دراسة استخلاص سائل- سائل للنيوديميوم الثلاثي باستخدام الكاشف سودان بلاك B

A Study on the Liquid-Liquid Extraction of Neodymium ion (III) With sudan black B

أ.م.د. علاء فراك حسين
م.م. بان حسن طارش
قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة كربلاء

م.م. بان محمود شاكر*
قسم الكيمياء-كلية الطب-جامعة بابل*

الخلاصة:

أجريت دراسة عملية استخلاص سائل- سائل لايون النيوديميوم الثلاثي بواسطة الكاشف سودان بلاك B المذاب في الكلوروفورم المشار إليه اختصار (SBB) .تم دراسة تأثير مختلف العوامل التي تؤثر في قيمة نسبة التوزيع والاستخلاص.ممثلة بوسط الاستخلاص ،زمن الاتزان ،تركيز العنصر ،نوع المذيبات العضوية ،تقنية الدفعات الصغيرة ،عملية التمليح ،تأثير التداخلات الناتجة من الايونات الموجبة والسالبة، تأثير درجة الحرارة، حساب الدوال الثرموديناميكية (ΔG، ΔS و ΔH) كما تم دراسة تكافؤية الأجزاء المستخلصة بطريقتين هما طريقة النسب المولية وطريقة جوب وقد أثبتت الطريقتين أن نسبة الكاشف إلى الفلز هي نسبة (1:3) (M:L) وبالاستعانة بطريقة النسب المولية تم حساب ثابت استقرارية المعقد المستخلص وتمت دراسة طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لكل من الكاشف والمعقد المستخلص . جرى قياس درجة انصهار المعقد والتوصيلية الكهربائية له . وأخيرا درست أمكانية تطوير طريقة جديدة لتعيين تركيز ايون النيوديميوم الثلاثي في الطور العضوي.

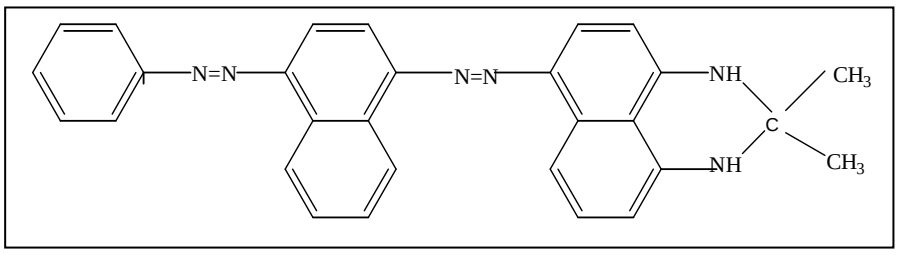
Abstract

A study on the liquid-liquid extraction of Neodymium (III) with Sodan Black B in chloroform that refer by (SBB) has been made. The effect of different parameters on the percent of extraction & extraction coefficient such as type of medium & time of equilibration ,concentration of metal ion , type of organic solvent , effect of batch extraction , salting out , effect of some cations & anions as common interfering on distribution ration & effect of temperature .The function of thermodynamic parameters of (ΔH,ΔGand ΔS) were calculated .The stoichiometry of the extract species is determined using two methods such as mole ration & Job's method it was found to be (M : L) (1 : 3) .The stability constant of complex in the mole ratio method was calculated .Studying the UV-Visible spectra were studied both of reagent (SBB) & extracted complex in organic phase .Other physical constant namely , melting-point , & molar conductivity were measured .At last the new study for determination of Nd (III) ion in organic phase was began .

المقدمة

الكاشف Sudan Black B (SBB):

هو مركب ذو لون اسود ، درجة انصهاره(C° 120-124) ،ورد المركب في الأدبيات عام 1935 من قبل الباحثين،و(Sison L.Dagnelic J.). لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في بعض المذيبات العضوية المتنوعة مثل النيتروبنزين ،التلوين ،البنزين،الايثانول،وله الصيغة التركيبية الآتية[1]



إما تسميتة حسب نظام IUPAC[2] فهو 3,2-ثنائي هايدرو-2,2-ثنائي مثيل -6-[(4-فنيل ازو)-1 -(نفثيل ازو)بيريميدين].

استخدمت الصبغة في مجالات كثيرة فقد استخدمها العالم Sheehan في الأبحاث المتعلقة بالدم وكذلك استخدمها العالم Baker في الأبحاث المتعلقة بالأنسجة الحيوانية كما استخدمت الصبغة في دراسة الأنسجة النباتية والبروتينات النووية والسكريات المتعددة $(Poly\ scarried)$ [3].

وفي الوقت الحاضر ازدادت البحوث العلمية المتعلقة باستخدامات الصبغة واختلفت أغراضها فقد استخدمت الصبغة في كثير من البحوث الحياتية[5,4] .أما عنصر النيوديميوم فقد نشرت العديد من الدراسات لاستخلاصة باستخدام كواشف متخصصة مذابة في مذيبات عضوية مختلفة وتشير هذه الأدبيات إلى أن الاستخلاص عن طريق تكوين معقدات مخلبية(chelate complex) يعد من أهم الطرائق المستخدمة .

فقد استخدم الكاشف المخلبيAcetyl acetone لاستخلاص عناصر اللانثانات باستخدام الكلوروفورم من محاليل مائية ذات دالة حامضية(6.0-6.5)= pH .

حيث وجد أن نسبة الاستخلاص مختلفة من عنصر لأخر [6] وفي دراسة قام بها (Fadeeva)[7] وجماعته استخلصت بعض ايونات اللانثانات الثلاثية مثل (Dy, Nd, La) بنجاح باوساط

كما شملت هذه الدراسة التقدير الكمي للطور العضوي بعد عملية الاستخلاص.

كما استخدم Oxineالمذاب في بعض المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والبنزين لاستخلاص بعض ايونات اللانثانات الثلاثية وتقديرها كميا في أوساط حامضية وقاعدية $(pH = 2 - 10)$[8].

وقام الباحث Masaaki [9] وجماعة في استخلاص وفصل الايونات (La, Nd, Sm, Eu, Dy, Yb) تتابعيا باستخدام أغشية سطوح مائية تحوي على (ethyl hexyl phosphoric acid mono-2-ethyl hexyl).

(La , Nd , Eu , بوساطة وفي دراسة موسعة تم استخلاص بعض أيونات اللانثانات كمعقدات ترابط ايوني وهي (Yb , Eu
(P-tert-butyl calizarene hexacarboxylic acid) المذاب في الكلوروفورم[10].

كما قام كل من الباحثين (Chag , Manchanda) [11] باستخلاص La(III) , Nd(III) بوساطة بعض الكواشف العضوية وهي (TTA)
Thenoyl trifluoro acetone و 4,10,13-trioxacyclo.

واستطاع الباحث(Somodelvo)[12] من استخدام Tri-n-octyl phosphine oxide و Tributyl phosphate لاستخلاص بعض ايونات اللانثانات الثلاثية ومنها Nd(III) من وسط حامض النتريك .

واستخدمت طريقة توليف الكاشفين Tributyl phosphate و Trioctyl methyl ammonium nitrate لاستخلاص تراكيز واطئة من الايونات (Pr , Nd , Eu , Gd) [13]

أما الدراسة التي قام بها (Chong)[14] وجماعته فقد تم استخلاص الايونات (Yb , Eu , Nd , Pr , La) بوساطة توليف الكاشفين2-(2-pyridylazo)-4-nonyl phenol وTri-n-octyl phosphine oxide.

وفي دراسة أخرى تم استخلاص ايونات اللانثانات ايثرمن أوساط (Lu , La , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu) الثلاثية بوساطة الايثر التاجي DCH18C6 في مختلفة

القوة الحامضية (pH = 1-10)[15].

