

اصطناع مرتبطة غير حلقيّة لأساس شيف من النمط N_2S_2 وتحديد مقدرتها الاستخلاصية للأيونات في الأوساط المائية

قمر الكردي* د. سامح حمو* د. محمد خالد الشيباني*

الملخص

في هذا البحث اصطنع مركب N-(4-methoxybenzylidene)-2-[2-(E)-2-(4-methoxybenzylideneamino) phenyl] disulfanyl] benzenamine (II) ينتمي لمركبات أسس شيف غير الحلقيّة، يحتوي على ذرات مانحة من الأزوت والكبريت، وذلك من تفاعل تكاثف بيس(2-أمينو فينيل) ثنائي كبريت (I) مع أنيس الدهيد، وشخص المركب المصنوع باستخدام مطيافية 1H NMR ومطيافية IR و LC-MS. درست الخواص الاستخلاصية من النوع (سائل-سائل) للمرتبطة الجديدة على أيونات بيكرات المعادن (Hg^{2+} -picrate، Cr^{3+} ، Cu^{2+})؛ وذلك بنقلها من الطور المائي إلى الطور العضوي. كما درس مدى تأثير المذيبات العضوية المستخدمة (الكلوروفورم وثنائي كلور الإيثان) في عملية استخلاص المعادن عند الدرجة 20 مئوية، وذلك باستخدام مطيافية ما فوق البنفسجي. كما اختبر تأثير كل من pH الوسط، وتركيز المرتبطة، والقوة الأيونية، وزمن التحريك (المزج)، ونسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O) على مردود عملية الاستخلاص عند الدرجة 20 مئوية أيضًا. حسبت النسبة المئوية للاستخلاص، ونسبة التوزع، وثابت الاستخلاص للعناصر المدروسة الواردة أعلاه.

الكلمات المفتاحية: أساس شيف، بيكرات المعادن الانتقالية، استخلاص (سائل-سائل)، رتيطة مفتوحة.

* قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

The Synthesis of N₂S₂-Acyclic Schiff Base Ligand and Investigation of Its Ion Extraction Capability from Aqueous Media

Q. Alkurdi*

Dr. S. Hamo*

Dr. M. Kh.
Chebani*

Abstract

An acyclic Schiff Base N-(4-methoxybenzylidene)-2-[2-(E)-2-(4-methoxybenzylideneamino) phenyl] disulfanyl] benzenamine (II), containing nitrogen-sulfur donor atoms was synthesized by reaction of Bis(2-Aminophenyl) disulfide (I) with anisaldehyde and characterized. The liquid-liquid extraction of transition metals picrate from aqueous phase to the organic phase was carried out using the novel ligand. The effect of chloroform and dichloroethan as organic solvents on the metal extractions was investigated at 20°C by using UV-visible Spectrophotometry. The influence of pH, ligand concentration, ionic strength, shaking time and ratio of aqueous-to-organic phases on extraction yield was tested at 20°C. The extraction percent, distribution ratio and extraction constant of the tested metal ions were valuated.

Key words: Schiff Base, Transition metal picrate, (Liquid-Liquid) Extraction, Acyclic ligand.

*Department of Chemistry, Faculty of sciences, Damascus University, Syria

1- المقدمة:

ترجع مركبات أسس شيف لاسم مكتشفها (Hugo Schiff)، وتعد أسس شيف مرتبطات مميزة وفعالة وتدرس على نطاق واسع في الكيمياء التساندية. وهي مستقرة تحت شروط الأكسدة والإرجاع المختلفة [1] [2]. كما أنها مركبات مفيدة جدًا في مجال التحليل والفصل الكيميائي، فهي مركبات ممخلبة استخدمت في معايرة النحاس بشكل انتقائي [3]، كما استخدمت بوصفها عوامل استخلاص لتعيين النحاس الثنائي بالطريقة الضوئية [4].

إن الاستخلاص باستخدام المركبات الممخلبة يعدّ طريقة من طرائق الفصل التحليلية الفعالة جدًا للكشف عن الأثار المعدنية في المحلول. وإن الطريق الأمثل للوصول إلى عملية فصل ناجحة تتمثل بانتقاء مرتبطات تتمتع بقدرة ممخلبة عالية وتطويرها مع العناصر المعدنية [5] [6].

لاحظ "بدرسون" أن المرتبطات الحاوية على الأزوت أو الكبريت أو كليهما معًا، وبوجود ذرة الأكسجين أو غيابها، تتمتع بقدرة عالية على استخلاص أيونات المعادن الانتقالية حتى بشكل انتقائي (اعتمادًا على حجم الأيون المعدني وحجم الفجوة في المرتبطة) [7]. إن درجة السمية العالية التي يتمتع بها عنصر الزئبق ومركباته هو شيء معروف، الأمر الذي يستوجب إزالته بوصفه عنصرًا ملوثًا في أية مادة كانت [8]. ففي مجال الاستخلاص استخدمت طائفة كبيرة من المستخلصات التي تشكل مع عنصر الزئبق معقدات ثابتة جدًا عبر الروابط التي تشكلها الذرات المانحة O، N، S مع عنصر الزئبق. وبشكل خاص تمتاز المرتبطات الحاوية على عنصر الكبريت بانتقائية أعلى في هذا المجال [9] [10].

أما عنصر الكروم فيعد، أيضًا، من العناصر السامة والمسببة للسرطان عندما يكون برقم الأكسدة السداسي، في حين يستخدم الكروم برقم الأكسدة الثلاثي بشكل واسع في مجال دباغة الجلود [11].

وكذلك الأمر بالنسبة لعنصر النحاس الذي يعد من جهة عنصرًا صناعيًا مهمًا وضروريًا، ومن جهة أخرى عنصرًا سامًا بالنسبة لبعض الأنظمة البيولوجية [13][12]. حظي فصل معادن مثل Zn، Cr، Cd، Hg من نفايات المصانع واستعادتها بدراسات عدّة في السنوات الأخيرة وتقانات متعددة تتضمن: الترسيب، والتبادل الأيوني، وعمليات الأغشية ذات الصلة، الامتزاز على أنواع مختلفة من المواد، والاستخلاص بالمذيبات... إلخ؛ إذ استخدمت هذه الطرائق لإزالة هذه المعادن الثقيلة من أوساط مائية مختلفة. على أية حال أغلب هذه التقانات تحقق تكلفة عالية أو لها بعض العيوب مثل الإزالة غير الكاملة لأيونات المعادن الثقيلة، وانتقائية منخفضة، وكمية كبيرة من الرواسب الطينية، واستهلاك طاقة كبير [14].

