دراسة حول استخلاص سائل – سائل لعنصر الحديد (III) بواسطة 5,2 ثنائي فنيل اوكسازول

علاء فراك حسين
قسم الكيمياء ،كلية التربية– ابن الهيثم، جامعة بغداد

الخلاصة

تمت دراسة في الاستخلاص سائل – سائل للحديد مع 5,2 –ثنائي فنيل اوكسازول المذاب في البنزين، تم دراسة تأثير عدة عوامل مهمة على قيمة معامل التوزيع لعنصر الحديد مثل دراسة الاستخلاص، زمن الاتزان، تركيز العنصر، نوع المذيبات العضوية وتأثير تداخلات الناتجة من الايونات الوجبة لنفس الزمرة والدورة. كما تم دراسة تكافؤية الاجزاء المستخلصة باستخدام طريقة تحليل الميل وقد أثبتت الطريقة ان نسبة الكاشف الى الفلز هي (1:3) (M : L).

المقدمة

الكاشف 5,2 –ثنائي فنيل اوكسازول هو مركب بلوري ابيض له صيغة جزيئية $C_{15}H_{11}NO$ (1) وهو من المواد الوميضية (material scintillating) ويستخدم ايضا كما للأكسدة ويكون في الحالة الصلبة أبري الشكل يذوب في الاثير، الكلوروفورم، التولوين، رابع كلوريد الكاربتن والايثانول. لايذوب في الماء وزنة الجزيئي 221.26 درجة انصهارة (70-72C°) وله اهمية تجارية لاستخدامه في المواد التي تصنع منها بعض محززات الحيود ويرمز له بـ DPO (2).

أما عنصر الحديد فأن اول استخلاص له كان في عام (1892)، من قبل العالمين Grnroit.M و J.W. Rothe . حيث استخداما المذيب diethyl etherdiethyl في استخلاص الحديد الثلاثي من وسط الهيدروكلوريك، من ثم بدأت الدراسات الخاصة بأستخلاص الحديد الثلاثي بالظهور باستخدام كواشف متخصصة مذابة عضوية مختلفة (3). ومن الدراسات التي أجريت على استخلاص الحديد الثلاثي ما قام به الباحثان (Khorassain Veronon) (4) من استخلاص الحديد الثلاثي من محلول حامض الهيدروكلويك (HCl) المائي، بواسطة أحماض الهيدروكساميك (Hydroxamic acids) الاليفاتية والاروماتية. وقد تم استخلاص الحديد الثلاثي ايضا من قبل (Madssarel et al) (5) من محلول حامض الهيدروكلوريك بواسطة (0.1M) من الكاشف (2- hexyl pyridine) المذاب في البنزين.

أظهرت العديد من الدراسات امكانية استخدام تقنية الاستخلاص بالتوليف (synergetic Extraction) لاستخلاص الحديد الثلاثي، ومن الدراسات ما قام به (Hengshui et al) (6) حيث تضمنت هذه الدراسة أزالة الحديد الثلاثي وبشكل أنتقائي من حامض الفسفوريك بواسطة هذه التقنية وبأستخدام حامض الفسفوريك الالكيلي (AIKyl phosphoric acid) وثنائي -2- أثيل هكسيل- حامض الفسفوريك – di (20 ethyl hexy) . واستطلاع الباحث (Demopulas et al) (7) من استخدام تقنية الاستخلاص بالتوليف لاستخلاص الحديد الثلاثي من محلول حامض لكبريتيك بوساطة خليط من الكاشف (Kelex 100)، مع الحواض الفسفورية ثنائية الالكيل (– di alkyl acids phosphorous) (HR) . ووجد (Yu et al) (8) انه يمكن الاستخلاص بالتوليف الحديد الثلاثي بوساطة توليف الكاشفين الامين الثلاثي (tertiary amine) (HEHEHP).

