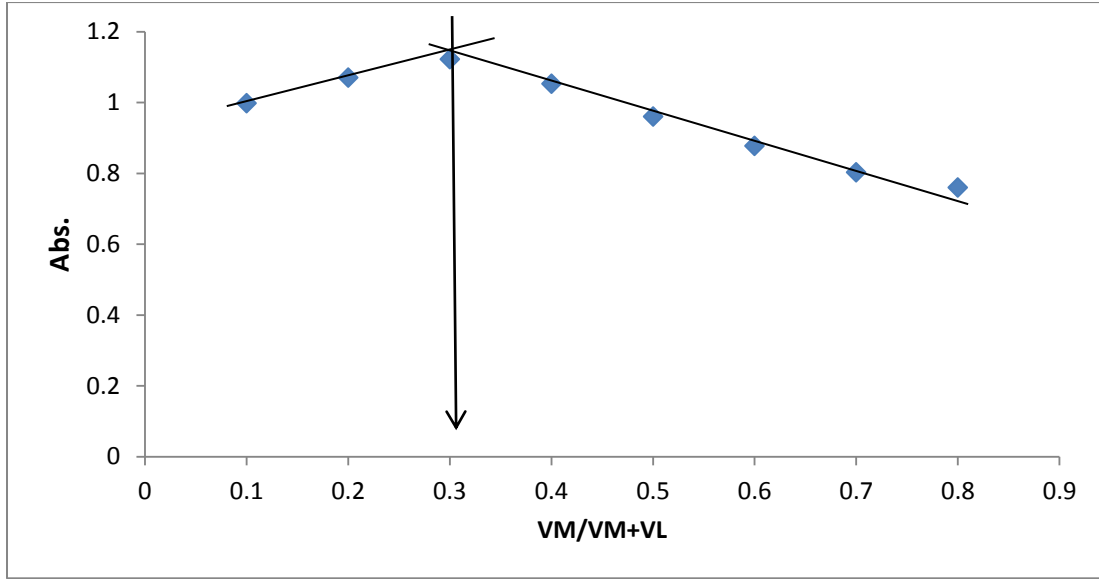
الشكل (18-3) النسب المولية لمعقد النحاس (II)

2.7.4.3- طريقة التغيرات المستمرة (جوب) Continuous Variation Method

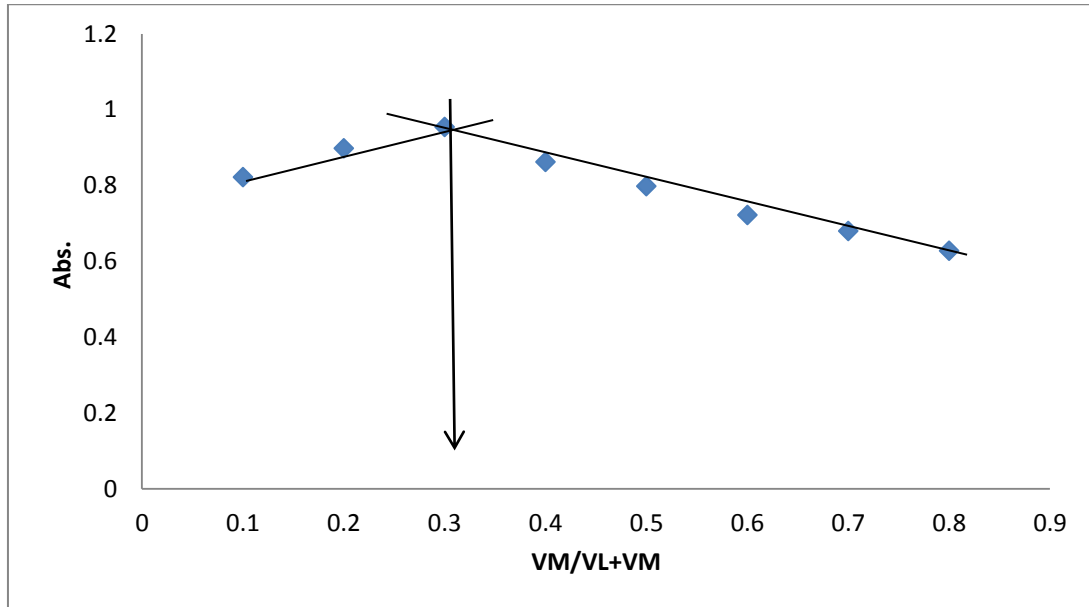
تم في هذه الطريقة مزج أحجام مختلفة من محاليل الأيونات الفلزية (II) مع أحجام مختلفة من محلول الكاشف، وتبين من النتائج أن نسبة (الفلز : الكاشف) هي (2:1) لجميع المعقدات المحضرة كما موضح في الأشكال (19-3) و (20-3) و(21-3) .



الشكل(19-3) التغيرات المستمرة لمعقد الكوبلت (II)



الشكل (20-3) التغيرات المستمرة لمعدن النيكل (II)



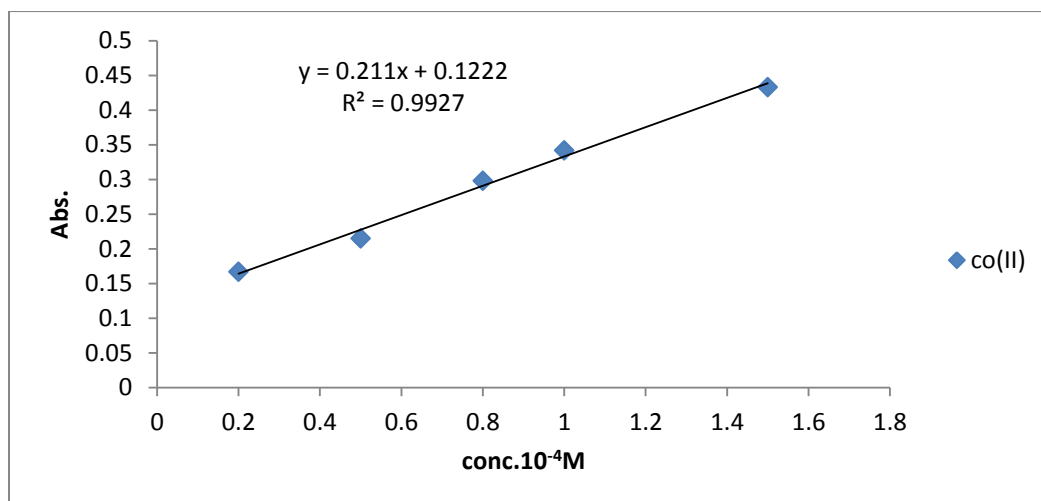
الشكل (21-3) التغيرات المستمرة لمعدن النحاس (II)

Slope analysis slope

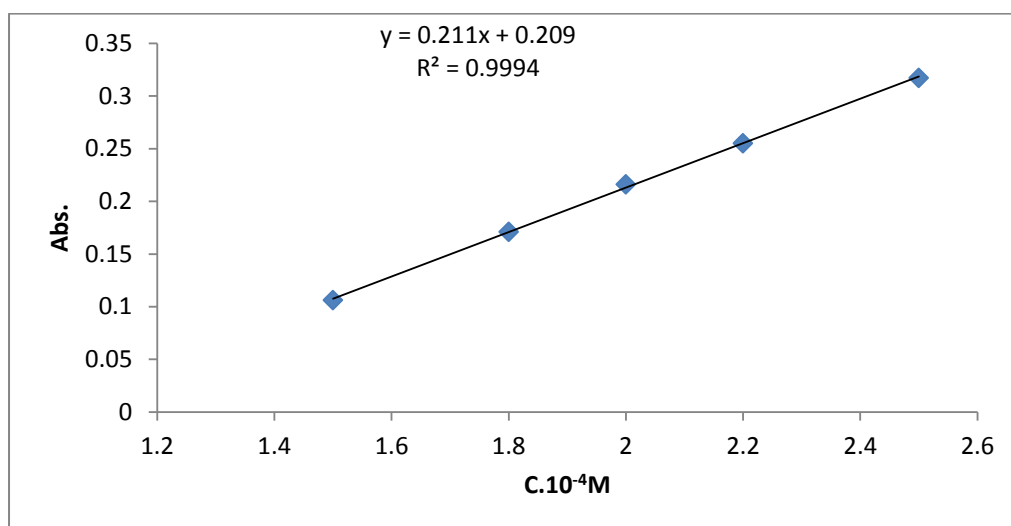
3.7.4.3- طريقة تحليل الميل

تعد هذه الطريقة من الطرق المستخدمة لمعرفة نسبة الفلز إلى الكاشف عن طريق قسمة ميل التركيز الأفضل للكاشف على ميل منحنى المعايرة للمعدن المحضرة ، وتبين من النتائج أن نسبة الفلز إلى الكاشف (2:1) لجميع المعقدات المحضرة كما هو موضح في الأشكال (22-3)

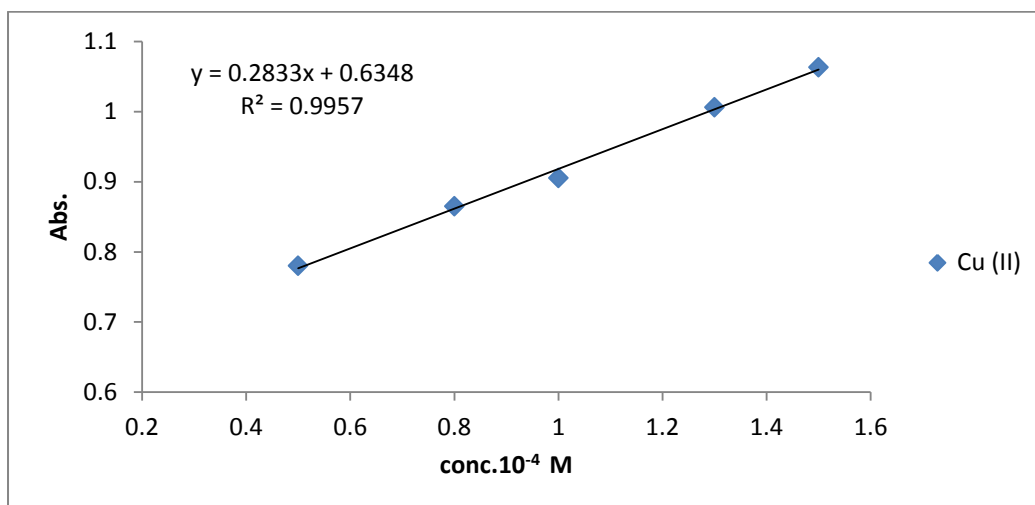
(23-3)(24-3)(25-3)(26-3)(27-3).



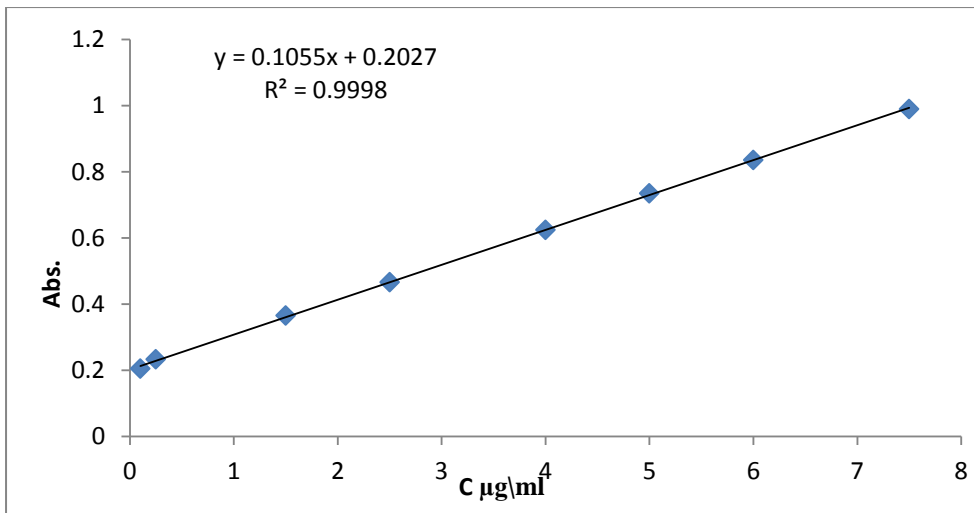
الشكل (3-22) ميل التركيز الافضل للكاشف مع الكوبلت (II)



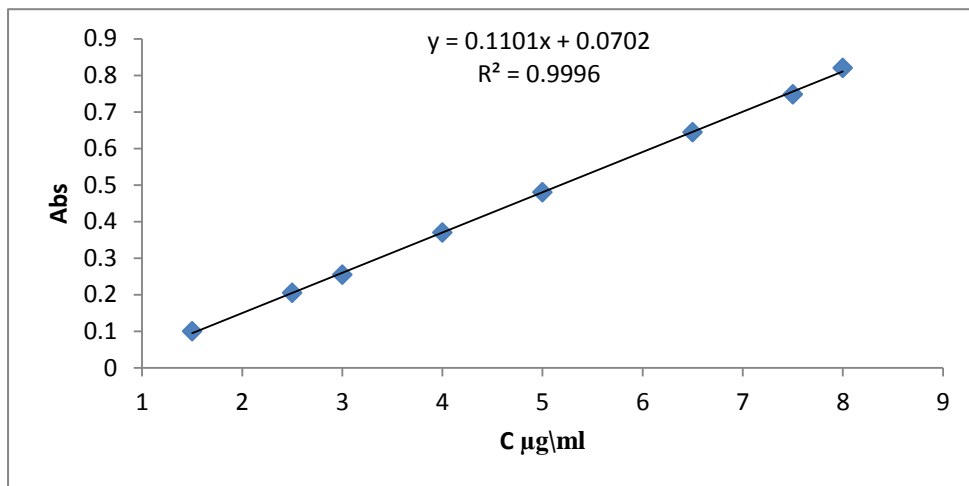
الشكل (3-23) ميل تركيز الافضل للكاشف مع النيكل (II)



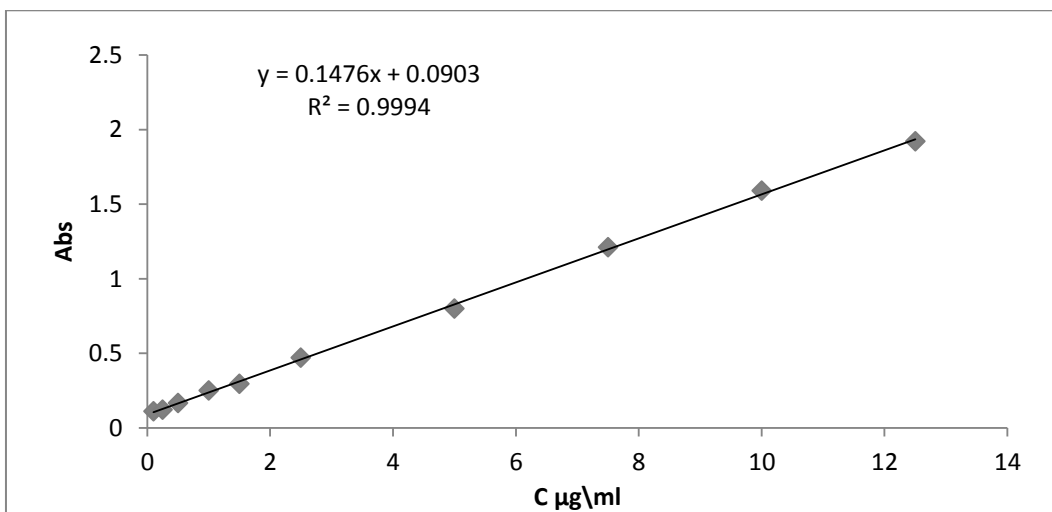
الشكل (3-24) ميل التركيز الافضل للكاشف مع النحاس (II)



الشكل (25-3) منحنى المعايرة لمعدن الكوبلت (II)



الشكل (26-3) منحنى المعايرة لمعدن النيكل (II)



الشكل (27-3) منحنى المعايرة لمعدن النحاس (II)

8.4.3- حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة

تم دراسة استقرارية المعقدات المحضرة وذلك عن طريق حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات الفلزية بالاعتماد على قيم الامتصاص التي تم الحصول عليها من نتائج النسب المولية للمعقدات المحضرة [١٣٧]، اذ يمكن اللجوء إلى الطرائق الطيفية في حساب ثوابت الاستقرار للمعقدات المحضرة في محاليلها لاسيما إذا كانت المعقدات المعنية ملونة وقد حسبت الثوابت المشار إليها بالاستعانة بالمعادلات المذكورة في الفقرة 8.6.2 في الفصل الثاني والنتائج موضحة في الجدول (7-3).