إن الاستخلاص بالمذيبات هي التقانة الأكثر فعالية والأكثر استخدامًا لهذه الأنواع من التطبيقات؛ إذ وظف عدد من المذيبات العضوية والمستخلصات لاستخلاص انتقائي للمعدن المطلوب في ظروف تجريبية مختلفة [14].

يهدف هذا البحث إلى تحضير مرتبطة من أسس شيف من أجل نقل أيونات المعادن من الطور المائي إلى الطور العضوي في أنظمة الاستخلاص من النوع (سائل-سائل)، ومن ثم دراسة العوامل التي تؤثر في مقدرتها الاستخلاصية، وذلك على عناصر المعادن الانتقالية النحاس والكروم والزنك.

2- مواد وطرائق البحث:

2-1- مواد البحث:

تم الحصول على المواد الآتية المستخدمة في هذا البحث من شركة مرك (Merck) وهي: الكلوروفورم، وثنائي كلور الإيثان، والإيثانول، وأنيس ألدهيد (anisaldehyde)، وكلوريد البوتاسيوم، وحمض الليمون (citric acid)، وحمض البيكريك (picric acid)، وهيدرو فوسفات الصوديوم Na_2HPO_4 . في حين جرى الحصول على 2-أمينو تيو الفينول (2-aminothiophenol) من شركة سيغما ألدريش (Sigma Aldrich)، كما تم الحصول على الأملاح الآتية: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، HgCl_2 من شركة (AVONchem) وثنائي ميثيل فورم أميد (DMF) من شركة (Panreac sintesis)، وقد استخدم الماء ثنائي التقطير في تجارب الاستخلاص.

2-2- الأجهزة المستخدمة:

حددت بنية المرتبطة المصنعة بالطرائق المطيافية التقليدية، وهي جهاز مطيافية ماتحت الأحمر (FT-IR Spectroscopy) (نموذج Jasco-300E)، وجهاز التحليل الكتلي (AEI MS 1073 KRATOS Spectrometer) المتوفران في قسم الكيمياء بكلية العلوم في جامعة دمشق.

أما طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) فقد أنجز في هيئة الطاقة الذرية على جهاز (AC-400MHz BRUKER)، باستعمال مذيب CDCl_3 ، وحددت قيم الانزياحات الكيميائية بوحدة ppm بالنسبة إلى المرجع المعياري (TMS). أما تجارب الاستخلاص فقد استخدمت الأجهزة المتوفرة في قسم الكيمياء - جامعة دمشق، وهي: جهاز مطيافية ما فوق البنفسجي والمرئي (نموذج T70 UV-Vis)، وجهاز الـ pH (Mi 180 Bench Meter)، ورجاجة أفقية للتحريك ألمانبة الصنع.

2-3-2- تحضير المرتبطة (II):

2-3-2-1- تحضير المركب (I) بيس (2- أمينوفينيل) ثنائي كبريت:

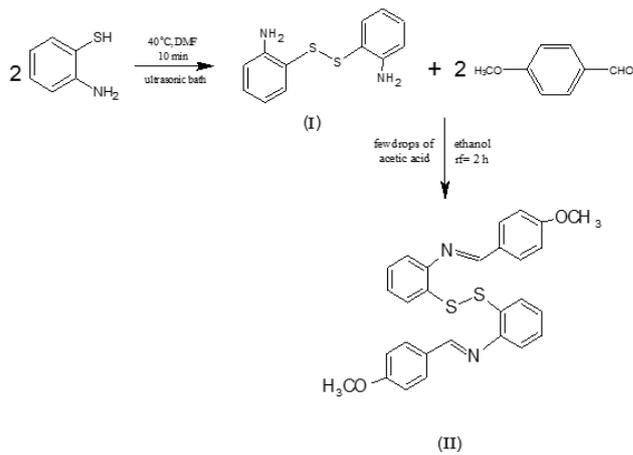
أضيف إلى دورق يحتوي (3.0 mmol) من 2-أمينو تيو الفينول (-2) aminothiophenol (2.5ml) من محل ثنائي ميثيل فورم أميد (DMF). وضع دورق التفاعل في حمام للأموح فوق الصوتية عند الدرجة 40°C لمدة (10 min). روقب جريان التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC).

بعد ذلك استخلص مزيج التفاعل بثنائي إيثيل الإيتر (2×10ml)، وغسل الطور العضوي بالماء (2×30ml) لإزالة آثار DMF المتبقية. أخيرًا استبعد المذيب بالمبخار الدوار تحت الفراغ للحصول على المنتج النقي 91 °C m.p=، المرودود 99% [15].

2-3-2-2- تحضير المرتبطة (II):

N-(4-methoxybenzylidene)-2-[2-(E)-2-(4-methoxybenzylideneamino) phenyl] disulfanyl]benzenamine

سخن مزيج مؤلف من مركب (I) (4.03mmol, 1gr) ومركب أنيس ألدريد (1.09gr)، (8.06mmol) في (100ml) من الإيتانول تسخينًا مرتدًا مدة ساعتين مع التحريك. ترك المزيج ليبرد فتشكل راسب بلون أصفر برتقالي. رشح الراسب الناتج وغسل ثلاث مرات بالإيتانول على البارد، ثم أعيدت بلورته من الإيتانول ورشح وجفف تحت ضغط مخفف. 88% المرودود: m.p.(129-131)°C.



(مخطط التفاعل)

2-4- طريقة الاستخلاص:

من أجل إجراء تجارب الاستخلاص على أيونات العناصر Hg^{2+} ، Cr^{3+} ، Cu^{2+} ، تم الاعتماد على الطريقة العامة الواردة في المرجع [16]، حيث حضر محلول مائي لبيكرات العناصر الواردة أعلاه بتركيز $(1.25 \times 10^{-4} M)$ ؛ وذلك بإضافة محلول من كلوريدات العناصر المذكورة بتركيز $(1 \times 10^{-2} M)$ إلى محلول حمض البيكريك المائي بتركيز $(1.25 \times 10^{-4} M)$ وخلطت خلطاً جيداً عند الدرجة $20^\circ C$ لمدة ساعة. قيس تراكيز بيكرات المعادن المذكورة في الطور المائي قبل عملية الاستخلاص وبعدها وذلك باستخدام مطيافية UV-Vis عند الطول الموجي (357 nm)، كما أجريت تجارب استخلاص استخدم فيها المذيب فقط (كلوروفورم- ثنائي كلور الإيثان) دون وجود المرتبطة، وقد أظهرت التجارب أنه ليس هناك أي إسهام من قبل المذيب في نقل بيكرات المعدن إلى الطور العضوي الذي لا يحوي مرتبطة، وأن عملية الاستخلاص بأكملها تقوم بها المرتبطة بمفردها.