2- ethyl hexyl- 2- ethyl hexyl – phosphoric acid ، من ثم درسوا الظروف المثالية لاستخلاص الحديد الثلاثي. كما ان (Zhitomirskii et al) (9) استخلصوا الحديد الثلاثي من

كلوريد البرافين وذلك عن طريق اذابة كلوريد البرافين في مذيب عضوي لا يمتزج بالماء مثل مثلين كلوريد (Methycn chloride) ومن ثم استخلاص الحديد الثلاثي بوساطة حامض معدني مثل حامض الكبريتيك (H_2SO_4) او حامض النتريك(HNO_3).

ودرست ايضا مركبات التفاعل الذي تتضمنه عملية استخلاص الحديد الثلاثي بوساطة الكاشف (2- ثنائي كيتون) (2- diketon) (10) والكاشف (HEHEHP) (11). كما درس ايضا استخلاص الحديد الثلاثي لمعقدات سالبة مع الاثيرات التاجية (Crown Ether) (12)، وكمعقد مع كاشف الفيرون (Ferron) (13).

ان الهدف من هذه الدراسة هو معرفة الظروف المثلى لعملية استخلاص الحديد الثلاثي بوساطة 5،2 – ثنائيفينل اوكسازول ودراسة تأثير بعض العوامل المهمة على قيم نسبة التوزيع.

المواد وطرائق العمل

المواد الكيميائية والكواشف: ان جميع المواد الكيميائية والكواشف المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة (A.R.Grade) .

– تم تحضر المحلول القياسي للحديد Fe (III) بتركيز (1mg /ml) من اذابة (1.438) غرام من $[Fe\ (NO_3)_3\ ].9H_2O$ بكمية قليلة من الماء المقطر، ومن ثم اكمال الحجم الى (100) مللتر بالماء المقطر.

– تم تحضير محلول ثايوسيانات البوتاسيوم بتركيز (2M) من اذابة (19.436) غرام بكمية قليلة من الماء المقطر ومن ثم اكمال الحجم اى (100) مللتر بالماء المقطر.

– تم تحضير محلول مخفف من حامض النتريك بتركيز (0.5 M) وذلك بحسب (8) مللتر من محلول حامض النتريك الام تركيزه (17.5 M) ومن ثم اكمال الحجم الى (250) مللتر بالماء المقطر.

– اما محاليل الايونات الموجبة فقد حضرت من اذابة املاح مناسبة منها في الماء المقطر.

الاجهزة

- مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية نوع

Singl Beam UV_ Visble spectrophometer LKB 4050-012 (Englnd). حيث استخدم لعموم النماذج لقياس امتصاص المحاليل عند الطول الموجي 480 نانومبتر.

- مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية نوع

Shimadzu UV- Visible spectrophotometer – 160 Japan. واستخدمت خلية من الكوارتز بسمك (1) سنتمتر لغرض تسجيل اطياف المعقد.

- جهاز التوازن (الرج) نوع

Temperature control Circulator laboratory supply company oll mann and COKG, company, Germany.

تعيين منحني المعايرة: تم تحضير محاليل قياسية لايون الحديد الثلاثي اوزون بين (50-5) مايكرو غرام باستعمال محلول ايون الحديد الثلاثي الخزين، وذلك بأخذ الحجوم المحسوبة، ولكل محلول من هذه المحاليل اضيف (3) مللتر من KSCN (2.0 M) و (1) مللتر من (0.5 M) HNO_3 ومن ثم اكمال الحجم لى(10) مللتر بوساطة الماء المقطر. ثم قياس امتصاص المحاليل القياسية المحضرة عند الطول الموجي (480 nm) (14)، تم الحصول على خط مستقيم كما مبين الشكل (1).

طريقة استخلاص الحديد الثلاثي: تم اجراء عملية الاستخلاص لعنصر الحديد وذلك بأخذ (3.846×10^{-4} M) من الحديد في (10) مللتر من محلول (PH=1) ومن ثم ينقل الى قمع فصل سعة (50) مللتر ويوصف هذا الحجم طورا مائيا ثم يضاف (10) مللتر محلول الكاشف 5,2 – ثنائي فنيل اوكسازول المذاب في البنزين، يتم رج الطورين لمدة (12) دقيقة بوساطة جهاز الهزاز (Shaker) وبعد ذلك يفصل لطور العضوي عن الطور المائي ويتم تعيين تركيز الحديد الثلاثي في الطور المائي بالاعتماد الطريقة الطيفية (14).