المواد وطرائق العمل

*المواد الكيميائية والكواشف :
أن جميع المواد الكيميائية والكواشف المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوةA.R Grade.

1-حضر محلول قياسي للنيوديميوم الثلاثي بتركيز1mg/ml وذلك بإذابة(0.2332 gm)من

Nd_2O_3 في(10 ml) من حامض النتريك بتركيز(2F) مع التسخين ثم ينقل إلى قنينة حجمية سعة(100 ml) .

2-حضر محلول الكاشفSBB بتركيز(4.38×10^{-4} M) وذلك بإذابة(0.02 gm) من الكاشف في كمية من الكلوروفورم ونقل إلى قنينة حجمية سعة(100 ml) وأكمل الحجم إلى حد العلامة بالكلوروفورم .

3-تم تحضير المحلول الداريء(Formate buffer pH = 3.5) وذلك بمزج (60 ml) من حامض الفورميك(98 %) مع (28) غم من هيدروكسيد الصوديوم في الماء المقطر ثم تخفيف المحلول بالماء المقطر إلى (1) لتر .

4-حضر حامض الاسكوربيك من إذابة(1 gm) من الحامض في(100 ml) من الماء المقطر .

5-تم تحضير محلول الارسينيزو(III) Arsenazo من إذابة (0.05 gm) من المادة في(100 ml) من الماء المقطر .

6-تم تحضير محاليل الايونات السالبة التالية($Cr_2O_7^{-2}$, SCN^- ,$C_4H_4O_6^{-2}$, CN^- ,CrO_4^{-2} ,Br^-) بهيئة ملح البوتاسيوم بإذابة الوزن المقرر لأملاح هذه الايونات اعتماد على الوزن الجزيئي للملح لتحضير(50 ml) من المحلول في الماء المقطر .

7-تم تحضير محاليل الايونات الموجبة التالية

$(Mg(II), Zn(II), Co(III), Fe(III), \Pr(III), Ni(II), Ag(I)$ من إذابة الوزن المقرر اعتمادا على الوزن ألجزيئي للملح المستخدم لهذه العناصر في (50 ml) من الماء المقطر .

* الأجهزة

1-Single Beam UV-Visible Spectrophotometer LKB 4050-012 (England)

2-pH-meter : (PW-9418 pH-meter-Philips).

3-Temperature control circulator laboratory supply company .

4-Electrical shaker (scientific technical supplies W-Germany) .

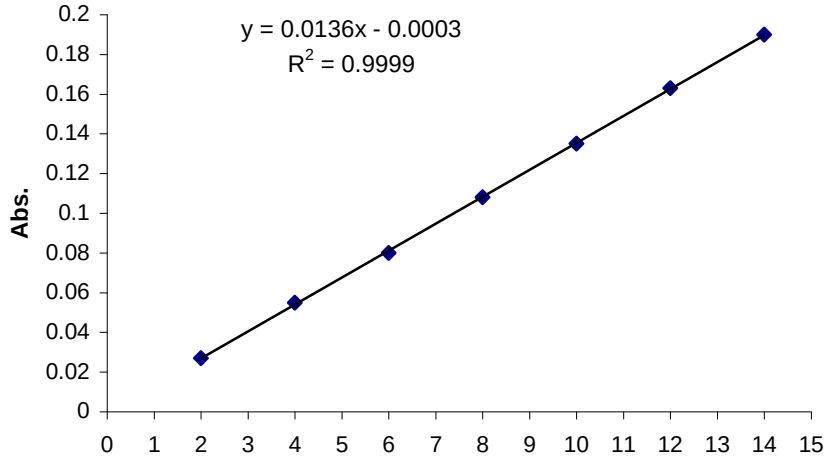
5-Melting point apparatus (Stuart) .

تدابير العمل

1-بناء منحنى المعايرة:

تم أعداد منحنى المعايرة لعنصر النيوديميوم بالاعتماد على الطريقة اللونية [16] وعلى النحو الأتي :

حضرت محاليل قياسية لايون النيوديميوم الثلاثي بتراكيز تراوحت (0.277×10^{-5}-1.941×10^{-5} M) أضيف إلى كل محلول $(0.4\ ml)$ من محلول حامض الاسكوربيك ،وبعد مرور دقيقتين $(2\ \mu g - 14\ \mu g)$ أضيف $(0.4\ ml)$ من المحلول الدارئ formate buffer ، $(0.8 ml)$ ثم نخفف المحلول بالماء المقطر الى حجم $(10\ ml)$ مع تعديل قيمة الدالة الحامضية للمحلول إلى (2.5-2.6) وعند أكمال التخفيف تم قياس امتصاص المحاليل عند الطول الموجي(650 nm) باستخدام خلية امتصاص محدد إشعاعها $(1cm)$. تم رسم العلاقة بين الامتصاص والتركيز حيث تم الحصول على خط مستقيم كما مبين في الشكل (1) حيث يشير إلى مطاوعة قانون لامبرت-بير لهذا المدى من التركيز .



شكل (1): منحنى المعايرة

2-استخلاص ايون النيوديميوم باستخدام SSB:

تم اخذ(5 ml)من محلول ايون النيوديميوم الثلاثي بتركيز $(0.693\times10^{-4}\ M)$ $(50\ \mu g)$

وتم تعديل الدالة الحامضية (pH=9) باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 M) أو/و حامض الهيدروكلوريك. يوضع في قمع فصل سعة (25 ml) ، ثم يضاف أليه (5 ml) من محلول الكاشف SBB بتركيز$(2.904\times10^{-4}\ M)$ في الكلوروفورم . رج الطوران لمدة خمسة دقائق. ثم ترك قمع الفصل لمدة من الزمن لينفصل الطور العضوي(الذي يحتوي معقد النيوديميوم مع SBB) عن الطور المائي (الذي يحتوي ما تبقى من النيوديميوم) بعد ذلك اخذ الطور المائي لقياس الامتصاص .

3-تقدير النيوديميوم في الطور المائي :

تم تقدير تركيز ايون النيوديميوم الثلاثي المتبقي في الطور المائي بعد اجراء عملية الاستخلاص وذلك بسحب الطور المائي (5 ml) يتبعه اجراء عملية التقدير الطيفي باستعمال الطريقة الطيفية لتقدير النيوديميوم الثلاثي وكما موضح في الفقرة (1).وقد وجد من تجارب اختبارية بالاعتماد على مبدأ الانتزاع Stripping إن تركيز النيوديميوم الثلاثي المنتقل الى الطور العضوي مساو للمحسوب من الفرق بين التركيز الكلي الابتدائي للنيوديميوم الثلاثي وتركيزه في الطور المائي بعد عملية الاستخلاص وقد اعتمد أسلوب الفرق بين التركيزين في اغلب التجارب في حساب قيم نسب التوزيع(D) لسهولة التعامل مع الطور المائي .

النتائج والمناقشة

للتوصل إلى الظروف المثلى للاستخلاص تم دراسة تاثير العوامل الآتية على قيم نسب التوزيع (D) ومن هذه العوامل .

1-الدالة الحامضية :

تشير الأدبيات في عملية استخلاص عناصر اللانثانات باستخدام كواشف عضوية إلى أن الدالة الحامضية احد العوامل التي لها تأثير كبير على قيم نسب التوزيع[17].

