



﴿قالوا سبحانك لا علم لنا إلا ما
علمتنا إنك أنت العليم الحكيم﴾

صدق الله العلي العظيم
البقرة/ ٣٢



**الدراسة الحركية – الترموديناميكية لإستخلاص
معقدات المنغنيز و الكوبلت
مع الكاشف ثنائي بنزو – ١٨ – كراون – ٦
في مذيبات مختلفة.**

رسالة مقدمة
إلى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل
و هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الكيمياء – فيزيائية

من قبل
لمى مجيد أحمد
بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة بابل
١٩٩٩

تشرين الأول ٢٠٠٢ م

شعبان ١٤٢٣ هـ

إقرار المشرفين

نشهد إن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء/ كلية العلوم / جامعة بابل كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

الإسم: د. عباس نور الشريفي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم - جامعة بابل
التوقيع:
التاريخ: / / ٢٠٠٢

الإسم: د. علي محمد خلف الركابي
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: كلية المعلمين – جامعة بابل
التوقيع:
التاريخ: / / ٢٠٠٢

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصية أعلاه المقدمة من قبل الأساتذة المشرفين أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الراي فيها.

الإسم: د. علي عبد الصاحب الفتلاوي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم – جامعة بابل
التوقيع:
التاريخ: / / ٢٠٠٢

قرار لجنة المناقشة

نشهد باننا أعضاء لجنة التقويم و المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة و قد ناقشنا الطالبة في محتوياتها و فيما له علاقة بها و ذلك بتاريخ ٢٠٠٢/٩/١ ووجدنا إنها جديرة بالقبول بتقدير (إمتياز) لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع:

رئيس اللجنة: **د. عمار هادي الدجيلي**
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: جامعة بغداد/كلية التربية – ابن الهيثم
التاريخ: ٢٠٠٢/ /

التوقيع:

عضو اللجنة: **د. إسماعيل خليل الخطيب**
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: جامعة الأنبار/ كلية العلوم
التاريخ: ٢٠٠٢/ /

التوقيع:

عضو اللجنة: **د. علي عبد الصاحب الفتلاوي**
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: جامعة بابل/ كلية العلوم
التاريخ: ٢٠٠٢/ /

التوقيع:

عضو اللجنة (المشرف): **د. علي محمد خلف الركابي**
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: كلية المعلمين - جامعة بابل
التاريخ: ٢٠٠٢/ /

التوقيع:

عضو اللجنة (المشرف): **د. عباس نور الشريفي**
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم – جامعة بابل
التاريخ: ٢٠٠٢/ /

مصادقة عمادة كلية العلوم – جامعة بابل
أصادق على ما جاء في قرار اللجنة أعلاه

التوقيع:

الاسم: **د. فلاح حسن حسين**
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل
لتاريخ: ٢٠٠٢/ /

**The Kinetic – Thermodynamic Studied for
Extraction the Manganese & Cobalt
Complexes with the
Reagent Di –benzo – 18 -crown- 6
in the Different Solvents.**

A thesis
Submitted to the College of Science
University of Babylon
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in
Physical Chemistry

By

Luma Majeed Ahmad

October

۲۰۰۲

الخلاصة

إن العمل المنجز في هذه الرسالة قد تم في جامعة بابل للفترة من تشرين أول ٢٠٠٠ الى تشرين أول ٢٠٠١ وبإشراف كل من أ.م. د. عباس نور محمد الشريفي ، و أ.د. علي محمد خلف الركابي ، وباستثناء ما مشار اليه بمصدر معين فإن المعلومات الموجودة هي من نتاج الباحث وإنها لم تقدم لنيل درجة علمية أخرى سابقاً.

تضمنت الدراسة إمكانية استخدام الإيثر التاجي $DB18C6$ في إستخلاص المنغنيز (II) والكوبلت (II) من محاليلها المائية؛ وذلك لما لهذا الإيثر التاجي من إنتقائية عالية في اسر البروتون وأيونات العناصر القلوية الترابية وإستخدامها في الإستخلاص من خلال تكوين معقد الترابط الأيوني اذا ان خطوة تكوين المعقد تعتمد على الظروف الفضلى من تركيز محلول كبريتيت الصوديوم، وزمن التماس، والدالة الحامضية، ونوع المذيب المستخدم.

وجد ان أفضل تركيز لكبريتيت الصوديوم (Na_2SO_3) المتفاعل مع المنغنيز (II) مساوٍ إلى (٠.٠١) مولاري عند استخدام كل من البنزين (Benzene)، و ١، ٢-ثنائي كلوروايثان (١،٢-DCE) بوصفهما مذيبان للمادة الفعالة $DB18C6$ ، و (٠.٠٥) مولاري في حالة استخدام النايترو بنزين (N.B) بوصفه مذيباً للمادة الفعالة أيضاً" ، اما افضل تركيز لكبريتيت الصوديوم المتفاعل مع الكوبلت (II) عند (٠.١٥، ٠.٠١) مولاري عند استخدام كل من الـ Benzene و الـ ١،٢-DCE بوصفهما مذيبان للـ $DB18C6$ ، وعند استخدام مذيب الـ N.B كان التركيز لكبريتيت الصوديوم مساوٍ إلى (٠.١٥) مولاري.

تم إيجاد افضل زمن للتماس عند (٢٠، ١٥) دقيقة لمعقدات المنغنيز والكوبلت على التوالي، فضلاً عن ذلك درس تأثير الدالة الحامضية، ووجد ان أفضل قيمة للدالة الحامضية للاستخلاص عند (١٢-١١) لمعقدات المنغنيز (II) والكوبلت (II).