جدول (7-3) قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة

Metal ion complex	As Value	Am Value	α	Kst. L\mol	Kinst. Mol\L	Log kst.
Co ⁺²	0.554	0.989	0.439	1.65×10 ⁸	6.060×10 ⁻⁹	8.217
Ni ⁺²	0.733	1.050	0.301	6.41×10 ⁸	1.560×10 ⁻⁹	8.806
Cu ⁺²	1.300	1.990	0.346	3.94×10 ⁸	2.538×10 ⁻⁹	8.595

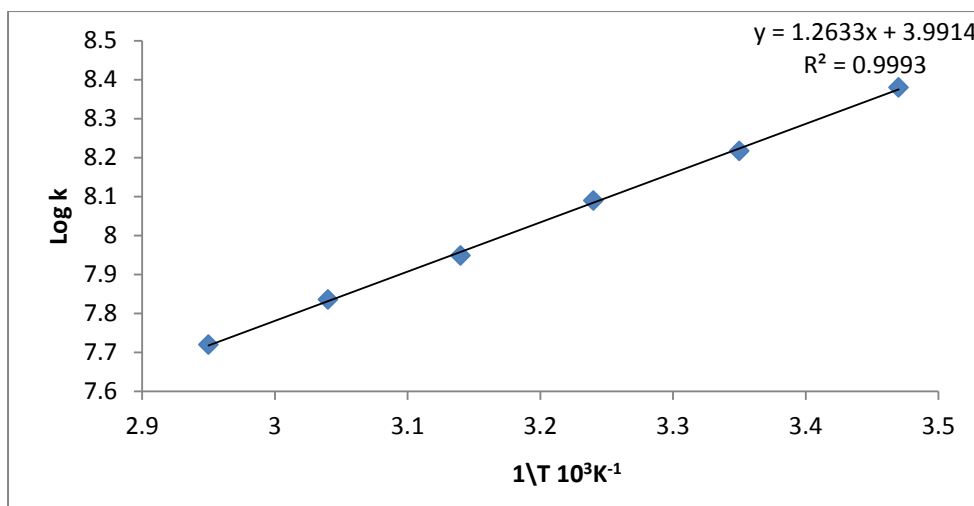
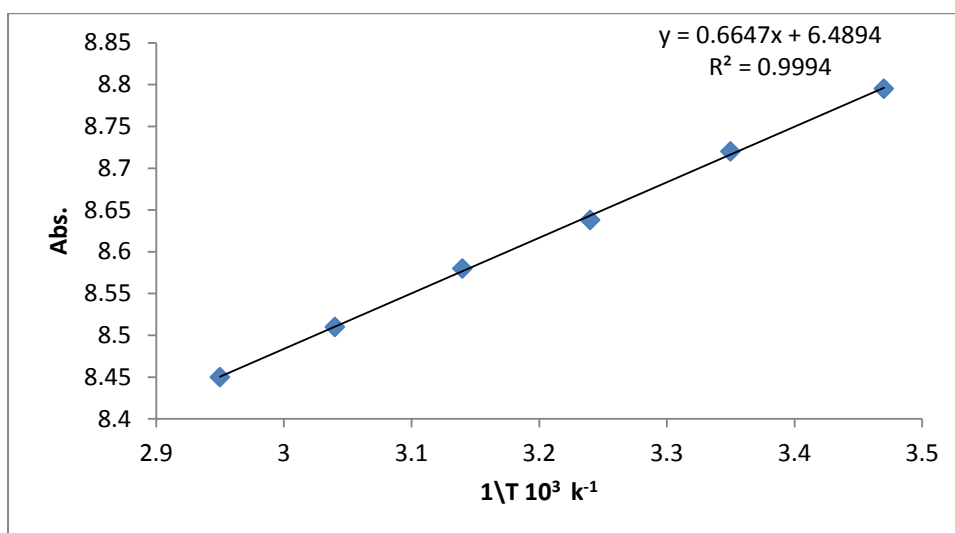
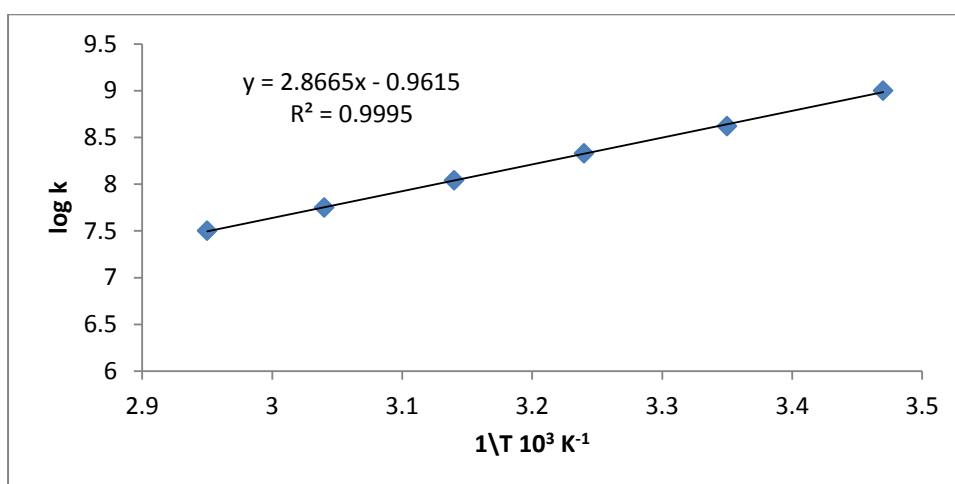
تضح من النتائج اعلاه إن المعقدات ذات استقرارية عالية جدا مما يعزز إمكانية استخدام الكاشف في التقدير الطيفي لهذه العناصر

9.4.3- تعيين الدوال الترموديناميكية لتكوين المعقدات

الغرض من هذه الدراسة معرفة تأثير درجة الحرارة على الدوال الترموديناميكية للمعقدات المتكونة قيد الدراسة عن طريق المعادلات المذكورة في الفصل الثاني الفقرة 9.5.2 تم حساب H, $\Delta S, \Delta G, \Delta$ وكما موضح في الجدول (8-3) وكذلك الأشكال (28-3) و (29-3) و (30-3).

جدول (8-3) قيم الدوال الترموديناميكية وثابت الاستقرار للمعقدات في درجات حرارية مختلفة

Metal ion complex	T(k)	$1/T(K^{-1}) \times 10^3$	Log K	$-\Delta G$ Kj.mol ⁻¹	$-\Delta H$ KJ.moL ⁻¹	Δs J.moL ⁻¹ .k ⁻¹
Co ⁺²	288	3.47	8.380	46.210	0.0241	160.367
	298	3.35	8.217	46.884		157.247
	308	3.24	8.090	47.709		154.821
	318	3.14	7.949	48.399		154.821
	328	3.04	7.836	49.212		149.963
	338	2.95	7.720	49.961		147.742
Ni ⁺²	288	3.47	8.795	48.498	0.0127	168.35
	298	3.35	8.720	49.754		166.91
	308	3.24	8.638	50.941		165.35
	318	3.14	8.580	52.241		164.23
	328	3.04	8.510	53.445		162.90
	338	2.95	8.450	54.686		161.75
Cu ⁺²	288	3.47	9.100	50.180	0.0548	174.04
	298	3.35	8.6201	49.184		165.19
	308	3.24	8.3324	49.138		157.76
	318	3.14	8.0453	48.369		151.93
	328	3.04	7.7534	48.693		148.28
	338	2.95	7.5080	48.589		143.59

الشكل (28-3) العلاقة بين Log K و $1/T$ لمعقد الكوبلت (II)الشكل (29-3) العلاقة بين Log K و $1/T$ لمعقد النيكل (II)الشكل (30-3) العلاقة بين Log K و $1/T$ لمعقد النحاس (II)

لقد تبين بواسطة النتائج الموضحة في الجدول (3-8) للمعادن المحضرة إن قيم (ΔH) السالبة دلالة على إن التفاعل باعث للحرارة Exothermic وهذا بسبب الترابط القوي بين الأيون الفلزي والكاشف لتكوين المعقد وإن قيم (ΔG) السالبة دلالة على تلقائية التفاعل ، وكما هو معروف فإن الإنتروبي هي مقياس العشوائية نظريا فأن (ΔS) يجب أن تكون موجبة لان القيم العالية تؤدي إلى دفع التفاعل باتجاه اليمين (أي باتجاه النواتج وتكوين المعقد) ونستنتج إن التفاعل للمعادن المحضرة يحدث بصورة تلقائية وأن ثابت الاستقرارية يقل عند ارتفاع درجات الحرارة لان التفاعل باعث للحرارة وبالنتيجة كلما انخفضت درجة حرارة المحيط زادت إمكانية التخلص من الطاقة الحرارية للتفاعل وتحويلها إلى الخارج والذي ينتج عنه زيادة في القيمة السالبة لانتالبي التفاعل فتقل العشوائية مما يؤدي إلى تلقائية التفاعل والاستقرارية العالية للمعادن.

10.4.3- المعالجة الاحصائية للنتائج Statistical Treatment of the Results

Precision

1.10.4.3- التوافق

تم حساب الانحراف القياسي SD والانحراف القياسي النسبي المئوي % RSD للمعادن المتكونة والجدول (3-9) يبين القيم التي تم الحصول عليها بالاعتماد على خمس قراءات لكل معقد بثلاث تراكيز مختلفة [١٣٨].

جدول (3-9) قيم الانحراف القياسي والانحراف القياسي النسبي المئوي للمعادن

Metal ion complex	Conc.of ion($\mu\text{g/ml}$)	S.D	R.S.D %
Co^{+2}	0.10	0.0007	0.218
	0.25	0.0015	0.437
	1.50	0.0010	0.221
Ni^{+2}	1.5	0.001	0.990
	2.5	0.001	0.490
	3	0.0007	0.277
Cu^{+2}	0.10	0.0007	0.630
	5	0.0012	0.742
	10	0.0010	0.826

من النتائج المبينة في الجدول اعلاه إن الطريقة الطيفية التحليلية ذات حساسية عالية و توافقية وسريعة وناجحة في تقدير ايونات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس(II).

2.10.4.3- الضبط (الدقة) Accuracy

تم ايجاد الضبط للطريقة الطيفية التحليلية عن طريق حساب الخطأ النسبي المئوي (%E) ونسبة الاستيعادية (Re) للمعقدات المتكونة [١٣٩]، كما موضح في الجدول (3-10) ومنها نستنتج إن الطريقة الطيفية ذات دقة وضبط جيدين في تقدير الأيونات الفلزية (الكوبلت والنيكل والنحاس).

جدول (3-10) قيم الخطأ النسبي المئوي ونسبة الاستيعادية للمعقدات

Complex of metal ion	Analytical value(ppm)	D	%E _{rel.}	%Re
Co(II)	0.10	0.001	0.312	100.321
	0.25	0.003	0.874	100.874
	1.50	0.002	0.443	100.443
Ni(II)	1.5	0.001	1	101
	2.5	0.001	0.487	100.487
	3	0.002	0.784	100.784
Cu(II)	0.10	0.001	0.900	100.900
	0.25	0.001	0.826	100.826
	0.50	-0.001	-0.606	99.394

11.4.3- تحضير المعقدات الصلبة Preparation of Solid Complexes

تم تحضير المعقدات الصلبة بالاعتماد على قيم النسب المولية والتغيرات المستمرة لكل معقد وتثبيت الظروف الفضلي المتبعة في تحضيرها وذلك بإذابة كلوريدات الأيونات الفلزية بالمحلول المنظم عند الدالة الحامضية الفضلي لكل معقد محضر قيد الدراسة واذابة الكاشف بالايثانول المطلق ومزجها معا وتم تسخين المزيج لمدة ساعة وتم تكوين راسب ثم ترك ليحجف وتم اعادة بلورته بالايثانول المطلق ، إذ اتصفت المعقدات المحضرة بانها ذات استقرارية عالية تجاه الهواء والضوء

ولها ألوان زاهية وتم تشخيص هذه المعقدات بواسطة أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي ، وتم اقتراح الأشكال الفراغية لهذه المعقدات بالاستعانة بحسابات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية ، ويبين الجدول (3-11) الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات الصلبة المحضرة.

جدول(3-11) الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الجزيئية للمعقدات الصلبة

الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار	وقت التفاعل (دقيقة)	نسبة الناتج %	λ_{max} (nm)
$C_{24}H_{20}N_6O_4$	برتقالي محمر	145-149	180	77.4	348
$[Co (C_{24}H_{20}N_6O_4)_2 Cl_2]$	برتقالي مصفر	161-163	60	79.2	404
$[Ni(C_{24}H_{20}N_6O_4)_2Cl_2]$	اصفر	181-183	60	70.4	534
$[Cu(C_{24} H_{20} N_6O_4)_2Cl_2]$	اصفر مخضر	144-146	60	78.1	407

The Solubility of Solid Complexes

12.4.3- ذوبانية المعقدات الصلبة

تم دراسة قابلية ذوبان الكاشف والمعقدات الصلبة في عدد من المذيبات القطبية والغير القطبية والنتائج مبينة في الجدول (3-12)

الجدول(3-12) يوضح ذوبانية الكاشف ومعقداته في مذيبات مختلفة

Solvent	Reagent	Complex of Cu(II)	Complex of Ni(II)	Complex of Cu(II)
Water	÷	÷	÷	-
Methanol	+	+	+	+
Ethanol	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+
Acetone	÷	+	+	+
Chloroform	÷	÷	÷	÷

(-) غير ذائب ، (÷) اذابة جزئية ، (+) اذابة تامة

13.4.3 التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات

Molar Electrical Conductivity of Complexes

تعرف التوصيلية المولارية بانها توصيلية (1سم³) من المحلول الذي يحتوي على (1مول) من المادة وتعد إحدى الوسائل المهمة لمعرفة الصيغ الايونية للمركبات المعقدة في محاليلها ، فكلما كان عدد الايونات المتحررة في المحلول اكثر كانت التوصيلية الكهربائية للمعقد اكبر أما المعقد الذي لا يتأين فتكون توصيلته الكهربائية واطئة يمكن إهمالها. في الكيمياء التناسقية لا يستخدم الماء كمذيب في قياس التوصيلية الكهربائية بسبب صعوبة إذابة المعقدات فيه وتفككها إذ تستخدم المذيبات العضوية مثل (الايثانول ، DMSO و DMF) وغيرها إذ تكون هذه المذيبات ذات لزوجة واطئة وثابت عزل كهربائي واطيء ويوضح الجدول (3-13) قيم التوصيلية المولارية لأنواع مختلفة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة [١٤٠] .

