

## تحضير وتشخيص الفورمازان ومعداته وأستخدامه في أستخلاص ايون الكروم (VI) بطريقة استخلاص نقطة الغيمة CPE

ساهر عبد الرضا علي

بتول مهدي صالح

جامعة ذي قار - كلية العلوم - قسم الكيمياء

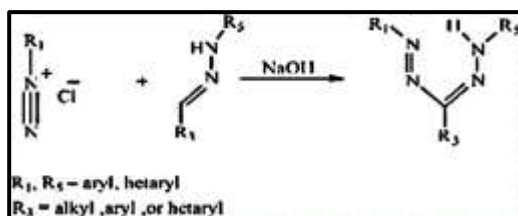
E-mail of the corresponding author: Sahir\_21211@yahoo.com

### الخلاصة:

تم تحضير الفورمازان 2Z)-1-benzoyl-3-(2-hydroxyphenyl)-5-phenylformazan باستخدام طريقة الاستخلاص نقطة الغيمة CPE. وتم تحضير معدقات الفورمازان من التفاعل المباشر للملاح الفلزية مع، وشخص الفورمازان المحضر ومعداته باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) و ( $^1\text{H-NMR}$ ) و (Mass) والتوصيلية الكهربائية. وتم استخدامها في استخلاص ايون الكروم الرباعي من محاليلة المائية باستخدام طريقة الاستخلاص نقطة الغيمة CPE. وتمت دراسة الظروف المثلى للاستخلاص من تأثير تركيز الفورمازان ودرجة الحرارة وزمن التسخين وتركيز HCl للوصول الى افضل نسبة توزيع (D) ونسبة مئوية للاستخلاص عندما يكون تركيز الفورمازان ( $5 \times 10^{-4}$ ) ودرجة الحرارة  $85^\circ\text{C}$  وزمن التسخين 25min وتركيز 0.1M HCl

**Keywords:** formazan, complexes, octahedral, cloud-point extraction.

مركبات الفورمازانات تتضمن أزواج كاتيونات أملاح الدايازونيوم مع هيدرازين قاعدة شف الحلقي في وسط قلوي ويحصل التفاعل في الظروف المسيطر عليها من درجة الحموضة بحدود {6-8} ودرجة حرارة بحدود  $0^\circ\text{C}$  (5-0)، ويحصل على الهيدرازين من تكثيف الالديهيد الاروماتي أو الالفاتي مع فينيل هيدرازين أو معوضاتها ليعطي فورمازانات (Yusra et al., 2015).



### المقدمة:

تتميز الفورمازانات بأنها مركبات أزو تمتلك الصيغة العامة  $\text{R-N=N-C(X)=N-NH-R}$  حيث R هي حلقيّة أو حلقيّة غير متجانسة و X هي مجموعة حلقيّة معوضة او  $\text{SH, OH, CN, NO}_2$ ، والهالوجين،  $\text{NH}_2$ ، وتسمى سلسلة الذرات  $[-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-]$  بأزوهيدرازون. وأول من حدد تركيبها بشكل مستقر الباحثان Bamberger و von Pechmann عام (1933) (Sanjeev et al., 2014)، واطلق عليها بمركبات formazy. والفورمازانات تذوب في اغلب المذيبات العضوية ولكنها تكون ذات ذاتية قليلة في الماء وتتميز بألوانها الكثيفة التي تتراوح بين الأحمر والأسود اعتمادا على تركيبها (Gilroy et al., 2008)، الفورمازانات بصورة عامة تكون صلبة ذات درجات انصهار منخفضة نسبيا بالرغم من حجم جزيئاتها الكبيرة (Şenöz et al., 2012)، وان الطرق الأكثر شيوعا لتحضير

زيادة درجة الحرارة يسمح لترسب المواد عند "درجة الغيمة" (Campa et al., 1999).

### تحضير الفورمازان $F_1$ :

#### 1-benzoyl-3-(2-hydroxyphenyl)-5-phenylformazan

#### تحضير ملح الدايازونيوم

تم اضافة (0.001 مول) من الانثلين الى حامض الهيدروكلوريك (10ml, 3M) في الوسط الثلجي (5-0 درجة مئوية) ثم اضيف اليه محلول نترت الصوديوم (0.001 mole, 2.5 g) المذاب في 3ml من الماء المقطر قطرة قطرة مع التحريك المستمر ثم اضيف اليه محلول هيدروكسيد الصوديوم المذاب في 3ml من الماء المقطر ليتكون محلول قهوائي ويتم الاحتفاظ بالمحلول في حمام ثلجي واستخدامها على الفور في الخطوة التالية (Revanasiddappa et al., 2010).

#### تحضير اليكاند ( $L_1$ ) :

#### $N'-(2-hydroxybenzylidene) benzohydrazide$

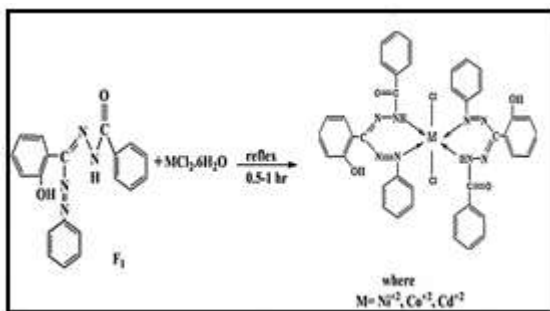
حضر في دورق ثلاثي العنق سعة (50 ml) وضع فيه (0.023 مول, 2.806 g) من (salicylaldehyde) وأضيف اليه (10 ml) من الميثانول واطيف اليه (4-6) قطرات من حامض الخليك الثلجي ثم اضيف اليه بالتدريج (3.151 g, 0.023 مول) من (benzohydrazide) المذاب في (20 ml) من الميثانول وعمل للمزيج تقطير أرجاعي (Reflux) لمدة (3) ساعة. وتمت متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) باستخدام مزيج من المذيبات (الهكسان:اثيل استيت) بنسبة (3:1) ثم برد المحلول ورشح الراسب خلال ورقة الترشيح وترك ليحجف ثم أعيدت بلورته باستخدام الايثانول (Selwin et al., 2015). وكانت حصيلته التفاعل (90%) ودرجة الانصهار  $166-168^{\circ}C$ . التحليل الدقيق للعناصر C,H,N هو  $N\%=11.66$  و  $H\%=5$  و  $C\%=70$  عمليا، بينما نظرياً  $N\%=11.79$  و  $H\%=5.08$  و  $C\%=70.08$ . كما في الشكل (2).