كما عين التركيب المحتمل لمعقدات $Mn(II)$ و $Co(II)$ باستخدام طريقة النسب المولية Mole Ratio باستخدام تقنية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، ومقارنتها بوساطة تقنية الإمتصاص الذري اللهبى فكانت نسبة $Mn(II) : DB18C6 : Na$ مساوية إلى (١:١:١) فيكون بشكل سلسلة متعرجة (Zigzag) اما نسبة $Co(II) : DB18C6 : Na$ فتكون مساوية إلى (٢:٢:١) ويكون الشكل المقترح Sandwich Structure.

تضمنت الدراسة إيجاد الدوال الترموديناميكية، فكانت قيم ΔH_{ex} موجبة لمعقدات $Mn(II)$ و $Co(II)$ دلالة على ان التفاعل ماص للحرارة، ووجد ان قيم ΔG_{ex} سالبة ΔS_{ex} وموجبة دلالة على تلقائية التفاعل عند درجات الحرارة العالية. و وجدت قيم $\Delta G_{i.s}$ عند ٢٠ °م، وقورنت القيم مع قيم ΔG_{ex} ؛ فكانت ($-\Delta G_{ex}$) أكبر من ($-\Delta G_{i.s}$) في حالة معقد $Mn(II)$ ومن ثم يتكون المعقد بسرعة و يكون أكثر استقراراً من معقد $Co(II)$ ، و تكون فيه قيم ($-\Delta G_{i.s}$) أكبر من قيم ($-\Delta G_{ex}$) وبالتالي يكون أقل إستقراراً.

درست بعض الخواص الفيزيائية كعامل الإنكسار و درجة الإنصهار والتوصيلية الكهربائية، إذ أن قيم معامل الإنكسار لمعقدات $Mn(II)$ و $Co(II)$ تختلف عن قيمها بالنسبة لـ $DB18C6$ المذاب في

المذيبات المختلفة المستخدمة قيد البحث، و إن درجات الإنصهار لمعقدات (Mn(II) و Co(II) تتغير مقارنة بدرجة إنصهار DB 18C6 دلالة على تكوّن المعقدات. اما بالنسبة إلى قياسات التوصيلية الكهربائية فوجد ان قيمها قليلة مما يدل على ان صيغة معقدات (Mn(II) و Co(II) غير مشحونة، وهذا يتطابق مع الصيغة المقترحة للمعقدات قيد الدراسة .

من خلال دراسة تأثير وجود Ni^{2+} و Ba^{2+} و Cu^{2+} و K^{+} على عملية إستخلاص (Mn(II) و Co(II) لوحظ ان وجود Cu^{2+} يقلل من إستخلاص (Mn(II) و Co(II). و ان وجود Ni^{2+} و Ba^{2+} يقللان من إستخلاص Co(II). وعند دراسة تأثير وجود SO_4^{2-} ، و $Cr_2O_7^{2-}$ ، و NO_3^- ، و Cl^- ، و CN^- ، و Br^- وجد إن SO_4^{2-} يقلل من إستخلاص (Mn(II) و Co(II) لكن وجود CN^- و Br^- يؤديان إلى حجب إستخلاص (Mn(II). اما بقية الأيونات الموجبة و السالبة قيد الدراسة فإنها تزيد من إستخلاص معقدات (Mn(II) و Co(II).

أثبت طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية تكوّن معقدات (Mn(II) و Co(II)، وان أفضل طور عضوي لتكوين المعقدات هو البنزين ثم ٢، ١-ثنائي كلوروايثان. اما طيف الأشعة تحت الحمراء فقد أثبت وجود إزاحة الحزمة (٦٢٠-٦٥٠) سم⁻¹ نحو (٦٥٠-٦٩٠) سم⁻¹ لمعقد (Mn(II) وازاحتها نحو (٦٨٠-٦٥٠) سم⁻¹ بالنسبة لمعقد Co(II) دليل تكون المعقدات قيد الدراسة.

Abstract

This work described in this Thesis was undertaken at the University of Babylon between October 2000 & October 2001 under the supervision of assistant Prof. D. (**Abbas Noor Mohamad Al – Sharify**) & Prof. D. (**Ali Mohamad Khalaf Al – Rekabi**), Except where indicated by reference, it is the original work of the author and has not submitted for any other degree .

This work aimed to the utilization the crown ether DB18C6 for the extraction of Manganese (II) & Cobalt (II) from aqueous media higher selectivity toward protone, cations of alkali metals and alkali earth metals, hence the formation of ion association pair complexes with counter anions.

The effect of various conditions such the concentration of sodium sulfite (Na_2SO_3) solution, shaking time, acidity function (pH), and the type of solvent employed of the complexes formed between Mn^{2+} or Co^{2+} with DB18C6, has been studied.

The effect of sodium sulfite concentration in the aqueous phase on the extraction of Mn(II) & Co(II) with DB18C6 dissolved in 1,2-Dichloroethane (1,2-DCE), Benzene and Nitrobenzene (N.B) has been investigated.

The optimum shaking time for the extraction of Mn(II) & Co(II) was found 10 min & 20 min respectively with DB18C6 in 1,2-DCE, Benzene and N.B .

The percent of extraction (E%) of Mn(II) & Co(II) was increased with an increasing of pH of aqueous phase in the range of (11-12). A pH mor higher than 12 the precipitate of Mn(II) & Co(II) with hydroxide ion are formed.

