

## تحضير وتشخيص احد مركبات الازو ( 3-APAI ) الجديدة واستخدامها للتقدير الطيفي لايون النيكل الشنائي

علاء فراك حسين      عبد الله محمد علي حبيبان\*      إيمان عصام عارف\*\*

جامعة كربلاء- كلية العلوم- قسم الكيمياء \*جامعة الكوفة- كلية التربية للبنات- قسم الكيمياء\*\*الجامعة التكنولوجية- قسم الكيمياء

### الخلاصة

تم في هذه الدراسة تحضير مركبات الازو ، وهي 4,5-diphenyl imidadazole - [3-ACETEL phenyl)azo] <sup>-</sup> والذي يرمز له 3-APAI لما تناولت الدراسة إمكانية استخدام هذا الكاشف لتقدير أيون النيكل طيفياً حيث وجد تكون معقد ذا لون بني محمر مع أيون النيكل عند الدالة الحامضية (PH=6)، ووجد أن المعقد يكون مستقراً لمدة ساعتين عند الدالة الحامضية المثلى مع مطاوعته لقانون بير في مدى من التراكيز تتراوح بين (4.088x10<sup>-4</sup> M - 6.814x10<sup>-5</sup>) مع قيمة امتصاصية مولارية مقدارها (8.166x10<sup>4</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). تم تنصيب تكافؤية من حيث نسبة الكاشف - فلز المولية وطريقة مولارد. فوجد أن الارتباط في المعقد يكون بنسبة (1:2). ثم أثبتت الصيغة الغير أيونية للمعقد من قياس التوصيلية عند درجة حرارة الغرفة. ثم دراسة تأثير عدة عوامل منها تأثير العامل الحجمي ، تركيز الكاشف ، زمن التفاعل ، تعاقب الأضافة وتأثير أضافة مادة كاتيونية للسطوح.

### المقدمة

استعملت مركبات الازو ومعقداتها بشكل واسع لما لها من أهمية في مجال الكيمياء اللاعضوية <sup>(2,1)</sup> فضلاً عن تطبيقاتها الطيفية في مجال الكيمياء التحليلية <sup>(4,3)</sup>. وحازت مركبات الازو غير المتجانسة الملفة وعلى وجه الخصوص مساحة واسعة في المجالات المذكورة <sup>(5)</sup> بسبب احتوائها على أكثر من مجموعة فعالة لها القابلية على تكوين معقدات كليتيه ملونة مما يسهل من عملية التعيين الطيفي للتراكيز الضئيلة جداً من أيونات الفلزات باستعمال أطيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية . كما عرف للبعض الآخر منها أستعمالات في مجال الصناعة النفطية لتلوين زيوت الكازولين ووقود الديزل <sup>(6)</sup>. مضافاً لأستعمالها كأصباغ لألياف البولي أستر <sup>(7)</sup>.

تختلف طرائق تحضير مركبات الازو باختلاف المواد الأولية المستعملة <sup>(8)</sup> والمذيبات <sup>(9)</sup> والطرائق المتبعة في أتمام عملية الأزونة (Diazodization) والأزواج.

تتواجد هذه المركبات بأعداد كبيرة وهي ذات خصائص متعددة ومن بين العدد الكبير لليكاندات فقد لاقت العضوية منها الأهتمام البالغ لتكوين مركبات تناسقية لها أهمية مضطردة في مجالات علمية مختلفة كالصناعة<sup>(10)</sup> والزراعة<sup>(11)</sup> والطب<sup>(12)</sup>.

أن ميزة هذا النوع من الليكاندات أحتوائها على مجاميع قاعدية أو حامضية أو كلاهما في بعض الأحيان ، علاوةً على أحتوائها على مجاميع لها تأثير في زيادة الشدة اللونية لهذه الليكاندات ومعقداتها على حد سواء . تدعى بالمجاميع المطورة للون<sup>(13)</sup>. منها  $(-Br_6, -Cl, OCH_3, -CH_3)$  وغيرها من المجاميع ، كذلك فأن وجود بعض من هذه المجاميع تعمل على زيادة ذوبانية بعض من المركبات كما تزيد من حساسية بعضها الآخر عند أستعمالها في مجال الكيمياء التحليلية<sup>(14)</sup>.

تمتلك أصباغ الأيزو مساحة من حيث أستخدامها فقد بينت الدراسات السابقة<sup>(15-17)</sup> أن هذا النوع من الليكاندات العضوية يتصف بسرعة تفاعله مع أغلب العناصر الفلزية في الجدول الدوري الأنتقالية منها وغير الأنتقالية ، لذا جذب هذا النوع من الليكاندات أهتمام الكثير من الباحثين<sup>(18)</sup>.

لذا كان الهدف من هذا البحث هو تحضير الليكاند 2-[3-أسيثيل فينيل]أزو-4، 5-ثنائي فنيل أميدازول والذي هو أحد مركبات الأزو ويرمزله (3-APAI) ودراسة أمكانية أستخدامه للتقدير الطيفي لأيون النيكل ومعرفة الظروف المثلى لتدابير العمل.