محاليل حامضية وعليه حسبت قيم نسب التوزيع لاستخلاص مقدار ثابت من النيوديميوم الثلاثي باستخدام $(3-10)$ الكاشفSBB من مختلفة

بينت نتائج هذه الدراسة أن أفضل قيمة لنسبة التوزيع لعنصر النيوديميوم (pH=9) كما موضح في الجدول (1)

جدول (1): تأثير الدالة الحامضية في استخلاص(III)Nd

pH	3	4	5	6	7	8	9	10
D	0.77	1.20	2.00	2.81	3.40	4.58	5.92	5.01
% E	43.50	54.54	66.66	73.75	77.27	82.08	85.55	83.36

الطور المائي:(5 ml) من محلول(Nd(III يحتوي على (50 µg) (6.93×10^{-5}M).
الطور العضوي:(5 ml) من محلول الكاشفSBB بتركيز(2.904×10^{-4}M) مذاب في الكلوروفورم.
زمن الاتزان:(15) دقيقة.
درجة الحرارة:1 ± 30˚م

يتبين مـن الجدول (1) أن افضل استخلاص لايون النيوديميوم الثلاثي في وسط قاعدي (PH=9) وعندها نحصـل على أفضل قيمـة لنسبة التوزيع (D) بعدها تنخفض قيمـة (D) بزيادة الدالة الحامضية وهذه تتفق مع نتائج دراسات أخرى في استخلاص الكادولينيوم واستخلاص [18] الهولميـوم والبراسيديميوم والهولمبيـوم باستخـدام الكاشف(PAN)الثلاثـي

باستخدام(SBB)[19] .

2-زمن الاتزان:
تم حساب التغير في قيم نسب التوزيع لاستخلاص النيوديميوم الثلاثي بالكاشفSBB
وعند فترات اتزان مختلفة تراوحت(30-1) دقيقة .نتائج هذا التغير مبينة في الجدول(2)

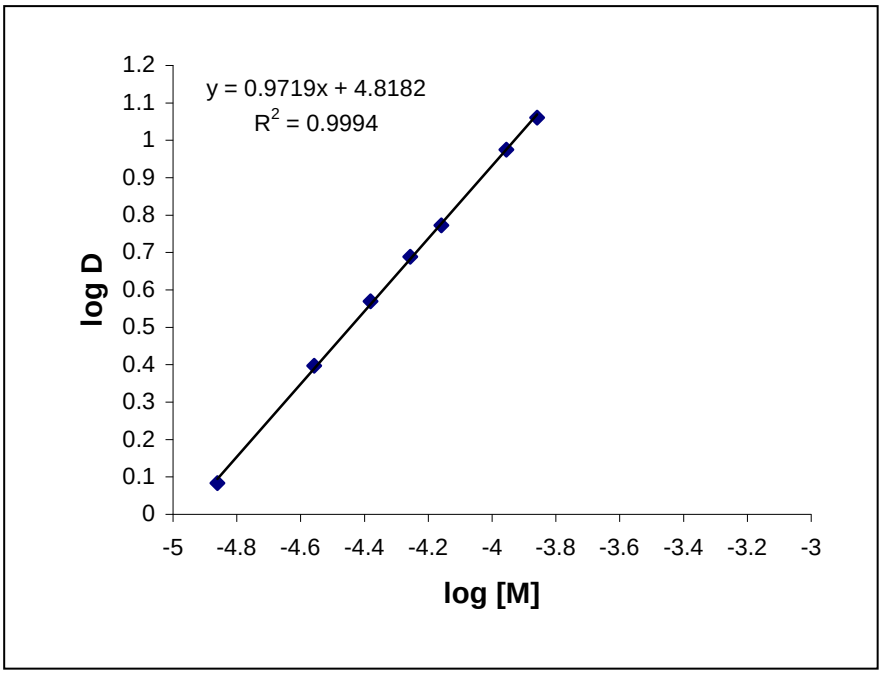
جدول (2): تأثير زمن الاتزان في استخلاص النيوديميوم الثلاثي

Time (min.)	D	%E
1	1.12	52.83
5	2.74	73.26
10	4.98	83.28
15	5.92	85.55
20	5.67	85.00
25	4.38	81.41
30	3.02	75.12

الطور المائي:(5 ml) من محلول(Nd(III يحتوي على (50 µg) (6.93×10^{-5}M).مع تنظيم الدالة الحامضية عند(PH=9).
الطور العضوي:(5 ml) من محلول الكاشفSBB بتركيز(2.904×10^{-4}M) مذاب في الكلوروفورم
زمن الاتزان:(15) دقيقة.
درجة الحرارة:1 ± 30 ˚م

مـن خلال الجدول (2) يتبين أن زيادة زمـن الاتزان يؤدي إلـى زيادة قيمـة (D)بعدها تبدأ في الانخفاض ، أن زيادة زمن الاتزان يؤدي إلى زيادة تماس الطبقتين العضوية والمائية عن قيمتهـا أي نزيـد مـن المساحة السطحيـة بيـن الطورين. أما انخفاض (D)العظمى فربما يعزى إلى أسباب عديدة منها تحطم المعقد المتكون أو تكون طور ثالث نتائج هذه الدراسة تتفق مع دراسات أخرى[20] .

3-تأثير تركيز النيوديميوم الثلاثي في الاستخلاص:
تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص النيوديميوم الثلاثي بتراكيز مختلفة من النيوديميوم (0.138×10^{-4} M- تتـــراوح بيـن(10µg/5ml-100µg/5ml)(1.386×10^{-4} M)
كما موضح في الشكل (2).



يتضح من الشكل (2) أن قيم نسب التوزيع تزداد بزيادة تركيز ايون النيوديميوم الثلاثي فـي الطور المائي. وان الزيادة الخطية لقيمة(D) تكون متوقعة بسبب استمرار التفاعل بين العنصـر والكاشف العضوي(SBB) ممـا يعزز حدوث تفاعل تام بنسب مولية ثابتة وانعدام وجود أي صنف أضافي (Adduct) أخر يؤدي إلـى حصول انحراف عن الخطية[21].

4-تأثير قطبية المذيب العضوي في الاستخلاص:

تم أجراء عملية الاستخلاص لايون النيوديميوم الثلاثي باستخدام مذيبات عضوية مختلفة لمعرفة تأثير ذلك عـلى قيمة نسبة التوزيع يتبين من الجدول (3) أن قيمة نسبة التوزيع لا تعتمد على ثابت العزل الكهربائي للمذيب العضوي وهذا يدل على أن نظام الاستخلاص لا يمكن التحكم به عن طريق ثابت العزل الكهربائي للمذيب وربما يعود السبب إلى ان المعقد المستخلص متعادل الشحنة [22] ويتأثر بدرجة اكبر بعوامل تتعلق بالتركيب الفراغـي وطبيعة ذوبان المعقد كما تشير النتائج إلى أن أفضل عملية استخلاص لايون النيوديميوم الثلاثي باستخدام الكلوروفورم كمذيب عضوي. أن نتائج هذه الدراسة تتوافق مع دراسات أخرى اقرتها أدبيات الموضوع[23،24].

جدول (3) تأثير المذيب العضوي في استخلاص النيوديميوم الثلاثي

المذيب	ثابت العزل ع	D	% E
Nitrobenzene	35.74	1.18	54.13
Dichloromethane	9.10	0.82	45.05
Amyl acetate	5.70	2.94	74.62
Chloroform	4.90	5.92	85.55
Diethyl ether	4.19	1.96	66.21
Toluene	2.40	3.00	75.00
Benzene	2.28	2.08	67.53
Carbon tetrachloride	2.20	4.43	81.58

الطور المائي:(5 ml) من محلول$Nd(III)$ يحتوي على (50 µg) ($6.93\times10^{-5}M$) بدالة حامضية (pH=9).