The estimation of the structure of the extracted complex was fulfilled using the method of mole ratio in general the structure of (1:1:1) for $\text{Na}^+ : \text{DB18C6} : [\text{Mn}(\text{SO}_3)_2]^-$ was anticipated for the extraction systems were studied, except for the system $\text{Na}^+ : \text{DB18C6} : [\text{Co}(\text{SO}_3)_2]^-$ which has a sandwiched structure of (2:2:1) .

The extraction of Mn(II) & Co (II) from aqueous solution of sodium sulfite by use of DB18C6 was markerly dependent on temperature. Values of the parameters, ΔG_{ex} , ΔH_{ex} & ΔS_{ex} . Were evaluated from equilibrium data obtained, by the temperature coefficient method. Vant Hoff plot was linear over the temperature range studied (278-303) K

The extraction of Mn (II) & Co(II) from Na_2SO_4 solution with DB18C6 is endothermic and enthalpically driven. The value of ΔH_{ex} reflects the extent of bonding between the cation and the donor atoms of crown cavity, in addition to the over all solvation energy changes.

The large values of ΔS_{ex} reflect the appreciable conformational changes of the ligand in the extracted system may occur.

Physical properties such as refractive index, melting point & electrical conductivity were studied. The obtained value of refractive index was changed for the complexes of Mn(II) & Co(II) with DB18C6 which dissolved indifferent solvents (1,2-DCE, Benzene, Nitrobenzene, Chlorobenzene, Toluene, 3:1 from Nitrobenzene : Toluene & 1:1 from Nitrobenzene : Toluene).

The melting point of complexes between Mn(II), Co(II) with DB18C6 are different from Mn(II), Co(II) and DB18C6 alone.

The small values of electrical conductivity measured for Mn(II) & Co(II) complexes were studied, the complexes are non-ionic molecules.

The effect of the presence of Ni^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} & K^+ on the extraction of Mn(II) & Co(II) was studied, Cu^{2+} decrease the extraction of Mn(II) & Co(II), while Ni^{2+} & Ba^{2+} decrease the extraction of Co(II).

The effect of presence of SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , Cl^- , CN^- & Br^- was studied too, SO_4^{2-} decreases the extraction of Mn(II) & Co(II), while CN^- & Br^- decrease the extraction of Mn(II).

The UV.-VIS. Spectrum was proved the formation of complexes of Mn(II) & Co(II), and the best organic phases are benzene and 1,2-DCE.

I.R Spectrum also was proved the formation of complexes of Mn(II) & Co(II) which the displacement toward $(700-790) \text{ cm}^{-1}$ in Mn(II) complex and toward $(700-780) \text{ cm}^{-1}$ in Co(II) complex.

المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع	الرقم
II- I IV-III IX-VII XII-X	الخلاصة المحتويات قائمة الجداول قائمة الأشكال	
١٨-١	الفصل الأول: المقدمة	- ١
١	مقدمة عامة	١-١
٢	معامل التوزع ونسبة التوزع	٢-١
٣	النسبة المئوية للاستخلاص	٣-١
٤	المركبات الحلقية العيانية	٤-١
٥	تكوين المعقدات بالارتباط مع الايونات الموجبة	٥-١
٧	دراسة تأكيد تكوين المعقدات	٦-١
٧	الاستقرارية الترموديناميكية للمعقدات الفلزية	٧-١
٩	حركات الاستخلاص	٨-١
١٠	بعض تطبيقات مركبات الايثرات التاجية في الكيمياء التحليلية	٩-١
١٤	كيمياء المنغنيز	١٠-١
١٥	كيمياء الكوبلت	١١-١
١٥	موجز الدراسات حول المنغنيز والكوبلت	١٢-١
١٨	الهدف من البحث	١٣-١
٣٠-١٩	الفصل الثاني: المواد و طرائق العمل	- ٢
١٩	الاجهزة المستخدمة	١-٢
٢٠	المواد الكيمياوية المستخدمة	٢-٢
٢١	تحضير المحاليل القياسية	٣-٢
٢١	محلول أيون المنغنيز (II) القياسي الخزين	١-٣-٢
٢١	محلول ايون الكوبلت (II) القياسي الخزين	٢-٣-٢
٢١	محلول الايثر التاجي القياسي الخزين	٣-٣-٢
٢١	محلول كبريتيت الصوديوم القياسي الخزين	٤-٣-٢
٢١	محلول كبريتات البوتاسيوم	٥-٣-٢
٢٢	محلول كلوريد البوتاسيوم	٦-٣-٢
٢٢	محلول دايكرومات البوتاسيوم	٧-٣-٢
٢٢	محلول نترات البوتاسيوم	٨-٣-٢
٢٢	محلول بروميد البوتاسيوم	٩-٣-٢
٢٢	محلول كلوريد النيكل	١٠-٣-٢
٢٢	محلول كلوريد النحاس	١١-٣-٢
٢٢	محلول كلوريد الباريوم	١٢-٣-٢
٢٣	طرائق العمل لاستخلاص المنغنيز (II) والكوبلت (II)	٤-٢
٢٣	بناء منحنيات المعايرة	١-٤-٢