### المواد وطرائق العمل

#### المواد الكيميائية والكواشف

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

**تحضير المحاليل القياسية:** حُضر المحلول القياسي للنكل الثنائي (1mg /ml) من اذابة (0.495 gm) من  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  في (100ml) من الماء المقطر . تم تحضير محلول الكاشف المحضر (3-APAI) بتركيز (  $6.2 \times 10^{-3} M$  ) من اذابة (0.1mg) من الكاشف بالماء المقطر وأكمال الحجم الى (100ml) في قنينة حجمية بالماء المقطر. تم تحضير الأيونات الموجبة  $Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, La^{3+}, Eu^{3+}, Mn^{2+}$  من أملاحها بتركيز (  $1 \times 10^{-4} M$  ) وذلك بأذابة الأفران المحسوبة في الماء المقطر. وأكمال الحجم الحالي (100 ml) ماء مقطر. تم تحضير محاليل الأيونات السالبة  $[C_4H_4O_6]^{2-}, SCN^-, Cr_2O_7^{2-}, Br^-, SO_4^{2-}, F^-$  من اذابة الأوزان المحسوبة للأملاح المستخدمة لهذه الأيونات على شكل أملاح الألمنيوم في (100 mL) من الماء المقطر.

## الأجهزة

أ- مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية نوع-Single Beam Uv –Visible spectrophotometer, LKB4050-012 / ENGLAND.

ب- جهاز قياس الدالة الحامضية (pH-Meter (pw9421-Philips)

ت- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية Digital conductivity meter –philips- England

## تدابير العمل

أولاً:- تحضير الليكاند ٢- (٣-أسيتايل فينيل)ازو-٤،٥- ثنائي فينيل أميدازول

أ- تحضير المركب ٤،٥- ثنائي فينيل أميدازول<sup>(١٩)</sup>: في ورق زجاجي دائري سعة (٢٥٠) مل، أضيف (١٠٠) مل من حامض الخليك الثلجي الى مزيج من (٠،٠٢) مول من البنزل و(٠،٠٠٣) مل من سداسي مثلين رباعي الأمين و(٠،٠١٥) مول من خلات الأمونيوم. ثم يصعد المحلول لمدة ساعة باستعمال المكثف العاكس. نقل المحلول الى بيكر سعة (١) لتر بعد تبريده وخفف بإضافة (٤٠٠) مل من الماء المقطر وتم ترسيب مشتق الأميدازول بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم (٠،٨٨) عياري رشح الراسب الأبيض بعد أتمام عملية الترسيب وغسل عدة مرات بالماء المقطر تمت إعادة بلورة من البريدين للحصول على بلورات بيضاء موشورية تركت لتجف في الهواء. النسبة المئوية للنواتج (٨٠ %) درجة أنصهاره (٢٢٩ - ٢٣٠ م°).

ب- أزونة وأزدواج المركب ٣- أسيتايل أنيلين: حضر الليكاند (3-APAI) من أزونة الأمين الأولي الناتج مع مشتق الأميدازول وذلك بإذابة (٣- أمينو اسيتوفينون) بالطريقة التقليدية وازدواج ملح الديازونيوم الناتج مع مشتق الأميدازول وذلك بإذابة (2.7 gm و 0.02Mole) من 3-Amino acetophenone في مزيج مكون من (8) مل حامض الهيدروكلوريك المركز و(50) مل ماء مقطر برد المزيج الى درجة حرارة صفر درجة مئوية وأضيف له محلول (1.36gm, 0.02mol) من نترت الصوديوم المذابة في (20) مل ماء مقطر قطرة قطرة مع التحريك المستمر ولاحظ عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق (5 °C) ترك المحلول ليستقر لمدة (15min) لأتمام عملية الأزونة بعدها أضيف المحلول الدايزونيوم المحضر قطرة قطرة مع التحريك المستمر الى المحلول (4.4gm, 0.01mol) من مشتق الأميدازول المذاب في مزيج من الأيثانول (200) مل و(100) مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) و(100) مل من كربونات الصوديوم (10%). لوحظ تلون المحلول باللون البرتقالي المحمر ترك الى اليوم التالي، رسبت البلورات بإضافة حامض الهيدروكلوريك المخفف حتى (pH=5) رشح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر وأعيدت بلورته من الميثانول ثم ترك ليحجف في الهواء.