إما المعقدات الفلزية للفورمازانات تحضر بتناسق أيونات العناصر مع الفورمازانات الثنائية والثلاثية والرابعة السن (H.Tezcan et al., 2010), وتعتبر مركبات ملونة وذات درجات انصهار عالية تكون اعلى من درجة انصهار الفورمازانات المحضرة منها, وتكون اكثر استقراراً في درجة حرارة الغرفة, والحلقات الكليتيه للمعقد تتكون بواسطة الاواصر التساهمية والروابط التناسقية (Czajkowski et al., 2000). يعود الاستعمال الاول لتقنية CPE الى العالم watnabe وزملائه عام 1985 الذين بدأوا تطبيقات CPE باستخدام السطوح غير الايونية في المحاليل المائية لتكوين المذيلات التي تقلل من الشد السطحي للسائل المذاب بة كبديل لاستخلاص الايونات المعدنية (yazdi et al., 2011). مبدئياً تعتمد منهجية CPE على توزيع محلول المحلل الكاره للماء بين السطوح غير الايونية والطور المائي وعندما يسخن المحلول فوق درجة الحرارة الحرجة و تسمى تلك الدرجة بدرجة الغيمة (CPT) للسطوح غير الايونية للأنواع الكاره للماء في المواقع المتفاعلة مع المذيلات لتبدأ بالانفصال والتركز في حجم قليل جدا للطور الغني بالمادة السطحية وهذا الطور يعمل كمذيب عضوي مع المحلل المستخلص المقسم بين هذا الطور والطور المائي المحتوي فقط على كمية صغيرة جدا من المواد السطحية المذابة (Sanz et al., 1999). إن طرق CPE التقليدية تستخدم السطوح الغير ايونية بالدرجة الرئيسية مثل استخدام حلقات polyoxyethylenated (alkylphenols) من اسرة (triton) لسلسلة (PONPE) مثل تريتون X-100 و X-114 لانها جميعها متوفرة تجاريا بدرجة نقاوة عالية ومنخفضة الثمن ومستقرة وثابتة و غير متقلبة و غير سامة و صديقة للبيئة (Bahram et al., 2011). الفصل الغائم بهذه السطوح يتطلب درجات حرارة عالية وزمن استخلاص طويل ويمكن ان تحدث ظاهرة التغميم مع السطوح الايونية (Nabil et al., 2014). السطوح غير الايونية لاتمتلك شحنات في نطاق العمل السائد للدالة الحامضية PH. ويمكن ان يصنف الجزء الرئيسي للسطوح غير الايونية افتراضيا بوجود سلسلة الكحول والبولي ايثر والاسترات ومجاميع اخرى (Suna et al., 2010). هناك خصائص كثيرة للسطوح غير الايونية حيث تكون (كاره للماء) بوجود سلسلة بولي ايثلين كلايكول، التي تم الحصول عليها بالتكثيف المتعدد لأكسيد الاثلين وتدعى بولي ايثوكسيليت (POE or R-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) غير الايوني. تعتمد درجة حرارة نقطة الغيمة على تركيب المادة و على التركيز للايثوكسيليت الغير ايوني مع مراعاة درجة الحرارة في مدى درجات الحرارة المعطاة, وانخفاض الذوبانية مع

إرجاعياً لمدة (0.5-1hr). وقد تمت متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) ثم رشح الراسب المتكون خلال ورقة ترشيح وترك ليحجف ثم أعيدت بلورته باستخدام الايثانول المطلق والنتائج موضحة بالجدول (١) و الشكل (٤)

الجدول (١) بعض الصفات الفيزيائية للمعقدات المحضرة من الفورمازان  $F_1$ .

الصيغة الجزيئية	M.Wt	الحالة الفيزيائية	m.p (°C)	الحصيلة (%)
$(F_1) C_{20}H_{16}N_4O_2$	344	مسحوق بربقاني	229-230	73
$[Ni(F_1)_2Cl_2]$	819	مسحوق اسود	276-278	69
$[Co(F_1)_2Cl_2]$	819	مسحوق احمر	282-286	72
$[Cd(F_1)_2Cl_2]$	873.2	مسحوق اسود	298-299	65

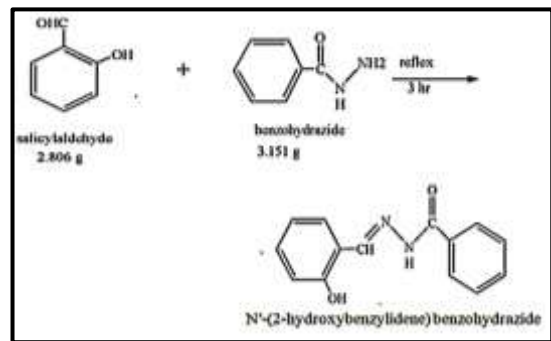


الشكل (٤) المعقدات الفلزية المحضرة من الفورمازان ( $F_1$ )

### أستخلاص نقطة-الغيمة لايون الكروم كداي كرومات:

الطريقة العامة لاستخلاص نقطة الغيمة CPE للكروم باستخدام (الفورمازان  $F_1$ )

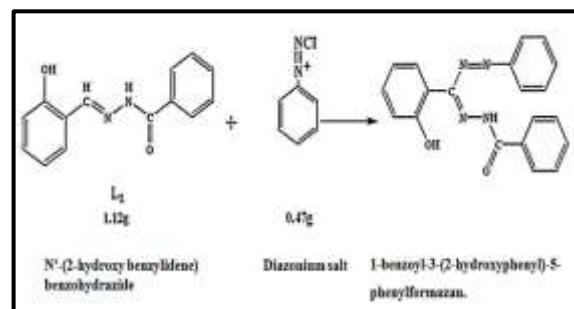
تم اخذ (20 µg) من محلول مائي يحتوي على  $Cr(VI)$  على شكل داي كرومات  $Cr_2O_7^{2-}$  القياسي واضيف اليه (1ml) من محلول (1M HCl) و ( $1 \times 10^{-4}M$ ) من الكاشف (الفورمازان  $F_1$ ) و (0.5ml) من (1% Triton X.100) واكمل الحجم لحد (10ml) ورج حتى يمتزج وثم ترك ليستقر لمدة 25min, ثم نقل لحمام مائي درجة حرارة  $85C^0$  ليتكون محلول ملون. ثم ينفصل الى طورين احدهما طور المادة السطحية الغني بالمادة المحللة ذات الزوجة العالية والكثافة



الشكل (٢) تحضير ليكاند قاعدة شف ( $L_1$ )