٢٣	بناء منحني المعايرة للمنغنيز (II) و الكوبلت (II)	٢-٤-٢
٢٣	تعيين النسب المئوية للاستخلاص	٣-٤-٢
٢٤	تحديد الظروف التجريبية الفضلى للاستخلاص	٤-٤-٢
٢٤	تأثير تركيز Na_2SO_3 على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II)	١-٤-٤-٢
٢٥	تأثير زمن التماس للرج	٢-٤-٤-٢
٢٥	تأثير الدالة الحامضية (pH الطور المائي) على قيم النسب المئوية للاستخلاص	٣-٤-٤-٢
٢٥	تأثير المذيب على قيم النسب المئوية للاستخلاص	٤-٤-٤-٢
٢٥	تأثير وجود بعض الايونات الموجبة على قيم النسب المئوية للاستخلاص	٥-٤-٤-٢
٢٦	تأثير وجود بعض الايونات السالبة على قيم النسب المئوية للاستخلاص	٦-٤-٤-٢
٢٦	تعيين الدوال الترموديناميكية	٧-٤-٤-٢
٢٨	إستقرارية المعقدات مع الزمن	٨-٤-٤-٢
٢٨	تعيين التركيب المحتمل للمعقد المستخلص في الطور العضوي	٩-٤-٤-٢
٢٩	ايجاد بعض الخواص الفيزيائية	١٠-٤-٤-٢
٣٠	تأكيد تكوين المعقدات	١١-٤-٤-٢
٨٩-٣١	الفصل الثالث: النتائج و المناقشة	-٣
٣١	منحني معايرة المنغنيز	١-٣
٣٢	منحني معايرة الكوبلت	٢-٣
٣٣	العوامل المؤثرة على قيم النسب المئوية للاستخلاص	٣-٣
٣٣	العوامل المؤثرة على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II)	١-٣-٣
٣٣	تأثير تركيز Na_2SO_3 على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II)	١-١-٣-٣
٣٥	تأثير اختلاف زمن التماس على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II)	٢-١-٣-٣
٣٧	تأثير اختلاف الدالة الحامضية على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II)	٣-١-٣-٣
٣٩	تأثير اختلاف قطبية المذيب على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II)	٤-١-٣-٣
٤٠	تأثير وجود بعض الايونات الموجبة على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II)	٥-١-٣-٣
٤١	تأثير وجود بعض الايونات السالبة على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II)	٦-١-٣-٣
٤٢	تعيين الدوال الترموديناميكية لمعقدات المنغنيز (II)	٧-١-٣-٣
٤٥	استقرارية معقدات المنغنيز (II)	٨-١-٣-٣
٤٧	تعيين التركيب المحتمل لمعقدات المنغنيز (II) المستخلصة بالطور العضوي	٩-١-٣-٣
٤٨	تعيين التركيب المحتمل لمعقدات المنغنيز (II) باستخدام تقنية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية	١-٩-١-٣-٣

٥٠	تعيين التركيب المحتمل لمعقدات المنغنيز (II) باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهيبي	٢-٩-١-٣-٣
٥٤	العوامل المؤثرة على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II)	٢-٣-٣
٥٤	تأثير تركيز كبريتيت الصوديوم على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II)	١-٢-٣-٣
٥٦	تأثير اختلاف زمن التماس على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II)	٢-٢-٣-٣
٥٨	تأثير اختلاف الدالة الحامضية على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II)	٣-٢-٣-٣
٥٩	تأثير اختلاف قطبية المذيب على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II)	٤-٢-٣-٣
٦١	تأثير وجود بعض الايونات الموجبة على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II)	٥-٢-٣-٣
٦٣	تأثير وجود بعض الايونات السالبة على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II)	٦-٢-٣-٣
٦٤	تعيين الدوال الترموديناميكية لمعقدات الكوبلت (II)	٧-٢-٣-٣
٦٦	استقرارية معقدات الكوبلت (II) مع الزمن	٨-٢-٣-٣
٦٨	تعيين التركيب المحتمل لمعقدات الكوبلت (II) المستخلصة الى الطور العضوي	٩-٢-٣-٣
٦٨	تعيين التركيب المحتمل لمعقدات الكوبلت (II) باستخدام تقنية الاشعة المرئية و فوق البنفسجية	١-٩-٢-٣-٣
٧١	تعيين التركيب المحتمل لمعقدات الكوبلت (II) باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهيبي	٢-٩-٢-٣-٣
٧٤	ايجاد بعض الخواص الفيزيائية	٤-٣
٧٤	معامل الانكسار	١-٤-٣
٧٦	التوصيلية الكهربائية	٢-٤-٣
٧٩	درجة الانصهار	٣-٤-٣
٨٠	دراسة تأكيد تكوين المعقدات	٥-٣
٨٠	طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية	١-٥-٣
٨٦	طيف الاشعة تحت الحمراء	٢-٥-٣
٩٠	الاستنتاجات	٦-٣
١٠٠-٩٢ B-A	المصادر References الخلاصة باللغة الإنكليزية	

شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين و الصلاة و السلام على سيد المرسلين و الخلق أجمعين محمد (ﷺ) و على آله و صحبه أجمعين.

أتقدم بالشكر الجزيل و عظيم الامتنان لأساتذتي الأفاضل الأستاذ المساعد الدكتور (عباس نور محمد الشريفي) والأستاذ الدكتور (علي محمد خلف الركابي) لإقتراحهما موضوع البحث و لما أبدياه لي من مساعدة و ملحوظات قيمة خلال فترة البحث.

أتقدم بالشكر و الإمتنان الى رئاسة جامعة بابل و عمادة كلية العلوم و قسم الكيمياء أساتذة ومنتسبين.