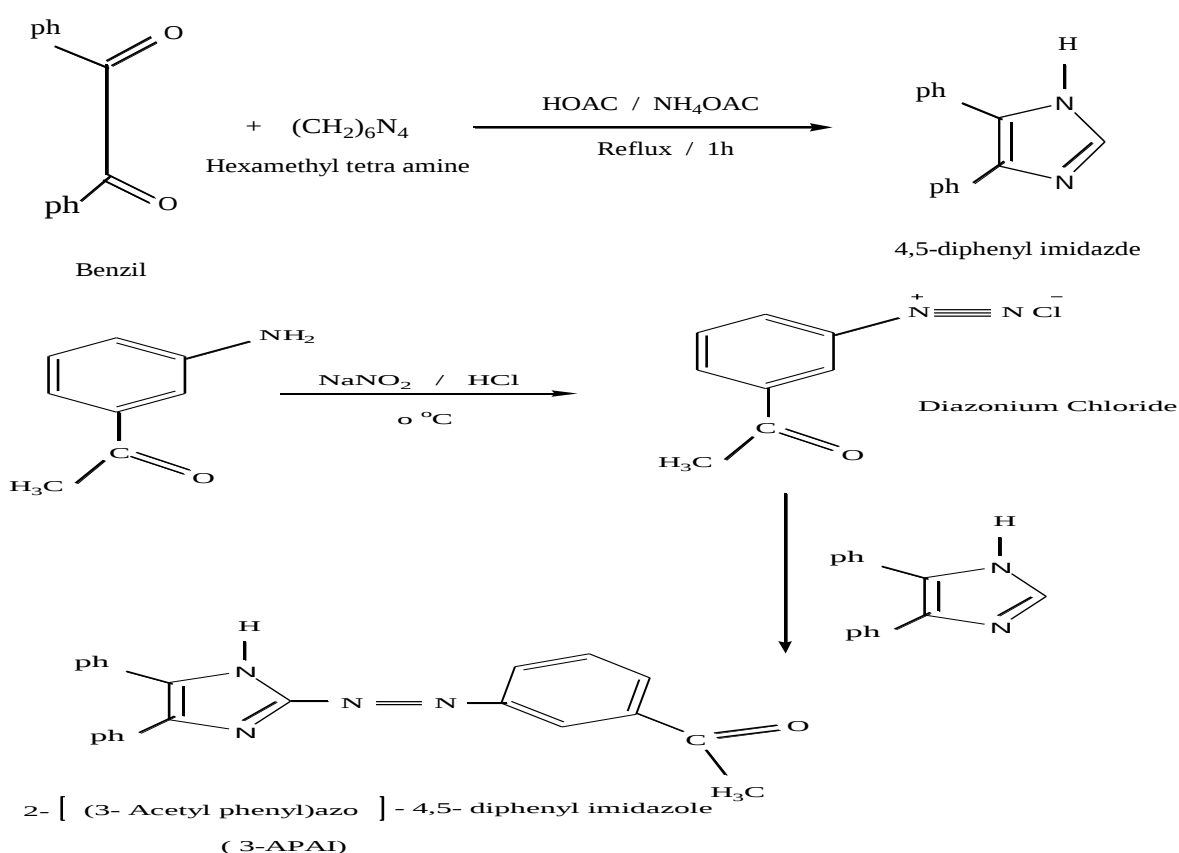
## دراسة الظروف المثلى لتكوين المعقد

تم دراسة العديد من المتغيرات التي تؤثر في أمتصاص المعقد المتكون وتحديد الظروف المثلى لتكوين المعقد باستخدام الطريقة الطيفية لغرض الحصول على حساسية عالية وأنتقائية جيدة تمثلت بمايلي :

(١) تأثير الدالة الحامضية Effect of PH: تم تحضير سلسلة من محاليل مقعد النيكل ، تركيز أيون النيكل فيهل  $(6.814 \times 10^{-4} M)$  وذلك بمزج (0.5ml) من محلول الأيون  $(6.814 \times 10^{-4} M)$  مع (5ml) من محلول الكاشف  $(1.092 \times 10^{-4} M)$  وعدلت الدالة الحامضية عند قيم مختلفة كانت بين (pH=1-6) بعد ذلك نقل المزيج الى دورق حجمي سعة (10ml) وأكمل الحجم الى العلامة. لوحظ من نتائج هذه الدراسة والتي موضحة في الجدول (1) أن الشدة الأيونية للمعقد تزداد تدريجياً لتصل ذروتها عند الدالة الحامضية (pH=6) والتي يكون عندها المعقد ذلون البني المحمر وهي تمثل الدالة الحامضية المثلى للوصول الى أعلى امتصاص ، نقل الشدة الأيونية للمعقد بعدها بزيادة الدالة الحامضية عن هذا الحد وربما يعود السبب الى بدء ترسب الأيون قيد الدراسة أو بسبب تكون أيونات معقدة غير مستقرة<sup>(٢٠)</sup>.

جدول ١ : تأثير الدالة الحامضية في امتصاص مقعد النيكل الثنائي

| pH | Abs. of Complex |
|----|-----------------|
| 1  | 0.120           |
| 2  | 0.150           |
| 3  | 0.185           |
| 4  | 0.198           |
| 5  | 0.202           |
| 6  | 0.233           |
| 7  | 0.086           |
| 8  | 0.061           |



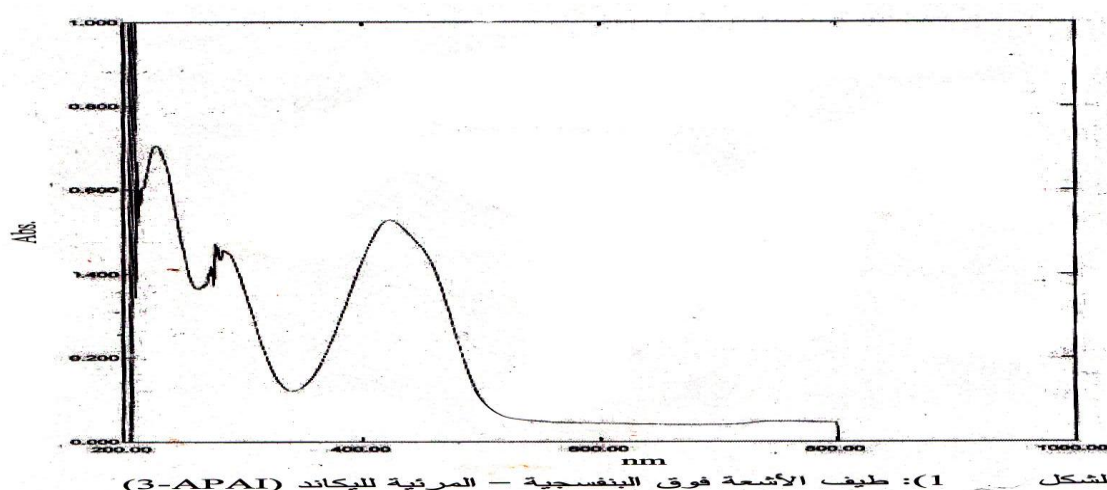
## ثانياً: تحضير معقد النيكل الثنائي مع الليكاند (3-APAI)