جدول (3-13) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية بتركيز (1×10⁻³) في مذيبات مختلفة ولأنواع مختلفة من الالكتروليتات

Solvent	Non-Electrolyte	Electrolyte type			
		1:1	1:2	1:3	1:4
Ethanol	0-20	35-45	70-90	120	160
DMF	0-30	65-90	130-170	200-240	300
DMSO	0-20	30-40	70-80	----	-----

درست التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة بدرجة حرارة المختبر وبتركيز (1×10⁻³) وذلك لمعرفة وجود الأيونات السالبة داخل الكرة التناسقية (غير الكتروليتية) أو خارج الكرة التناسقية (الكتروليتية) بواسطة مقارنة نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة بالجدول القياسية تبين إنها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات ، وقد وجد أن معقدي الكوبلت والنحاس تسلك سلوك المركبات غير الكتروليتية وان معقد النيكل يسلك سلوك المركبات الالكتروليتية . وتم التأكد من عدم وجود ايونات الكلوريد خارج الكرة التناسقية لمعقدي الكوبلت والنحاس بواسطة اضافة محلول نترات الفضة إلى محاليل المعقدات إذ لوحظ عدم تعكر المحلول

أو حصول راسب أبيض ،على عكس معقد النيكل حيث تمت ملاحظة حصول تعكر للمحلول او حصول راسب ابيض.

جدول (14-3) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات في مذيب الايثانول بدرجة حرارة الغرفة

Molecular formula	Molar electrical conductivity ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)
	Ethanol
[Co (C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₄) ₂ Cl ₂]	16
[Ni(C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₄) ₂] Cl ₂	76
[Cu(C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₄) ₂ Cl ₂]	14

14.4.3- قياسات الحساسية المغناطيسية Magnetic Sensitivity Measurement

تعد قياسات الحساسية المغناطيسية احدى الوسائل البسيطة والمهمة في تشخيص ودراسة معقدات الفلزات الانتقالية ، إذ إن الجانب الاكثر اهمية في هذا المجال هو ما تعطيه من معلومات عن حالة الاكسدة والترتيب الالكتروني للأيون الفلزي فضلا عن عدد الالكترونات المنفردة ليتسنى للباحث اقتراح الشكل الفراغي للمركبات المعقدة . فالمركبات التي تحتوي على الكترون منفرد واحد أو أكثر تدعى بارا مغناطيسية والتي عند وضعها داخل المجال المغناطيسي فإنها سوف تنجذب باتجاه المجال المغناطيسي لذلك تعطي قيما موجبة ، أما في حالة عدم امتلاكها الكترونات منفردة فإنها تدعى بالدايا مغناطيسية لذلك عند وضعها داخل المجال المغناطيسي سوف تتنافر معه معطية قيما سالبة للحساسية المغناطيسية ، ومن الجدير بالذكر إن صفة البارا مغناطيسية في المعقد تتأثر بالذرات أو الجزيئات التي تمتلك صفات مغناطيسية كجزيئات المذيب أو الجزيئات المحيطة بالذرة المركزية خاصة إذا كانت هذه الكاشفات كبيرة الحجم إذ يقال بأنها مخففة مغناطيسيا لذلك يتم ادخال عامل يدعى عامل تصحيح الدايا مغناطيسية عليها . تحدث الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة الحركة الأوربيبتالية والحركة البرمية ويعرف العزم المغناطيسي النظري بالعلاقة التالية :-

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S + 1) + L(L + 1)} \dots \dots \dots (1-3)$$

اذإن :

S = عدد كم اليرم الكلي

L = عدد كم الزخم الزاوي الأوربيبتالي الكلي

وتكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية عندما تكون قيمة (L=0) لذلك يمكن كتابة المعادلة (1-3)

$$\mu_S = \sqrt{4S(S + 1)} \quad \text{B.M} \dots\dots\dots(2-3)$$

عندما $S=n/2$ فإن العلاقة تكتب بشكل الاتي :-

$$\mu_S = \sqrt{n(n + 2)} \dots\dots\dots(3-3)$$

$n =$ عدد الالكترونات المفردة للذرة المركزية

تم حساب قيم العزم المغناطيسي المؤثر μ_{eff} عند درجة حرارة (288K) وفقا للمعادلة الآتية:

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{X_A \cdot T} \quad \text{B.M} \dots\dots\dots(4-3)$$

$$X_A = X_M - D \dots\dots\dots(5-3)$$

$$D = (-Mwt/2) \times 10^{-6} \dots\dots\dots(6-3)$$

$$XM = Xg \times M.wt \dots\dots\dots(7-3)$$

إذ إن :

$X_M =$ الحساسية المولارية $T =$ درجة الحرارة المطلقة

$X_A =$ الحساسية الذرية $Xg =$ الحساسية الغرامية (الوزنية)

$D =$ معامل التصحيح الدايا مغناطيسية $B.M =$ وحدة العزم المغناطيسي (بور مغناتون)

$\mu_{eff} =$ العزم المغناطيسي الفعال $M.wt =$ الوزن الجزيئي الغرامي للمركب

قد تبين بواسطة نتائج الحساسية المغناطيسية إن معقدات الكوبلت والنحاس ذات صفات بارامغناطيسية ومعقد النيكل دايا مغناطيسية وذات اشكال ثمان السطوح كما مبين في الجدول

(15-3) [119].

جدول (3-15) قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات

Metal complex	Co(II)complex	Ni(II)complex	Cu(II)complex
Xg	0.083×10^{-4}	0	0.013×10^{-4}
X _M	0.008478782	0	0.001328002
D	-0.00050877	0	-0.00051077
X _A	0.008987552	0	0.001838772
μ _{eff}	4.628	Di	2.093

15.4.3- دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء

إن الهدف الرئيسي من دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء هو تشخيص المجاميع الفعالة والتي يحتمل أن يتم التناسق بواسطتها مع الايونات الفلزية .

لقد تم تحديد مواقع الحزم للكاشف ومعقداته ومحاولة تفسيرها بالاعتماد على ماورد في الادبيات [١٤١] إذ تم تشخيص حزم الامتصاص للكاشف وملاحظة التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصر الكاشف مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات ، تبدي معقدات هذه العناصر تشابها فيما بينها في معظم الأحيان في حين إنها مختلفة تماما عن طيف الكاشف ويعود السبب لهذا التشابه إلى وجود نفس التأثيرات على اهتزاز المجاميع الفعالة للكاشف. إذ تم الاستفادة من هذه التقنية في تعيين مواقع حزم الامتصاص للمجاميع (M-N,N-H ,ph-OH , C=O ,C=N,N=N) للكاشف ومعقداته في مديات تراوحت بين $(4000-400)cm^{-1}$ ، ولغرض تسهيل تفسير حزم ترددات هذه المجاميع تم تقسيمها إلى قسمين هما منطقة الترددات cm^{-1} (- 4000 - 1700) والتي تعنى بترددات اهتزاز (C-H) الاليفاتية والأروماتية وغيرها من المجاميع مثل (N-H) .

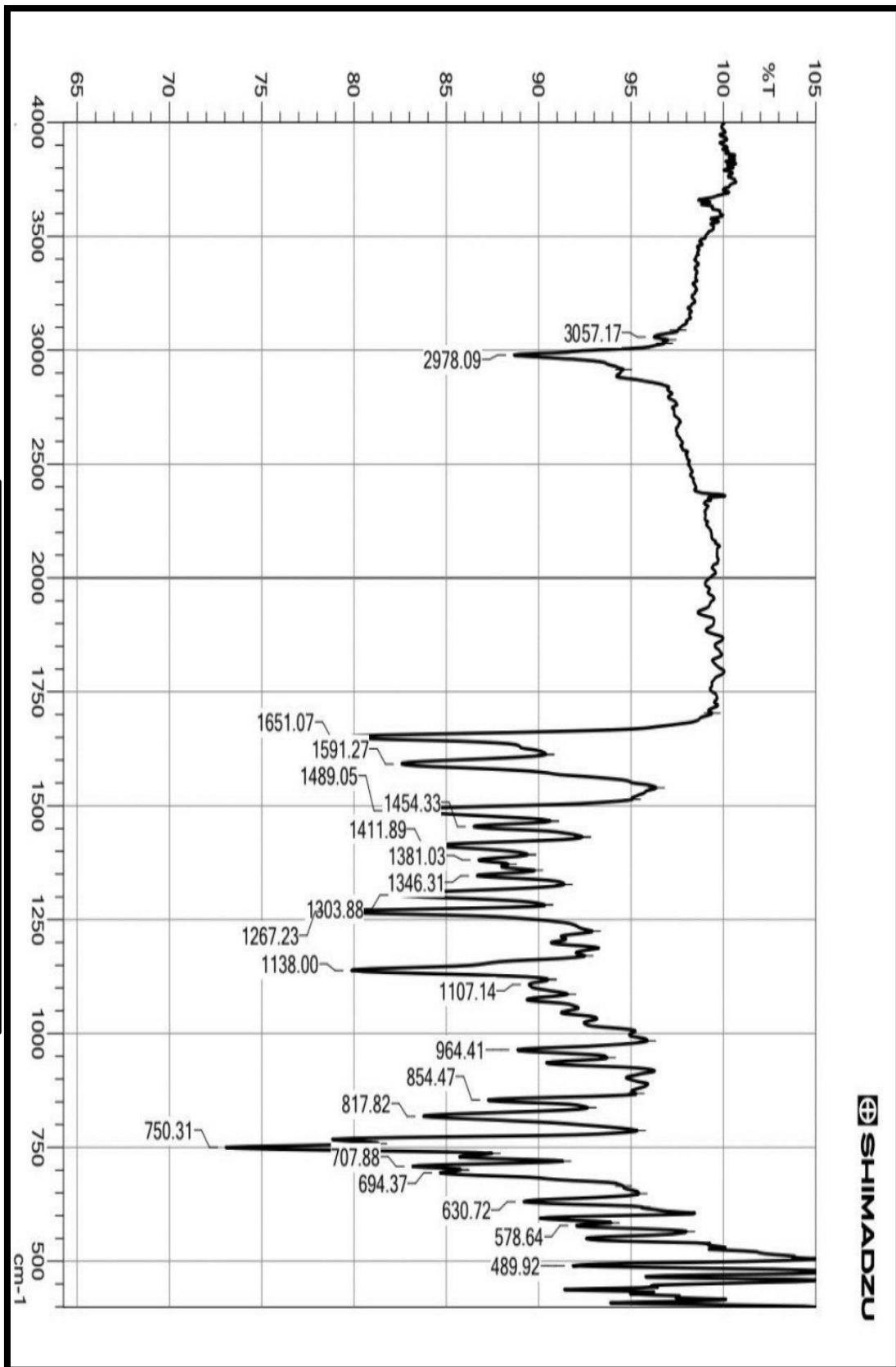
وتبين الاشكال (31-3) و (32-3) و (33-3) و(34-3) أطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشف ومعقداته ، إذ اظهر طيف الكاشف ازاحة لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (C=N) عند التردد (1591) إذ عانت هذه الحزمة تغيرا ملحوظا في الموقع والشدة والشكل الجميع المعقدات دلالة على حدوث عملية التناسق مع الأيونات المعنية بالدراسة. كما لوحظ ازاحة نحو تردد أعلى لحزمة الامتصاص العائدة للأصرة (N=N) وظهورها عند التردد ($1492 cm^{-1}$) في طيف الكاشف الحر وتختلف هذه الحزمة في الشكل والموقع والشدة في اطياف المعقدات مما يدل على اقحام مجموعة الأزو في عملية التناسق مع أيونات العناصر الفلزية عن طريق ذرة النتروجين

لمجموعة الأزو القريبة من حلقة الفينيل إذ تتراح إلى ترددات أعلى تكون في المدى 1491 cm^{-1} - 1496) الأطياف المعقدات الفلزية ، كما اظهر طيف الكاشف حزمة انحناء عند التردد (750 cm^{-1}) تعود إلى وجود حلقة الفينيل المرتبطتين بالحلقة غير المتجانسة وعند مقارنة هذا الطيف بأطياف معقداته لوحظ إنها عادت انزياحا نحو تردد اعلى، أما مجموعة (O-H) فقد ظهرت عند التردد (3633 cm^{-1}) في طيف الكاشف الحر وتظهر هذه الحزم في موقع اخر لأطياف المعقدات الفلزية تقريبا إذ تعاني هذه الحزمة تغيرات في الموقع والشدة مما يشير إلى ارتباط الأيون الفلزي عن طريق ذرة الاوكسجين هذه المجموعة [١٤٢] .

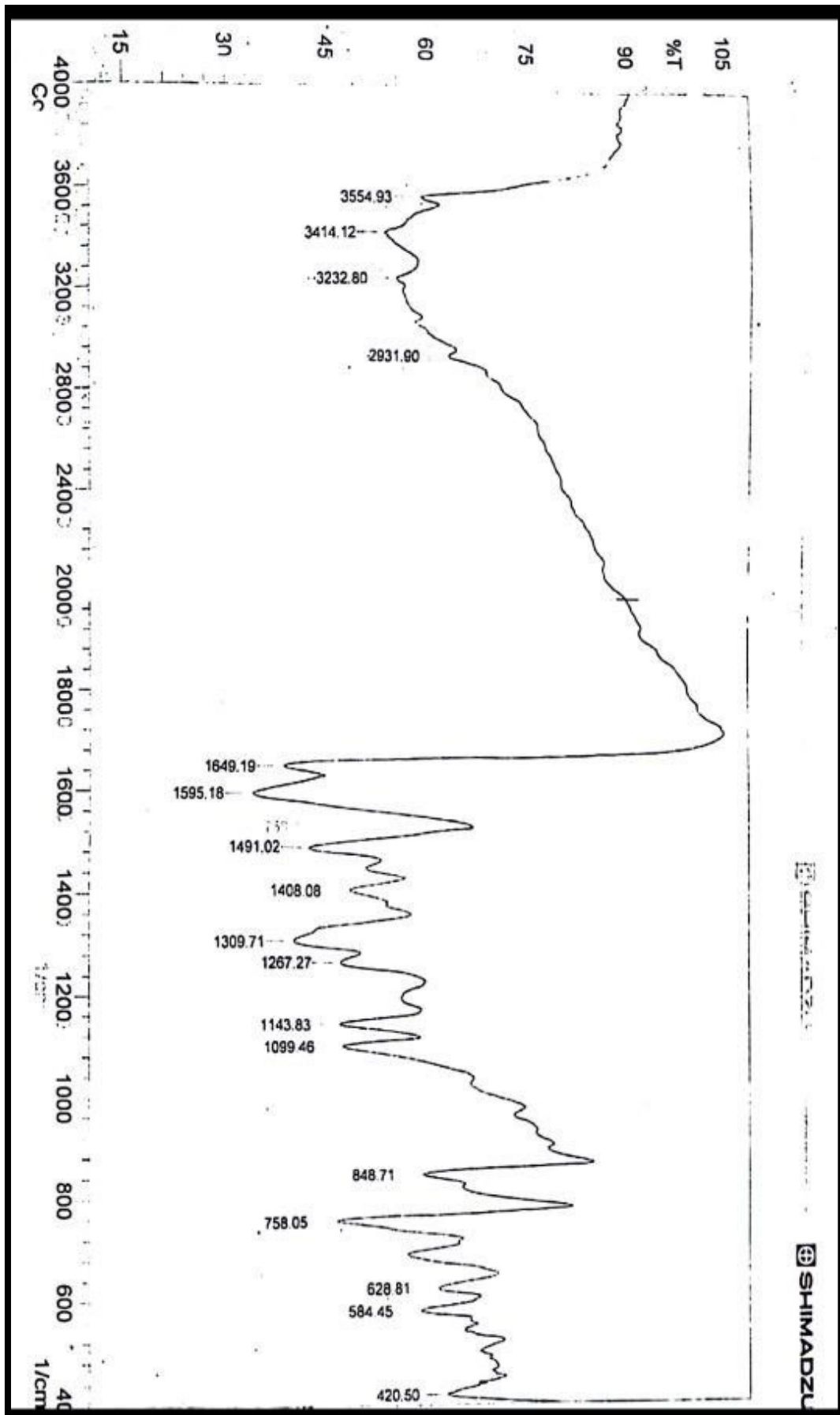
أما المنطقة المحصورة بين (600 cm^{-1} - 400) فقد شخصت حزم الامتصاص الخاصة بأواصر فلز- ننتروجين و فلز-اوكسجين للمعقدات المحضرة فقد اظهرت اطيافها ترددات الحزم جديدة لم تظهر في طيف الكاشف الحر عند التردد (600 cm^{-1} - 400) أما اهتزازات من الاصرة M-Cl للمعقدات فإنها تقع ضمن المدى (311 cm^{-1} - 245) وبذلك فإنها تقع خارج حدود قياس الجهاز يوضح الجدول (3-16) ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف ومعقداته الفلزية قيد الدراسة.