و أتقدم بشكري و تقديري للأستاذ الدكتور (فلاح حسن حسين) عميد كلية العلوم – جامعة بابل لما قدمه لي من توجيهات، و دعم و تشجيع خلال فترة البحث.

كما أقدم شكري الجزيل للأستاذ الدكتور (علي عبد الحسين) كلية العلوم – جامعة بغداد لملحوظاته العلمية القيمة.
أقدم شكري للدكتورة (أمل عبد الجبار الشرع) لتقويم الأطروحة لغويا".

و في الختام ؛ أقدم شكري و تقديري للأنسة صبا مجيد أحمد /مكتب الجيل للحاسبات لتعاونها في طباعة الرسالة .

الباحثة

الفصل الأول

المقدمة

General Introduction

1-1 مقدمة عامة

تعد تقنية الاستخلاص بالمذيب من أهم طرائق الفصل التقليدية الكفوءة المستعملة على النطاقين المختبري والصناعي، لكونها تتصف بالبساطة، و السرعة النسبية، و إمكانية تطبيقها ضمن مديات واسعة من التركيز^[١,٢]. إذ تستخلص المكونات بصورة انتقائية من الطور المائي الى الطور العضوي بعد ضبط المعلمات الكيميائية (Chemical Parameters) مثل الدالة الحامضية، و عوامل الحجب، و المذيب، و عامل الإستخلاص، و الكواشف العضوية... الخ^[٣]. ولتقنية الإستخلاص بالمذيب استخدامات واسعة في مجال فصل المواد النشطة إشعاعيا، و في الصناعات البتروكيماوية، و الغذائية، و استخلاص المعادن من الخامات، و في العلوم البيئية، و العلوم البايولوجية، و الطبية وغيرها من العلوم^[٤].

حيث استخدمت المركبات الحلقية (الايثرات التاجية) التي اكتشفها Pedersen سنة ١٩٦٧ بشكل واسع في عمليات الاستخلاص بالمذيب، لقابليتها على تكوين معقدات مستقرة من خلال عملية ارتباط مركب الايثر التاجي المضيف (Host) والذي يحتوي على ذرات مانحة للإلكترونات مثل O,N,S مع الجزء الايوني الموجب للملح الفلزي او مجموعة الأمونيوم بوصفها ضيفا (Guest). فاستقرارية المعقدات الناتجة تعتمد على درجة التوافق بين سعة التجويف لمركب الايثر التاجي، و حجم الأيون الموجب، و كذلك تتأثر بشحنة الايون و صلابته (Hardness)، و بنوع الذرات المانحة للإلكترونات في حلقة الايثر التاجي التي تتصرف بوصفها قاعدة. فالمعقدات الناتجة تكون دائبة في مذيبات عضوية متنوعة بضمنها المذيبات غير القطبية، لان الايثرات تحوي مجاميع كارهة للماء (Hydrophobic)^[٥]، فيتكون المعقد بين الايثر التاجي و الملح اللاعضوي بوساطة قوى التجاذب من نوع ثنائي قطب -أيون-dipole ((بين الأيون الموجب و ذرات الأوكسجين الموجودة في حلقة الايثر التاجي^[٦]. و يتم استخلاص الأيونات السالبة من خلال التجاذب الالكتروستاتيكي مع الأيون الموجب داخل تجويف الايثر التاجي لتكوين معقد الترابط الايوني (Ion-Pair complexe) القابل للاستخلاص من قبل الطور العضوي^[٧-٨]. و قد استخدمت المركبات الحلقية مثل ١٨C٦، DB١٨C٦، DC١٨C٨، DB٢٤C٦، DC١٢C٤، C٥، ١٥ المذابة في مذيبات عضوية مختلفة لاستخلاص عدد من العناصر الموجبة و الأيونات السالبة، وإيجاد ثوابت تكوينها و دوالها الترموديناميكية^[٩].

حيث أثبتت دراسة تحليل أشعة X-ray لبلورات المعقدات، إن التركيب يتكون من أيون موجب داخل تجويف الايثر التاجي الذي يكون له حجم ملائم للأيون الموجب؛ فضلا عن ذلك فإن المزدوجات الإلكترونية التي تعود الى ذرات الأوكسجين في حلقة الايثر التاجي تكون باتجاه داخل الحلقة، و إن كل ذرة أوكسجين تكون واقعة على بعد متساو من الأيون الموجب في معقد الايثر التاجي^[٩].

1-2 معامل التوزع و نسبة التوزع

Distribution Coefficient & Distribution Ratio

إن عملية توزع جزيئات المذاب بين الطورين المائي والعضوي هي عملية ديناميكية حيث يكون الانتقال مستمرا لجزيئات المذاب من الطور المائي الى الطور العضوي، وبالعكس حتى تنشأ حالة الإتزان عند تساوي الجهد الكيميائي للمذاب في كلا الطورين و حسب العلاقة التالية^[١]:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln[X_1] \quad \dots (1-1)$$

- $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln[X_2]$... (١-٢)
- $[X_1]$ و $[X_2]$ التراكيز المولارية للمكون (A) في الطورين (١)، (٢) على التوالي.
- μ_1 و μ_2 الجهد الكيمياوي للمكون (A) في الطورين (١)، (٢) على التوالي.
- μ_1° و μ_2° الجهد الكيمياوي القياسي للمكون (A) في الطورين (١)، (٢) على التوالي.
- R الثابت العام للغازات، T درجة الحرارة المطلقة

عند الاتزان $\mu_1 = \mu_2$ أي إن:

$$\mu_1^\circ + RT \ln[X_1] = \mu_2^\circ + RT \ln[X_2]$$

$$\dots (١-٣)$$

و بترتيب المعادلة أعلاه ينتج:

$$\frac{[X_1]}{[X_2]} = EXP\left(\frac{-\Delta\mu/RT}{1}\right) = K_d$$

$$\dots (١-٤)$$

حيث K_d يرمز إلي معامل التوزع.