مزجت المحاليل المائية مع الحجم نفسه من مذبيبي الكلوروفورم وثنائي كلور الإيثان المحتوية على المرتبطة (II) بتركيز ($4 \times 10^{-4} M$) وخطت بواسطة راجة أفقية عند الدرجة $20^\circ C$ مدة ساعتين.

إن الحجم الكلي للطورين المائي والعضوي كان (10ml) في التجارب جميعها. تركت المحاليل لتهدأ مدة 60 دقيقة. بعد ذلك فصل الطوران وقيست تراكيز النحاس والزنك والكروم المتبقية في الطور المائي بواسطة جهاز UV-Vis. أعيدت كل تجربة ثلاث مرات $n=3$ وبمستوى ثقة $\alpha = 95\%$ ، حيث $t=4.303$ ، وحسب المتوسط الحسابي (X) من أجل المعالجة الاحصائية وحساب الانحراف المعياري S حسب العلاقات الآتية [17]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2}{n-1}} \quad (1)$$

$$X = X \mp \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

3- النتائج والمناقشة

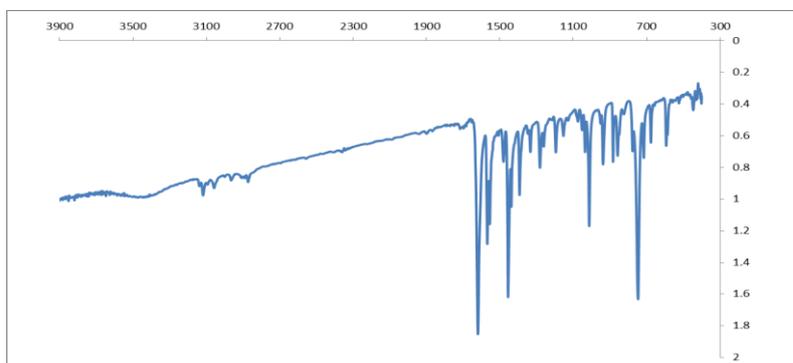
3-1- نتائج التحليل الطيفي للمرتبطة (II):

حددت بنية المرتبطة بواسطة مطيافية ما تحت الأحمر ومطيافية الكتلة ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي، وكانت النتائج التي تم الحصول عليها كالآتي:

3-1-1- نتائج مطيافية ما تحت الأحمر FT-IR:

سجل طيف FT-IR للمركب (II) وحددت الامتصاصات الموافقة الآتية: قمة امتصاص قوية وحادة عند 1618 cm^{-1} تعود لزمرة الأزو ميثين ($C=N$). كما تعود قمم الامتصاص فوق 3000 cm^{-1} إلى اهتزاز الرابطة ($=C-H$) في الحلقات العطرية وقمم الامتصاص تحت 3000 cm^{-1} إلى اهتزاز الرابطة ($C-H$) في CH_3 . كما تعود قمة

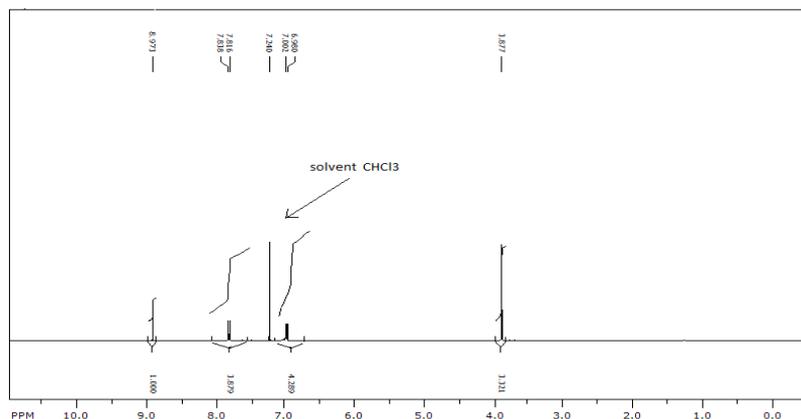
الامتصاص الضعيفة عند (540 cm^{-1}) إلى اهتزاز الرابطة S-S، وقم الامتصاص الحادة عند (744 cm^{-1}) إلى اهتزاز الرابطة C-S.



الشكل (1): طيف FT/IR المسجل للمرتبطة (II)

3-1-2- نتائج التحليل بمطيافية $^1\text{H-NMR}$:

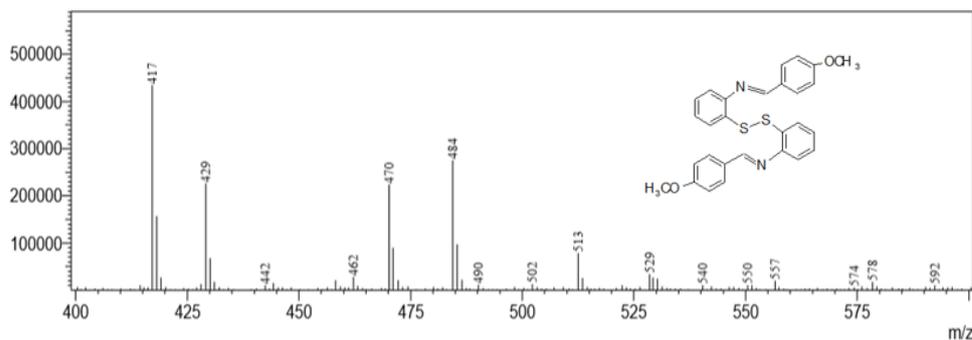
إن الطيف المسجل لأساس شيف (II) الشكل (2) أظهر إشارة عند $\delta(8.9)$ ، وهي تعود لبروتونا زمرتي الإيمين ($\text{HC=N}:2\text{H}$). كما أظهر الإشارات في المجال الممتد من $\delta(6.98)$ إلى $\delta(7.83)$ ، وهي تعود إلى بروتونات الحلقات العطرية (16H). أما الإشارة عند $\delta(3.87)$ فهي تعود إلى بروتونات زمرتي الميثوكسي ($\text{O-CH}_3:6\text{H}$).



الشكل (2) طيف $^1\text{H-NMR}$ المسجل للمرتبطة (II)

3-1-3- نتائج التحليل بمطيافية الكتلة MS:

إن طيف الكتلة المسجل يؤكد الصيغة المقترحة للمرتبطة (II) الشكل (3)، وذلك بملاحظة القمة 484 التي تتوافق مع الصيغة الجزيئية $(\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2)$ وتتوافق حسابياً مع الكتلة الذرية 484، في حين تعود القمة 502 للكتلة الذرية مضافاً لها جزيئة ماء $(\text{M}+\text{H}_2\text{O})$ ، والقمة 540 لكتلة الذرية مضافاً لها جزيئة ماء وأيون بوتاسيوم $(\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{K}^+)$. وإن مقدار هذه القمم أو شدتها تدل على مدى حساسية المركب للتأين.