حضر المعقد النيكل في الوسط الحامضي بمزج (0.5ml) من محلول أيون النيكل بتركيز ( $6.814 \times 10^{-4} M$ ) مع (5ml) من محلول الكاشف بتركيز ( $1.092 \times 10^{-4} M$ ) يصاحب ذلك تعديل الدالة الحامضية عند (pH=6) باستخدام محلول حامض الهيدروكلوريك (1 M) أو / وهيدروكسيد الصوديوم (1M) يلي ذلك أكمال الحجم الى (10ml) بالماء المقطر. النسبة المئوية للناتج (82 %) يوضح المخطط الآتي سير التفاعل العام لتحضير الليكاند (3-APAI)<sup>(٢٢)</sup>

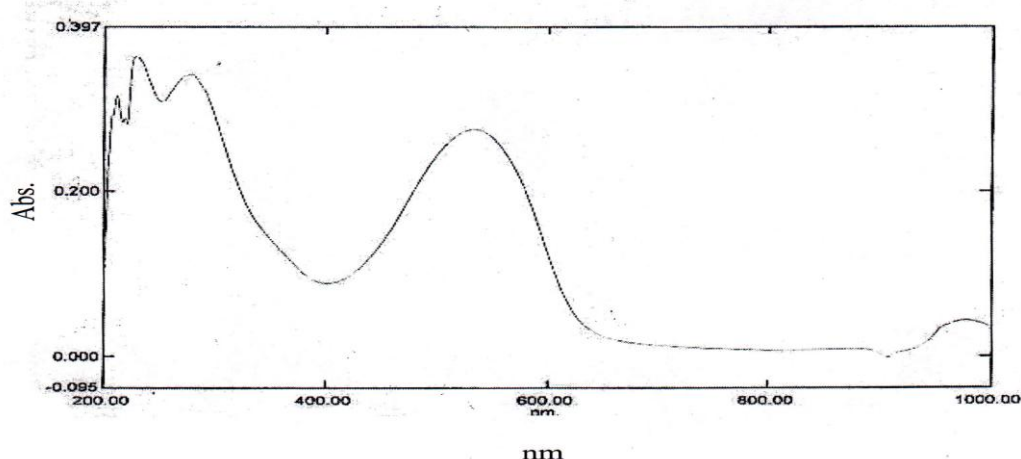
النتائج والمناقشة

تم دراسة طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لكل من الليكاند المحضر (3-APAI) والمعقد مع أيون النيكل الثنائي على النحو الآتي:

**طيف الأشعة المرئية فوق البنفسجية لليكاند المحضر:** تظهر أطراف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمركب ٤،٥ -ثنائي فينيل أميدازول ثلاثة قمم امتصاص<sup>(٢١)</sup>. في الغالب تقع أثنان منهما في المنطقة غير المرئية من الطيف فيما تظهر القمة الثالثة في المنطقة المرئية وقد أظهر طيف الليكاند (3-APAI) القمم المذكورة عند الأطوال الموجية (277-227) نانوميتر شخضت للانتقالات الألكترونية ( $\pi - \pi^*$ ) لحلقتي الأميدازول والبنزين على التوالي ، أما القمة الثالثة عند الطول الموجي (423 nm) فقد عادت لأنتقال الشحنة الداخلي ( $n - \pi^*$ ) والتي تحدث من حلقة البنزين الى حلقة الأميدازول مروراً بمجموعة الأزو الجسرية الرابطة بين الحلقتين المذكورتين . ويوضح الشكل ١ طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لليكاند (3-APAI) .



طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد: تم تسجيل طيف أمتصاص معقد النيكل الثنائي مع الكاشف (3-APAI) كما يبينه الشكل 2. يظهر الطيف حزمة أمتصاص عريضة وبشدة عالية عند الطول الموجي ( $\lambda_{\max} = 531 \text{ nm}$ ).



من مقارنة قيم الطول الموجي لطيف الأمتصاص الليكاند (3-APAI) الشكل 1 مع معقد الطيف المعقد الشكل 2 يلاحظ ظهور اختلاف واضح في قيم ( $\lambda_{\max}$ ) لكل من الليكاند والمعقد المتكون مع حصول أنزياح نحو طول موجي أكبر (انزياح أحمر) Red shift وهذا يعني تكون صنف جديد (معقد النيكل مع الليكاند) لتغاير في أمتصاص الكاشف.

تأثير تعاقب الأضافة : لبيان تأثير ترتيب أضافة مكونات التفاعل في أمتصاص المعقد ، أعتمدت ثلاثة تراكيب أضافة وكما موضح في الجدول ٢.