إن هذه المعادلة تصح عندما تكون دقائق المكون على الحالة الجزيئية نفسها في الطورين ولكن وجد إن المذاب على الحالة الجزيئية نفسها في الطورين يكون نادرا" عند اجراء عملية الفصل بالاستخلاص؛ وذلك بسبب حصول عمليات اتحاد او تفكك، أو تكوين معقدات، مما يؤدي إلى نشوء توازنات كيميائية و ثانوية في احد الاطوار او كليهما لذلك يستعاض عن معامل التوزع (K_d) بما يسمى نسبة التوزع (D) حيث إن:

$$D = \frac{[X_1]}{[X_2]} \dots (١-٥)$$

٣-١ النسبة المئوية للاستخلاص

The Percent of Extraction (E %)

إن نسبة التوزع (D) هي كمية ثابتة ولا تعتمد على النسبة الحجمية للأطوار، اما الجزء المستخلص من المذاب فسيعتمد على النسبة الحجمية للمذيبين، فإذا كان الحجم المستخلص من المذيب العضوي أكبر فعند ذلك يجب إن تذوب كمية أكثر من المذاب في هذه الطبقة للمحافظة على قيمة ثابتة للتركيز. إن الجزء المستخلص من المذاب يساوي عدد مليمولات المذاب في الطبقة العضوية مقسوما" على مجموع مليمولات المذاب الكلية، هكذا فان النسبة المئوية المستخلصة تكون كما يأتي^[١٠]:

$$E\% = \frac{[S]_{org} \cdot V_{org.}}{[S]_{org} \cdot V_{org.} + [S]_{aq.} \cdot V_{aq.}} \times 100 \dots (١-٦)$$

حيث أن:

$[S]_{org}$ و $[S]_{aq}$ التراكيز المولارية للمذاب المستخلص في الطورين العضوي و المائي على التوالي، $V_{org.}$ و $V_{aq.}$ هما حجما الطبقتين العضوية و المائية على التوالي، كما إن:

$$E\% = \frac{D}{D + \left(\frac{V_{aq.}}{V_{org.}}\right)} \times 100 \dots (١-٧)$$

و عندما ($V_{org.} = V_{aq.}$) تصبح المعادلة بالشكل الآتي :

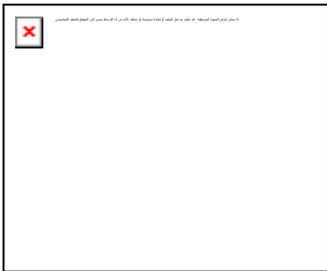
$$E\% = \frac{D}{D+1} \times 100 \dots (١-٨)$$

Macrocyclic Compounds

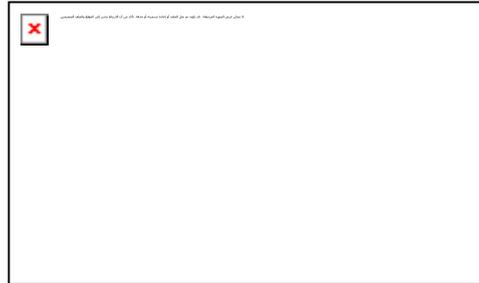
١-٤ المركبات الحلقية العيانية

المركبات الحلقية العيانية تمتاز بشكل شبيه بالنج و حجم دقيق جدا، حيث أكتشفت لأول مرة في الثلاثينات؛ و لكن لم تعرّف حتى الستينات، وقد كان للباحث^[١١] Pedersen الأثر البالغ في تطور البحث و الإهتمام بهذه المركبات من خلال بحوثه العديدة التي تم نشرها تباعا". و وضع الباحث Cram أساسيات علم الضيف والمضيف Host-Guest و قد توجت جهوده مع Pedersen و Lehn بحصولهم على جائزة نوبل ١٩٨٧^[٥].

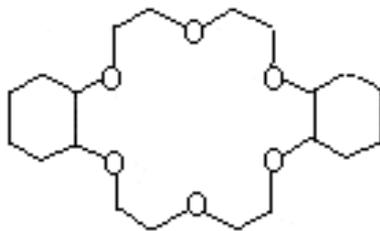
إن مصطلح الإيثرات التاجية Crown ethers يطلق على المركبات الحلقية التاجية الحاوية في تركيبها على ذرات الأوكسجين فقط كذرات مانحة، أما مركبات الإيثرات التاجية الحاوية على ذرات النتروجين (NR,NH) المعوضة لبعض ذرات الأوكسجين و التي تسمى Aza crown ether، و منها الكريبتاند Cryptand، و الإيثرات التاجية الحلقية المتعددة الكبريتية الحاوية على ذرات الكبريت المعوضة لبعض ذرات الأوكسجين، فتدعى Thia crown ether؛ أما المركبات الحاوية على الأنواع الثلاثة من الذرات المانحة O و N و S فتدعى Aza thia crown ethers^[١٢] كما في الأمثلة الآتية^[١١,١٣,١٤] :-