الطور العضوي:(5 ml) من محلول الكاشفSBB بتركيز($2.904\times10^{-4}M$) مذاب في الكلوروفورم

زمن الاتزان:(15) دقيقة.

درجة الحرارة:1 ± 30 ° م

4-تأثير عملية التمليح في الاستخلاص:

يتبين مـن خلال هـذه الدراسة أن قيمة نسبة التوزيع لايون(III)Nd قـد ازدادت بوجود ملح كلوريد الامونيوم وربما يعود ذلك إلى أن عملية التمليح تؤدي إلى خفض طاقة الاماهة للايون المستخلص وهذا بدوره يقود إلى سهولة استبدال جزيئات الماء بجزيئات الكاشف[25].

استخدم ملح كلوريد الامونيوم لهذا الغرض بسبب أن أملاح الامونيوم لا تستخلص مـن قبل الطور العضوي ، كما يمكن انتزاعها أو تحطيمها اذا تطلب الأمر ذلك[26].

جدول (4): تأثير عملية التمليح في الاستخلاص

نوع الاستخلاص	D	% E
الاستخلاص بعدم وجود عامل التمليح	5.92	85.55
الاستخلاص بوجود عامل التمليح	7.64	88.43

5-تأثير تقنية الدفعات الصغيرة على الاستخلاص:

لمعرفة تأثير استخدام تقنية الدفعات الصغيرة في عملية استخلاص ايون النيوديميوم الثلاثي عوضا عن استخدام دفعة واحدة من الطور العضوي.

اجري الاستخلاص في خمسة مراحل بعد تقسيم الطور العضوي إلى (5) حجوم متساوية.
تم حساب قيمة نسبة التوزيع بعد عملية الاستخلاص بالمرحلة الخامسة.
نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (5) حيث تشير إلى زيادة في قيمة نسبة التوزيع وبالتالي زيادة النسبة المئوية للاستخلاص وهذه النتائج تتوافق مع المفاهيم النظرية الأساسية في تحسين كفاءة الاستخلاص الكمي باستخدام حجوم صغيرة مـن المذيب العضوي وكذلك فـي عملية استخلاص العناصر والمركبات التي لها نسب توزيع واطئة[26] .

جدول (5) نتائج الاستخلاص الخاصة بالنيوديميوم الثلاثي بالكاشف(SBB)

نوع الاستخلاص	D	% E
الاستخلاص بالدفعة الواحدة	5.92	85.55
الاستخلاص بالدفعات الصغيرة	13.41	93.01

6-تأثير الاستخلاص بطريقة الانحناء (تقنية التركيز ألحجمي):

تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص ايون النيوديميوم الثلاثي من حجوم كبيرة تتراوح بين (100 ml – 5 ml) للطور المائـي بواسطـة حجـم صغير (5 ml) مـن الطور العضوي وكانت النتائج كما موضحة في الجدول (6) .

حيث تشير هذه النتائج أمكانية استخلاص ايون النيوديميوم من حجوم كبيرة من الطور المائي ولكن بنسب توزيع متفاوتة.

جدول (6): اختلاف قيم نسب التوزيع باستخلاص حجم ايون النيوديميوم الثلاثي

حجم الطور المائي	حجم الطور العضوي	D_{Nd}	% E
5	5	5.92	85.55
25	5	2.72	73.12
50	5	1.06	51.45
75	5	0.83	45.35
100	5	0.58	36.71

الطور المائي:(5) حجوم مختلفة تراوحت بين (100 ml – 5 ml) من محلول ايون النيوديميوم الثلاثي يحتوي على(50 µg) (6.93×10^{-5}M) بدالة حامضية (PH=9).

الطور العضوي:(5 ml) من محلول الكاشفSBB بتركيز(2.904×10^{-4}M) مذاب في الكلوروفورم
زمن الاتزان:(15) دقيقة.
درجة الحرارة:1 ± 30 ˚م

7-تأثير وجود بعض الايونات الموجبة في الاستخلاص:
لغرض بيان اختلاف قيم نسب التوزيع عند إضافة تراكيز معينة من الايونات الموجبة ولمعرفة حصول عملية التداخل مع ايون النيوديميوم الثلاثي تجاه الكاشف(SBB) المذاب في الكلوروفورم ولبيان حساسية وانتقائية عملية الاستخلاص تمت دراسة تلك الظروف فقد جرى انتخاب عدد من الايونات الموجبة ضمن نفس الدورة وعناصر أخرى انتخبت بصورة عشوائية . نتائج هذه الدراسة هي كما موضحة في تشير هذه النتائج الى أن استخلاص ايون النيوديميوم الثلاثي بوجود تراكيز مختلفة من الايونات الموجبة الجدول (7) . أدت إلى انخفاض قيم نسبة التوزيع بصورة عامة بسبب التنافس بين هذه الايونات وايون النيوديميوم الثلاثي قيد الدراسة على تكوين معقدات مع الكاشف.

جدول (7): تأثير وجود بعض الايونات الموجبة في الاستخلاص

الايونات الموجبة	6.93×10^{-5} M		3.46×10^{-5} M	
	D	% E	D	% E
-	5.92	85.55	5.92	85.55
La^{+3}	1.56	60.93	2.22	68.94
Ce^{+3}	2.73	73.19	2.95	74.68
Pr^{+3}	0.81	44.75	1.68	62.68
Fe^{+3}	4.33	81.24	4.78	82.69
Co^{+3}	3.54	77.97	4.21	80.80
Mg^{+3}	2.07	67.42	3.10	75.60
Zn^{+3}	3.40	77.27	3.88	79.50
Ni^{+3}	1.29	56.33	2.83	73.89

الطور المائي:(5 ml) من محلول(Nd(III يحتوي على (50 µg) (6.93×10^{-5}M) مع (XM)
من بعض الايونات الموجبة بدالة حامضية(PH=9) .
الطور العضوي:(5 ml) من محلول الكاشفSBB بتركيز(2.904×10^{-4}M) مذاب في الكلوروفورم
زمن الاتزان:(15) دقيقة.
درجة الحرارة:1 ± 30 ˚م

8- تأثير وجود بعض الايونات السالبة في الاستخلاص :
من اجل معرفة تأثير إضافة بعض الايونات السالبة في نسب استخلاص النيوديميوم الثلاثي ولبيان حصول تداخل هذه الايونات مع الايون الموجب قيد الدراسة. تم إضافة عدد من الايونات السالبة وبتراكيز مختلفة ونتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (8) .تشير نتائج الجدول (8) إلى حصول انخفاض متباين في قيم نسب التوزيع عند إضافة الايونات السالبة حيث تعمل كعوامل حجب تعمل على إعاقة اتحاد ايون النيوديميوم الثلاثي مع الكاشف وهذه الدراسة متفقة مع دراسات سابقة تضمنت عملية استخلاص ايوني الحديد الثنائي [27] واستخلاص ايون الهولمييوم الثلاثي بالكاشف نفسه[28]. (SBB) والثلاثي بالكاشف

جدول (8): تأثير وجود بعض الايونات السالبة في الاستخلاص

الايونات السالبة	2.678×10^{-3} M		8.013×10^{-3} M	
	D	% E	D	% E
-	5.92	85.55	5.92	85.55
$Cr_2O_7^{-2}$	4.27	81.02	3.93	77.72
SO_4^{-2}	5.18	83.82	4.69	82.42
SCN^-	3.36	77.06	3.07	75.43
Br^-	4.22	80.84	3.80	79.16
NO_3^-	2.37	70.32	2.11	67.84
IO_3^-	3.68	78.63	3.50	77.77

الطور المائي:(5 ml) من محلول(Nd(III يحتوي على (50 µg) (6.93×10^{-5}M) مع (XM)