جدول (3-16) مواقع حزم امتصاص اطياف الاشعة تحت الحمراء للكاشف ومعقداته الفلزية قيد الدراسة.

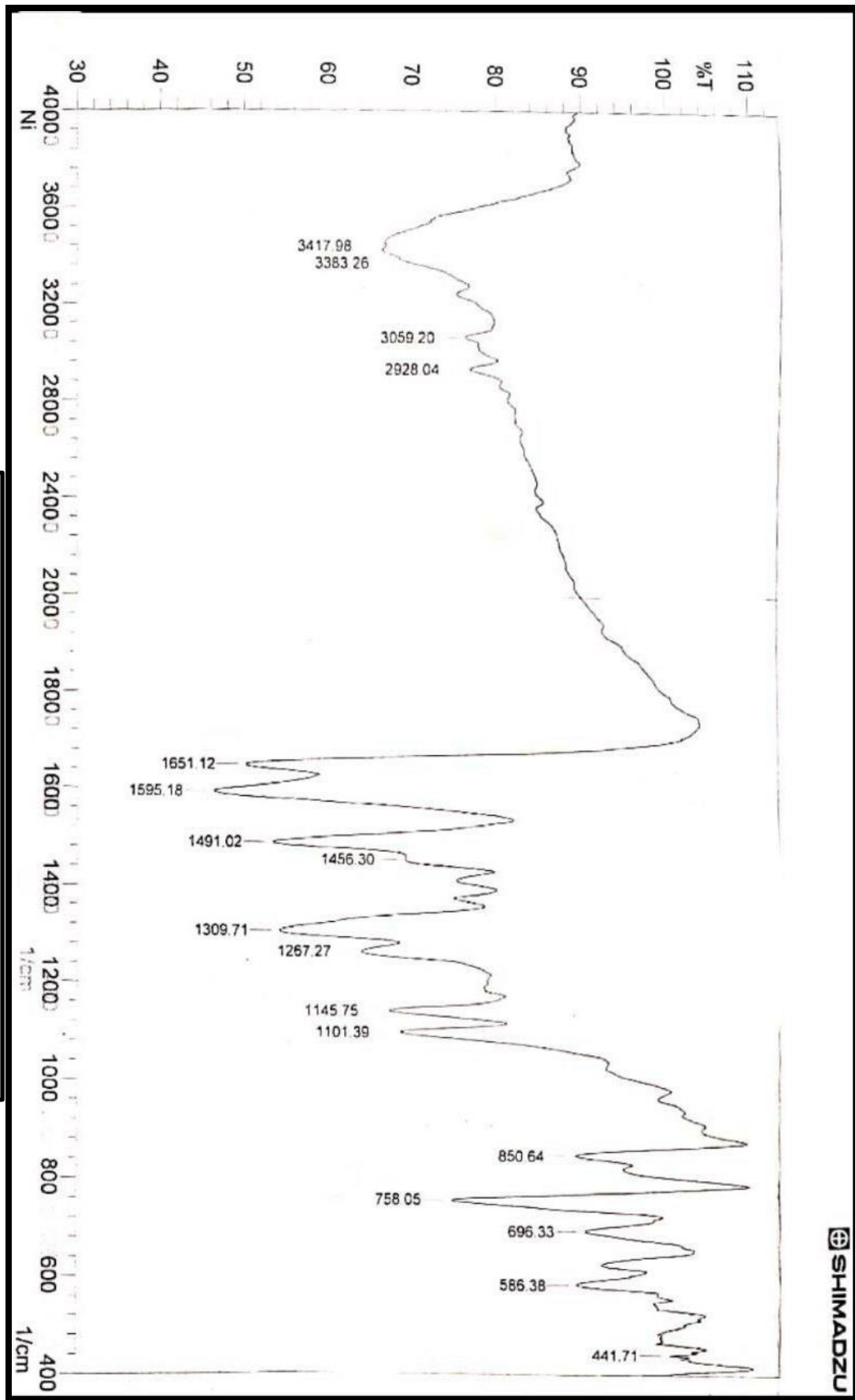
Compound	v OH	VCH	vC=O	vC=N	VN=N	vM-O	v M-N
Ligand	3633	3057	1651	1591	1492	-----	-----
Co(II)complex	3554	3059	1649	1595	1491	584	420
Ni(II)complex	3417	3059	1651	1595	1491	586	441
Cu(II)complex	3304	3053	1654	1595	1496	584	447



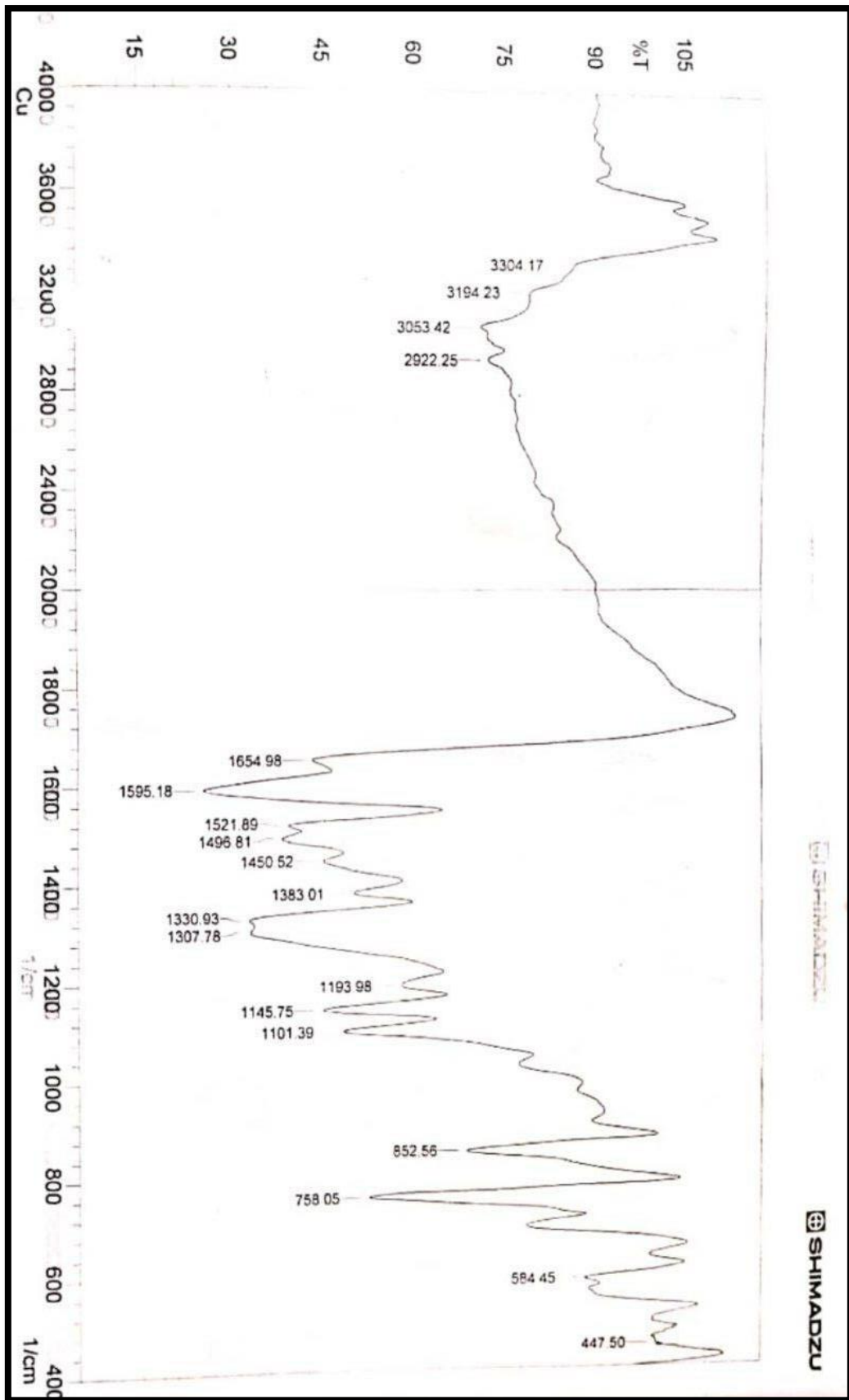
الشكل (31-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف



الشكل (3-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الكوبالت (III)



الشكل (3-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعد النيكل (II)



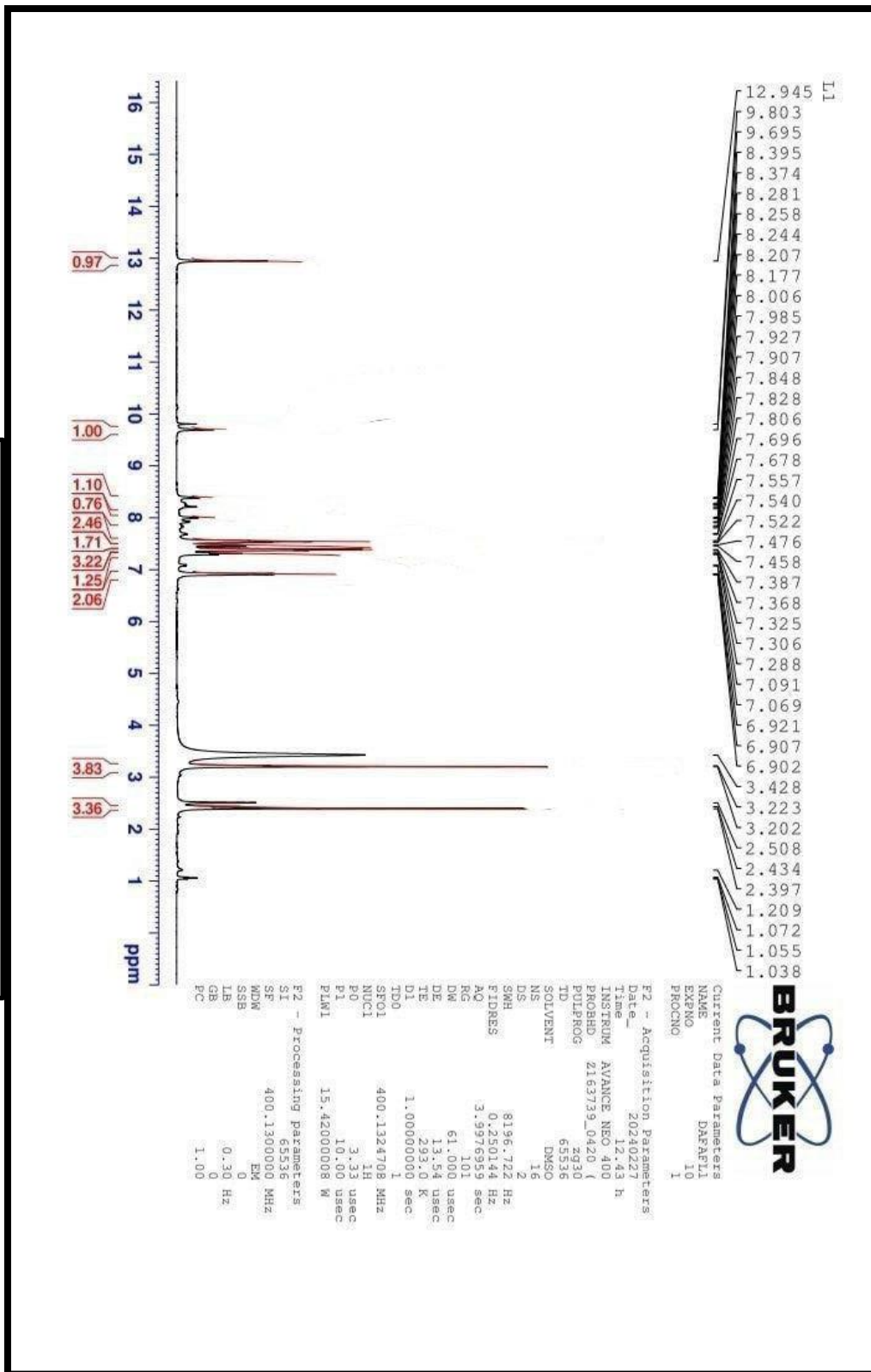
الشكل (34-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعدن النحاس (II)

16.4.3- دراسة أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{HNMR}$ **1.16.4.3- طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للكاشف**

اظهر الطيف حزمة أحادية عند الازاحة الكيميائية (2.50 ppm) تعود إلى بروتونات مجموعة الميثيل N-CH_3 وظهرت حزمة عند (1.209ppm) في حين ظهرت حزمة عند الازاحة الكيميائية (12.94 ppm) تعود إلى بروتون مجموعة (OH) ، وحزمة (9.695ppm) تعود لمجموعة (HC=N) ، أما الحزم العديدة ما بين (8.395 -7.306 ppm) تعود إلى بروتونات الحلقات الأروماتية وحزمة (2.5 ppm) تعود إلى المذيب DMSO-d^6 و TMS بوصفه مرجعا قياسيا، والازاحة الكيميائية عند (3.3ppm) دلالة على وجود الرطوبة [١٤٣]، ويبين الشكل (3-35) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاشف.