الشكل (3) طيف MS المسجل للمرتبطة (II)

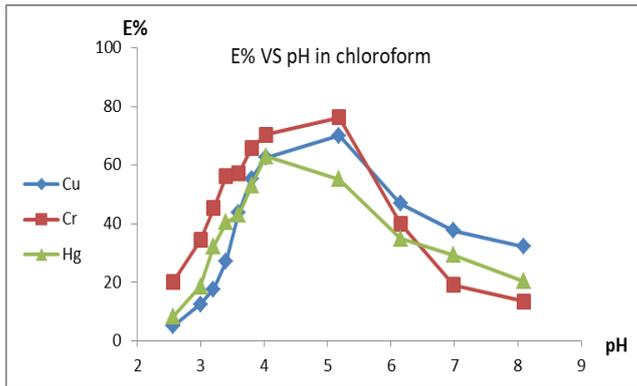
3-2- نتائج دراسة المقدرة الاستخلاصية للمرتبطة:

أجريت تجارب الاستخلاص الكمي على الأيونات Hg^{2+} ، Cr^{3+} ، Cu^{2+} كل على حدة، وذلك باستخدام المرتبطة (II) وبغياب الأيونات المعدنية الأخرى. حددت الشروط المثلى لاستخلاص الأيونات المذكورة عبر تغيير المتحولات التجريبية مثل تركيز المرتبطة، و(pH) الطور المائي، ونوع المذيب، وحجم الطور المائي إلى العضوي، وزمن التحريك، والقوة الأيونية.

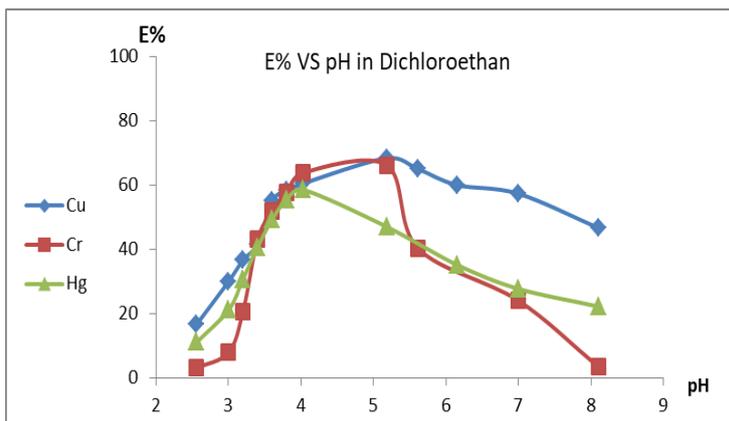
3-2-1- تأثير قيمة الـ (Ph) في مردود الاستخلاص:

بعد تغيير قيمة (pH) الوسط من أهم العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص؛ إذ إن الانتقائية المرجوة في غالبية تجارب الاستخلاص تعتمد اعتمادًا أساسيًا على المراقبة الدقيقة لقيمة (pH) الوسط [19] [18]. اختبر في هذا البحث تأثير قيمة الـ (pH) للطور المائي في مردود الاستخلاص؛ وذلك باستخدام محاليل موقية من هيدرو فوسفات الصوديوم وحمض الليمون في مجال [2.2 - 8] pH.

إن تأثير قيمة الـ (pH) في مردود استخلاص الأيونات المدروسة واضح بالشكلين (4) و(5) وذلك في مذيب الكلوروفورم وثنائي كلور الإيثان على التوالي.



الشكل (4) دراسة تأثير تغيير الـ (pH) على مردود عملية الاستخلاص في مذيب الكلوروفورم



الشكل (5) دراسة تأثير تغيير ال (pH) على مردود عملية الاستخلاص في مذيبي ثنائي كلور الإيتان لوحظ أن أفضل قيمة للـ pH في استخلاص النحاس والكروم في كلا المذيبين كانت 5.18، في حين كانت للزئبق 4.03 في كلا المذيبين؛ إذ استخلصت المرتبطة العناصر المدروسة بنسب متقاربة، وبلغت نسب الاستخلاص % (66، 70، 76) لكل من Cu، Cr، Hg على الترتيب؛ وذلك بمذيب الكلوروفورم، في حين كان مردود الاستخلاص بثنائي كلور الإيتان أقل؛ إذ بلغت نسب الاستخلاص % (68، 66، 58) لكل من Cu، Cr، Hg على الترتيب. يمكن تفسير سبب انخفاض مردود الاستخلاص بمذيب ثنائي كلور الإيتان إلى ارتفاع قيمة ثابت العزل الكهربائي؛ إذ إن ثابت العزل الكهربائي للكلوروفورم $\epsilon = 4.8$ ، في حين لثنائي كلور الإيتان $\epsilon = 10.42$ [20] [21].

حُسبت نسبة الاستخلاص وفقاً للعلاقة (3) [16]:

$$E \% = [(M_0 - M) / M_0] \times 100 \quad (3)$$

حيث M_0 : تركيز أيون المعدن المدروس بالطور المائي قبل الاستخلاص.
 M : تركيز أيون المعدن المدروس بالطور المائي بعد الاستخلاص.
 وحسبت نسبة التوزع من العلاقة (4) [22]:

$$D = \frac{[M]_{\text{Org}}}{[M]_{\text{aq}}} \quad (4)$$

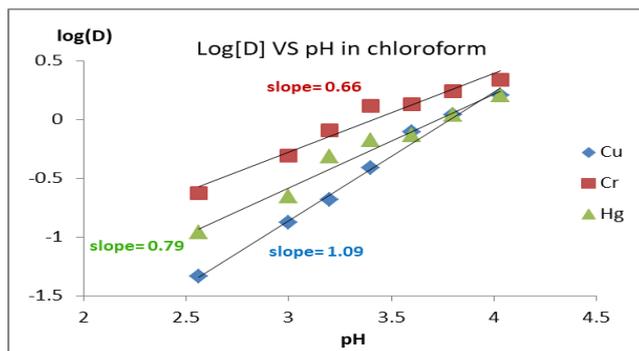
حيث $[M]_{\text{aq}}$: تركيز الأيون المعدني في الطور المائي بعد الاستخلاص.
 $[M]_{\text{org}}$: تركيز الأيون المعدني بالطور العضوي، ويحسب من الفرق بين تركيز الأيون المعدني بالطور المائي قبل الاستخلاص وبعده حسب العلاقة (5) [22]:

$$[M]_{\text{Org}} = [M]_0 - [M]_{\text{aq}} \quad (5)$$

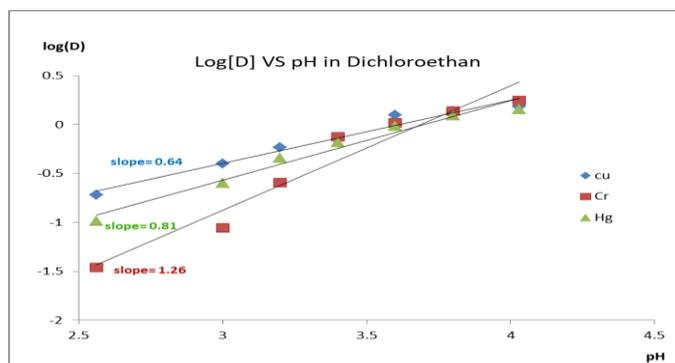
من تأمل الشكلين السابقين (4) و(5) نرى أن أفضل مردود للاستخلاص كان في مجال الوسط الحمضي الضعيف، وأن مردود الاستخلاص يتناقص بازدياد قيمة (pH) الوسط، يمكن تفسير ذلك بازدياد انحلالية المعقد المتشكل بالوسط المائي مع ازدياد قيمة (pH) الوسط؛ إذ لوحظ في الأوساط القاعدية (pH < 8) أن الامتصاصية بعد الاستخلاص أعلى من الامتصاصية قبل إضافة المرتبطة، وهذا حال عدد من المعقدات المعدنية [23]; بالإضافة إلى تشكل رواسب الهيدروكسيد للعناصر المدروسة في الطور المائي بازدياد قيمة (pH) الوسط [24].

رسمت الخطوط البيانية لتغيرات $\log[D]$ بدلالة قيم pH الوسط، الشكلين (6) و(7)؛ إذ يعبر الميل عند عدد ذرات الهيدروجين المتحررة في أثناء الارتباط، وذلك وفقاً للعلاقة (6) [25]:

$$\log[D] = \log[k_{\text{ext}}] + npH + \log[L]_0 \quad (6)$$



الشكل (6) دراسة تغيرات Log[D] بدلالة تغير قيمة (pH) الوسط في مذيب الكلوروفورم



الشكل (7) دراسة تغيرات Log[D] بدلالة تغير قيمة pH الوسط في مذيب ثنائي كلور الإيثان

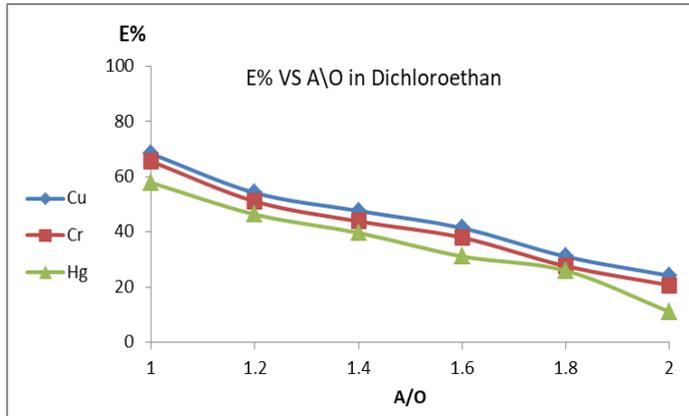
بناءً على هذه الدراسة اعتمدت قيم الـ pH الواردة أعلاه عند إجراء التجارب اللاحقة.

3-2-2- دراسة نسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O):

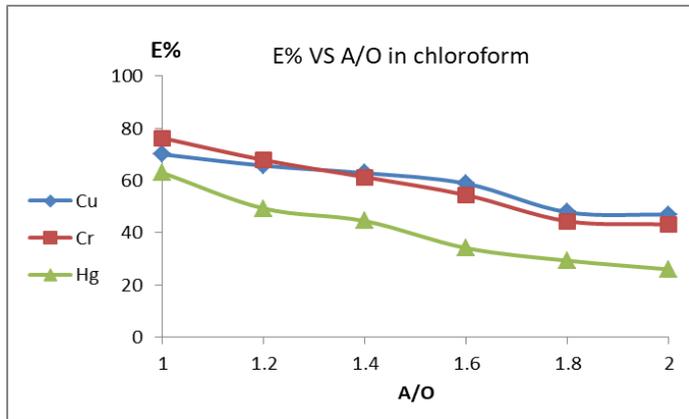
يبين الشكلان (8) و(9) انخفاض مردود الاستخلاص بازياد النسبة A/O لكل العناصر المدروسة في كلا المذيبين. إن تبعية مردود الاستخلاص E للنسبة A/O يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية [25]:

$$E\% = \frac{D}{D+A/O} \times 100 \quad (7)$$

توضح هذه العلاقة أن مردود الاستخلاص E ينخفض بازدياد النسبة A/O.



الشكل (8) دراسة تأثير تغيير حجم الطور المائي بالنسبة إلى الطور العضوي في مردود عملية الاستخلاص في مذيب الكلوروفورم.

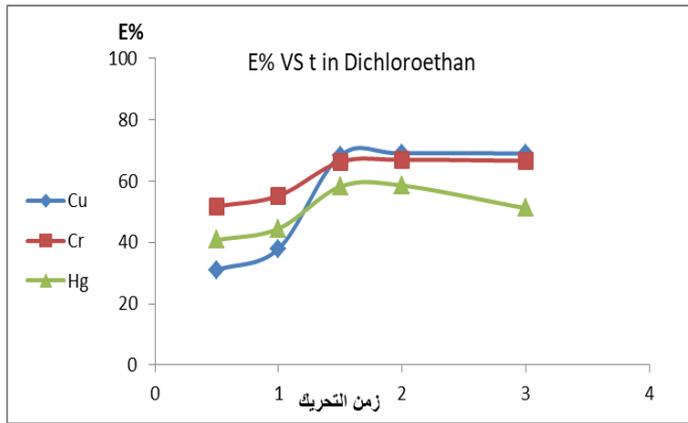


الشكل (9) دراسة تأثير تغيير حجم الطور المائي بالنسبة إلى الطور العضوي في مردود عملية الاستخلاص في مذيب ثنائي كلور الإيثان.