جدول ٢: تأثير تعاقب الأضافة في أمتصاص معقد النيكل الثنائي بأستخدام ( $6.814 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) و ( $1.092 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) من الليكاند عند دالة حامضية (pH=6)

| Sequence of Number | Sequence of Addition | Abs. of Ni Complex |
|--------------------|----------------------|--------------------|
| I                  | M+L+PH               | 0.233              |
| II                 | M+PH+L               | 0.201              |
| II                 | L+PH+M               | 0.183              |

حيث أن  $M$  = الأيون ،  $L$  = الكاشف ،  $pH$  = الدالة الحامضية

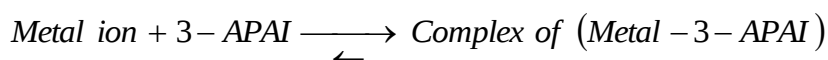
أظهر تعاقب الأضافة تأثيراً في قيمة أمتصاصه ، فقد أعطى تعاقب الأضافة الثاني والثالث من المزج أمتصاصاً أوطأ ، وقد يعود السبب الى تنافس الأيونات السالبة للحامض أو القاعدة في الارتباط مع الفلز مما يؤدي الى أنخفاض قيم الأمتصاص . وهذا مانتشير إليه دراسات أخرى<sup>(٢٣)</sup> . وعليه فأن تعاقب الأضافة الممثل بالتعاقب الأول هو الذي يوصى به في تقدير النيكل الثنائي بهذه الطريقة .

تأثير الزمن في أستقرارية المعقد: نتائج الجدول 3 تبين متابعة تفاعل الليكاند مع الأيون مع الزمن باستخدام الظروف المثلى المذكورة آنفاً وهذه النتائج تشير الى تكون معقد النيكل الثنائي أنياً ويبقى المعقد مستقراً (بدلالة قيم امتصاصه) لمدة ٩٥ دقيقة من بدء التجربة . أن نتائج هذه الدراسة تعزز استخدام هذا الكاشف كأحد الكواشف المستخدمة لتقدير عنصر النيكل طيفياً وتعتبر كأحد إيجابياته وبهذا فهو يماثل الطرق المعتمدة لتقديره طيفياً.

جدول ٣ : تأثير الزمن في امتصاصية المعقد باستخدام  $(6.814 \times 10^{-4} M)$  من  $Ni^{+2}$  مع  $(1.092 \times 10^{-4} M)$  من الكاشف عند الدالة الحامضية (pH=6)

| Min/Time | Abs. of Complex |
|----------|-----------------|
| 0.0      | 0.231           |
| 5.0      | 0.232           |
| 10.0     | 0.233           |
| 15.0     | 0.233           |
| 30.0     | 0.233           |
| 45.0     | 0.233           |
| 60.0     | 0.233           |
| 90.0     | 0.233           |

تأثير تركيز الكاشف: درس تأثير تغير تركيز الكاشف في تكوين المعقد . يتضمن الجدول ٤ النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الدراسة والتي يتبين منها أن قيم أمتصاص المعقد تزداد لتبلغ ذروتها عند إضافة  $(1.092 \times 10^{-4} M)$  من محلول الليكاند والسبب يعود الى دفع التفاعل بين الأيون الفلزي والليكاند باتجاه تكوين المعقد وأعطى أفضل شدة لونية.



ومع استمرار زيادة تركيز الكاشف تبدأ قيم الأمتصاص بالتناقص وربما يعود السبب الى ذلك تكوين أصناف جديدة من المعقد في المحلول تمتص عند اطوال موجية وربما حصول أمتلاء أو أكتفاء المجال التناسقي للأيون مع الليكاند أو عدم ذوبان الكاشف بالمذيب يشكل عام . أن التصرف الخاص بالكاشف في هذه الدراسة يماثل ما وجدته باحثون في دراسات طيفية أخرى<sup>(٢٤)</sup> أو دراسات أستخدمها التي أستخدمت كواشف مغايرة<sup>(٢٥)</sup>.

جدول ٤ : تأثير إضافة تراكيز مختلفة من الكاشف في أمتصاص المعقد باستخدام ( $6.814 \times 10^{-4} M$ ) من Ni وعند دالة حامضية (pH=6)

| Conc. of (3-APAI)      | Abs. of Ni <sup>+2</sup> Complex |
|------------------------|----------------------------------|
| $0.328 \times 10^{-4}$ | 0.103                            |
| $0.437 \times 10^{-4}$ | 0.166                            |
| $0.546 \times 10^{-4}$ | 0.198                            |
| $0.819 \times 10^{-4}$ | 0.216                            |
| $1.092 \times 10^{-4}$ | 0.233                            |
| $1.366 \times 10^{-4}$ | 0.231                            |
| $1.639 \times 10^{-4}$ | 0.201                            |

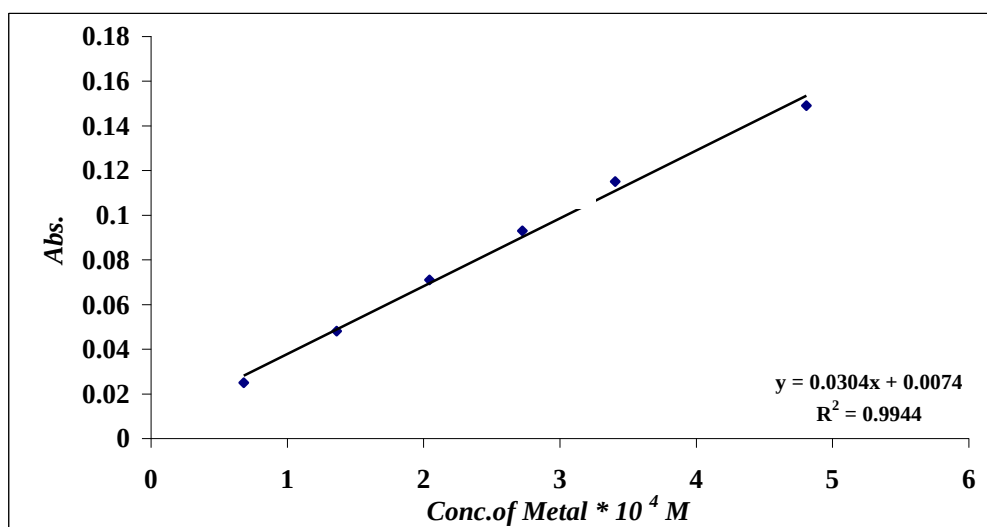
تأثير إضافة مادة كاتيونية منشطة للسطوح: درس تأثير إضافة تركيز محدود من مادة منشطة مثل CTMABI (Cetyl triethy ammoniumbromide) بتركيز (0.01 M) والنتائج موضحة في الجدول ٥.