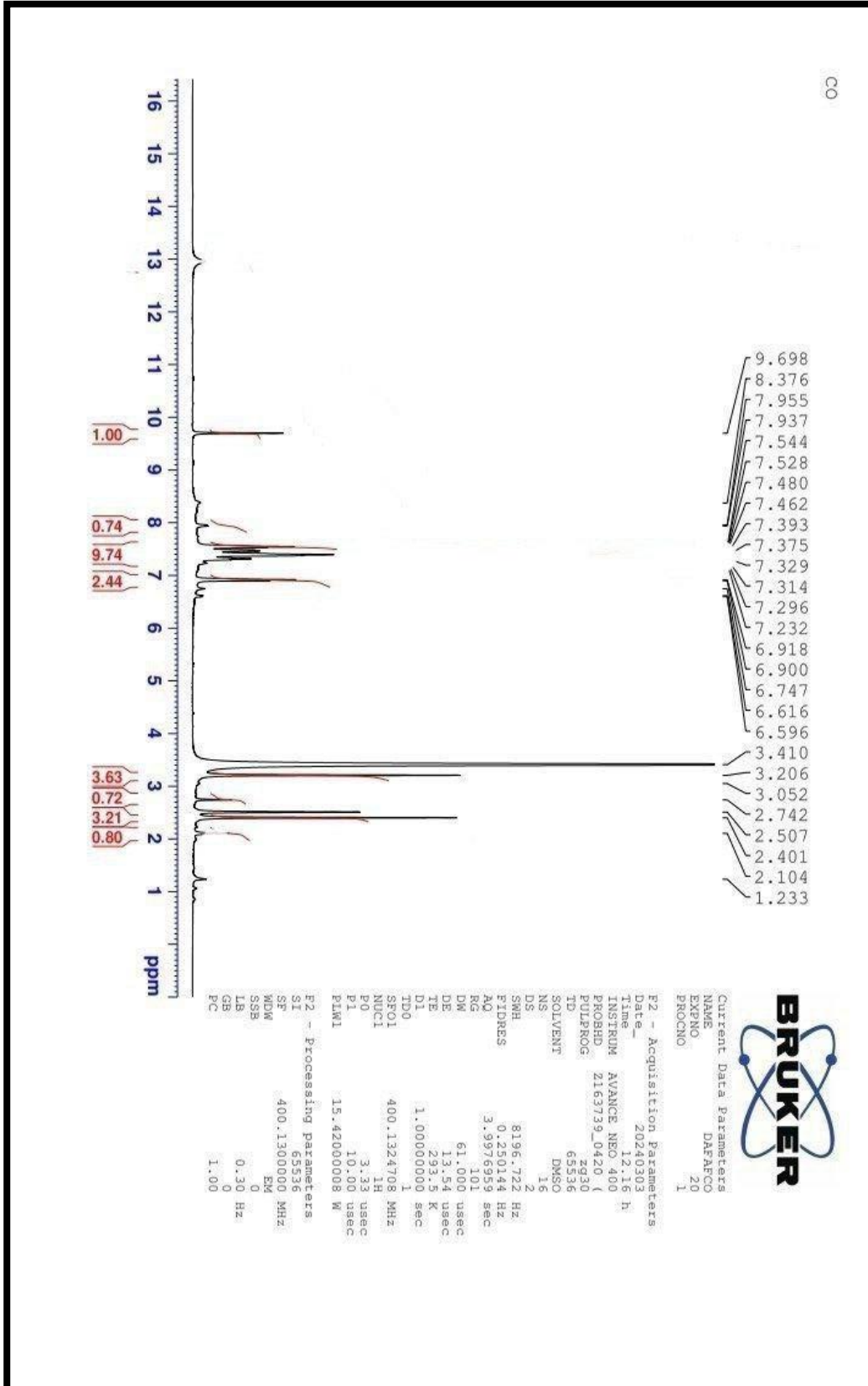
2.16.4.3- أطياف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للمعقدات

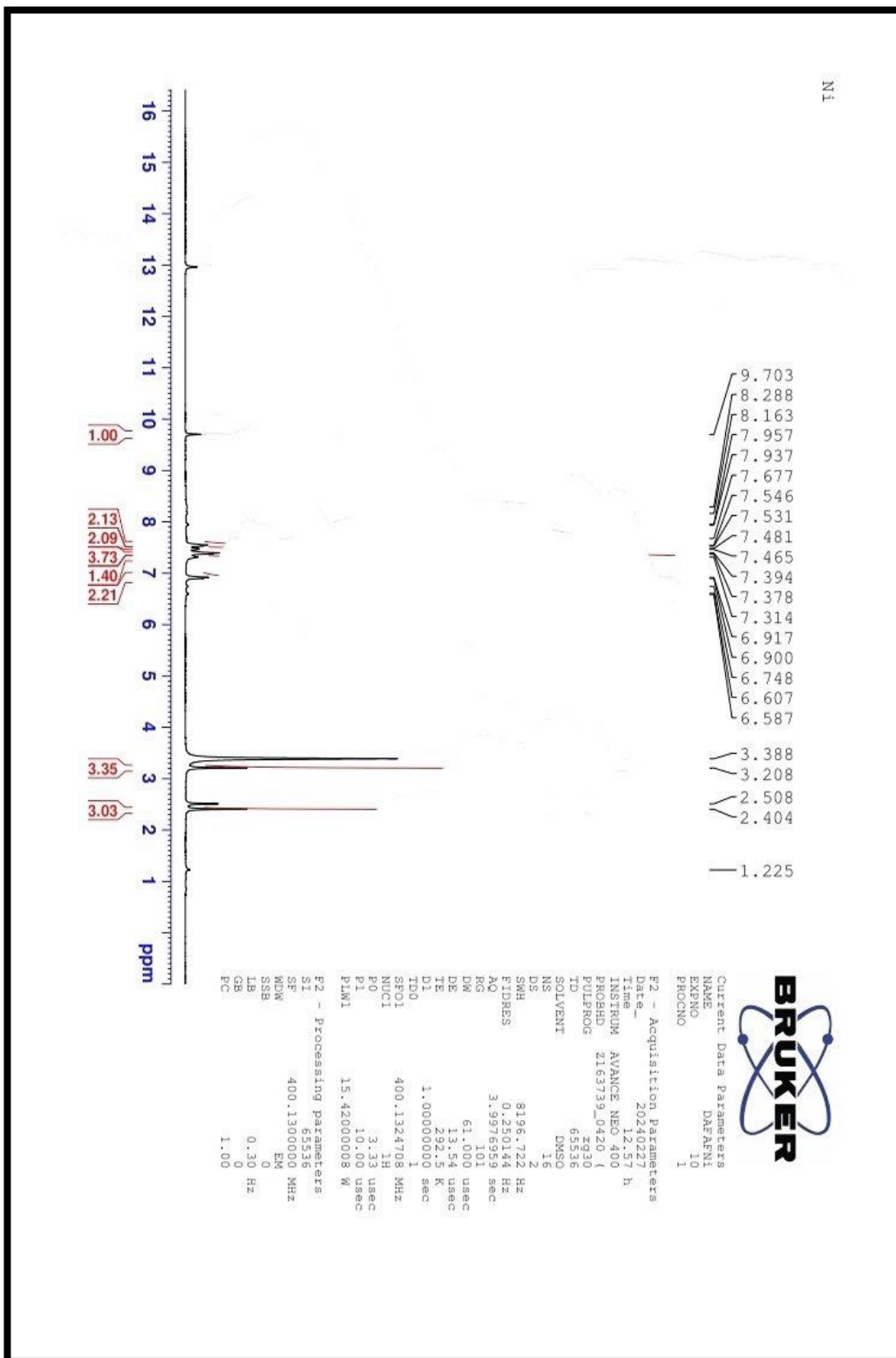
تبين الاشكال (36-3) و(37-3) و(38-3) اطياف المعقدات إذ اظهرت حزمة احادية عند الازاحة (2.401 ppm) لمعقد الكوبلت و2.404ppm لمعقد النيكل و(2.408 ppm) لمعقد النحاس وتعود هذه الحزمة إلى بروتونات مجموعة الميثيل CH_3 لحلقة antipyrine ، أما بروتونات مجموعة (CH₃-N) لحلقة antipyrine فقد ظهرت عند الازاحات (3.214ppm, 3.208 , 3.206) لمعقدات النحاس والنيكل والكوبلت على التوالي ، في حين ظهرت بروتونات الحلقات الأروماتية عند الازاحة (8.311-6.607ppm) المعقد النحاس و(8.288-6.587ppm) لمعقد النيكل و(8.376-6.596ppm) لمعقد الكوبلت ، واطهرت حزمة احادية عند الازاحة(9.702,9.703,9.698ppm) تعود لبروتينات مجاميع الازوميثين لمعقدات الكوبلت والنيكل والنحاس على التوالي [١٤٤] ، واطهرت جميع المعقدات حزمة عند الازاحة (2.5 ppm) تعود إلى المذيب DMSO-d^6 و TMS بوصفه مرجعا قياسيا وحزمة أخرى عند الازاحة (3.34ppm) دلالة على وجود الرطوبة .



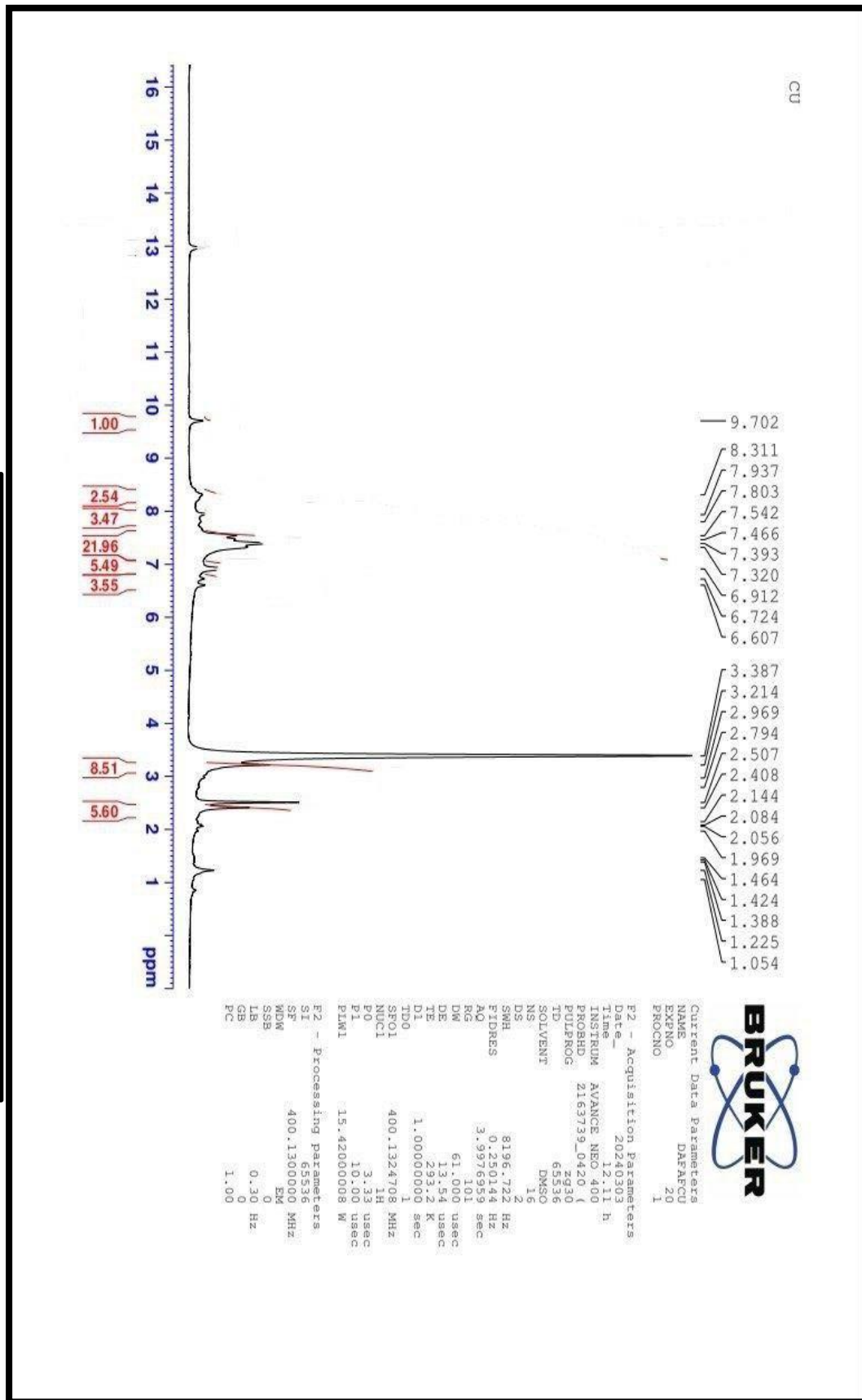
الشكل (35-3) طيف بروتون الرنين النووي المقطيسي للكافيف

الشكل (3-3) طيف بروتون الرنين النووي المقطاطيسي لمعدن الكوبلت (II)





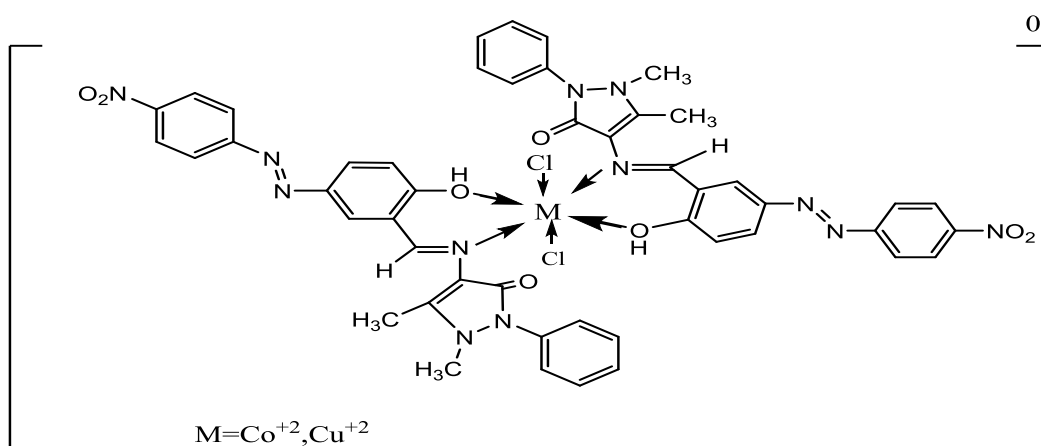
الشكل (37-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعد النيكل (II)



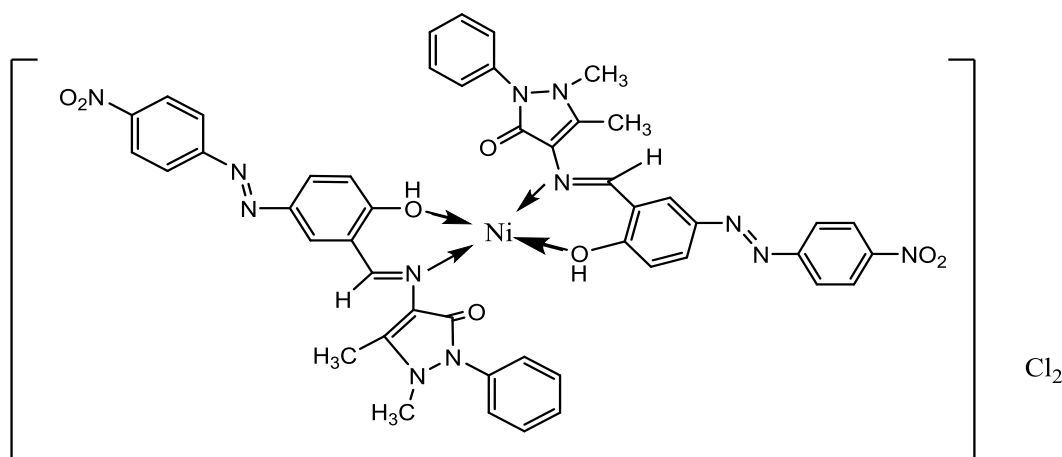
الشكل (38-3) طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لمعقد النحاس (II)

17.4.3- الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

بالاعتماد على ما ورد في الأدبيات بشأن مواقع التناسق المتاحة في الكاشف وكيفية ارتباطه مع الأيون الفلزّي بواسطة النتائج التي تم التوصل إليها نستنتج إن الكاشف يسلك سلوك ثنائي السن إذ يرتبط مع الأيون الفلزّي بنسبة مولية (1:2) (كاشف : فلز) في معقداته وهذا ما تم تأكيده من دراسة تكافؤية المعقدات المتكونة بواسطة دراسة طريقتي النسب المولية والتغيرات المستمرة وتحليل الميل ومما يعزز من صحة هذه النتائج هو قياسات التوصيلية المولارية إذ وجد إن معقدي الكوبلت والنحاس غير الكتروليتية وعليه تكون التراكيب الفراغية للمعقدين ثمانية السطوح وذات تهجين sp^3d^2 أما معقد النيكل الكتروليتي وعليه تكون التركيب الفراغي للمعقد مربع مستوي ذو التهجين dsp^2 ويبين الشكل (39-3) و(40-3) الصيغة المقترحة للمعقدات الأيونات الفلزّية.