تقدير الحديد الثلاثي في الطور المائي : تم تقدير كمية الحديد الثلاثي المتبقي في الطور المائي بعد اجراء عملية الاستخلاص وذلك بسحب (2) مللتر من الطور المائي يتبعه اجراء عملية تقدير باستخدام الثايوسيانات (14).

النتائج والمناقشة

للتوصل الى الظروف المثلى للاستخلاص تم دراسة العوامل الاتية المؤثرة على قيمة نسبة التوزيع D ومن هذه العوامل.

اولا: القوة الحامضية

تم تأثير القوة الحامضية على استخلاص الحديد ومن ثم على قيمة نسبة التوزيع بين الطورين باستخدام محاليل مختلفة القوة الحامضية (PH = 1-7) بينت نتائج هذه الدراسة ان افضل قيمة لنسبة التوزيع لعنصر الحديد كانت عند (PH=5) كما موضح في الجدول (1)

ثانيا: زمن الاتزان

تمت دراسة تأثير زمن الاتزان على استخلاص الحديد ومن ثم على قيمة نسبة توزعة بين الطورين باستخدام فترات اتزان مختلفة للطورين. نتائج هذه الدراسة اوضحت ان بزيادة زمن الاتزان تزداد قيمة نسبة توزيع الحديد بين الطورين بعد ذلك يقل كما موضح في الجدول (2). ان زيادة زمن التماس بين الطورين المائي والعضوية قد تؤثر على استقرار المعقد وتؤدي الى تحطمه وانحراف التوازن لصالح الطور المائي

$$(Complex)\ aq \longleftrightarrow (Complex\ )\ org$$

مما يؤدي الى نقصان قيمة (D) كما توضحه النتائج في الجدول (2) ان هذا التصرف الخاص بزمن الاتزان قد اشير اليه من قبل باحثين اخرين (17,16,15) .

تركيز أيون العنصر

في دراسة تأثير تركيز العنصر في الطور المائي وجد ان قيمة نسبة التوزيع تزداد بزيادة تركيز أيون العنصر. وعند رسم LogD مقابل Log [M] نحصل على خط مستقيم كما موضح في الشكل (2) وهذا متوقع نتيجة لاستمرار التفاعل بين العنصر والكاشف (DPO) .

المذيبات العضوية

تم اجراء عمليات استخلاص لعنصر الحديد باستخدام مذيبات عضوية مختلفة لمعرفة تأثير ذلك على قيمة نسبة توزيع العنصر. يتبين من الجدول (3) ان قيمة نسبة التوزيع لا تعتمد على ثابت العزل الكهربائي للمذيب العضوي وهذا يدل على ان نظام الاستخلاص في هذه الدراسة لا يمكن التحكم فيه عن طريق ثابت العزل الكهربائي للمذيب وذلك كون المعقد المستخلص هو معقد مخلبي متعادل وان التأثير بين هذا النوع من المعقدات والمذيب يتأثر بعوامل احتواء المذيب على

الاوكسجين من عدمه وعلى ذوبانية المعقد والتركيب الفراغي للمذيب، الجدول (3) يوضح ان افضل مذيب عضوي هو البنزين لذلك استخدام كمذيب عضوي رئيس للكاشف DPO في هذه الدراسة.

تأثير عمية التمليح على قيمة نسبة التوزيع

تبين من خلال هذه الدراسة الى ان قيمة نسبة التوزيع لايون الحديد لم تتأثر بوجود كلوريد الامونيوم (NH_4CL) . وعموما فان عملية التمليح تهدف الى خفض طاقة الاهانة للايونات المستخلصة مما يؤدي إلى سهولة استبدال جزيئات الماء بجزيئات الكاشف (18) وقد تم استخدام ملح كلوريد الامونيوم لهذا الغرض وذلك لان املاح الامونيوم هي المفضلة في استخدامها في هذا المجال، حيث انها لا تستخلص من قبل الطور العضوي كما ويمكن انتزاعها او تحطيمها اذا تطلب الأمر ذلك (19).