من بعض الايونات السالبة بدالة حامضية(PH=9) .
الطور العضوي:(5 ml) من محلول الكاشفSBB بتركيز(2.904×10^{-4}M) مذاب في الكلوروفورم
زمن الاتزان:(15) دقيقة.
درجة الحرارة:1 ± 30 ° م

9-تأثير تغير درجة الحرارة في قيم نسب التوزيع:

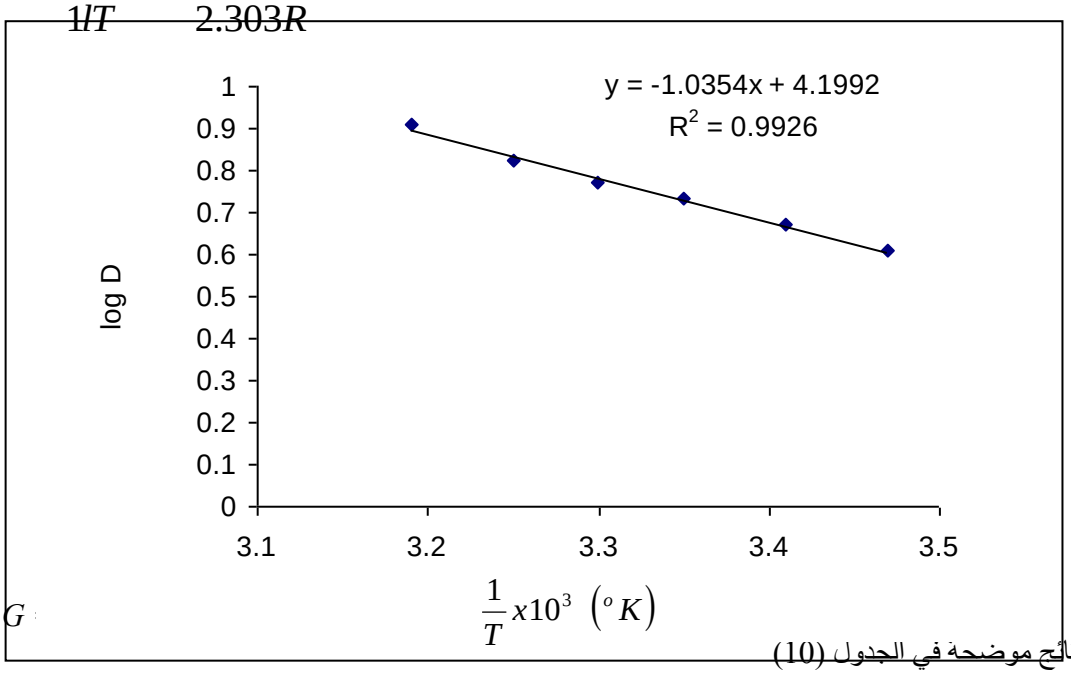
تم حساب قيم نسب التوزيع بوصفها دالة لدرجة الحرارة عند استخلاص النيوديميوم الثلاثي بواسطة الكاشف(SBB) وعند درجات حرارية مختلفة وكما موضح في الجدول (9) .

جدول (9) تأثير اختلاف درجة الحرارة في قيم نسب التوزيع

$T \quad (^oK)$	$\frac{1}{T} \quad x10^3$	D	Log D	% E
288	3.47	4.08	0.610	
293	3.41	4.70	0.672	
298	3.35	5.39	0.731	
303	3.30	5.92	0.772	85.55
308	3.25	6.67	0.824	
313	3.19	9.71	0.987	90.66

وعند رسم Log D مقابل 1/T كما في الشكل (3) يمكن إيجاد (ΔH) من خلال معادلة فآنت هوف (Vant Hoff Equation) الآتية:

$$\frac{\log Kex}{1/T} = \frac{-\Delta H}{2.303R}$$



ΔG

والنتائج موضحة في الجدول (10)

جدول (10): حساب بعض الدوال الثرموديناميكية لاستخدام النيوديميوم

T (K°)	ΔH $K_J.mol^{-1}$	ΔG $K_J.mol^{-1}$	ΔS $K_J.mol^{-1}.K^{-1}$
288	17.920	-2.402	0.07560
293	17.920	-3.763	0.07400
298	17.920	-4.166	0.07411
303	17.920	-4.472	0.07390
308	17.920	-4.851	0.07393
313	17.920	-5.905	0.07611

مـن الجدول (10) والشكل (3) يتبين أن الإشارة الموجبة لانثالبي التفاعل ΔH أن التفاعل

ماص للحرارة Endothermic أي كلما زادت درجــة الحرارة ازدادت نسبـة التوزيع وهـذا يطابق النتائج العملية . فكلما زادت درجة الحرارة ازدادت نسبة التوزيع كما تبين القيمة السالبة للطاقة الحرة إلى أن التفاعل يسير تلقائيا أي أن انتقال الايون من الطور المائي إلى الطور العضوي يسير تلقائيا . وبذلك فالتفاعل محبذ ثرموديناميكيا في درجات الحرارة العالية لذلك نرى أن قيم نسبة التوزيع (D) تزداد بزيادة درجة الحرارة وكما موضح في الجدول (9).

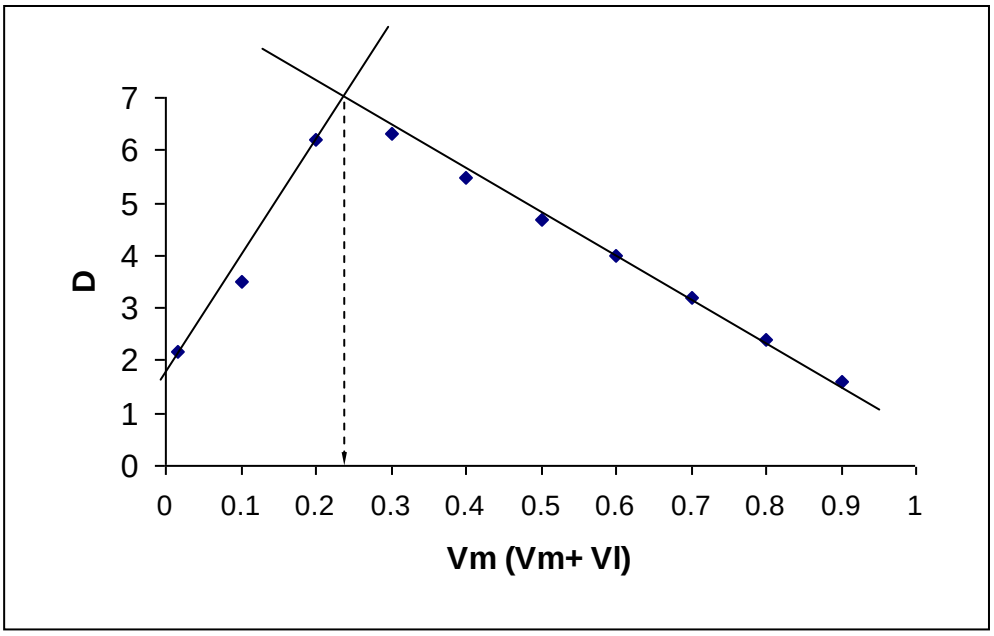
* تعيين تكافؤية المعقد المستخلص :

لغرض تعيين الصيغة الوضعية المحتملة للمعقد المتكون في الطور العضوي فقد اتبعت الطريقتين الآتيتين:

ا- طريقة جوب للتغيرات المستمرة :

حسبت قيم نسب التوزيع لاستخلاص النيوديميوم الثلاثي بوساطة الكاشف SBB المذاب في الكلوروفورم بمزج حجوم مختلفة مـن محاليل بتراكيـز متساوية مــن النيوديميوم الثلاثي والكاشف SBB بحيث يكـون الحجم النهائـي متساوي (10 ml) والنتائج موضحـة فـي الشكل (4) الذي تم الحصول عليه مـن رسم قيم (D) مقابل النسبـة Vm(Vm + Vl) إذ أن (Vm) تشير إلى حجم الايون الفلزي ، (Vl) يشير إلى حجم الكاشف .