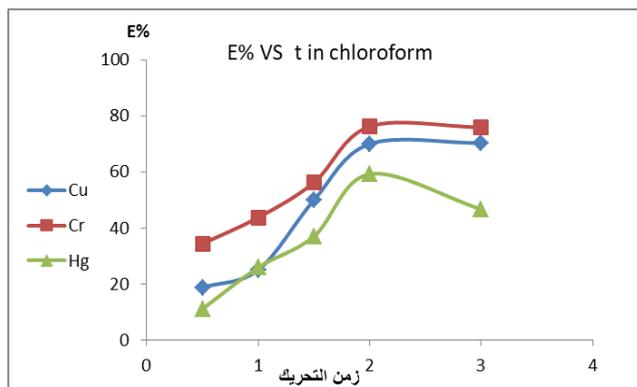
يوضح الشكلان الواردان أعلاه انخفاض نسبة الاستخلاص انخفاضًا واضحًا بالنسبة لعنصر الزئبق مقارنة مع عنصرى النحاس والكروم؛ وذلك عند ازدياد النسبة A\O. ويمكن تعليل ذلك بكون نصف القطر الأيوني للزئبق مقارنة مع أنصاف الأقطار الأيونية للنحاس والكروم؛ إذ إنّ عدد جزيئات الماء المستقطبة حول أيونات الزئبق في الطور المائي يعيق . إلى حد ما . عملية انتقال الأيونات من الطور المائي إلى الطور العضوي.

3-2-3- دراسة تأثير زمن التحريك:

درس تأثير تغيير زمن التحريك في مردود الاستخلاص في المجال (0.5-3) ساعات، وقد تبين نتيجة الدراسة أن الوصول إلى التوازن يحتاج إلى ساعتين من التحريك في مذيب الكلوروفورم وساعة ونصف في مذيب ثنائي كلور الإيثان. كما لوحظ انخفاض بمردود الاستخلاص بعد هذا الزمن بالنسبة لمعدن الزئبق، والسبب يعود إلى الوسط الحمضي الضعيف المستخدم (pH= 4.03) الذي يؤدي إلى تفكك جزئي لأساس شيف بفعل الحموضة والتحريك كما هو واضح بالشكلين (10) و(11) [24].



الشكل (10) دراسة تأثير زمن التحريك في مردود عملية الاستخلاص في مذيب الكلوروفورم



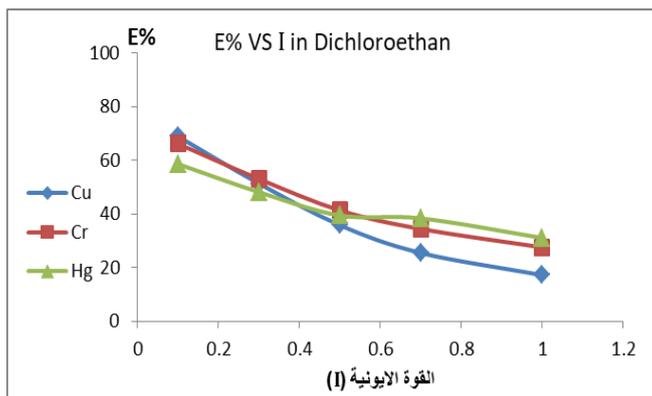
الشكل (11) دراسة تأثير زمن التحريك في مردود عملية الاستخلاص في مذيب الكلوروفورم

إن اختلاف نسب الاستخلاص المئوية الواضح في كلا الشكلين يمكن تفسيره باختلاف ثوابت العزل الكهربائي لكلا المذيبين.

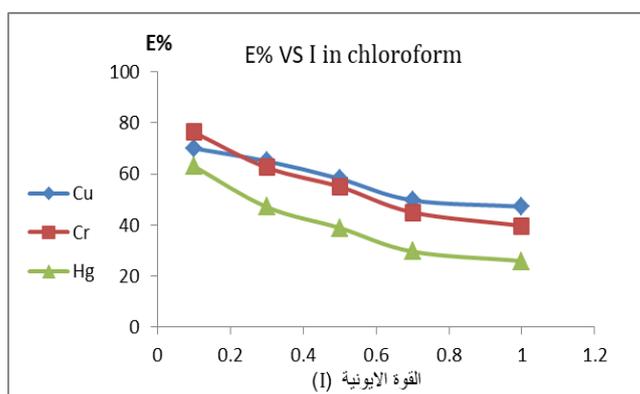
3-2-4- دراسة تأثير القوة الأيونية:

درس تغير مردود عملية الاستخلاص للعناصر المدروسة عند استخدام تراكيز مختلفة من محلول كلوريد البوتاسيوم في المجال (0.1- 1 M)؛ إذ لوحظ - كما هو موضح بالشكلين (12) و(13) - أن مردود عملية الاستخلاص ينخفض بازدياد تركيز كلوريد البوتاسيوم في الطور المائي. وتتفق هذه النتيجة مع علاقة ديبي-هوكل الحدية التي تنص على أن معاملات الفعالية للأيونات تتخفض بازدياد الشدة الأيونية للوسط حسب العلاقة الآتية [25]:

$$\log \alpha_{\pm} = -0.5 Z_i^2 \sqrt{I} \quad (8)$$



الشكل (12) دراسة تأثير تغيير القوة الأيونية في مردود عملية الاستخلاص في مذيب الكلوروفورم.



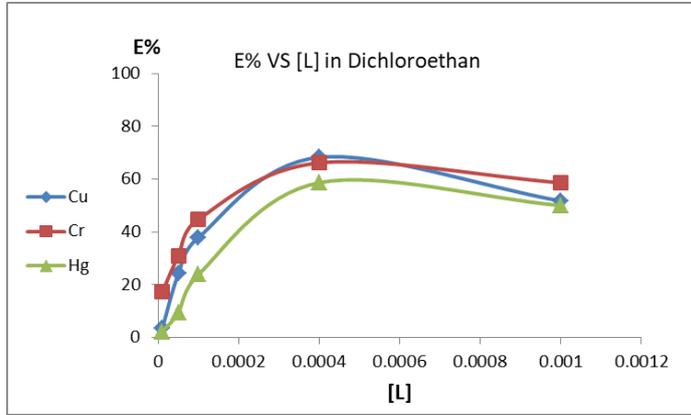
الشكل (13) دراسة تأثير تغيير القوة الأيونية في مردود عملية الاستخلاص في مذيب ثنائي كلور الإيثان

حيث γ : معامل الفعالية، Z_0 : شحنة الأيون، I : الشدة الأيونية للوسط.