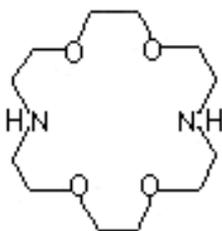
١٨-crown-٦



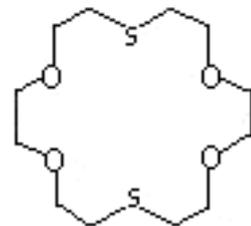
Di- benzo-١٨-crown-٦



Dicyclohexyl-١٨-crown-٦

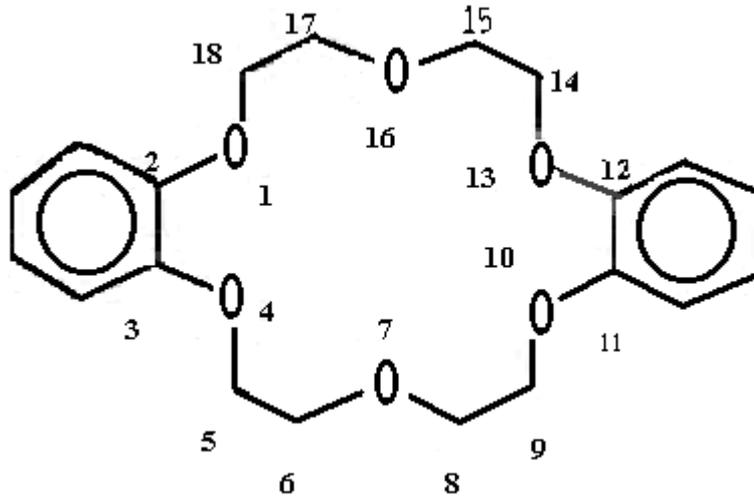


١٨-diaza-crown-٦



١٨-dithia-crown-٦

إن منظمة IUPAC أعطت تسميات معقدة و طويلة لهذه المركبات فمثلا المركب التاجي الآتي كانت تسميته كآلاتي [٥] :-



(2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclo octadeca-2,11-diene)

لذلك استبدلت التسمية بطريقة اسهل وأقصر، حيث قام بوضع قواعدها Pedersen عام ١٩٧١ وتتضمن هذه الطريقة، ذكر عدد ونوع المجاميع المعوضة في حلقة الايثر التاجي، ثم العدد الكلي للذرات المكونة للحلقة التاجية بعدها يذكر اسم Crown و أخيرا يذكر عدد ذرات الأوكسجين المانحة أو الجسور الإيثرية وتسبق كل منها بهمزة وصل، إذا كانت هذه الجسور غير أوكسجينية تضاف كلمة Aza للاسم قبل Crown إذا كانت الذرات الجسرية هي النايتروجين، و بالطريقة نفسها تضاف كلمة Thia إذا كانت الذرات الجسرية كبريت [٥].

٥-١ تكوين المعقدات بالارتباط مع الأيونات الموجبة

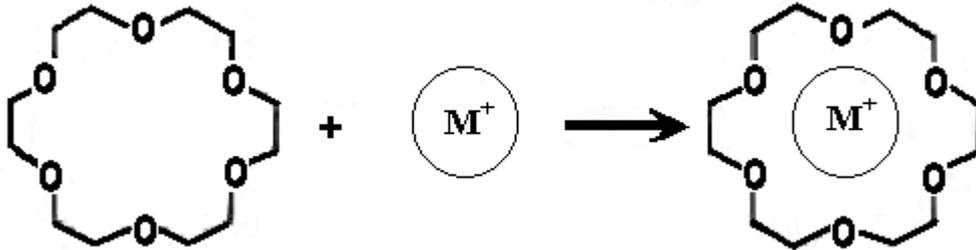
Complexes Formation by Binding of Cations

من أهم الخصائص التي تمتاز بها مركبات الإيثرات التاجية هو قابليتها على تكوين معقدات مستقرة عند إرتباطها مع الأيون الموجب بواسطة التأثيرات الألكتروستاتيكية ثنائية القطب - أيون Electrostatic ion - dipole interaction بين الأيونات الموجبة وذرات الأوكسجين المانحة الموجودة في حلقة الإيثر التاجي [٢]، حيث تظهر الأيونات ذات القطر القريب من سعة تجويف المركب التاجي قدرة عالية على احتلال التجويف عند تنافسها مع أيونات أخرى لتكوين المعقدات وخاصة المعقدات المتكونة بطريقة الاستخلاص [١٦]. و وجد إن هناك علاقة كبيرة بين ثابت الاستقرار للمعقد وحجم الأيون الموجب، وان أعلى قيمة لثابت الاستقرار تحديداً عندما يكون حجم الأيون مقارباً من سعة التجويف للمركب التاجي، و إن قيمة الاس الهيدروجيني تلعب دوراً كبيراً في تكوين هذه المعقدات [١٧].