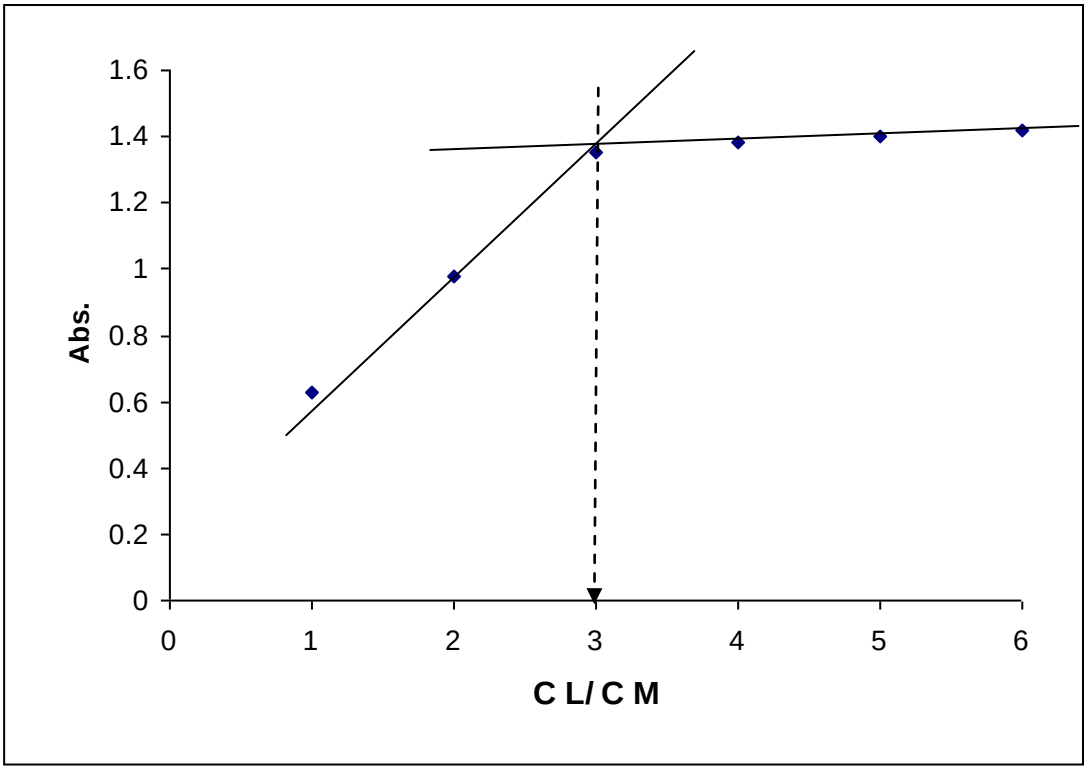
يتبين من نتائج الشكل (4) أن الارتباط في المعقد بنسبة (1:3) أي مول واحد من Nd^{+3} إلى ثلاثة مولات من الكاشف SBB .



ب- طريقة النسب المولية :

تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص تركيز ثابت ومعلوم من النيوديميوم الثلاثي بوساطة تراكيز متزايـدة ومتناسبة مــن الكاشف SBB المذاب فــي الكلوروفورم وعنــد الظروف المثلى التي تم التوصل أليها في هذه الدراسة .

نتائج هذه الدراسة بينت أن تكافؤية المعقد المستخلص هي (1:3) (ML_3) كما موضح في الشكل (5) وبذلك فان الصيغة الوضعية المحتملة للمعقد هي (ML_3) وهذا يعطي برهان أضافيا لطريقة جوب حول الصيغة المقترحة للمعقد المستخلص.



تم حساب قيمة ثابت استقرارية المعقد المتكون في الطور العضوي بالاستعانة بهذه الطريقة.

$$M^{+3} + 3L \longrightarrow ML_3$$

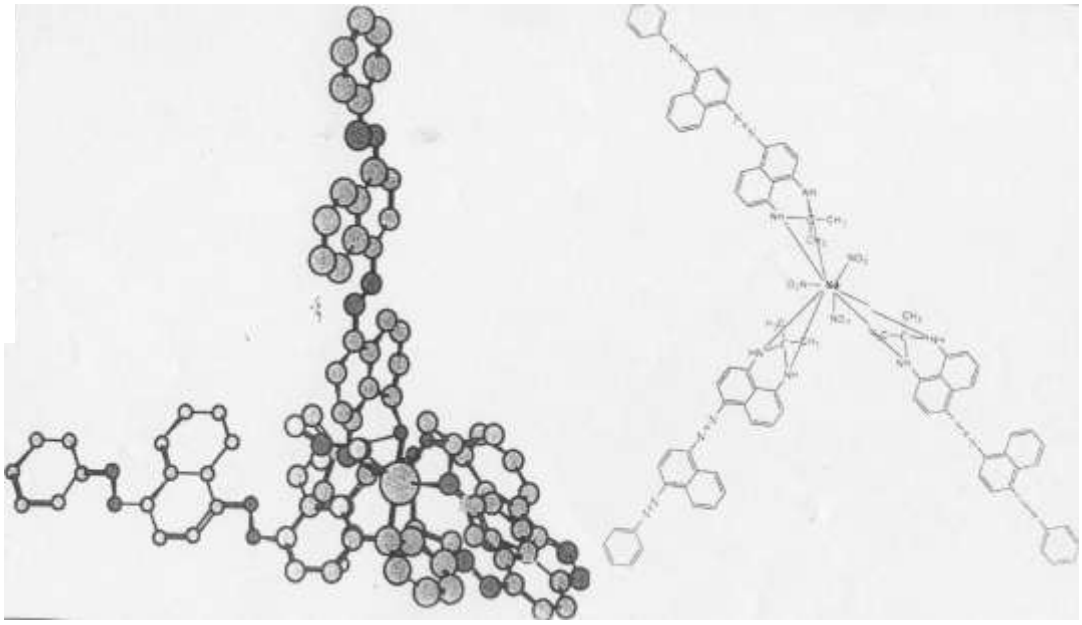
$$K = \frac{(1-\alpha)}{27\alpha^4 c^3} \qquad .....(1)$$

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am} \qquad .....(2)$$

إذ إن:(Am) تمثل أعظم امتصاص في الطور العضوي.
As تمثل الامتصاص عند نقطة التكافؤ في الطور العضوي.
وبتعويض قيمة (α) المستخدمة من المعادلة (2) وتعويضها في المعادلة (1) نحصل
على قيمة ثابت استقرارية المعقد حيث كانت 8.33×10^{12} .وهذا يعني ان المعقد المستخلص استقراريته جيدة.

* الشكل الفراغي المحتمل للمعقد المستخلص :

بعد تعيين الصيغة الوضعية المحتملة للمعقد المستخلص في الطور العضوي تمت دراسة الشكل الفراغي المحتمل له ، بما أن النيوديميوم قد تفاعل مع الكاشف (SBB) بنسبة (1:3) أي (1M:3L) يمكن تصور الشكل الفراغي للمعقد المستخلص في الطور العضوي كما في الشكل (6) .