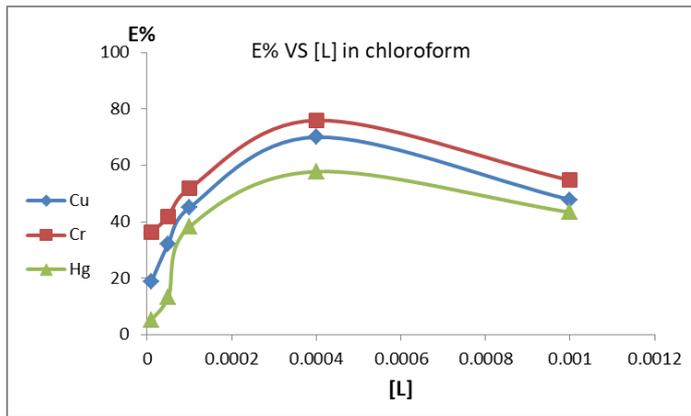
3-2-5- دراسة تأثير تركيز المرتبطة:

درس تأثير تغيير تركيز المرتبطة العضوية بالطور العضوي في المجال $(5 \times 10^{-2} - 10^{-2})$ M مع ثبات قيمة (pH) الوسط؛ إذ لوحظ أعلى مردود للاستخلاص عند التركيز M

4×10^{-4} ومع ازدياد تركيز المرتبطة لوحظ تناقص بمرود الاستخلاص لكل العناصر المدروسة بكلا المذيبين، كما هو موضح بالشكلين (14) و(15). يمكن أن تكون العوامل الفراغية (شكل المرتبطة) قد لعبت دوراً في تناقص مردود الاستخلاص عند ازدياد تركيز المرتبطة.

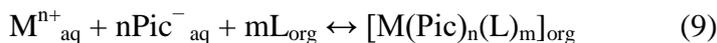


الشكل (14) دراسة تأثير تغيير تركيز المرتبطة في مردود عملية الاستخلاص في مذيب الكلوروفورم.



الشكل (15) دراسة تأثير تغيير تركيز المرتبطة في مردود عملية الاستخلاص في مذيب ثنائي كلور الإيثان

يمكن وصف توازن الاستخلاص بالمعادلة الآتية [26] :



ومنه فإن ثابت الاستخلاص يتعلق بتركيز أيونات العناصر المعدنية في الطور المائي و بتركيز المرتبطة بالطور العضوي حسب العلاقة (10) [26]:

$$K_{ext} = \frac{[M(Pic)_n(L)_m]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} \cdot [Pic^{-}]^n_{aq} \cdot [L]^m_{org}} \quad (10)$$

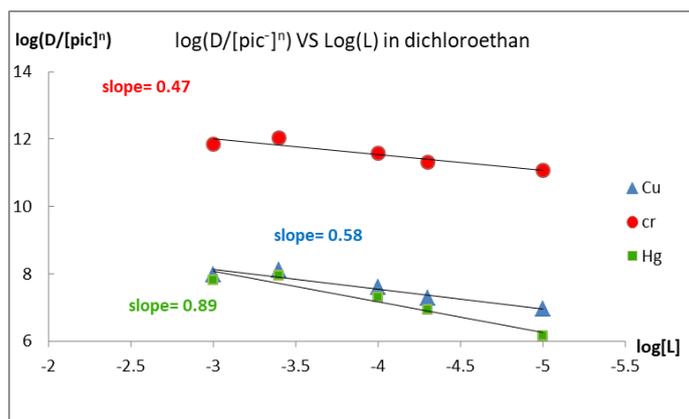
$$D = \frac{[M(Pic)_n(L)_m]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad \text{وبما أن نسبة التوزع}$$

$$K_{ext} = \frac{D}{[Pic^{-}]^n_{aq} \cdot [L]^m_{org}} \quad \text{وبالتالي فإن:}$$

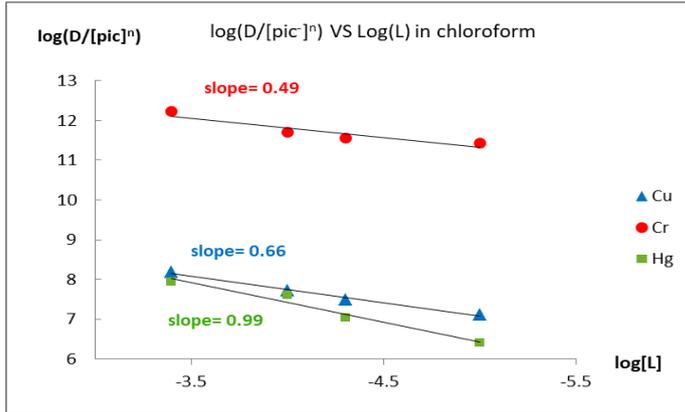
ومنه يمكن التوصل للعلاقة الآتية:

$$\text{Log}[D] = n\text{Log}[pic^{-}]_{aq} + \text{Log}K_{ext} + m\text{Log}[L]_{org} \quad (11)$$

ومن رسم $\log(D/[pic^{-}]^n)$ بدلالة $\log[L]$ نحصل على مستقيم ميله يعبر عن نسبة الارتباط $[L:M]$ ، ويمكن حساب ثابت الاستخلاص $\text{Log}(K_{ext})$ من تقاطع المستقيم مع محور $\log(D/[pic^{-}]^n)$ حسب العلاقة (11) [26] كما هو موضح بالشكلين (16) و(17):



الشكل (16) دراسة تغيرات $\log(D/[pic^{-}]^n)$ بدلالة $\log[L]$ في مذيب الكلوروفورم.



الشكل (17): دراسة تغيرات $\log(D/[pic]^{-n})$ بدلالة $\log[L]$ في مذيب ثنائي كلور الإيثان.

يبين الجدول (1) النتائج المحسوبة بيانياً للوغارتم ثابت الاستخلاص ونسبة الارتباط لأيونات Hg^{2+} ، Cr^{3+} ، Cu^{2+} في كلا المذيبين المستخدمين:

الجدول (1)

المذيب	المعدن	الميل	نسبة الارتباط [L:M]	لوغارتم ثابت الاستخلاص $\log[K_{ext}]$
كلوروفورم	Cu	0.49	1:2	10.39 ± 0.37
	Cr	0.66	1:2	13.77 ± 0.73
	Hg	0.99	1:1	11.38 ± 0.25
ثنائي كلور الإيثان	Cu	0.58	1:2	9.90 ± 0.31
	Cr	0.47	1:2	13.42 ± 0.32
	Hg	0.89	1:1	10.76 ± 0.23

يمكن تفسير النتائج الواردة في الجدول أعلاه بأن نسبة الارتباط ومردود الاستخلاص يعتمدان بشكل أساسي على حجم الفجوة في المرتبطة وكذلك على نصف قطر الأيون المعدني المدروس، والتي تترتب كالاتي: $Hg >> Cr > Cu$. [27]. بمقارنة قيم لوغارتم ثابت الاستخلاص الواردة في الجدول أعلاه نرى أن القيمة الأعلى كانت لأيون الكروم الثلاثي Cr^{3+} وذلك في كلا المذيبين المستخدمين، وهذا يدل على أن المعقد المتشكل مع أيون الكروم كان الأكثر ثباتاً.