### ازدواج ملح الدايازونيوم مع قاعدة شف (Hydrazones):

تم التحضير بنسبة (1:1) بأذابة قاعدة شف (1.12 g,  $L_1$  0.003 mole) في مزيج من (10ml) من الداويكسان و (20ml) من الايثانول) ثم يتفاعل مع كلوريد الدايازونيوم البارد (0.47 g, 0.003 mole) الذي اضيف اليه قطرة قطرة في وسط ثلجي ( $0-5^{\circ}C$ ) لمدة (2.5h). الناتج الملون يعامل بترشيحة وغسلة بالماء البارد للتخلص من مزيج المذيبات الزائد ثم اعيدت بلورته بغسلة بالايثانول وكانت حصيلة التفاعل (73%) (Selwin et al., 2015), التحليل الدقيق للعناصر C,H,N هو  $C\%=69.76$  و  $H\%=4.65$  و  $N\%=16.27$  عمليا, بينما نظرياً  $C\%=69.78$  و  $H\%=4.59$  و  $N\%=16.33$ . كما في الشكل (٣).



الشكل (٣) تحضير الفورمازان  $F_1$

### تحضير معقدات الفورمازان ( $F_1$ )

تم مزج (0.656 g, 0.002mol) من فورمازان ( $F_1$ ) المذاب في (25ml) الميثانول الساخن مع (0.23g, 0.001mol) من املاح الفلزات ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CdCl_2 \cdot H_2O$ ) كل واحدة عل حدة والمذابة في (15ml) من الميثانول الساخن ثم قطر المزيج

هذه الطريقة في أغلب التجارب وتم حساب النسبة المئوية للاستخلاص  
E% ونسبة التوزيع D (Marczenko et al., 1986)

### دراسة تأثير تركيز الكاشف Effect of F<sub>1</sub> Concentration

تم تثبيت الظروف المثلى للاستخلاص من درجة الحرارة 85°C  
وزمن الرج 10 min و pH=1.0-0.3 وتركيز أيون الكروم  
F<sub>1</sub> (VI) 20µg/ml في الطور المائي تم دراسة تأثير تركيز الكاشف  
على نسب التوزيع (D) والنسبة المئوية للاستخلاص (E %) باخذ  
تراكيز مختلفة من الكاشف (5\*10<sup>-3</sup>-1\*10<sup>-5</sup>) كما في الشكل (١٥)  
والجدول (٣).

### دراسة تأثير زمن التسخين ودرجة الحرارة

ان تأثير درجة الحرارة وزمن التسخين على الاستخلاص قد تم  
درستها باجراء العديد من تجارب الاستخلاص بطريقة نقطة الغيمة  
CPE في درجات حرارية مختلفة بمدى (70-95) والزمن التسخين  
متغير من (5-40 min) للوصول الى القيمة المثالية، وان النتائج  
موضحة في الجدولين (٥،٤) والشكلين (١٧،١٦). ان الكروم الرباعي  
Cr(VI) المتبقي في المحلول المائي تم تعيينه حسب طريقة العمل  
الموضحة سابقا لايجاد نسبة التوزيع (D) وكفاءة الاستخلاص (E%).

### دراسة تأثير تركيز HCl

تم اخذ سلسلة من قناني حجمية سعة 10ml وضع في كل  
منها (5ml) من محلول يحتوي أيون الكروم (VI) 20µg/ml على شكل  
داي كرومات Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> و (0.5ml) من (Triton X.100%1)  
وتركيز الفورمازان (F<sub>1</sub>) (5\*10<sup>-3</sup>) ومدى من التراكيز المختلفة من  
0.05-5 M HCl التي مزجت وخففت بالماء المقطر. محتوى كل  
قنينة يسخن لمدة 25min وبدرجة حرارة 85°C وفقا للطريقة العامة  
لاستخلاص نقطة الغيمة. النتائج موضحة بالشكل (١٨) والجدول (٦)

### النتائج والمناقشة:

#### طيف IR- FT

يظهر طيف IR للفورمازان F<sub>1</sub> حزمة اهتزاز المط للمجموعة  
(C=N) ضمن المدى (1560-1640) ويعود السبب في انخفاض هذه  
القيمة عما هي في الليكاندات التي حضر منها نتيجة ان هيدروجين  
مجموعة N-H- يشارك برابطة هيدروجينية مع المزدوج الالكتروني

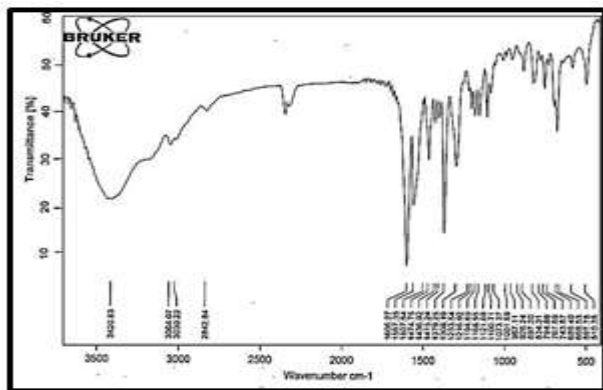
العالية ويترسب في قعر الاناء جاعلا الطور المائي سهل الفصل بعملية  
السكب , ثم بعد ذلك تم تقدير الكروم (VI) المتبقي بالطبقة المائية  
باستخدام كاشف الداى فنيل كاربازيد .

### منحنى المعايرة

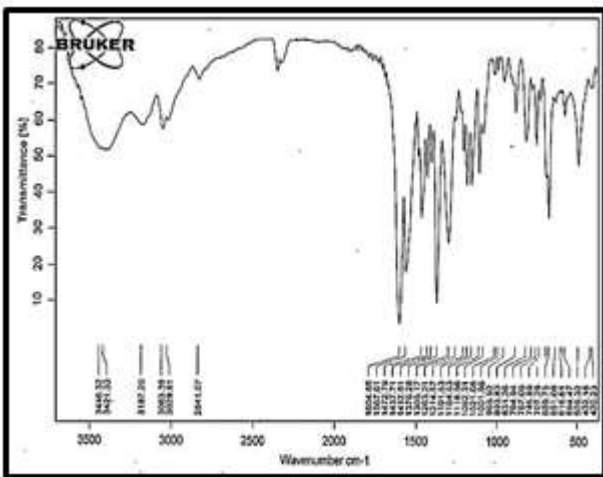
حضر محلول البلانك باخذ 0.5ml من الكاشف -1,5  
diphenyl carbazide و 2ml من الحامض HCl ثم اكمل الحجم  
الى 10ml . ثم رسم طيف الامتصاص باخذ 10ml من محلول يحتوي  
على تراكيز مختلفة من الكروم ( 5µg-40µg ) على شكل داى  
كرومات و اضيف اليه ( 2ml ) من حامض الهيدروكلوريك (1M HCl)  
و (0.5ml) من الكاشف 1,5-di phenyl carbazide  
بتركيز (1\*10<sup>-2</sup>) ثم اكمل الحجم الى بالماء المقطر 10ml باتباع  
طريقة استخلاص نقطة -الغيمة. بعدها قيس الامتصاص للمحاليل  
المحضرة عند الطول الموجي الأعظم (λ<sub>max</sub>=540 nm) باستخدام  
خلية امتصاص ممر إشعاعها (1cm) بعدها رسمت العلاقة بين  
الامتصاص والتراكيز المحضرة للحصول على منحنى المعايرة وكل طيف  
مسجل بين (200-1000) .