الشكل (39-3) الشكل المقترح لأيونات الكوبلت والنحاس (II)



الشكل (40-3) الشكل المقترح لأيون النيكل (II)

18.4.3- مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الأيونات الفلزية قيد

الدراسة

عند مقارنة هذه الطريقة المقترحة مع طرائق طيفية أخرى لتقدير أيونات Cu(II), Ni(II) Co (II) تبين إنها ذات دقة وحساسية وكفاءة عالية وأقل كلفة فضلا عن السهولة والسرعة في اعطاء النتائج لتقدير الايونات قيد الدراسة في نماذج تحليلية وكما موضح في الجداول (3-17) ، (3-18) ، (3-19) .

جدول(3-17) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير الكوبلت (II)

باستخدام كواشف اخرى

المعادلة	الطريقة الطيفية المقترحة لتقدير الكوبلت باستخدام كاشف 4-ASNA (II)	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف HPEDN [١٤٥]	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف APDC [١٣١]	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف cefAp [٥٦]
مطاوعته قانون بير- لامبرت $\mu\text{g/ml}$	0.1-7.5	0.5 - 7.6	0.12 - 4.0	1-7
معامل الامتصاص المولاري $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	1.30×10^5	0.3475×10^4	2.35×10^4	3.8977×10^4
حساسية ساندل $\mu\text{g} / \text{cm}^2$	4.533×10^{-4}	0.0193	2.73	0.206×10^{-4}
حد الكشف $\text{L.O.D } \mu\text{g/ml}$	0.0603	0.2846	0.11	0.5
حد التقدير $\text{L.O.Q} \mu\text{g/ml}$	0.2010	0.9478	0.14	1.5

جدول(3-18) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير النيكل (II)

باستخدام كواشف اخرى

المعادلة	الطريقة الطيفية المقترحة لتقدير النيكل (II) باستخدام كاشف 4-ASNA	الطريقة الطيفية باستخدام rubeani acid as color reagent [١٤٧]	الطريقة الطيفية باستخدام كاشف BnTAN [٨٨]	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف HIAP[146]
مطاوعته قانون بير- لامبرت $\mu\text{g/ml}$	1.5-8	0.60 – 2.45	0.012–0.085	0.50- 5.28

معامل الامتصاص المولاري $L.mol^{-1}.cm^{-1}$	0.563×10^4	4.3601×10^3	15.6×10^3	143×10^2
حساسية ساندل $\mu g / cm^2$	10.426×10^{-3}	7.64×10^{-2}	3.7×10^{-3}	3.8×10^{-2}
حد الكشف $L.O.D \mu g/ml$	0.4604	2.65	3.9	0.488
حد التقدير $L.O.Q \mu g/ml$	1.534	8.53	11.8	1.628

جدول(3-19) مقارنة الطريقة الطيفية المقترحة مع طرائق طيفية اخرى لتقدير النحاس (II) باستخدام كواشف اخرى

المعادلة	الطريقة الطيفية المقترحة لتقدير النيكل (II) باستخدام كاشف 4-ASNA	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف [١٥٠] (MBBAI)	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف [١٤٩] HPEDN	الطريقة الطيفية باستخدام الكاشف [١٤٨] BIPH
مطاوعته قانون بير- لامبرت $\mu g/ml$	0.1-12.5	5.00-80.00	1.7 – 5.4	0.05-500
معامل الامتصاص المولاري $L.mol^{-1}.cm^{-1}$	7.05×10^4	0.127×10^4	0.5038×10^4	0.175×10^3
حساسية ساندل $\mu g / cm^2$	9.012×10^{-4}	0.05003	0.0039	0.3630
حد الكشف $L.O.D \mu g/ml$	0.0426	1.924	0.2217	0.122
حد التقدير $L.O.Q \mu g/ml$	0.1422	6.42	0.7385	0.4026

5.3- الاستنتاجات

Conclusions

بوساطة النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة نستنتج ما يلي :-

1. تم تحضير الكاشف بطريقة قاعدة شف ومن ثم الأزوتة التقليدية وهي طريقة بسيطة وذات منتج عال وكانت وفق ظروف مبسطة.

2. إمكانية استخدام الكاشف طيفيا بتقدير كميات ضئيلة (μg) من Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} اذ يكون معها معقدات ملونة لها قمم امتصاص عظمى

3. تبين من أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} مع الكاشف لها قمم للأطوال الموجية أعلى بكثير من قمم الامتصاص العظمى للكاشف مما يشير إلى إمكانية استخدام الكاشف في التقدير الطيفي للأيونات المختارة قيد الدراسة .

4. إن طريقة تقدير الأيونات المختارة Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} مع الكاشف المحضر بسيطة وسريعة وحساسية عالية وضبط وتوافق جيدين بعد تثبيت الظروف الفضلي من الدالة الحامضية وتركيز الكاشف وزمن استقرارية المعقدات وتأثير درجة الحرارة وتعاقب الإضافة ومطووعته قانون بير - لامبرت لمدى واسع من التراكيز.

5. القيم السالبة للدوال الترموديناميكية المعقدات Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} دلالة على تلقائية التفاعل وإن هذا التفاعل باعث للحرارة .

6. بعد التوصل إلى نتائج تعيين تكافؤية المعقدات بطريقة النسب المولية وطريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) وطريقة تحليل الميل تبين إن نسبة الأيون للكاشف هي (2:1) أي مول واحد من الأيون الفلزي إلى مولين من الكاشف لكل المعقدات المحضرة قيد الدراسة لهذا يسلك الكاشف سلوك ثنائي السن في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية المختارة قيد الدراسة ، وكانت الأشكال المقترحة ثمانية السطوح .

8. تشير قيم التوصيلية الكهربائية إن جميع المعقدات تكون غير الكتروليتية وتكون معقدات ثمانية السطوح مع الأيونات الفلزية المختارة ضمن ظروف التجربة المنتخبة .

9. من خلال استعمال تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء وبروتون الرنين النووي المغناطيسي تم تأكيد تكوين المعقدات المحضرة . وبوساطة حساب قيم معامل الامتصاص المولاري والانحراف النسبي المئوي والضبط نستنتج بأن هذه الطرق التحليلية حساسة وسهلة وسريعة وذات دقة وضبط وانتقائية جيدة ولا تتطلب أي تعقيدات أو تحضيرات مسبقة مثل الفصل وغيرها .

Recommendations**6.3- التوصيات**

بناء على ما تقدم من استنتاجات يمكن اقتراح التوصيات التالية :-

1. دراسة إمكانية استخدام الكاشف في تقدير ايونات أخرى في أوساط مختلفة وذلك لتكوينها معقدات ملونة مع الكاشف قيد الدراسة يتم الاستفادة منه في التقدير الطيفي في مجالات الطب والأدوية.
2. إمكانية استخدام الكاشف المحضر قيد الدراسة في دراسة استخلاص بعض العناصر الانتقالية لقابليته على التناسق مع الكثير من هذه الأيونات.
3. استخدام هذه الطريقة التحليلية في مجالات تطبيقية أخرى مع العناصر التي يتفاعل معها الكاشف مثل المياه الصناعية ، التربة ، المواد الصيدلانية والمواد الغذائية وغيرها .
4. دراسة الفعالية البيولوجية للكاشف المحضر ومعقداته وذلك لاحتوائها على مجموعة الأزوميثين الفعالة.
5. إمكانية استثمار تفاعلات شف لتحضير كواشف جديدة تكون حساسة ودقيقة لتقدير الأيونات قيد الدراسة .
6. إمكانية اقتران هذه الطريقة مع طرق الاستخلاص بنقطة الغيمة لتقدير ايونات Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} بطرق ذات حساسية عالية.

المصادر

References

References:

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Skoog and West's fundamentals of analytical chemistry," (*No Title*), 2014.
- [2] ٢٠١١مليكة، "معايرة الأحماض بالأسس"، مهدي، فايزة، يحيوي
- [3] T. A. Saleh, "Trends in the sample preparation and analysis of nanomaterials as environmental contaminants," *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, vol. 28, p. e00101, 2020.
- [4] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Fundamentals of analytical chemistry*. Cengage learning, 2013.
- [5] C. Housecroft, "AG Sharpe inorganic chemistry, England," *Pearson*, vol. 579, p. 27, 2005.
- [6] V. Bhatt, *Essentials of coordination chemistry: A simplified approach with 3D visuals*. Academic Press, 2015.
- [7] O. Alaysuy *et al.*, "Elucidating of new hydrazide-based complexes derived from Pd (II), Cu (II) and Cd (II) ions: studies concerning spectral, DFT, Hirshfeld-crystal, biological screening beside Swiss-ADME verification," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1259, p. 132748, 2022.
- [8] E. A. Nyawade, N. R. Sibuyi, M. Meyer, R. Lalancette, and M. O. Onani, "Synthesis, characterization and anticancer activity of new 2-acetyl-5-methyl thiophene and cinnamaldehyde thiosemicarbazones and their palladium (II) complexes," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 515, p. 120036, 2021.
- [9] Y. Hao, Y. Cui, J. Peng, N. Zhao, S. Li, and M. Zhai, "Preparation of graphene oxide/cellulose composites in ionic liquid for Ce (III) removal," *Carbohydrate polymers*, vol. 208, pp. 269-275, 2019.
- [10] M. Attimarad, K. N. Venugopala, B. E. Al-Dhubiab, R. E. E. Elgorashe, and S. Shafi, "Development of ecofriendly derivative spectrophotometric methods for the simultaneous quantitative analysis of remogliflozin and vildagliptin from formulation," *Molecules*, vol. 26, no. 20, p. 6160, 2021.
- [11] M. de Cervantes, "Abbey, Edward. The Monkey Wrench Gang. JB Lippincott Company, Philadelphia. 1975. Ackerman, Diane. A Natural History of the Senses. Random House, New York. 1990. Ackerman, Diane. The Planets. William Morrow and Company, Inc., New."
- [12] S. M. Khopkar, *Basic concepts of analytical chemistry*. New Age International, 1998.
- [13] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [14] A. Al-Amiery, A. Rubaye, A. Kadhum, and W. Al-Azzawi, "Thiosemicarbazide and its derivatives as promising corrosion

- inhibitors: a mini-review," *Int J Corros Scale Inhib*, vol. 12, pp. 597-620, 2023.
- [15] H. M. Al-Saidi, M. A. Abdel-Fadeel, and S. S. Alharthi, "Preconcentration and ultrasensitive spectrophotometric estimation of tungsten in soils using polyurethane foam in the presence of rhodamine B: Kinetic and thermodynamic studies, and designing a simple automated preconcentration system," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 25, no. 8, p. 101301, 2021.
- [16] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning, 2017.
- [17] S. B. Savvin, S. N. Shtykov, and A. V. Mikhailova, "Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis," *Russian Chemical Reviews*, vol. 75, no. 4, p. 341, 2006.
- [18] R. Williams, "A systematic approach to the choice of organic reagents for metal ions," *Analyst*, vol. 78, no. 931, pp. 586-594, 1953.
- [19] P. W. West, "Organic Reagents in Inorganic Analysis," *Analytical Chemistry*, vol. 21, no. 11, pp. 1342-1344, 1949.
- [20] S. Santhi, R. Renganathan, S. Amala, G. Suganya, and K. Abinaya, "Highly Selective and Sensitive Dual Channel New Schiff base Chemosensor based on 5- bromo- 2- hydroxybenzaldehyde and its Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) Complexes- Synthesis, Spectral and Theoretical characterization and Pharmacological applications," *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 61, no. 4, pp. 429-444, 2023.
- [21] E. Raczuk, B. Dmochowska, J. Samaszko-Fiertek, and J. Madaj, "Different Schiff bases—structure, importance and classification," *Molecules*, vol. 27, no. 3, p. 787, 2022.
- [22] S. Hadi Kadhim and Q. Abd-Alla, "I, Jawad Hashim T. Synthesis and Characteristic Study of Co (II), Ni (II) And Cu (II) Complexes of New Schiff Base Derived from 4-Amino Antipyrine," *Int J Chem Sci*, vol. 15, no. 1, p. 107, 2017.
- [23] A. Xavier and N. Srividhya, "Synthesis and study of Schiff base ligands," *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 7, no. 11, pp. 06-15, 2014.
- [24] J. S. Hadi and A. Abdul-Kadhim, "Schiff base–Cyclodextrins inclusion complexes," in *Journal of Physics: Conference Series*, , vol. 1294, no. 5: IOP Publishing, p. 052057, 2019.
- [25] S. Arulmurugan, H. P. Kavitha, and B. Venkatraman, "Biological activities of Schiff base and its complexes: a review," *Rasayan J Chem*, vol. 3, no. 3, pp. 385-410, 2010.
- [26] S. A. A. Jawad and I. K. Kareem, "Synthesis, characterization of new azo-Schiff ligand type N2O2 and metal complexes with Di

- valance nickel, palladium and tetra valance platinum," *NeuroQuantology*, vol. 20, no. 1, p. 62, 2022.
- [27] B. M. Salih and M. A. Hadi, "Synthesis, Identification and Spectral Studies of Some New Schiff base ligand Complexes Contained 3, 4-Diaminobenzophenone and pyridoxal hydrochloride compounds," *Journal of Kufa for Chemical Sciences*, vol. 2, no. 9, pp. 115-127, 2022.
- [28] A. Athar ., "Transition Metal Complexes of Sulfonamide Based Schiff Bases: Preparation Characterization and Antibacterial Activity," *Moroccan Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 4, pp. 4-4 (2016) 945-953, 2016.
- [29] B. Naureen, G. Miana, K. Shahid, M. Asghar, S. Tanveer, and A. Sarwar, "Iron (III) and zinc (II) monodentate Schiff base metal complexes: Synthesis, characterisation and biological activities," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1231, p. 129946, 2021.
- [30] M. R. Talei Babil Olyai, "Synthesis and Characterization of New Mercury (II) Complexes with Bidentate Chelating Schiff Base Iminopyridine Ligand," *Journal of Applied Chemical Research*, vol. 11, no. 2, pp. 14-22, 2017.
- [31] G. M. Cordeiro, E. Hottes, A. Esteves-Souza, G. P. Guedes, C. M. R. de Sant'Anna, and M. H. Herbst, "A Novel ZnII Complex Bearing Two Monodentate (4-Methoxyphenyl)[(1E, 2E)-3-phenylprop-2-en-1-ilidene] Schiff Bases: Crystal Structure and DFT Study," *Journal of Chemistry*, vol. 2019, pp. 1-6, 2019.
- [32] T. B. Alwan, M. H. Jebur, and S. A. Hassan, "Thermodynamic Studies Of Cu (II) complex of new bidentate Schiff base ligand type (NO) derived from Mebendazol," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 66, no. 1, pp. 563-572, 2023.
- [33] M. Yadav, S. Sharma, and J. Devi, "Designing, spectroscopic characterization, biological screening and antioxidant activity of mononuclear transition metal complexes of bidentate Schiff base hydrazones," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 133, pp. 1-22, 2021.
- [34] N. Dawar, J. Devi, B. Kumar, and A. Dubey, "Synthesis, characterization, pharmacological screening, molecular docking, DFT, MESP, ADMET studies of transition metal (II) chelates of bidentate schiff base ligand," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 151, p. 110567, 2023.
- [35] H. Kargar *et al.*, "Novel oxovanadium and dioxomolybdenum complexes of tridentate ONO-donor Schiff base ligand: Synthesis, characterization, crystal structures, Hirshfeld surface analysis, DFT computational studies and catalytic activity for the selective