* تعيين بعض الخصائص الفيزيائية للمعقد المستخلص :

1- تعيين درجة انصهار المعقد المستخلص:
تم تعيين درجة انصهار المعقد المستخلص للنيوديميوم الثلاثي فكانت بين(188-186)م°
أما درجة انصهار الكاشف (SBB) فكانت (124-122) م° لذا فان هذا المعقد يتصف بأنه ذو استقرارية حرارية جيدة .

2- قياس التوصيلية الكهربائية النوعية للمعقد المستخلص:
جرت دراسة التوصيلية الكهربائية لـ (1×10^{-3} M) من المعقد بدرجة حرارة الغرفة وكذلك المذيب وكما موضح في الجدول (11)
جدول (11): قيم التوصيلية الكهربائية ل (1×10^{-3} M) من المعقد والمذيب بدرجة حرارة الغرفة

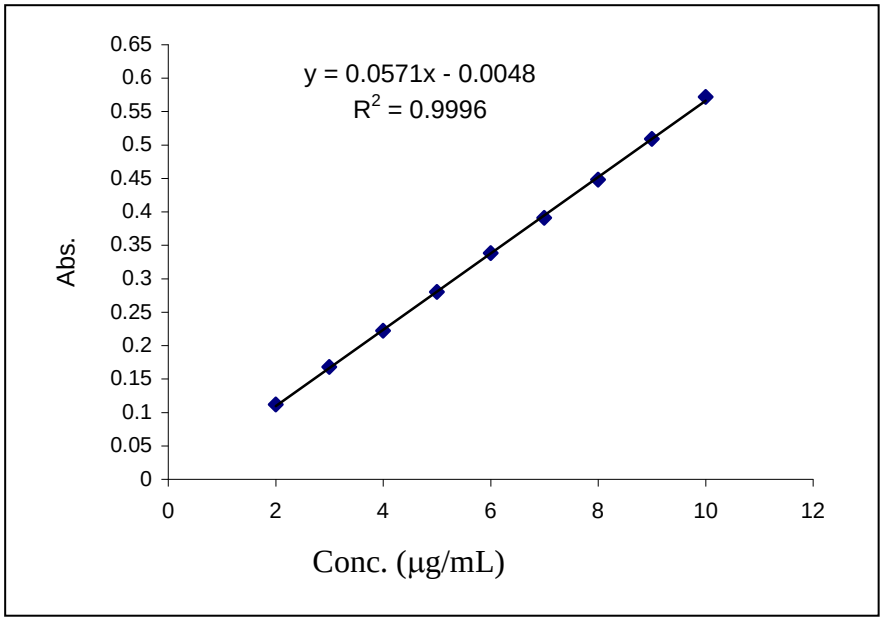
المادة	التوصيلية الكهربائية ($\mu s.cm^{-1}$)
الايثانول	3.11
المعقد المستخلص	3.68

توضح نتائج الجدول (11) أن قيمة التوصيلية الكهربائية للمعقد المستخلص مقاربة لتوصيلية المذيب وهذا يعني أن التوصيلية للمعقد واطئة يمكن إهمالها [29].
وهذه النتيجة تقترح أن المعقد غير مشحون ، ويثبت فرضية صيغة المعقد المستخلص.

* دراسة أمكانية تطوير طريقة جديدة لتعين تركيز ايون النيوديميوم الثلاثي في الطور العضوي:
غالبا ما يتم تقدير الايونات المستخلصة في الطبقة العضوية بعملية الانتزاع (Stripping) وهي طريقة وان كانت تمتاز بالدقة أحيانا في غير مباشرة تتطلب الجهد والوقت مع احتمال فقدان قسم من الايونات وان لم تكن الاحتياطات كافية لهذا الغرض[30] . ولأجل هذا هدفت الدراسة إلى أمكانية تعيين النيوديميوم الثلاثي المستخلص على هيئة معقد مع الكاشف (SBB) في الطور العضوي بشكل مباشر طيفيا .
* لتعيين تركيز ايون النيوديميوم الثلاثي في الطور العضوي تم :
1- دراسة طيف امتصاص المعقد المستخلص في الطبقة العضوية ، اظهرا لمعقد في الطور العضوي امتصاصا أعظم عند الطول ألموجي (λ max = 610 nm)

2- دراسة استقرارية المعقد المتكون وذلك بأخذ (2 ml) من الطور العضوي ، بعد إتمام عملية الاستخلاص وتخفيفه إلى (10 ml) بالكلوروفورم ومتابعه امتصاصه عند الطول ألموجي (nm =610) ويبين الجدول (12) أن هذا المعقد مستقر لمده زمنية كافية تجعل بالامكان بناء منحني معايرة خاص به .

3- دراسة منحني المعايرة في الطور العضوي ومعرفة المدى الذي تكون فيه التراكيز مطاوعة لقانون لامبرت – بير ولهذا الغرض استخلصت تراكيز مختلفة من ايون النيوديميوم تراوحت (0.277 × 10^{-5}M – 1.376 × 10^{-5} M) (2-10µg) على هيئة معقد مع (2.904 × 10^{-4}) من الكاشف (SBB) المذاب في الكلوروفورم ، ثم رسمت العلاقة بين الامتصاص والتركيز والنتائج مبينة في الشكل (7) .



شكل (7): منحني المعايرة للنيوديميوم الثلاثي في الطور العضوي عند الطول الموجي 610 nm)

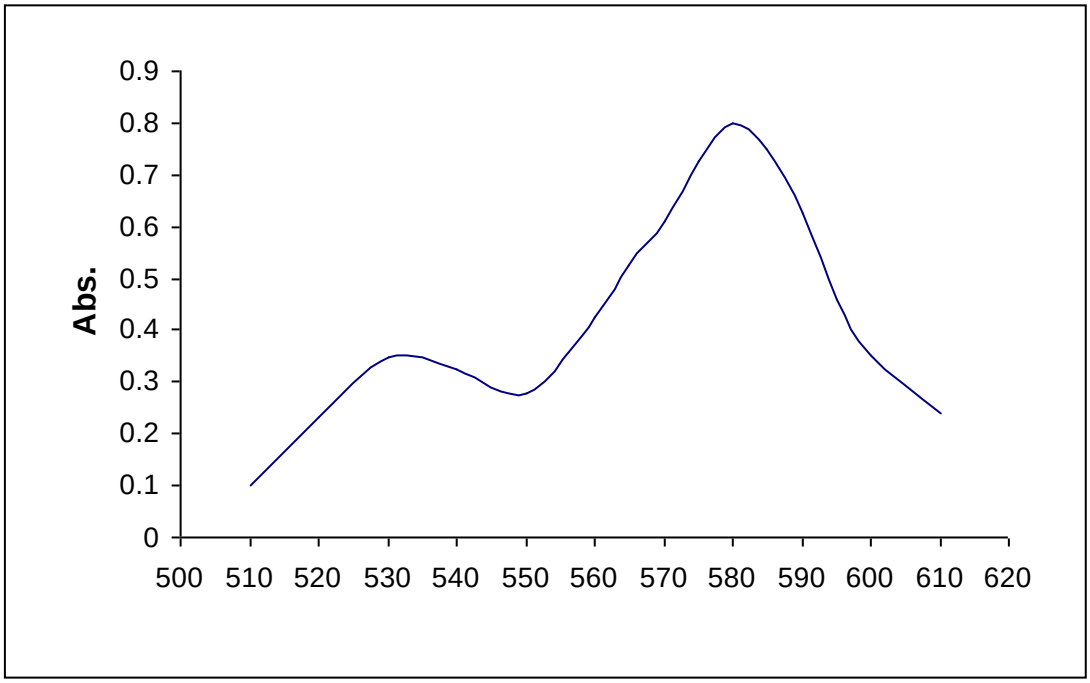
جدول (12): يبين قيم امتصاص الطبقة العضوية بعد استخلاص (1.179×10^{-5}M) من Nd(II) بواسطة (2.904×10^{-4}M) من الكاشف SBB المذاب في الكلوروفورم عند طول موجي (610 nm)