### طريقة Diphenylcarbazine لتقدير المتبقي من ايون الكروم (VI)

استخدمت هذه الطريقة لتعيين اي متبقي من ايون الكروم (VI) في  
الطور المائي بالاعتماد على الطريقة اللونية بعد اجراء عملية  
الاستخلاص نقطة الغيمة CPE , وذلك باخذ (5ml) من المحلول  
المائي المحتوي على الداى كرومات Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> بالنسبة للفورمازان F<sub>1</sub> ,  
واضيف اليه قطرات من حامض الكبريتيك بتركيز (2N) حتى يصبح  
PH=1.0-0.3 ثم اضيف اليه (1ml) من محلول 1,5-  
Diphenylcarbazine (0.25%w/v) ثم اكمل بالماء المقطر لحد  
العلامة في قنينة حجمية سعة 10ml. ثم مزجت المحتويات جيدا  
وتركت حتى تستقر لمدة 10 دقائق لاضهار اللون. ثم نقلت الى خلية  
امتصاص عرضها 1cm<sup>-1</sup> , وتقاس الامتصاصية عند طول موجي  
540 nm ضد محلول البلانك بدون الكروم. وباستخدام منحنى المعايرة  
تم تعيين تراكيز ايون الكروم (VI) المتبقية في الطور المائي . واعتبر  
تركيز عنصر الكروم (VI) في الطور العضوي يمثل الفرق بين تركيزه  
الابتدائي والتراكيز المقدر بعد الاستخلاص في الطور المائي اعتمدت

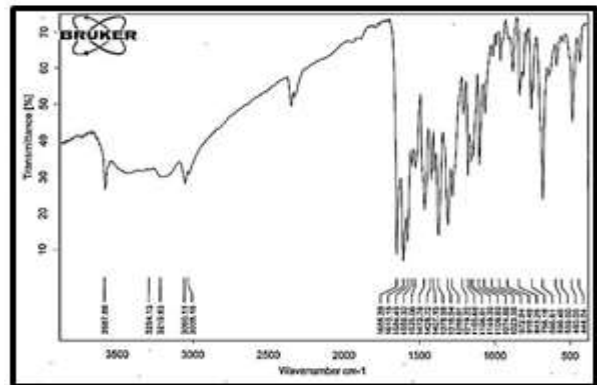


الشكل (٦) طيف الاشعة تحت الحمراء [Ni(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] في قرص بروميد البوتاسيوم



الشكل (٧) طيف الاشعة تحت الحمراء [Co(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] في قرص بروميد البوتاسيوم

الموجود على ذرة نيتروجين مجموعة الدايازونيوم ( $-N=N$ ) لتكون روابط كابتية وتؤدي الى التوتوميرية. اما بالنسبة للمعدتات ( $F_1$ ) المحضرة فيلاحظ من خلال الطيف حصول ازاحة للرابطة ( $C=N$ ) حيث تمتص في الفورمازان عند ( 1640-1560 ) ويزاح امتصاصها الى مناطق اقل في المعدتات, اما بالنسبة للرابطة ( $N-H$ ) فيظهر امتصاصها عند ( 3420 -3194 ) في الفورمازان وتزاح امتصاصها الى مناطق اقل في المعدتات, اما بالنسبة للرابطة ( $N=N$ ) تمتص وتزاح نحو الترددات الاوطىء في المعدتات المحضرة نتيجة الاستقرار الرورننسي (Tezcan et al., 2003), وكذلك تميز طيف المعدتات بظهور حزم جديدة لم تكن موجودة في طيف الفورمازان تتمثل بظهور الحزم في المواقع  $cm^{-1}$  (513- 698)  $cm^{-1}$  (727-760) تعود الى اهتزاز المط ( $M-N$ ), ( $M-Cl$ ) على التوالي لمعدتات النيكل والكوبلت والكاميوم وبهذا تؤكد حصول عملية التعقيد (Pandeya et al.,2012), كما موضح بالاشكال (٥) و(٦) و(٧) و(٨)

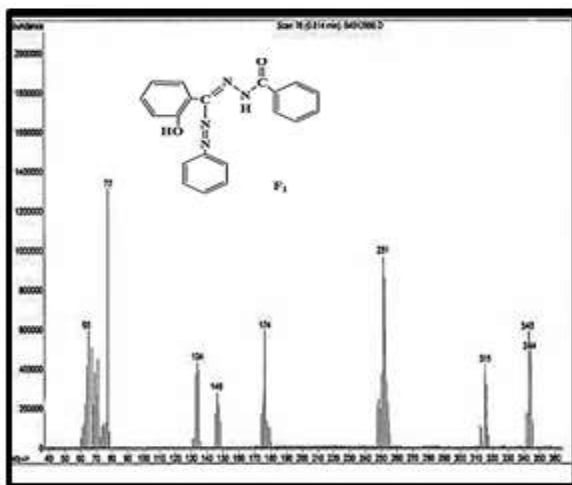
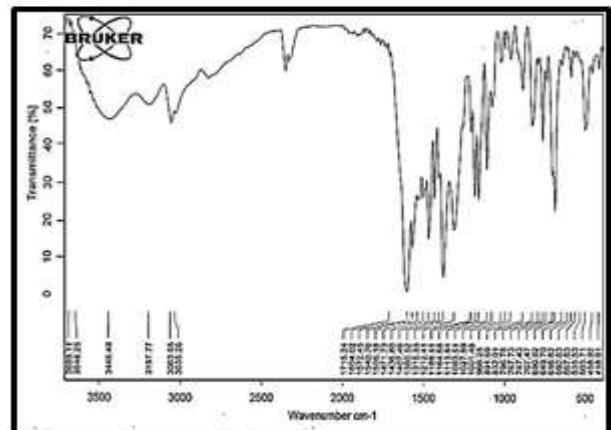