4- الاستنتاجات:

اصطنعت في هذا العمل مرتبطة من أسس شيف؛ إذ شخّصت بالطرائق الطيفية المختلفة. كما أجريت تجارب الاستخلاص بواسطة هذه المرتبطة، وحددت أفضل الشروط لعملها بوصفها مستخلصًا. وكننتيجة لهذه الدراسة يمكن ذكر ما يأتي:

- 1- أبدت المرتبطة مقدرة جيدة على استخلاص أيونات النحاس والكروم والزنبق؛ إذ كان مردود الاستخلاص متقاربًا لجميع العناصر المدروسة.
- 2- كان مردود الاستخلاص في مذيب الكلوروفورم أفضل منه في مذيب ثنائي كلور الإيثان.
- 3- كان مردود الاستخلاص أعلى ما يمكن في مجال الوسط الحمضي الضعيف.
- 4- زيادة حجم الطور المائي إلى الطور العضوي يؤدي إلى انخفاض مردود الاستخلاص.
- 5- زمن التحريك اللازم لإتمام عملية الاستخلاص كان ساعتين في الكلوروفورم وساعة ونصف في ثنائي كلور الإيثان.
- 6- كان مردود الاستخلاص أفضل ما يمكن عند إضافة KCl للطور المائي بتركيز 0.1 M.
- 7- كانت مقدرة الاستخلاص عالية بوجه عام عند التراكيز المنخفضة للمرتبطة، وبوجه خاص عند تركيز 4×10^{-4} M.
- 8- كانت نسبة الارتباط [L:M] في كلا المذيبين [1:2] لكل من أيونات النحاس والكروم، في حين كانت [1:1] لأيون الزنبق.

المراجع

1. Ambroziak, K. and Szypa, M. (2007). A synthesis of unsymmetrical chiral salen ligands derived from 2-hydroxynaphthaldehyde and substituted salicylaldehydes, *Tetrahedron Lett*, V. 48, Issue 19, P. 3331-3335.
2. Cozzi, (2004). Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis practical aspects, *Chem. Soc. Rev*, V. 33, p. 410-421.
3. Kormali, E. and Kylic, E. (2002). N, N'-disalicylidene-1,3-diaminopropane as a selective chelating titrant for copper(II) *Talanta*, V. 58, p. 793-802.
4. Cimerman, Z. Galic, N. and Bosner, B. (1997). The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents, *Anal. Chem. Acta*, V. 343, p. 145-153.
5. Stary, J. (1964). *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon Press, Oxford.
6. Sekine, T. and Hasegawa, Y. (1977). *Solvent Extraction in Chemistry*, Marcel Dekker, New York.
7. Beklemishev, M. K. Dmitrienko, S. G. and Isakova, N. V. (1997). Solvents extraction of metals with macrocyclic reagents and its analytical applications. In *macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*, WileyInterscience, New York.
8. De Mendonca Fabrega, F. and Mansur, M. B. (2007). Liquid-liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336, *Hydrometallurgy*, V. 87, p.83-90.
9. Subramanian, S. and Turel, Z. R. (1985). A study on the solvent extraction of Hg(II) with 2-mercaptobenzothiazole into chloroform, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, V. 95(4), p. 211-218.
10. Baba, Y. Inoue, K. and Yoshizuka, K. (1992). Solvent extraction of mercury(II) with the novel types of sulfur-containing extractants, *Process Metall.*, V. 7a, p.351-356.
11. Marques, M. J. Salvador, A. and Morales Rubio, A. M. (2000). De la Guardia, Chromium speciation in liquid matrices: a survey of the literature, *Fresenius Jour. Anal. Chem.* V.367, p. 601-613.

12. Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements Spectrochim. Acta, Part B 58, p. 1177-1233.
13. Rajesh, N. Mishra, B.G. and Pareek, P. K. (2008). Solid phase extraction of chromium (VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on a mixed bed adsorbent(acid activated montmorillonite-silica gel) column, Spectrochim. Acta, Part A 69, p. 612-618.
14. Bulgariu, L. and Bulgariu, D. (2013). Separation and Purification Technology, V. 118, P. 209–216.
15. Jose, L.G.R. Alejandro, P. and Jose, A. (2008). Efficient synthesis of disulfides by air oxidation of thiols under sonication, GreenChemistry, V. 10, p. 706-711.
16. Dede, B. Karipcin, F. and Cengiz, M. (2009). Novel homo- and hetero copper (II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies, Jour. of Hazardous Materials, V. 163, p.1148-1156.
17. David, H. (2000). Modern Analytical chemistry, McGraw-Hill, United States of America, p. 56, 80,81.
18. Zolotov, Y. A. (1970). Extraction of chelate Compounds, London, Ann. Arbor-Humphrey, London, p. 19.
19. Morrison, G. H. and Freiser, H. (1966). Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley, New York, London, P. 124.
20. Emadi, D. Yaftian, M, R. and Rayati, S. (2007). N, 'N- Bis (1-hydroxy-2-acetona- phthone) propylenediamine: Synthesis, Extractive Properties, and Use as an Ionophore in a Cu(II)- Selective Potentiometric Sensor, Zanzan University, IRAN Turk .J Chem, V. 31, p. 423 – 433.
21. Vogel, I, Sc. (Iond), D. I. G, F. R. I. C. (1989). Third edition, Practical Organic Chemistry.
22. Anthony, C.E. Damian C.O. Cyril, U. and Eno, E.E. (2015). Bioinorganic Chemistry and Applications, Mixed Ligand Complexes of N-Methyl-N-phenyl Dithiocarbamate: Synthesis,

Characterisation, Antifungal Activity, and Solvent Extraction Studies of the Ligand.

23. Al-Qahtani, Kh, M. A. (2017). *Orient .J. chem*, V. 33(4), p. 1698-1704.
24. Chebani, M. Kh. (2011). *damascus university journal for basic sciences*, V. 28, p. 87-106.
25. Al Zoubi, W. Kandil, F. and Chebani, M.Kh. (2011). *Spectrochimica Acta*, V. 79, p. 1909-1914.
26. Halil, Z. G. Yasar, G. and Esra, E. (2015). *Turkish Journal of Chemistry*, V. 39, p. 426-437.
27. Essa, H. Kandil, F. and Falah, A. (2012). *damascus university journal for basic sciences*, V. 28, p. 231- 252.