Time(min)	Absorbance
5	0.442
15	0.442
30	0.442
60	0.442
90	0.439
120	0.439

* دراسة طيف امتصاص الأشعة المرئية – فوق البنفسجية :

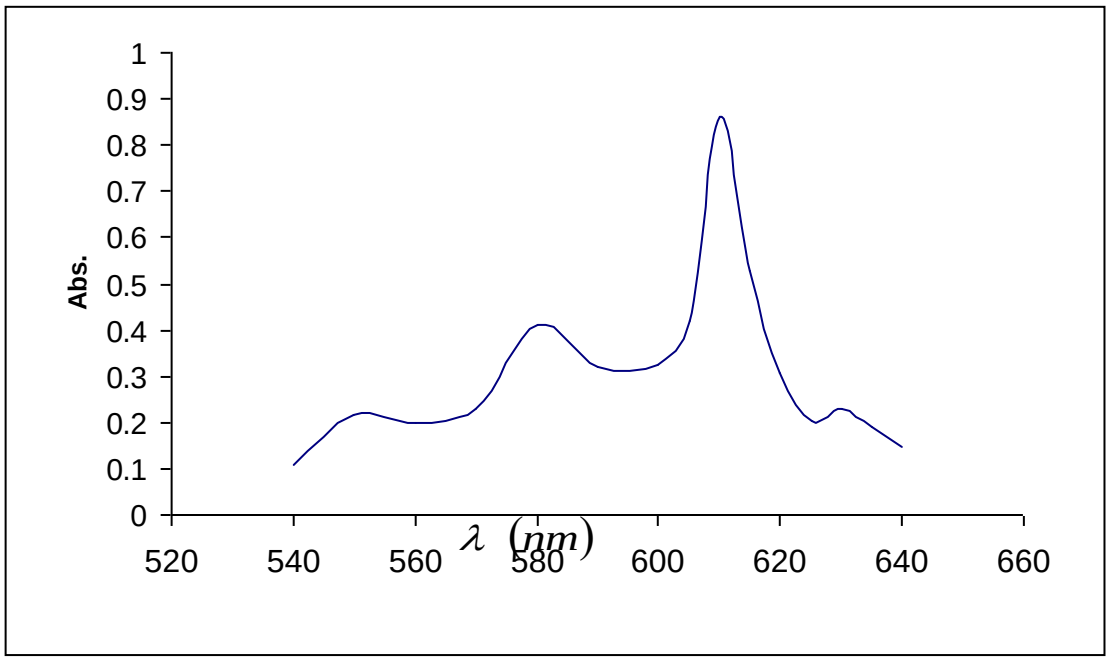
تم تسجيل أطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية للمحاليل وكما يلي :

1- طيف امتصاص الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لمحلول الكاشف SBB المذاب في الكلوروفورم متمثلا بالطور العضوي والذي اظهر أعلى قمة امتصاص في المنطقة المرئية عند الطول ألموجي (λ max =581 nm) كما موضح في الشكل (8)



شكل (8): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للكاشف SBB المذاب في الكلوروفورم

2- طيف امتصاص الأشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد المتكون في الطور العضوي حيث اظهر أعظم امتصاص عند الطول ألموجي (λ max = nm) كما مبين في الشكل (9) والتي اعتبرت أساس في قياس امتصاص المعقد المستخلص في الطور العضوي .



شكل (9): طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد المستخلص في الطور العضوي

وعند مقارنة طيف المعقد المستخلص مع طيف الكاشف SBB نلاحظ حصول إزاحة نحو طول موجي أعلى (إزاحة حمراء) (Red Shift) يؤكد تكوين صنف جديد مغاير لامتصاص الكاشف لوحده.

REFRENSES

1- Gurr E.,"Encyclopedia of microscopic stains" Leonord Hill , Glay & company LTD., Great Britain (1958) , P.300.

2- Tran Binh , Grahan John "Micromedx Inc.", 14(4)(1997), 158.

3- Gasellas Danial,Bouriquet Nathalie , Herizi Abderrouf Hyperten Sion Dallas , 30(6) , (1997) , 1613.

4- Fox J.Li.Y.T.,Daw Son G.,Allemon A.,Acta Nevrpothol 97(1),(1999),57.

5- Takayasu,Horinouchi Akira,Ozaki Harushge, J.Toxicalpothol, Japan, 11

(1),(1998),33

6- Brown,W. B. ,Sreinbach; J. F. & Wagner; W .F., J. Inorg Nucl. Chem. 13 (1960), 55.

7- Fadeev; V. I., Putilina; V. S. & Alimarin ;I. P. Zh. Neong, Khim 17, (1972) 771.

8- Yuasa; T., Bunsek: Kagku 10 (1961),126.

9- Masaaki T., Tadashi; Toru; K., Hideto; M & Yoshikazu M.,Sparation Science & Technology. 21(3),(1986) 229-250.

10- Raine; L., I., Katsutosh, & Takehiko; Y., Solvent Extraction & Ion Exchang, 11(2),(1993).

11- Manchanda;V. K. Chang, Allen; C., Analytical Chemistry,58(11) (1986) 2269-2272.

12- Somodelov, A. P, Zh. Neorg,Khim., 10, (1965).

13- Majdon, Marek; Kolarik, Zdendk. Solvent Extraction & Ion Exchange 11(2),(1993),331-348.

14- Qu, chong-ling; Freiser, Henry-Solvent Extraction & Ion Exchange 7(1) (1989),31-45.

15- Tersy Strzelbick & Richard A.B. artach.J. Anal.Chem. 53,(1981),2247-2250 .

16- Zgymut, Marczenko,"Separation & Spectrophotometric Determination of Elements" Ellis Horwood Limited,(1986),443.

17- Brown,W, B, Stebactt J., Fand wagner,18(1),(1998),49.

18- Shibata,S.Anal.Chem.Acta,28,(1963),388.

19- Ali, K. M. Thesis MSC.University of Baghdad (2003).

20- Hussain, A. F.,Iraqi journal of chemistry ,26(3) (2000) p.743-750.

21- Ingle J. D.,Stanyl R,crouch "Spectro Chemical Analysis" Prentice-Hall, Inc,(1988),p.386-387.

22- Skin,T. & Hasegwa,Y.,"Solvent Chemistry Fundamentals & Applied Application" Marcell Dekker,Inc., (1977) ,p. 3-7.

23- Hussain,A.F.,Salman,J.D & Sarhan,B.M., Iraqi Journal of chemistry,25(1),(1999).

24- Hussain, AF., Ibn Al-Haithem J. for pure & Appli.SCI.19(1) (2006).

25- George Mrrison,H. & Henery Freiser "Solvent Extraction in Analytical Chemistry" copyright by John Wiley & sonc Inc.,(1957) pp 106-108.

26- Skoog D.A.,West D.M.,Holler F.J., "Fundamentals of Analytical Chemistry" Saunders College Publishing,(1992) pp:779-790.

27- Al-Nehal.E.I.MS.C. Thesis University of Baghdad (2000).

28- Al-Khalil.M. MS.C. Thesis University of Baghdad (2003).

29- Nicholis D,."Complexes & First-Row Transition Elements", Translated by Dr.Wissam Ibrahim Azeez,Mousl University (1984) p.14.