تأثير الاستخلاص بطريقة الدفعات على قيمة نسبة التوزيع

بينت هذه الدراسة انه بزيادة تكرار عدد مرات الاستخلاص لحجوم صغيرة من المذيب العضوي سوف يؤدي إلى زيادة نسبة الاستخلاص لايون الحديد الثلاثي، وهذا ما يوافق الأساس النظري لتقنية الاستخلاص بطريقة الدفعات حيث يتم الاستخلاص الكمي بكفاءة أكثر عند القيام بالاستخلاص المتعدد باستخدام أجزاء اصغر لحجم المذيب نفسه(20).

تأثير إضافة بعض الايونات الموجبة

في دراسة تأثير اضافة بعض الايونات الموجبة التي تنتمي الى نفس زمرة ودورة الحديد فضلا عن ايونات موجبة اخرى يتبين من الجدول (4) ان هنالك بعض الايونات المجبة عند وجودها في الطور المائي بنفس تركيز الحديد فان استخلاصها يؤثر سلبا على قيمة نسبة التوزيع وايونات اخرى تؤثر تأثير قليلا على نسبة التوزيع ويمكن ارجاع سبب ذلك الى حصوله منافسة بين هذه الايونات والحديد على الكاشف DPO لقابلية هذه الايونات الموجبة ايضا على تكوين معقدات مع الكاشف.

تعيين تكافؤية المعقد المستخلص

لغرض تعيين الصيغة الوضعية المحتملة لمعقد الحديد الثلاثي مع الكاشف (DPO) تم اتباع الطريقة الاتية للوصول الى ذلك.

***طريقة تحليل الميل**

عند رسم Log D تم الحصول على خط مستقيم وبالرجوع الى المعادلة.

$$LogD = Log Kex + n\log [HL]_{org.} + n\,pH$$

ومن الشكل (3) يتضح ان قيمة الميل تساوي (3) وهذا يعني ان ثلاث جزيئات من المكب (DPO) مرتبطة بأيون واحد من الحديد ومن ثم فأن الصيغة الوضعية المحتملة للمعقد يكون بالشكل (ML3).

الدراسات الطيفية

مقارنة الطيف الالكتروني للكاشف 5,2 -ثنائي فينل اوكاسازول المذاب في البنزين شكل (4) مع الطيف الالكتروني لناتج تفاعل الكاشف مع الحديد الشكل (5) يتبين بوضوح تكوين معقد لهل طول موجي مختلف عن الكاشف وتتصف بأزياح احمر Red. Shift .

المصادر

1. Chapman, R. and Hall, M. (1979) Dictionary of organic compounds, Fifth Edition, P 625.
2. Awley, G. H. (1984) The condened chemical dictionary Jons and Wiley , P 324.
3. Sekin, T. and Husegawa, Y. (1977) Solvent extraction chemistry fund ementats and application, Marcell Dekker Inc., PP:3-7,24-25, 71-75,116-140, 235-242.
4. Ver onion, F. and Khorassain, J. H. (1978) Talanta, 25, 410.
5. Madassar, A.; Qureshi, Farid, M.; Aziz, A. and Egaz, M. (1979) Talanta, 26: 166.
6. Hengshui Tian Tang,; Sangqian, Su. and Yuan, Fu. (1988) Huadong Huagong Xneyan Xuebao Chinese, 14 : (5), 544.
7. Demopowos, G. P. ; Mihaylov, I. O. and Pouskoulcli, G. (1993) Solvent Extraction and Ion Exchange, 11: (1), 67.
8. Yu, Shupiu chen, Jiayong chen, chia Yung (1989) Hydrometallurgy Chinese, 5: (1), 183.
9. Zhitomiskil, Golik, A. N. S. I. (1989) Industrial Laboratory USSR, 55 : (1) 114.
10. Inaba, K. (1996) ISEC 96, Japan, 1: 57.