الشكل (٥) طيف الاشعة تحت الحمراء للفورمازان  $F_1(C_{20}H_{16}N_4O)$  في قرص بروميد البوتاسيوم

## أطياف الكتلة Mass Spectra

طيف الكتلة للفورمازان الاول (F<sub>1</sub>):-

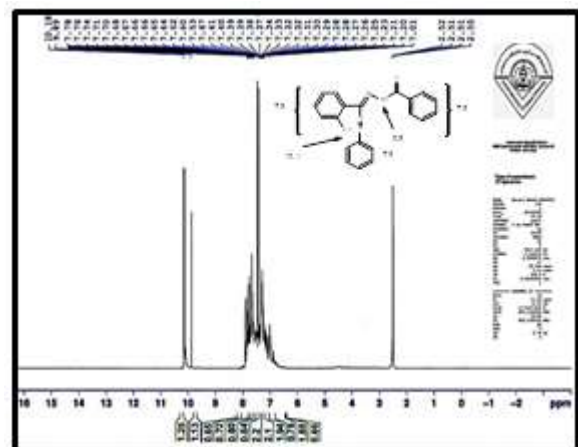
أظهر طيف الكتلة للفورمازان الاول الايون الجزيئي (m/z) عند (344 M+) كما لوحظ عدد من الأيونات الاخرى m/z (343,315,251,174,146,134,65) كما في الشكل (١٠)، اما بالنسبة لمعقد النيكل للفورمازان فقد اظهر طيف الكتلة لة الايون الجزيئي (m/z) عند (818 M+ .) كما لوحظ عدد من الأيونات m/z (783,747) التي تعود الى خروج ذرات الكلور على التوالي { [Ni(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup> , [Ni(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> , [Ni(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> } . كما موضح بالشكل (١١). اما طيف الكتلة لمعقد الكوبلت للفورمازان فقد اظهر حزمة الايون الجزيئي (m/z) عند (819 M+ .) كما لوحظ عدد من الأيونات m/z (784,748) التي تعود الى خروج ذرات الكلور على التوالي { [Co(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup> , [Co(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> , [Co(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> } . كما موضح بالشكل (١٢)، اما طيف الكتلة لمعقد الكاديوم فتميز بظهور الأيون الجزيئي (m/z) عند (872 M+ .) كما لوحظ عدد من الايونات m/z (836,801) التي تعود الى خروج ذرات الكلور على التوالي { [Cd(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup> , [Cd(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> } . كما موضح بالشكل (١٣).

شكل (١٠) طيف الكتلة للفورمازان الاول (F<sub>1</sub>)الشكل (٨) طيف الاشعة تحت الحمراء [Cd(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] في قرص بروميد البوتاسيوم.

## أطياف الرنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance Spectra (<sup>1</sup>H-NMR)

يلاحظ ظهور اشارتين متوافقتين مشتركتين في طيف الفورمازان المحضر، الاشارة الاولى اروماتية متعددة وتظهر ضمن المدى (7.07-8.24 ppm) والتي تعود الى بروتونات المجموعة الاروماتية، بينما الاشارة الثانية تعود الى قيمة التغير الكيميائي لمجموعة N-H التي ظهرت ضمن المدى (9.6-10.5ppm). كذلك تظها اشارة احادية ضمن المدى (10.1-10.9 ppm) تعود الى مجموعة phenolic-OH ويضهر اشارة احادية تعود الى المذيب DMSO-d<sub>6</sub> (Antin et al.,1989).

شكل (٩) طيف الرنين النووي المغناطيسي (<sup>1</sup>H-NMR) للبيكاند F<sub>1</sub>

### التوصيلية الكهربائية المولارية

تم قياس التوصيلية المولارية للمحاليل للمعدن الصلبة للأيونات (Ni(II), Co(II), Cd(II)) مع الفورمازان الأول (F<sub>1</sub>) بتركيز 10<sup>-3</sup> M مذابة في (DMSO) وفي درجة حرارة الغرفة وتم استخدام الماء كمرجع، ووضعت النتائج في الجدول (2). حيث يلاحظ من خلال قيم التوصيلية المولارية التي تم التوصل إليها ان معقدات الفورمازان المحضر يسلك سلوك المركبات غير الالكتروليتيّة (المتعادلة) لعدم امتلاكها اي صفة ايونية ويرجع سبب ذلك لعدم وجود ايونات الكلور خارج الكرة التناسقية كايونات مرافقة للايون المركزي ويتم التأكد من ذلك عن طريق اضافة المحلول المائي لنترات الفضة AgNO<sub>3</sub> الى محلول المعقد المذاب في DMSO والذي لم يظهر راسب او حدوث تعكر بالمحلول وبذلك يدل على عدم وجود ايونات الكلوريد خارج الكرة التناسقية وهذا مانلاحظه في معقدات (Ni(II), Co(II), Cd(II)) النتائج التي تم الحصول عليها كانت ملائمة مع الصيغة الجزيئية والفراغية المقترحة للمعدن المحضرة (Skoog et al., 1988)

الجدول (٢) قيم التوصيلية المولارية  $\Lambda_m$  للفورمازان F<sub>1</sub> ومعقداته في مذيب DMSO

Compound	Color	$\Lambda_m$ (S . cm <sup>2</sup> . mole <sup>-1</sup> )		Electrolyte Type
		in (DMSO)		
F <sub>1</sub> (C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> I <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	orange	--		--
[Ni(F <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	deep purplish black	15		Non
[Co(F <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	cherry red	18		Non
[Cd(F <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	black	10		Non

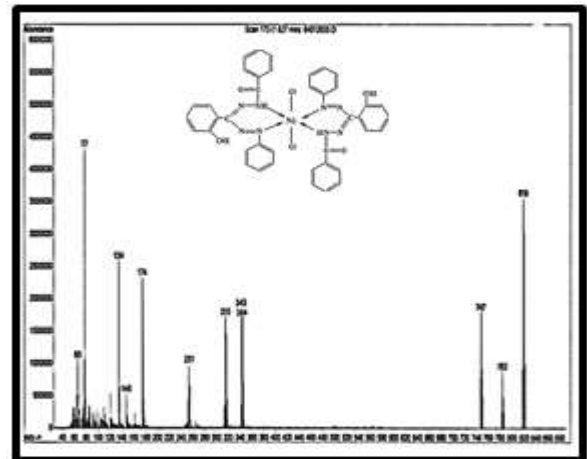
استخلاص نقطة الغيمة لتعيين الكروم (VI) على شكل داي