جدول ٥ : تأثير (pH) بوجود المادة المنشطة (CTMABr) في أمتصاص Ni باستخدام تركيز ( $6.814 \times 10^{-4} M$ ) من الأيون و ( $1.092 \times 10^{-4} M$ ) من الكاشف مع إضافة (IML) من المادة (CTMABr) بتركيز (0.01 M)

| pH | Abs. of Ni complex |
|----|--------------------|
| 1  | 0.121              |
| 2  | 0.148              |
| 3  | 0.185              |
| 4  | 0.202              |
| 5  | 0.204              |
| 6  | 0.241              |
| 7  | 0.285              |
| 8  | 0.063              |

نتائج هذه الدراسة توضح عدم فعالية أو وجود تأثير يذكر لتلك المادة في قيم أمتصاص معقد النيكل الثنائي وهذا يماثل ما وجدته باحثون آخرون.

بناءً منحنى المعايرة: يبين الشكل ٣ الصفة الخطية لمنحني المعايرة الذي تم الحصول عليه تحت الظروف المثلى يتضح أن معقد الأيون مع الكاشف يتبع قانون بير- لامبرت لمدى من التراكيز تتراوح بين ( $4.088 \times 10^{-4} - 10^{-5} M$ ) وبأمتصاصيه مولارية مقدارها ( $10^{-4} - 10^{-5} L. mol^{-1}.cm^{-1}$ ) وهي قيمة عالية تقع ضمن المدى العام لقيم الأمتصاص المولية ( $10 - 10^5 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ) وهذا يعطي استدلالاً جيداً على أن الطريقة ذات الحساسية العالية يمكن استخدامها في تقدير النيكل الثنائي ضمن التراكيز الضئيلة تصل إلى (1) مايكروغرام.

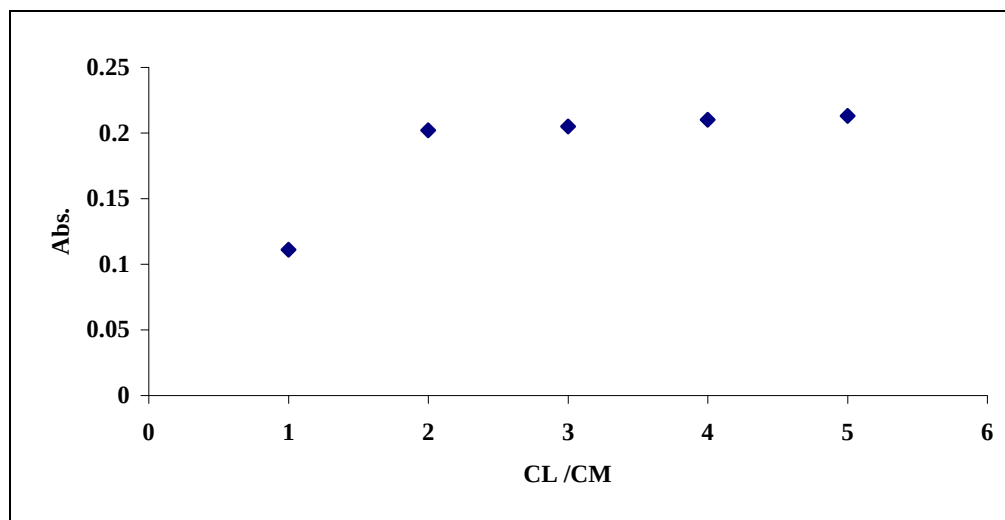


شكل ٣: منحنى المعايرة لأيون النيكل

تعيين تكافؤية المعقد: لتعيين تكافؤية المعقد المتكون تم توظيف الطرائق الآتية:

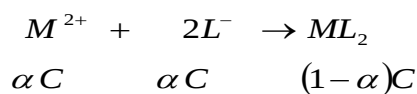
✚ طريقة النسب المولية Mole Ratio Method: باستخدام تركيز ثابت ومعلوم من أيون النيكل الثنائي ( $10^{-4} \text{ M}$ )

(3.407) مع تراكيز متزايدة ومتناسبة من الليكاند المستخدم في هذه الدراسة تتراوح ( $17.035 \times 10^{-4} \text{ M}$  -  $1.703 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) بينت نتائج هذه الدراسة أن تكافؤية المعقد المستخلص هي (1:2) كما موضح في الشكل ٤.