11. Sun Sixiu, Li Yan, Yang Yonghui, shen Jing hand, (1996) ISEC 96, Chinese, I,105.
12. Razak, B.A. (1998) MS.c. Thesis. " Solvent extraction of Iron (III) with crawn ether" University of Baghdad.
13. Arga, Satya Prakash, Mahajan, Meenakshi (1997) Ann. Chim, Italy 87 : (7-8), 529.
14. Sandell, E.B. (1961) Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience. P. 713.
15. Hussain, A.F. (200) Iraqi Jraqi Journal of Chemistry, 26: (3).
16. Hussain, A. F.; Sal man, J. D. and Sarhan, B. M. (1999) Iraqi Journal of Chemistry, 25 : (1).
17. Abaas, S.M. (1999) MS.c. Thesis, " hiquid-hiquid extraction of iron (III) by 2-HMBT" University of Bagdad.
18. Dean, J. A. (1969) Chemical Separation Methods, Vaan Nostrand Reinhold Company, PP: 18-29.
19. George, Morrison, H. and Henry, Freiser (1957) Solvent extraction in analytical chemistry. Copyright by John Wiley and Sons, Inc., PP: 106-108,112-114.
20. Skoog, D. A.; West , D. M. and Holler, F. J. (1992) Fundementals of analytical chemistry ,Saunders college Publishing, PP: 779-790.

جدول (1) تأثير القوة الحامضية على قيمة نسبة التوزيع

PH	D
1	0.28
2	0.95
3	1.40
4	2.11
5	2.3
6	1.00
7	0.58

الطور المائي:- (10) مللتر من محلول (× PH =) يحتوي على(100) ما يكرو غـرام مـن الحديد الثلاثي.

الطور العضوي:- (10) مللتر من (0.5 %) محلول كاشف DPO المذاب في البنزين.

زمن الرج:- (12) دقيقة.درجة الحرارة 2+25 مْ

جدول (2) تأثير زمن الاتزان على قيمة نسبة التوزيع

نسبة توزيع D	زمن التوازن (دقيقة)
0.72	3
1.17	6
2.05	9
2.73	12
1.78	15
0.89	18

بالطور المائي: (10) مللتر من محلول قوته الحامضية (PH =5) يحتوي على (100) مـــايكرو غرام من الحديد الثلاثي.

الطور العضوي: (10) مللتر من (0.5%) محلول الكاشف DPO المذاب في البنزين.

زمن الرج :(×) دقيقة. درجة الحرارة : 2± 25 مْ.

جدول (3) تأثير الذيبات العضوية على قيمة نسبة التوزيع

المذيب العضوي	ثابت العزل	D
2,1-ثنائي كلور وايثان	10.68	0.621
أثيل سيتيت	6.2	0.25
كلوروفورم	4.90	2.00
ثنائي اثيل أثير	4.19	1.04
بنزين	2.28	2.73
رابع كلوريد الكاربون	2.20	1.27

الطور المائي: (10) مللتر من محلول (PH =5) يحتوي على (100) مايكرو غرام من الحديد الثلاثي.

الطور العضوي: (10) مللتر من (05%) محلول الكاشف DPO مذاب في مـــذيبات عضـــوية مختلفة. زمن الرج :(12) دقيقة. درجة الحرارة : 2+ 25 مْ.

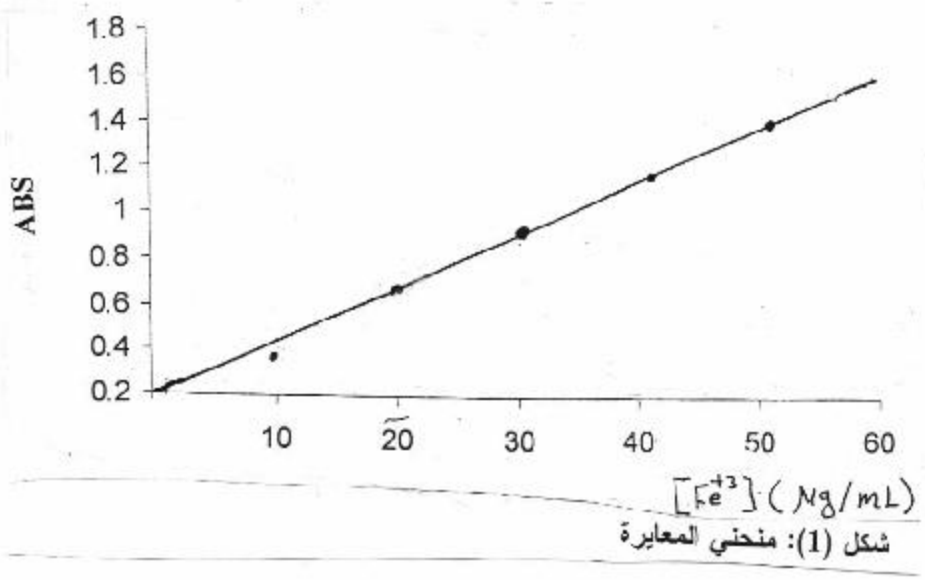
جدول(4) تأثير اضافة بعض الايونات الموجبة على قيمة نسبة توزيع الحديد