كرومات Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>

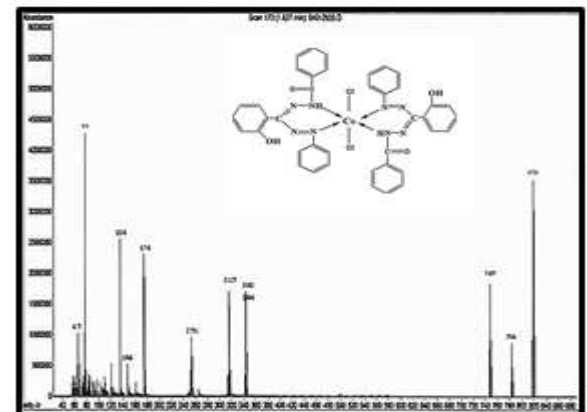
استخدم في هذه الدراسة الكاشف (الفورمازان F<sub>1</sub>) لتقدير الكروم (VI) من خلال تكوين معقدات ايونية ترابطية مع ايون الداى كرومات Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

تعين الكروم (VI) المتبقي في المحلول المائي

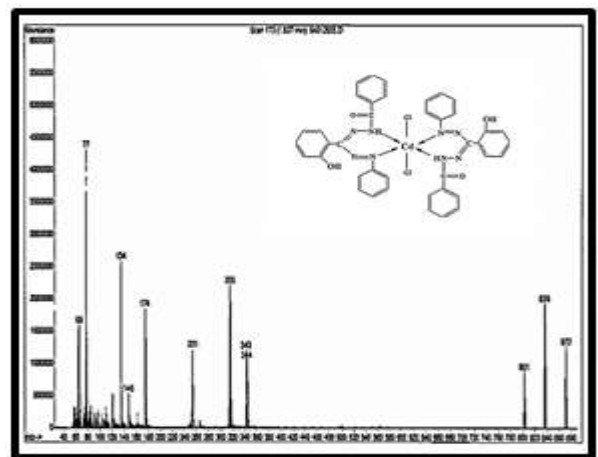
ان تركيز Cr(VI) المتبقي في الطبقة المائية بعد الاستخلاص بطريقة CPE تم تعيينه من خلال قياس الامتصاص واستخدام المعادلة الناتجة من منحنى المعايرة (Zygmunt et al., 1971), كما مبين في بالشكل (١٤).



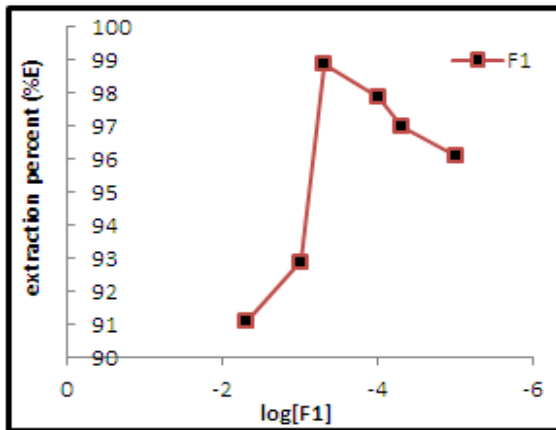
شكل (١١) طيف الكتلة للمعقد [Ni(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



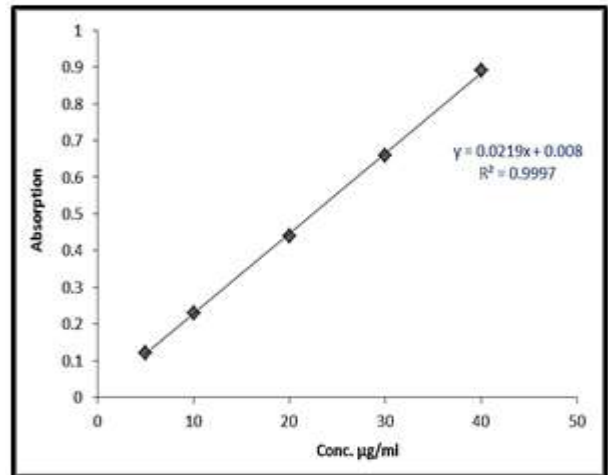
شكل (١٢) طيف الكتلة للمعقد [Co(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



شكل (١٣) طيف الكتلة للمعقد [Cd(F<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

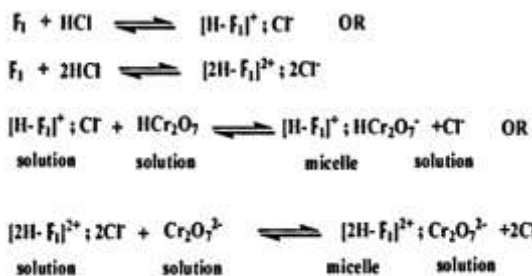


الشكل (١٥) تأثير تركيز الكاشف (الفورمازان  $F_1$ ) على استخلاص  $Cr_2O_7^{2-}$



الشكل (١٤) منحنى المعايرة لايون الكروم (VI) مع 1,5-di phenyl carbazid

ان كفاءة الاستخلاص تزداد مع زيادة تراكيز الكاشف (الفورمازان الاول) حتى  $5 \times 10^{-4} M$  ثم يحصل نقص مع زيادة التركيز. يمكن ان نستنتج بان التركيز  $5 \times 10^{-4} M$  للكاشف يمكن ان يعطي توازن ثرموديناميكية جيد وملائمة للتعقيد وبالتالي يؤدي الى كفاءة استخلاص عالية ناتجة من اعطاء معقد زوج ايوني مستقر يمكن استخلاصه بطريقة CPE (Ardeshir et al., 2012). كما موضح بالمعادلات الاتية:



#### تأثير زمن الحضان:

يعتبر زمن الحضان (التسخين) عامل مهم في عمليات CPE وذلك لاكمال التفاعل وللوصول الى فصل طوري سهل وكذلك لتركيز الاناليت. وبعد اجراء عمليات استخلاص لمحاليل تحوي 10ml من 20 مايكروغرام من  $Cr(VI)$  على شكل دايكرومات وبازمان مختلفة بين (10-40) دقيقة بدرجة حرارة  $85^\circ C$ , وجد ان زمن التسخين المثالي هو 25min, كما موضح بالجدول (٤).