- oxidation of benzylic alcohols," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 523, p. 120414, 2021.
- [36] A. Aragón-Muriel *et al.*, "Pincer complexes derived from tridentate Schiff bases for their use as antimicrobial metallopharmaceuticals," *Inorganics*, vol. 10, no. 9, p. 134, 2022.
- [37] L. H. Abdel-Rahman *et al.*, "Novel Bromo and methoxy substituted Schiff base complexes of Mn (II), Fe (III), and Cr (III) for anticancer, antimicrobial, docking, and ADMET studies," *Scientific reports*, vol. 13, no. 1, p. 3199, 2023.
- [38] A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli, and R. A. Wheatley, "Cd (II) and Cu (II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 358, no. 6, pp. 1785-1797, 2005.
- [39] M. N. Khan, D. K. Parmar, and D. Das, "Recent applications of azo dyes: A paradigm shift from medicinal chemistry to biomedical sciences," *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, vol. 21, no. 9, pp. 1071-1084, 2021.
- [40] H. Sun, "Radical departure: Thermally-triggered degradation of azo-containing poly (β -thioester) s," *ACS Macro Letters*, vol. 5, no. 6, pp. 688-693, 2016.
- [41] G. K. Weldegebrerial, "Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 120, p. 108140, 2020.
- [42] N. M. Aljamali and H. S. Hassen, "Review on azo-compounds and their applications," *Journal of Catalyst & Catalysis*, vol. 8, no. 2, pp. 8-16p, 2021.
- [43] M. V. Cañamares, D. Reagan, J. Lombardi, and M. Leona, "TLC-SERS of mauve, the first synthetic dye," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, no. 11-12, pp. 1147-1152, 2014.
- [44] T. F. Cova, A. A. Pais, and J. S. Seixas de Melo, "Reconstructing the historical synthesis of mauveine from Perkin and Caro: procedure and details," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 6806, 2017.
- [45] S. M. Al-Majidi and M. G. Al-Khuzai, "Synthesis and Characterization of New Azo Compounds Linked to 1, 8-Naphthalimide and Studying Their Ability as Acid-Base Indicators," *Iraqi Journal of science*, pp. 2341-2352, 2019.
- [46] S. K. Kyei, O. Akaranta, and G. Darko, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of peanut skin extract-azo-compounds," *Scientific African*, vol. 8, p. e00406, 2020.
- [47] E. O. Moradi Rufchahi and A. Ghanadzadeh Gilani, "Aryl and heteroaryl azo dyes derived from 6, 8- dichloro- 4-

- hydroxyquinolin- 2 (1H)- one: synthesis, characterisation, solvatochromism and spectroscopic properties," *Coloration Technology*, vol. 135, no. 5, pp. 391-406, 2019.
- [48] H. U. R. Shah., "Synthetic routes of azo derivatives: a brief overview," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1244, p. 131181, 2021.
- [49] Y. Ali, S. A. Hamid, and U. Rashid, "Biomedical applications of aromatic azo compounds," *Mini reviews in medicinal chemistry*, vol. 18, no. 18, pp. 1548-1558, 2018.
- [50] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes," *Heliyon*, vol. 6, no. 1, 2020.
- [51] S. Prakash, "Synthesis and characterization of novel bioactive azo compounds fused with benzothiazole and their versatile biological applications," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1224, p. 129016, 2021.
- [52] K. Czarnek, S. Terpiłowska, and A. K. Siwicki, "Selected aspects of the action of cobalt ions in the human body," *Central European Journal of Immunology*, vol. 40, no. 2, pp. 236-242, 2015.
- [53] H. A. Zaman, S. Sharif, D.-W. Kim, M. H. Idris, M. A. Suhaimi, and Z. Tumurkhuyag, "Machinability of cobalt-based and cobalt chromium molybdenum alloys-a review," *Procedia Manufacturing*, vol. 11, pp. 563-570, 2017.
- [54] A. Zucchiatti, A. Bouquillon, I. Katona, and A. D'ALESSANDRO, "The 'Della Robbia blue': a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance," *Archaeometry*, vol. 48, no. 1, pp. 131-152, 2006.
- [55] H. A. Asfour and A. M. Anwer, "Some Bacteriological and Immunological Studies on Camel's Milk," *Alexandria Journal of Veterinary Sciences*, vol. 47, no. 1, 2015.
- [56] D. A. Al-Yousefi and I. R. Ali, "Spectrophotometric determination of transition elements by cloud point extraction with use laboratory by thiazol azo reagent and applied in environmental samples," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 2386, no. 1: AIP Publishing, 2022.
- [57] L. Zhao, S. Zhong, K. Fang, Z. Qian, and J. Chen, "Determination of cadmium (II), cobalt (II), nickel (II), lead (II), zinc (II), and copper (II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry," *Journal of hazardous materials*, vol. 239, pp. 206-212, 2012.
- [58] L. B. Santos, R. d. S. de Assis, U. N. Silva, and V. A. Lemos, "Switchable-hydrophilicity solvent-based liquid-phase

- microextraction in an on-line system: Cobalt determination in food and water samples," *Talanta*, vol. 238, p. 123038, 2022.
- [59] M. R. Awual, M. Ismael, and T. Yaita, "Efficient detection and extraction of cobalt (II) from lithium ion batteries and wastewater by novel composite adsorbent," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 191, pp. 9-18, 2014.
- [60] V. Devi and V. K. Reddy, "Spectrophotometric determination of iron (II) and cobalt (II) by direct, derivative, and simultaneous methods using 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-p-hydroxybenzoichydrazone," *International journal of analytical chemistry*, vol. 2012, 2012.
- [61] A. S. Amin, "Study on the solid phase extraction and spectrophotometric determination of cobalt with 5-(2-benzothiazolylazo)-8-hydroxyquinolene," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 7, no. 5, pp. 715-721, 2014.
- [62] K. B. Gavazov, "Use of a hydrophobic azo dye for the centrifugeless cloud point extraction–spectrophotometric determination of cobalt," *Molecules*, vol. 27, no. 15, p. 4725, 2022.
- [63] G. S. Kamble, A. A. Ghare, S. S. Kolekar, S. H. Han, and M. A. Anuse, "Development of an reliable analytical method for synergistic extractive spectrophotometric determination of cobalt (II) from alloys and nano composite samples by using chromogenic chelating ligand," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 84, no. 1, pp. 117-124, 2011.
- [64] N. K. Temel and M. Çöpür, "Determination of trace cobalt (II) in spices samples by ultrasonic assisted cloud point extraction with spectrophotometry," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1284, p. 135433, 2023.
- [65] D. Citak and M. Tuzen, "A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry," *Food and Chemical toxicology*, vol. 48, no. 5, pp. 1399-1404, 2010.
- [66] A. G. Moghadam, M. Rajabi, M. Hemmati, and A. Asghari, "Development of effervescence-assisted liquid phase microextraction based on fatty acid for determination of silver and cobalt ions using micro-sampling flame atomic absorption spectrometry," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 242, pp. 1176-1183, 2017.
- [67] M. Tufekci, V. N. Bulut, H. Elvan, D. Ozdes, M. Soylak, and C. Duran, "Determination of Pb (II), Zn (II), Cd (II), and Co (II) ions by flame atomic absorption spectrometry in food and water samples after preconcentration by coprecipitation with Mo (VI)-

- diethyldithiocarbamate," *Environmental monitoring and assessment*, vol. 185, pp. 1107-1115, 2013.
- [68] Z. Doroudi and A. Niazi, "Ultrasound-assisted emulsification–microextraction and spectrophotometric determination of cobalt, nickel and copper after optimization based on Box-Behnken design and chemometrics methods," *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 20, no. 1, pp. 21-28, 2018.
- [69] V. A. Lemos, L. N. Santos, and M. A. Bezerra, "Determination of cobalt and manganese in food seasonings by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with 2-hydroxyacetophenone-functionalized polyurethane foam," *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 23, no. 3, pp. 277-281, 2010.
- [70] D. Schaumlöffel, "Nickel species: analysis and toxic effects," *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 26, no. 1, pp. 1-6, 2012.
- [71] G. Genchi, A. Carocci, G. Lauria, M. S. Sinicropi, and A. Catalano, "Nickel: Human health and environmental toxicology," *International journal of environmental research and public health*, vol. 17, no. 3, p. 679, 2020.
- [72] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*. Oxford Classic Texts in the Ph, 2012.
- [73] M. S. A. Ahmad and M. Ashraf, "Essential roles and hazardous effects of nickel in plants," *Reviews of environmental contamination and toxicology*, pp. 125-167, 2011.
- [74] B. Zambelli and S. Ciurli, "Nickel and human health," *Interrelations between essential metal ions and human diseases*, pp. 321-357, 2013.
- [75] M. Soylak, I. Ungur, and O. Ozalp, "Magnetic solid- phase extraction of nickel (II) as the 2- (5- bromo- 2- pyridilazo)- 5- (diethylamino) phenol chelate on magnetite@ methacrylic ester copolymer prior to high- resolution–continuum source flame atomic absorption spectrometric detection," *Instrumentation Science & Technology*, vol. 51, no. 4, pp. 447-464, 2023.
- [76] Z. Ghajani, M. Ordbar, M. M. Ahari-Mostafavi, M. Rezaei-Bina, and J. Ghasemi, "Spectrophotometric Simultaneous Determination of Cobalt and Nickel using 4-(5-Br-2 pyridylazo)-1, 3-diaminobenzene (5-Br-PADAB) in Alloys by Partial Least Squares," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 27, no. 3, p. 1005, 2011.
- [77] A. Zalov, K. İsgenderova, and Z. Askerova, "Spectrophotometric research into interaction nickel (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-

- hydroxy-4-mercaptopenol and aminophenols," *Kimya Problemleri*, no. 3, pp. 150-159, 2021.
- [78] K. A. Bai, G. Vallinath, K. Chandrasekhar, and N. Devanna, "Derivative spectrophotometric determination of nickel (II) using 3, 5-dimethoxy-4-hydroxy benzaldehyde isonicotinoyl hydrazine (DMHBIH)," *Rasayan Journal of Chemistry*, vol. 3, no. 3, pp. 467-472, 2010.
- [79] E. Raafid, M. A. Al-Da'amy, and S. H. Kadhim, "Determination and Identification of Nickel (II) Spectroscopy in Alloy Samples Using Chromogenic Reagent (HPEDN)," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 871, no. 1: IOP Publishing, p. 012025, 2020.
- [80] S. JAWAD and A. S. Abed, "Determination of Nickel (II) by using anew synthesized ligand via cloud point extraction methodology," *J. of research in applied Natural and Social Sciences*, vol. 1, no. 1, pp. 1-13, 2015.
- [81] A. A. Nayif, M. A. Al-Da'amy, and S. H. Kadhim, "Spectrophotometric determination of Ni (II) ion by using a new azo reagent (DMIPNI)," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 2830, no. 1: AIP Publishing, 2023.
- [82] M. R. Moghadam, S. M. P. Jahromi, and A. Darehkordi, "Simultaneous spectrophotometric determination of copper, cobalt, nickel and iron in foodstuffs and vegetables with a new bis thiosemicarbazone ligand using chemometric approaches," *Food Chemistry*, vol. 192, pp. 424-431, 2016.
- [83] A. A. Gouda and S. M. Al Ghannam, "Impregnated multiwalled carbon nanotubes as efficient sorbent for the solid phase extraction of trace amounts of heavy metal ions in food and water samples," *Food Chemistry*, vol. 202, pp. 409-416, 2016.
- [84] F. Khan, N. Rahman, and S. N. H. Azmi, "Utilization of mesna as a complexing reagent and determination of nickel (II) by spectroscopic methods," *Advanced Science Letters*, vol. 10, no. 1, pp. 66-71, 2012.
- [85] K. Adhami, H. Asadollahzadeh, and M. Ghazizadeh, "Preconcentration and determination of nickel (II) and copper (II) ions, in vegetable oils by [TBP][PO₄] IL-based dispersive liquid-liquid microextraction technique, and flame atomic absorption spectrophotometry," *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 89, p. 103457, 2020.
- [86] Ç. Arpa and I. Arıdaşır, "Ultrasound assisted ion pair based surfactant-enhanced liquid-liquid microextraction with solidification of floating organic drop combined with flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of

- nickel and cobalt ions in vegetable and herb samples," *Food chemistry*, vol. 284, pp. 16-22, 2019.
- [87] M. A. Tarighat and A. Afkhami, "Simultaneous spectrophotometric determination of Cu (II), Co (II) and Ni (II) using ratio spectra-continuous wavelet transformation in some food and environmental samples," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 23, pp. 1312-1319, 2012.
- [88] Y. Bazel, A. Tupys, Y. Ostapiuk, O. Tymoshuk, and V. Matiychuk, "A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni (II) ions with 1-[(5-benzyl-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 242, pp. 471-477, 2017.
- [89] T. Suham, "Cloud Point Extraction, Pre Concentration and Spectrophotometric Determination of Nickel and Cadmium ions," *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, vol. 26, no. 01, pp. 1379-1389, 2022.
- [90] M. Yin, "Copper oxide nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 26, pp. 9506-9511, 2005.
- [91] F. A. D. Amaral, V. S. dos Santos, and A. M. Bernardes, "Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching," *Minerals Engineering*, vol. 60, pp. 1-7, 2014.
- [92] I. Iakovidis, I. Delimaris, and S. M. Piperakis, "Copper and its complexes in medicine: a biochemical approach," *Molecular biology international*, vol. 2011, 2011.
- [93] N. Abdulrahman, "Determination of some heavy metals levels in common carp fingerlings fed with yeast," *Iraqi Journal of Veterinary Sciences*, vol. 27, no. 1, pp. 61-63, 2013.
- [94] F. Focarelli, A. Giachino, and K. J. Waldron, "Copper microenvironments in the human body define patterns of copper adaptation in pathogenic bacteria," *PLoS pathogens*, vol. 18, no. 7, p. e1010617, 2022.
- [95] T. Smekalova, "Phenomenon of the Use of Brass for the Manufacture of Jewelry among the Barbarian Population of Taurica in Roman Times," *Nanobiotechnology Reports*, vol. 17, no. 5, pp. 644-654, 2022.
- [96] A. Khaliq, M. A. Rhamdhani, G. Brooks, and S. Masood, "Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: a review and Australian perspective," *Resources*, vol. 3, no. 1, pp. 152-179, 2014.
- [97] S. K. Jawad, S. K. Ali, and S. M. Hameed, "Spectrophotometric Determination of Micro Amount of Copper (II) in Different Environmental and Vital Samples by New Organic Reagent," *Iraqi National Journal of Chemistry*, vol. 11, no. 43, pp. 299-309, 2011.