Cations	D	%E
-	2.73	73.19
Os (V III)	0.84	45.65
Co (II)	1.33	57.08
Mn (II)	1.61	61.68
Ni (II)	2.38	70.41
Cu (II)	0.77	43.50
Zn (II)	1.02	50.49

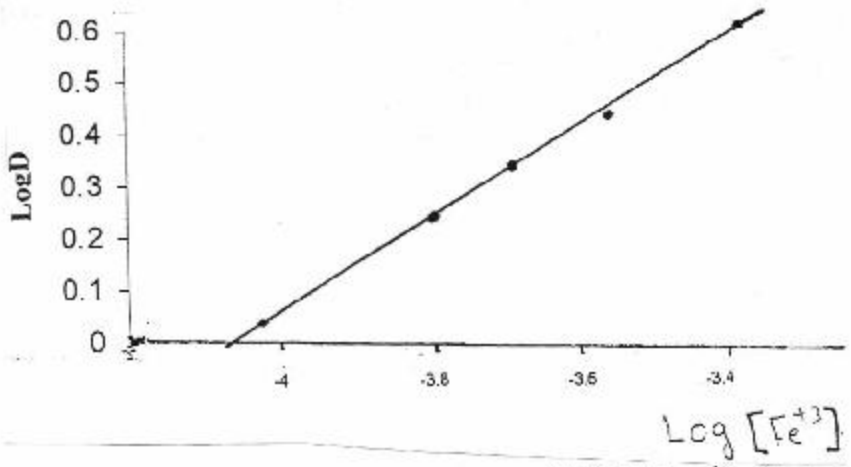
الطور المائي:- (10) مللتر من محلول (PH =5) يحتوي على (100) مايكرو غرام من الاوسميوم + (100) مايكرو غرام من املاح بعض الايونات الموجبة.

الطور العضوي:- (10) مللتر من (0.5%) محلول DPO في البنزين.

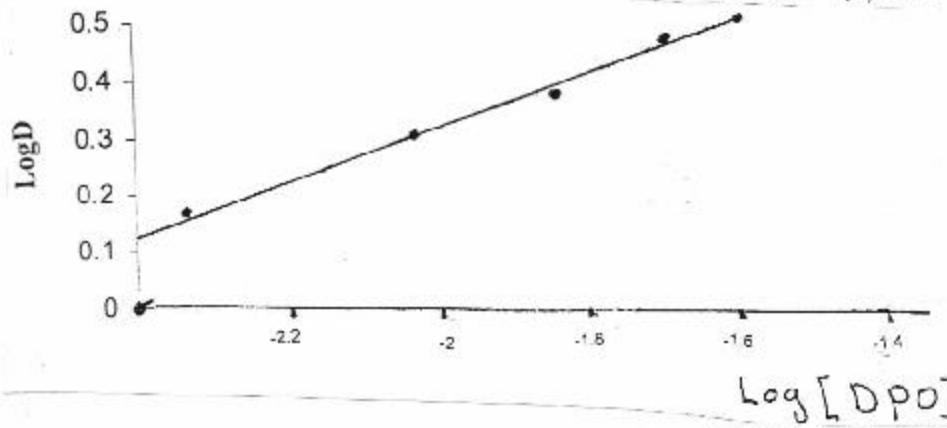
زمن الرج :-(12) دقيقة. درجة الغليان:- 2+ 25 م.