#### تأثير تركيز الكاشف (الفورمازان) على كفاءة الاستخلاص

ان الاستخلاص حسب منهجية CPE يعتمد على خطوة رئيسية وهي التعقيد الذي يحصل بين الكاشف العضوي وكداي كرومات  $Cr_2O_7^{2-}$  الذي ينتقل الى مادة الشد السطحي بعد تكوين طور نقطة الغيمة. ان تأثير تركيز الكاشف (الفورمازان الاول) تم دراسته باخذ 10ml من محلول يحوي 20µg من كداي كرومات  $Cr_2O_7^{2-}$  واضيف اليه 1ml من 0.1M HCl و0.2ml من Triton X-100% اضافة الى تراكيز مختلفة بين ( $1 \times 10^{-6}$  -  $1 \times 10^{-3}$  M) من الكاشف (الفورمازان الاول المذاب بالميثانول كطور عضوي). والنتائج توضح بالجدول (٣) وتصور بالشكل (١٥).

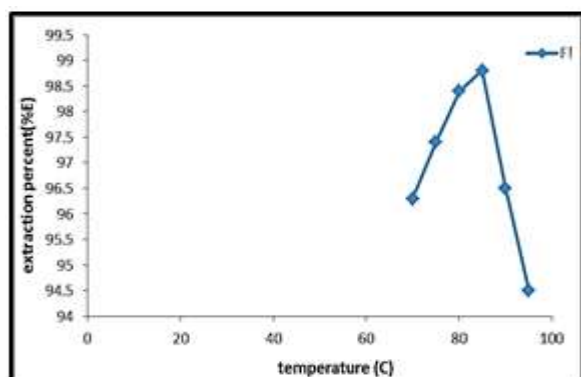
الجدول (٣) تأثير تراكيز الكاشف (الفورمازان الاول) على استخلاص  $Cr_2O_7^{2-}$

تركيز $F_1$	Absorbance	D	extraction Percent (%E)
$1 \times 10^{-5}$	0.025	24.77	96.1%
$5 \times 10^{-5}$	0.021	32.72	97.0%
$1 \times 10^{-4}$	0.017	47.78	97.9%
$5 \times 10^{-4}$	0.013	91.16	98.9%
$1 \times 10^{-3}$	0.039	13.18	92.9%
$5 \times 10^{-3}$	0.047	10.23	91.1%



الجدول (٥) تأثير درجات الحرارة على نسبة التوزيع وكفاءة الاستخلاص

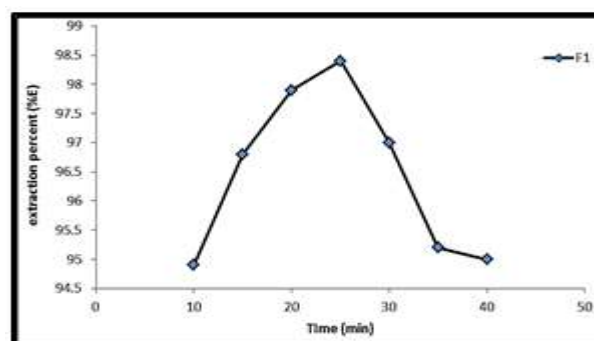
Temperature (°C)	Absorbance	D	extraction Percent (%E)
70	0.037	14.15	93.4%
75	0.023	28.23	96.5%
80	0.019	38.84	97.4%
85	0.013	86.71	98.8%
90	0.021	32.72	97.0%



الشكل (١٧) تأثير درجة الحرارة على الاستخلاص

الجدول (٤) تأثير زمن التسخين على نسبة التوزيع وكفاءة الاستخلاص

Time (min)	Absorbance	D	extraction Percent (%E)
10	0.031	18.04	94.7%
15	0.022	30.29	96.8%
20	0.017	47.78	97.9%
25	0.013	91.16	98.9%
30	0.021	32.72	97.0%
35	0.029	19.87	95.2%
40	0.030	19.0	95.0%



الشكل (١٦) تأثير زمن التسخين على الاستخلاص

ويتضح ان في درجات الحرارة العالية اي الاعلى من المثالية فان كفاءة الاستخلاص تقل بسبب تفكك المعقد. اما عندما تكون اقل فان الطورين يكونان غير مكتملين التكوين بسبب العدد القليل من المذيلات (micelles) المتكونة (Sana et al.,2015).

#### تأثير تركيز HCl على استخلاص نقطة الغيمة لاستخلاص Cr(VI)

ان فصل الانيونات الاوكسجينية مثل الداى كرومات  $Cr_2O_7^{2-}$  بطريقة CPE تتضمن تكوين معقد تجمع-ايوني بين هذه الاشكال والكاشف المبرتن بوجود حامض HCl. ان وجود HCl في الوسط المائي يساهم بتحويل ايون  $Cr_2O_7^{2-}$  الى  $HCr_2O_7^-$  وتحويل الكاشف  $(F_1)$  الى  $(H-F_1)^+$ ;  $Cl^-$ . هذه الميكانيكية تسمح بتكوين معقدات تجمع ايوني يسهل تجمعها في الوسط المذيل (micelle medium). ان تأثير تركيز HCl تم دراستها بقياس امتصاص 10مل من محلول يحوي 20 مايكروغرام من  $Cr_2O_7^{2-}$  و  $5 \times 10^{-4}$  مولاري من  $(F_1)$  و 0.5

ان النتائج توضح ان قيم D تزداد وبالتالي فان كفاءة الاستخلاص تزداد مع زيادة زمن التسخين حتى الوصول للزمن المثالي. يوضح الجدول (4) والشكل (16) ان في زمن التسخين الاقل من القيمة المثالية يحصل زيادة في انتشار المذيلات (micelles) لعدم اكتمال dehydration فتقل كفاءة الاستخلاص. ونفس الشيء يحصل عند زيادة التسخين بعد القيمة المثالية (Sana et al.,2015).

#### تأثير درجة الحرارة على كفاءة الاستخلاص:

تعد درجة الحرارة ذات تأثير مهم على الاستخلاص بطريقة استخلاص نقطة الغيمة CPE وذلك لتأكيد فصل الاطوار واكمال الاستخلاص وتركيز الاناليت بكفاءة. ولغرض توضيح اعتماد كفاءة الاستخلاص على درجات الحرارة. اجريت عدة عمليات استخلاص بمدى  $(70-90^{\circ}C)$ ، ويمن 25min. وكانت نتائج الاستخلاص موضحة في الجدول (5) والشكل (17).