الشكل ٤: طريقة النسب المولية

وقد تم حساب قيمة ثابت استقرارية المعقد المتكون في الوسط الحامضي حسب المعادلة



$$k = \frac{[ML]^2}{[M^{2+}][L^{-}]^2} \quad \dots\dots(1)$$

حيث ان :  $M^{2+}$  هو الايون الفلزني  $Ni(II)$  و  $L^{-}$  هو اللاجنة  $(3-APAI)$  و  $\alpha$  = درجة التفكك و  $C$  = التركيز المولاري

تكتب المعادلة (١) اعلاه بالشكل الاتي:

$$k = \frac{(1-\alpha)C}{\alpha C(2\alpha C)^2} \quad \dots\dots(2)$$

ويمكن حساب قيمة  $(\alpha)$  من العلاقة الاتية:

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \quad \dots\dots(3)$$

حيث أن:

$A_s$  = امتصاص المعقد عند نقطة التكافؤ

$A_m$  = امتصاص المعقد عند أعظم نقطة

الجدول ٦ في التقدير الطيفي لهذا العنصر يتضح أن للمعقد أستقرارية عالية، مما يعزز أمكانية استخدام الكاشف  $(3-APAI)$

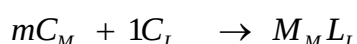
جدول ٦: قيمة استقرارية المعقد (K)

| The determination metal ion [M] | Value<br>$A_s$ | Value<br>$A_m$ | $\alpha$ | Stability Constant |
|---------------------------------|----------------|----------------|----------|--------------------|
| $Ni^{+2}$                       | 0.202          | 0.213          | 0.052    | $6.83 \times 10^7$ |

## طريقة مولارد :Molard Method

١. مزج (1ml) من محلول بتركيز ثابت من ايون الفلز (  $3.407 \times 10^{-4}$  ) مع زيادة من محلول الكاشف بتركيز (  $1.092 \times 10^{-3}$  ) بعد تعديل الدالة الحامضية عند (pH=6) ، ثم تاخذ قراءة الامتصاص ووجد انها تساوي (  $A_m = 0.192$  ).

٢. مزج (1ml) من محلول الكاشف بتركيز (  $2.726 \times 10^{-4}$  M ) مع زيادة من الفلز بتركيز (  $6.614 \times 10^{-3}$  M ) بعد تعديل الدالة الحامضية عند (pH=6) تؤخذ قراءة الامتصاص ، ووجد انها تساوي  $A_1 =$  ومن العلاقة :



$$m/I = \frac{A_m}{A_1} = \frac{0.192}{0.108} = 1.8$$

وهذا يعني ان الارتباط بين الكاشف والفلز بنسبة ( ١:٢ ) وعليه يتضح ان الطريقتين التي تم توظيفها في هذه الدراسة تؤكد ان ارتباط الفلز مع الكاشف بنسبة (1:2) .

تأثير عوامل الحجب Effect of Masking agent: لغرض اختيار كيفية استخدام عوامل الحجب على انتقائية قياس ايون النيكل الثنائي بوجود ايونات موجبة ، فقد اضيف ( 1ml ) بتركيز ( 0.01 m ) من بعض عوامل الحجب كما موضح في الجدول ٧ .

جدول ٧: تأثير اضافة (1ml) من عوامل الحجب في امتصاص معقد  $Ni^{+2}$  بتركيز (  $6.814 \times 10^{-4}$  M ) عند دالة حامضية (pH=6)

| Masking agent         | Abs. of Complex |
|-----------------------|-----------------|
| Without masking agent | 0.233           |
| thiourea              | 0.188           |
| Potassium thiocyanate | 0.210           |
| Ascorbic acid         | 0.169           |
| Sodium Fluoride       | 0.177           |

نلاحظ من الجدول ٧ ان جميع المحاليل في الجدول تعمل على تعقيد ايون  $Ni^{+2}$  لذلك لا يمكن استخدامها بوصفها عوامل حجب لتقديرها مع الكاشف .

**تعيين درجة انصهار المعقد:** تم تعيين درجة انصهار معقد النيكل مع الكاشف قيد الدراسة ووجد ان المعقد يتجزأ عند درجة حرارة تتراوح ما بين ( $180-182^{\circ}\text{C}$ ) ، ان الاختلاف بين قيم درجة انصهار الكاشف ( $110-112^{\circ}\text{C}$ ) عن درجة تفكك المعقد يثبت تكوين المعقد ويشير الى زيادة الوزن الجزيئي للمعقد بالمقارنة مع الوزن الجزيئي للكاشف المستخدم .

**قياس التوصيلية للمعقد:** جرى دراسة التوصيلية المولارية للمعقد في درجة حرارة الغرفة وتحت الظروف المثلى والنتيجة موضحة في الجدول ٨.

**جدول ٨ : التوصيلية المولارية للمعقد**

| No. | Complex                                                                  | Am( $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
|-----|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1   | $\text{Ni}(\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O})(\text{NO}_3)_2$ | 4.88                                      |

بما ان التوصيلية هي مقياس لقابلية المحلول الألكتروليتي على حمل التيار الكهربائي من خلال هجرة من الجدول أن المعقد المحضر غير أيون أي غير مشحون

**طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR:** سجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء للليكاند ( 3-APAI ) ومعقده مع ايون النيكل الثنائي بغية التعرف على أهم المجاميع الفعالة للليكاند من الطيف وكذلك التغيرات الحاصلة في مواقع وشدة هذه المجاميع ومقارنتها قبل وبعد التفاعل مع ايون النيكل الثنائي الذي تم تقديره بالليكاند قيد الدراسة. نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول ٩ والشكلين ٥ و ٦.