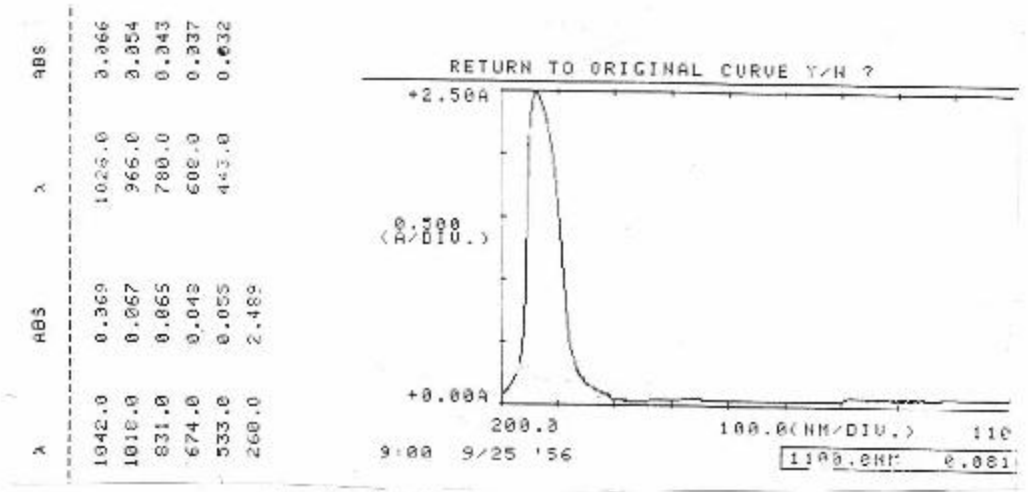
شكل (1): منحني المعايرة



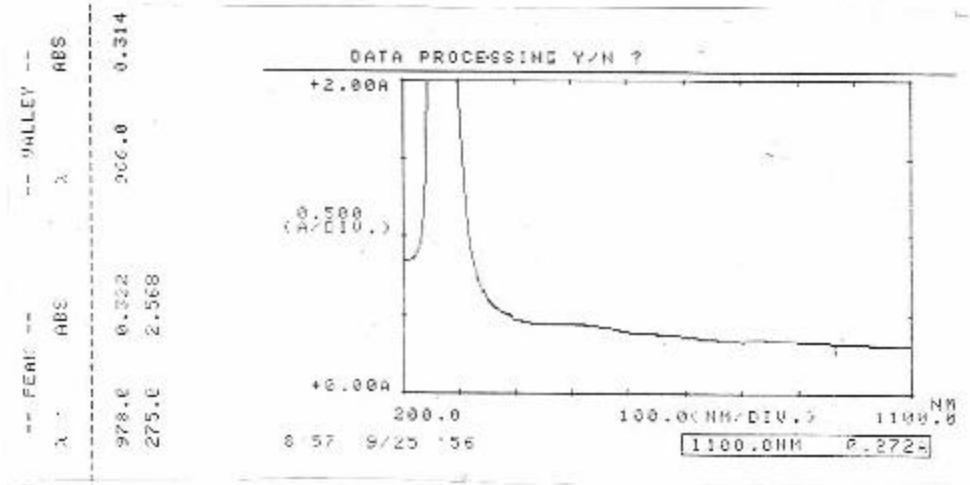
شكل (2): تأثير تركيز الحديد



شكل (3): تحليل الميل



شكل (4): طيف امتصاص (UV-Visb.) للكاشف DPO المذاب في البنزين



شكل (5): طيف امتصاص (UV-Visb.) لمعد الحديد مع الكاشف DPO

A Study on Liqid- Liquid Etraction on Iron (III) With 2,5 – Diphenyi Oxazole

A. F. Hussain
Department of Chemistry, College of Education, Ibn Al-Haithiam University of Baghdad

Abstract

A study on liquid- liquid extraction of Iron (III) in Benzene has been made. The effect of different parameters such as type of medium and time of equilibration, concentration of metal ion, type of organic solvent, and effect of cations on distribution ratio of Iron (III). Has been studies the stoichiometry of the extracted species determined using slope analysis method and found to be (M:L) (1:3).