- [98] M. Soylak, Y. E. Unsal, N. Kizil, and A. Aydin, "Utilization of membrane filtration for preconcentration and determination of Cu (II) and Pb (II) in food, water and geological samples by atomic absorption spectrometry," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 48, no. 2, pp. 517-521, 2010.
- [99] G. S. Kamble, S. S. Kolekar, and M. A. Anuse, "Synergistic extraction and spectrophotometric determination of copper (II) using 1-(2', 4'-dinitro aminophenyl)-4, 4, 6-trimethyl-1, 4-dihydropyrimidine-2-thiol: analysis of alloys, pharmaceuticals and biological samples," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 78, no. 5, pp. 1455-1466, 2011.
- [100] A. B. Shaikh, U. B. Barache, M. A. Anuse, and S. H. Gaikwad, "4-(4'-Nitrobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole, A new chromogenic reagent for extractive spectrophotometric determination of copper (II) in Pharmaceutical and alloy samples," *South African Journal of Chemistry*, vol. 69, pp. 157-165, 2016.
- [101] R. A. Nalawade, A. M. Nalawade, G. S. Kamble, and M. A. Anuse, "Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper (II) by using sensitive chromogenic reagent N ", N "'-bis [(E)-(4-fluorophenyl) methylidene] thiocarbonohydrazide," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 146, pp. 297-306, 2015.
- [102] E. Hashem, M. Seleim, and A. M. El-Zohry, "Environmental method for spectrophotometric determination of copper (II)," *Green chemistry letters and reviews*, vol. 4, no. 3, pp. 241-248, 2011.
- [103] S. V. Babu and K. H. Reddy, "Second derivative spectrophotometric determination of copper (II) using 2-acetylpyridine semicarbazone in biological, leafy vegetable and synthetic alloy samples," *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, vol. 1, no. 2, pp. 105-111, 2013.
- [104] J. Karthikeyan, P. P. Naik, and A. Nityananda Shetty, "A rapid extractive spectrophotometric determination of copper (II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-N, N (dimethyl) amino] benzaldehyde thiosemicarbazone," *Environmental monitoring and assessment*, vol. 176, pp. 419-426, 2011.
- [105] S. B. Kharade *et*, "Design and optimization of sensitive analytical spectrophotometric method for micro determination of copper (II) from e-waste by using of novel chromogenic extractant," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 267, p. 120502, 2022.

- [106] U. B. Barache, A. B. Shaikh, T. N. Lokhande, G. S. Kamble, M. A. Anuse, and S. H. Gaikwad, "An efficient, cost effective, sensing behaviour liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of copper (II) incorporated with 4-(4'-chlorobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole: Analysis of food samples, leafy vegetables, fertilizers and environmental samples," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 189, pp. 443-453, 2018.
- [107] S. Omarova, S. Demir, and M. Andac, "Development of a new spectrophotometric based flow injection analysis method for the determination of copper (II)," *Journal of Taibah University for science*, vol. 12, no. 6, pp. 820-825, 2018.
- [108] M. J. Ahmed and T. Zannat, "Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Copper in Some Real, Environmental, Biological, Food and Soil Samples Using Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone," *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, vol. 13, no. 1, p. 14, 2012.
- [109] B. Topuz, "Simultaneous spectrometric determination of Cu (II), Co (II), and Ni (II) in pharmaceutical and environmental samples with XAD-4/DMMDTC solid-phase extraction system," *Biological trace element research*, vol. 194, no. 1, pp. 295-302, 2020.
- [110] P. U. Madan and V. D. Barhate, "Extractive spectrophotometric determination of copper (II) using 2-(5-bromo-2-oxoindolin-3-ylidene) hydrazine carbothioamide as an analytical reagent," *Eur. J. Biomed. Pharma. Sci*, vol. 3, pp. 392-396, 2016.
- [111] A. V. Sadlapurkar, U. B. Barache, A. B. Shaikh, S. H. Gaikwad, and T. N. Lokhande, "2-chlorobenzaldehyde thiocarbohydrazone: a novel reagent for liquid-liquid extractive spectrophotometric determination of copper (II) from environmental and real samples," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, pp. 1-21, 2021.
- [112] C. L. Dunn and D. Pandya, *The Chemistry and Bacteriology of Public Health*. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [113] K. Elsherif, A. Zubi, H. Shawish, S. Abajja, and E. Almelah, "Spectrophotometric and conductometric study of formation constant and stoichiometry of Co (II)-salen type ligand complex," *Arabian J. Chem. Environ. Res*, vol. 7, pp. 144-157, 2020.
- [114] M. H. Atiyah and A. F. Hussain, "Spectrophotometric determination of micro amount of copper (II) using a new of (AZO) derivative, study of thermodynamic functions and their analytical application," *Sys Rev Pharm*, vol. 11, no. 10, pp. 171-81, 2020.

- [115] M. S. Masoud, A. E. Ali, S. S. Haggag, and N. M. Nasr, "Spectroscopic studies on gallic acid and its azo derivatives and their iron (III) complexes," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 120, pp. 505-511, 2014.
- [116] M. Kadhim and M. I. Gamaj, "Estimation of the diffusion coefficient and hydrodynamic radius (stokes radius) for inorganic ions in solution depending on molar conductivity as electro-analytical technique-a review," *J. Chem. Rev*, vol. 2, no. 3, pp. 182-188, 2020.
- [117] J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge, and D. B. Collum, "Method of continuous variations: applications of job plots to the study of molecular associations in organometallic chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 46, pp. 11998-12013, 2013.
- [118] L. Orola, M. V. Veidis, I. Mutikainen, and I. Sarcevic, "Neutral and ionic supramolecular complexes of phenanthridine and some common dicarboxylic acids: hydrogen bond and melting point considerations," *Crystal growth & design*, vol. 11, no. 9, pp. 4009-4016, 2011.
- [119] P. W. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, *Atkins' physical chemistry*. Oxford university press, 2023.
- [120] A. Skog, *How Fields Change: Transposition, Organizational Habitus, and Inter-Field Distance*. Stockholm School of Economics, 2022.
- [121] G. Anderegg, *Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes: Critical Evaluation of Equilibrium Constants in Solution: Stability Constants of Metal Complexes* (no. 14). Elsevier, 2013.
- [122] I. Ali, W. A. Wani, and K. Saleem, "Empirical formulae to molecular structures of metal complexes by molar conductance," *Synthesis and reactivity in inorganic, metal-organic, and nano-metal chemistry*, vol. 43, no. 9, pp. 1162-1170, 2013.
- [123] D. D. Fang and R. G. Percy, *Cotton*. John Wiley & Sons, 2020.
- [124] K. Dhivya and K. Kalaichelvi, "Screening of phytoconstituents, UV-VIS Spectrum and FTIR analysis of *Micrococca mercurialis* (L.) Benth," *International Journal of Herbal Medicine*, vol. 5, no. 6, pp. 40-44, 2017.
- [125] Ö. Yasin, Y. KANAL, and Ç. YAYLA, *Güncel Kardiyak İlaçlar*. Akademisyen Kitabevi, 2022.
- [126] A. A. AL-Khafagi, M. S. Mashkooor, and M. K. Kahlol, "Determination of Naltrexone by using Phentermine as a New Spectrophotometric Coupling Agent," *Systematic Reviews in Pharmacy*, vol. 11, no. 12, 2020.

- [127] Z. Marczenko, "Spectrophotometric determination of elements," (*No Title*), 1976.
- [128] Q. Lin, P. Chen, J. Liu, Y.-P. Fu, Y.-M. Zhang, and T.-B. Wei, "Colorimetric chemosensor and test kit for detection copper (II) cations in aqueous solution with specific selectivity and high sensitivity," *Dyes and Pigments*, vol. 98, no. 1, pp. 100-105, 2013.
- [129] A. Kianfar and I. Abroshan, "Spectrophotometric study of complexation between some salen type schiff bases and dimethyltin (IV) dichloride," *Chem. Sci. Trans*, vol. 2, pp. 17-24, 2013.
- [130] K. J. Al-Adilee, K. A. Abedalrazaq, and Z. M. Al-Hamdiny, "Synthesis and Spectroscopic Properties of Some Transition Metal Complexes with New Azo-Dyes Derived From Thiazole and Imidazole," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 25, no. 18, 2013.
- [131] M. A. Korai *et al.*, "A novel method for the estimation of cobalt (II) in practical samples using ammonium pyrrolidine dithiocarbamate," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 39, no. 3, p. e13348, 2020.
- [132] R. Khanam, R. Dashora, and A. Goswami, "Direct Spectrophotometric Determination of Nickel (II) With p-Methoxyphenylazo-bis-acetoxime," *Journal of Advanced Scientific Research*, vol. 3, no. 02, pp. 78-81, 2012.
- [133] R. Khanam, S. Khan, and R. Dashora, "Direct Spectrophotometric Determination of Nickel (II) with off-Chlorophenylazo-bis-acetoxime," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 29, no. 2, pp. 603-608, 2013.
- [134] P. L. Olson-Skog, "Principals and Their Supervisors: Relationships that Support Development," University of Minnesota, 2022.
- [135] R. Khanam, R. Dashora, and R. Chauhan, "Analytical Application of p-chlorophenylazo-bis-acetoxime (p-CPABA) in the Spectrophotometric Determination of Nickel (II)," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 28, no. 2, p. 949, 2012.
- [136] M. Macit, H. BATI, and B. Bati, "Synthesis of 4-benzyl-1-piperazineglyoxime and its use in the spectrophotometric determination of nickel," *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 24, no. 1, pp. 81-88, 2000.
- [137] L. H. S. Terra, M. Encarnación, and V. Suarez-Iha, "A new spectrophotometric method with di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazone for determination of nickel (II)," *Spectroscopy letters*, vol. 30, no. 4, pp. 625-639, 1997.
- [138] R. Khanam, S. Khan, and R. Dashora, "3-Hydroxy-3-N-propyl-1-(4-sulphonamidophenyl) Triazene: A New Reagent for

- Spectrophotometric Determination of Nickel (II)," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 30, no. 2, p. 837, 2014.
- [139] R. Muthuselvi, "Determination of nickel (II) by spectrophotometry in micellar media," *Pharm Anal Chem*, vol. 3, no. 3, 2017.
- [140] S. Thawarkar, N. D. Khupse, and A. Kumar, "Solvent-mediated molar conductivity of protic ionic liquids," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 1, pp. 475-482, 2015.
- [141] K. J. AL-Adilee and D. Y. Fanfon, "Preparation, spectral identification and analytical studies of some transition metal complexes with new thiazolylazo ligand and their biological activity study," *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 6, no. 11, p. 1016, 2012.
- [142] A. J. Zare and P. Ataeinia, "Synthesis and study of complexes of tetradentate Schiff base and bridging ligand of thiocyanate with transition metals of Fe, Cr and Co," *Life Sci. J*, vol. 9, no. 4, pp. 2396-2400, 2012.
- [143] A. L. Abuhijleh and I. Ahmed, "Monomer and dimer complexes of copper (II) acetate with pyridine and picolines—II. Solution equilibria by spectrophotometric and NMR magnetic measurements," *Polyhedron*, vol. 10, no. 8, pp. 793-797, 1991.
- [144] R. Lokhande and L. M. Khadke, "Spectrophotometric determination of nickel (II) using 5-bromo salicylaldehyde as an analytical reagent," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 17, no. 4, p. 2343, 2005.
- [145] M. A. Al-Da'amy, D. M. Al-nessrioy, and E. Raafid, "FI-Spectrophotometric determination of Co (II) ions in analytical sample Via reaction with a new reagent HPEDN," *Al-Bahir Journal for Engineering and Pure Sciences*, vol. 12, no. 23-24, 2020.
- [146] B. W. Al-Mofti and A. A. Azrak, "Spectrophotometric Determination of Ni²⁺ by 3-((2-Hydroxyphenyl) imino) indolin-2-one," *Journal of Natural Sciences, Life & Applied Sciences*, vol. 5, no. 2, 2021.
- [147] V. Fornea, S. Trupina, A. V. Iosub, and L. Bulgariu, "Spectrophotometric determination of Cu (II), Co (II) and Ni (II) ions in mono and multi-component systems," *Bul. Inst. Polit. Iasi*, vol. 62, no. 66, pp. 9-20, 2016.
- [148] S. M. Yaseen, B. B. Qasim, and N. O. Al-lame, "Spectrophotometric Determination of Cu (+ II) by Complexation with 2-(4-biphenyl) Imidazo [1, 2-] Pyrimidine-3-Hydrazone and Studying Characteristics of prepared complex," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 64, no. 2, pp. 673-691, 2021.

- [149] E. Raafid, M. A. Al-Da'amy, and S. H. Kadhim,
"Spectrophotometric determination of Cu (II) in analytical sample
using a new chromogenic reagent (HPEDN)," *Indonesian Journal
of Chemistry*, vol. 20, no. 5, pp. 1080-1091, 2020.
- [150] R. S. Hatam, I. M. Shaheed, and A. F. Hussain,
"Spectrophotometric Determination of Copper (II) using 2, 2 [O-
Tolidine-4, 4-bis azo] bis [4, 5-diphenyl imidazole](MBBAI)," *Baghdad Sci J*, vol. 17, no. 1, pp. 287-294, 2020.

Abstract

The study in this thesis included the preparation and diagnosis of a new azo ligand type (4-ASNA). Two steps were taken to prepare the new azo ligand. The first step involved preparing a Schiff base by reacting 4-aminoantipyrine with Salicylaldehyde and then reacting the reaction product with P-nitroaniline as a second step to give the reagent 4-(2-hydroxy-5-((4-nitrophenyl)diazenyl)benzylideneamino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3 (2H)-one (4ASNA) and the detector was identified using UV spectroscopy, infrared spectroscopy (FT-IR), and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), and then its complexes were prepared with metal ions (Cu(II), Ni(II), Co(II)), and these complexes were studied using the same previous techniques, while studying some of their physical properties such as melting point, solubility, electrical conductivity, and magnetic susceptibility.

The ideal circumstances for formation of the three complexes were also determined, such as the concentration of the reagent, pH effect, the period for the stability of the formed complexes, the effect of temperature, and the order of addition were studied. The Beer-Lambert law was obeyed and the molar absorptivity was determined through calibration curves and were within the range (0.1-7.5) μg/ml, (1.5-8) μg/ml, (0.1-12.5) μg/ml for Co (II), Ni (II), and Cu (II) complexes respectively.

For Co (II), Ni (II), and Cu (II) complexes, the Sandel sensitivity, molar absorption coefficient, and correlation coefficient were determined within the ranges of $4.533 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $14.971 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2$, and $9.012 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (1.30×10^5 , 3.29×10^3 , 7.05×10^4 L\MoL.cm)

The stoichiometry of the prepared complexes was also studied by determining the ratio of metal ions to the reagent using, Continuous

variation method, the Mole ratio method (M:L), and the slope analysis. The results showed that the ratio was (1:2) for all complexes. The stability constants were also calculated ($L\backslash moL$). 1.65×10^8 , 6.41×10^8 $L\backslash moL$, 3.94×10^8 $L\backslash moL$) for (II) Co, (II) Ni, and (II) Cu complexes, respectively.

The thermodynamic functions (ΔG , ΔH , ΔS) were also calculated for the formation of the prepared complexes under study at temperatures K (338-288). It was found that the stability constants of the complexes decrease with increasing temperature because they are heat-emitting reactions and all complex formation reactions occur spontaneously, and this What was observed through the values of the change in the free compression energy, and the charge of the dissolved complexes was determined using the electrical conductivity and magnetic susceptibility device. The result was that Cobalt and Copper complexes were uncharged but Nickel complex was charged , and from this we conclude that the complexes formed are octahedral for Cobalt and Copper complexes and squar planer for Nickel complex .

The extent of compatibility, accuracy and sensitivity of the spectroscopic analysis method used was determined using standard solutions of the selected ions with standard solutions of the detector, and through it the standard deviation, the percentage relative standard deviation, and the percentage relative error were calculated, the limits of which did not exceed (± 1), and the recovery rate was calculated by three Different concentrations, from which we conclude that the spectroscopic method used has good accuracy, precision, and sensitivity.



University of Kerbala

Collage of Education for Pure Science

Department of Chemistry

**Spectrophotometric Determination of Divalent Cobalt and
Nickel and Copper Ions in aqueous Solutions Using a New
Azo-Schiff reagent Derived from 4-Aminoantipyrene**

A Thesis Submitted to

Council of the College of Education for Pure Sciences- University of
Kerbala in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's
Degree in Chemistry

written by

Dhfaf Allawi Awad

Supervised by :

Prof. Dr. Muneer A. Abbas Al-Da'amy

Asst Prof. Salih H. kadhim

2024A.D

1446 A.H