**جدول (٩) قيم ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء بوحدة ( سم<sup>-١</sup> ) للليكاند ( 3-APAI ) ومعقده مع ايون النيكل الثنائي**

|                        |                 |                                       |
|------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| V(M-N)                 | -----           | 435w                                  |
| Ph-imid                | 760 s           | 760 s                                 |
|                        | 690 s           | 690 s                                 |
| Imid.r.de              | 1080m           | 1070m                                 |
| V(N=N)                 | 1440s           | 1400m                                 |
| V(C=N)                 | 1590m           | 1600w                                 |
| V(C=O)                 | 1680s           | 1680s                                 |
| V(C-H)                 | 2920w           | 2920w                                 |
| V(C-H)Aro              | 3080w           | 3080w                                 |
| V(OH) H <sub>2</sub> O | -----           | -----                                 |
| V(N-H)                 | 3410s.d         | 3410w                                 |
| Compound               | L = ( 3- APAI ) | [ Ni L <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> ] |

المعالجة الإحصائية للنتائج: اعتمد الانحراف المعياري النسبي (RSD) أو الخطأ النسبي مقياساً للتوافق ودقة النتائج وذلك عن طريق تحضير ثلاثة سلاسل من محلول ايون النيكل الثنائي بتركيز مختلفة M ( ,  $2.044 \times 10^{-4}$  ,  $6.814 \times 10^{-4}$  مع الكاشف (3-APAI) باستخدام الماء المقطر مذبذباً ، أعيدت قراءة الامتصاص خمس مرات لكل تركيز ثم عولجت النتائج لحساب قيمة RSD وكما موضح في الجدول ١٠ .

جدول ١٠ : توافقية ودقة الطريقة لتقدير ايون  $\text{Ni}^{+2}$

| Nikal added [M]        | Abs. of $\text{Ni}^{+2}$ Complex | RSD% | Error % |
|------------------------|----------------------------------|------|---------|
| $6.814 \times 10^{-4}$ | 0.233,0.231,0.228,0.233,0.220    | 3.33 | -1.81   |
| $2.044 \times 10^{-4}$ | 0.161,0.152,0.163,0.161,0.164    | 2.83 | 0.882   |
| $1.363 \times 10^{-4}$ | 0.144,0.143,0.146,0.138,0.144    | 3.41 | 0.685   |

حساب حساسية الطريقة الطيفية في تقدير ايون  $\text{Ni}^{+2}$ : استخدم تعبير حد الكشف (Detection Limit) للدلالة على حساسية الطريقة المستخدمة في تقدير ايون النيكل الثنائي ومن ثم تحديد أدنى تركيز لايون النيكل الثنائي بهذه الطريقة ، حيث أوضحت الطريقة إن أدنى تركيز يمكن تعينه هو ( $6 \times 10^{-6}$  M) وهذا ما يشير إلى إن الطريقة المستخدمة ذات حساسية عالية وناجحة .

## References

- 1) Pal S and Simha C. *Proc. Ind. Acad.* (2001), 113, 3, 173.
- 2) Birbicer N, Kuratolu M. and Serin S. *Org. Chem.* (1999), 29, 1353.
- 3) Savic J and Vasic V. *Acta Chem.* (2006), 53, 36.
- 4) Vehrar N, fukuda K, and Shijo Y. *Chem. Sci.* (1998), 14, 343.
- 5) Havard R. *Ana Lyst.* (1975), 100, 769.
- 6) Salih H, abdulla J, Al-Obadi F, and Al-Kadhmi A. *Iraq of Chem.* (1989), 14, 72.
- 7) Naik S J and Halkar U P. *ARKIDOC (Xiii)*, (2005), 141.
- 8) Patel S. *The Chemistry Of The Hydrozo, Izo And Azoxy Group.* (1975). John, Wiley and Sons, London , New York, Part 1.
- 9) Stanley R W and Cheney G E. *Talanta.* (1966), 13, 1619.
- 10) Wu W, Ye G. and Wang D. <http://www.ark.j.com>. (2003), Part Internate.
- 11) Multaftchier K L. *Turk. J. Chem.* (2003), 27, 619.
- 12) Langnd D A, Arrowsmith G, and Stevens M F. *ARKIVOC.* (2000), 1, 13.
- 13) Kurahashi M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1976), 49, 2927.

- 
- 14) Lambercht N, Munson K, Vagim O, and Sachs G. *Biol. Chem.* (2000), 275,4041,
  - 15) Jewad A A, Kadhim K H, Al-Sharefy A N. *National J.chem.* (2005), 19, 331.
  - 16) Mehdi R T and Ali A M. *Ibn AL-Haithm J.For Pure and Appl.Sci.* (2005), 18, 2,50.
  - 17) Ali A M. *Sci .J.Babylon Univ.* (2004), 9, 3, 841.
  - 18) Akhond M. *Anai.Sci.* (2002),18,151.
  - 19) Hofman K. Imidazole and Its Derivatives. Inter sciences, New York. (1953)
  - 20) Ahmed R K. Thesis. M.Sc. University of Baghdad. (2002)
  - 21) Leandri G, Magini A, Montanari F, and Passerine R. *Gazz. Chem. Ital.* (1955),85 ,769.
  - 22) Hussein A F, Mahmoud P, and Taresh B H. *Journal Of Kerbala University.* (2007), 5, 2.
  - 23) Hussein A F. *Natinal Journal of Chemistry.* (2007), 27,377-391 .
  - 24) AL-Haideri A M. *Iraq J. Chemistry.* (2000), 26 (2), 384-390.
  - 25) Hussain A F and Matty F S. *Ibn AL-Haitham J. for Pure and Apple.* (1999), 4, 2.
  - 26) Jery A and Strzelbich L. *J. Anal. Chem.* (1981), 53,1.