٢. ان الشكل الهندسي لجميع المعقدات المحضرة هو ثماني السطوح (octahedral).
٣. إن نتائج طيف الاشعة تحت الحمراء ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة والتوصيلية الكهربائية اكدت الصيغ الجزيئية المقترحة للفورمازان ومعقداته المحضرة.
٤. يمتاز الفورمازان المحضر بكفاءة عالية لاستخلاص ايون الكروم Cr (VI) من محاليلة المائية.
٥. من خلال دراسة تأثير زيادة تركيز الكاشف (الفورمازان الاول) على نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص فيلاحظ ان قيم نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص تزداد بازياد تركيز الكاشف ووجد إن افضل كفاءة عندما يكون تركيز الكاشف  $(5 \cdot 10^{-4})$ .
٦. ترتفع قيم نسبة التوزي (D) والنسبة المئوية لاستخلاص ايون الكروم الرباعي (% E) من الكاشف  $F_1$  عند ازدياد درجة الحرارة وزيادة زمن الرج وتركيز HCl الى إن تصل للقيمة المثلى عند درجة حرارة  $85^{\circ}\text{C}$  وزمن رج 25min وتركيز HCl 0.1M ثم تبدأ تتخفف بازياد درجة الحرارة وزمن الرج وتركيز HCl.

مل من 100% TirtionX-1 وتراكيز مختلفة من الحامض HCl بين (0.05-0.5) مولاري, اجريت عملية بكل التراكيز, كما موضح بالجدول (6).

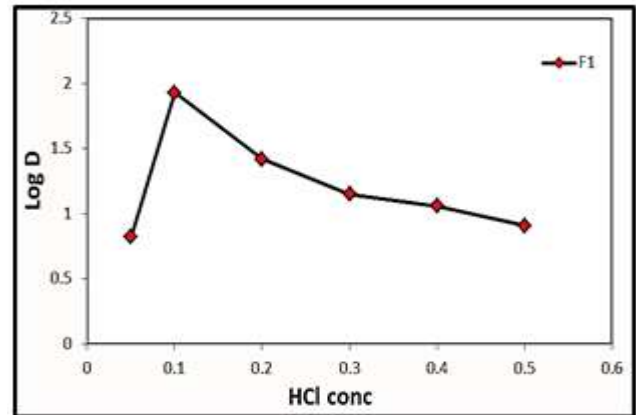
الجدول (٦) تأثير تركيز HCl على نسبة الاستخلاص  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  مع كاشف  $F_1$

[HCl]M	Absorbance	D	extraction Percent (%E)
0.05	0.041	12.33	92.5%
0.1	0.013	86.71	98.8%
0.2	0.029	19.87	95.2%
0.3	0.025	24.77	96.1%
0.4	0.022	30.29	96.8%
0.5	0.019	38.84	97.0%

بينت النتائج ان تركيز 0.1 مولاري هو التركيز المثالي للوصول الى اكفاً استخلاص. الذي يعطي افضل توازن ثرموديناميكي يعطي افضل استقرار لمعقد المزدوج الايوني المستخلص الى الطور الغني بمادة الشد السطحي (Hasnia et al., 2010).

### المصادر:

- A. Sanz-Medel, M. R. Fernandez De La Campa, E. B. Gonzalez and M. L. Fernandez-Sanchez, "Spectrochim. Acta Part B", 54, 251-287(1999).
- Ardeshir Shokrollahi, Sara Eslami and Ali Hossein Kianfar, "Chemical Science Transactions", 1.1, 217-25 (2012).
- Antin C. W., Thomas C. D. and Sorenson R. J., "Eur. Pat. Appl. Ep", 343643, 29. (1989).
- Bahram, M.; Khezri, S.; Esmhosseini and M., "Anal. Methods", 3, 1096 , (2011).
- Czajkowski, W.; Stolarski, R.; Szymczyk M.; and Wrzeszcz, G. "Dyes Pigments", 47, 143-149,(2000).
- D.A.Skoog, "Fundamental Of Analytical Chemistry", 5<sup>th</sup> Ed., New York, 87,24-44, (1988).
- Gilroy JP., "PHD thesis", University of Victoria, (2008).



الشكل (١٨) تأثير تركيز HCl على نسبة استخلاص  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  مع الكاشف  $F_1$

### الاستنتاج:

١. إن الفورمازان المحضر له القابلية على تكوين معقدات فلزية مع ايونات ثنائية.

Yusra H Al-Araji, Jawad K Shneine, and Ahmed A Ahmed , "*IJRPC*", 5(1), 41-76, (2015).

Z.Marczenko," *Separation And Spectrophotometric Determination Of Elements*",Allis Horwood Limited , (1986).

Zygmunt and Marczenko,"*John and Sobc, Inc.*", P.129, 130, (1971).

H. Tezcan and N. Tokay, '*Spectrochim. Acta, Part A*', 75, 54-60, (2010).

Hasnia Reffas, Tayeb Benabdallah, and Hocine Ilikti,"*J. Chem. Eng". Data*, 55, 912–918,(2010).

M. Suna and Q. Wub. "*J.Hazard. Mat'*. 176, 901-905,(2010).

M. Thmas, M.K.M. Narir and R.K. Radhakrishan, "*Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*" ,25,471,(1995).

M.R.F.Campa ,A.Sanz-Medel, E.B.Gonzalez And M.L Fernandez .Sanchez, "*Spectrochim.Acta B* ' ,54,251-287,(1999).

Nabil Ramadan, Khaled Edbey and Ursula Telgheder, "*J. Chem. Pharm. Res.*", 6.2, 496–501, (2014).

R. Selwin Joseyphus Shiju, C., Joseph, J., Justin Dhanaraj, C. Bright, K.C., "*Der Pharma Chemica*",7.October,6–12,(2015).

S. N. Pandeya and Neha Rajput, "*Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*", 2(1), 76–84, (2012).

Yazdi ,A.S., "*Trends Anal.Chem.*" ,30,918-929 (2011).

Sana Rhajabbakir and Saadiyahahmed Dhahir, "*ESAIJ*", 10(4), [150-160] ,(2015).

Sanjeev Kumar, Rajeev Sharma and Sanjay Kumar, "*Chemical Science Transactions*", 3.3, 919–28,(2014).

B.C. REVANASIDDAPPA and E.V.S. SUBRAHMANYAM," *Oriental Journal of Chemistry Vol.*" , 26(1), 243-246 (2010)

Selwin Joseyphus Shiju, C., Joseph, J., Justin Dhanaraj, C., Bright, K.C., R, "*Der Pharma Chemica*", 7, 6–12,(2015).

Şenöz H. ,Hacettepe. "*J .Biol. And Chem.*", 40(3), 293-301, (2012).

Tezcan, H. and Ozkan, N,'*Dyes Pigments*', 56,159-66,(2003).