إن المعقدات المتكونة تكون أما بنسبة (١:١) أي يكون المعقد من (مركب الايثر تاجي: أيون موجب) و عندها يكون قطر الأيون الموجب مطابقاً تماماً "فجوة الأيثر التاجي" [١٨-١٩]. أو قد تكون النسبة (١:٢) أي (مركب الأيثر التاجي: أيون موجب: مركب الأيثر التاجي) وهذا يأخذ شكلاً يطلق عليه Sandwiches، أما المعقد المتكون بنسبة (٢:٣) أي (مركب الأيثر التاجي: أيون موجب: مركب الأيثر التاجي) فيطلق على شكله Club- Sandwich؛ وهذه الأشكال تتخذها المعقدات كي تكون أكثر استقراراً "بناءً على نسبة حجم الأيون الموجب إلى سعة تجويف الأيثر التاجي" [٢٠]. إذ إن سعة الفجوات في بعض الايثرات التاجية موضحة في الجدول الآتي [١٨، ٥]:

حلقة الإيثر التاجي المتعدد	قطر الفجوة (A°)
Crown-٤-١٤	١.٢ ~ ١.٥
Crown-٥-١٥	١.٧ ~ ٢.٢
Crown-٦-١٨	٢.٦ ~ ٣.٢
Crown-٧-٢١	٣.٤ ~ ٤.٣
Crown-٨-٢٤	>٤

استطاع Ponia [٢١] بعدة دراسات، مركزاً فيها على درجة التوافق بين قطر الأيون الموجب و سعة تجويف مركب الأيثر التاجي باستخدام الصوديوم و الذي يمتلك قطراً أيونياً (A° ١.٩٠) والبولتاسيوم (A° ٢.٦٦) كما في المعادلة الآتية [٤]:



٦-١ دراسة تأكيد تكوين المعقدات

Studies Confirmation of Complexes Formation

يمكن الاستدلال عن تكوين المعقدات من خلال مجموعة من المتغيرات منها:-
 (١) دراسة تغيرات ذوبانية الإيثرات التاجية بوجود الأملاح اللاعضوية المختلفة، و يعزى سبب ذلك إلى تكوين معقدات مع الإيثرات التاجية التي لها خواص غير محبة للماء [٢٢].

(٢) إختلاف خواص طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV.-VIS.) لمركبات الإيثرات التاجية. حيث يحصل تغير طفيف في إمتصاص الإيثرات التاجية الذي يستغل في الكشف عن تكوين المعقد. وعلى العموم فإن إمتصاص الإيثرات التاجية الأروماتية يكون عند طول موجي أطول من تلك التي هي منازرة لها و المشبعة و بتكون المعقد؛ تحدث إزاحة حمراء Red shift في طيف الامتصاص [٥].

(٣) و قد وُرد في كثير من الأدبيات عن كيفية متابعة و إثبات تكوّن المعقدات بوساطة طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) ، و طيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR) ، و طيف رامان [٩٠،٩١،٩٢،٩٣]. وكذلك بوساطة التوصيلية النوعية و القياسات الجهدية، أو القطبية، أو الأشعة السينية (X-ray) [٩٠،٩١،٩٢،٩٣].

٧-١ الإستقرارية الترموديناميكية للمعقدات الفلزية

Thermodynamic Stability For Metals Complexes

توصف إستقرارية المعقدات الفلزية ترموديناميكيا" بدلالة التغيرات في الإنتروبي، و الإنتالبي المصاحب لتكوين المعقدات [٢٥]. ففي نظام الاستخلاص بالمذيب تتكون الأنواع المستخلصة نتيجة التفاعل بين أيون في الطور المائي، و أيون معاكس له بالشحنة في الطور المائي أو العضوي، في حالة معقدات الإيثرات التاجية يتكون زوج أيوني Ion-Pair الذي يمكن معاملته على انه تفاعل توازن. لذا فان الطاقة الحرة للتزواج الايوني تمثل بالمعادلة الآتية [٣]:-

$$\Delta G_{i.p} = -RT \ln K_{ass} \quad \dots\dots\dots(١-٩)$$

حيث تمثل $\Delta G_{i.p}$ الطاقة الحرة للتزواج الايوني، K_{ass} يمثل ثابت توازن الاتحاد. و عند زيادة شدة الارتباط تزداد القيمة السالبة للطاقة الحرة للترابط؛ هذا من ناحية و من ناحية أخرى فالطاقة الحرة لانتقال مكون أيوني من الطور المائي إلى الطور العضوي [٢٦] يمكن تمثيلها بمعادلة بورن Born equation [١٣٠] للتغير في الطاقة الحرة و تصح هذه المعادلة أثناء عملية التميؤ

$$\Delta G_{Solv}^{\circ} = -\frac{Z_i^2 e^2 \sigma A}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad \dots\dots\dots(١-١٠)$$

$$= 6.86 \times 10^4 \text{ kJ/mole} \times \frac{Z_i^2}{r_i/\text{pm}} \quad \dots\dots\dots(١-١١)$$

حيث إن ΔG_{Solv}° الطاقة الحرة للتميؤ، e الشحنة الإلكترونية، ϵ_r سماحية نسبية، ϵ_0 سماحية فراغية، Z_i شحنة الأيون الموجب، r_i نصف القطر الايوني،

و في استخلاص معقدات الأزواج الايونية يجب الأخذ بنظر الاعتبار معادلتني الطاقة الحرة أعلاه؛ و من ناحية أخرى فان التغير في الطاقة الحرة القياسية يرتبط بدوره بالتغير في الإنتالبي القياسي ΔH_{ex}° و الإنتروبي القياسي ΔS_{ex}° حسب معادلة كيبس [٢٧]:-

$$\Delta G_{ex}^{\circ} = \Delta H_{ex}^{\circ} - T\Delta S_{ex}^{\circ} \quad \dots\dots\dots(١-١٢)$$

و يتم عادة الحصول على هذه الدوال الترموديناميكية بقياس ثابت الاستخلاص عند درجات حرارية مختلفة [٢٨]

$$K_{ex} = \frac{D}{[M^+]_{aq} [C.E]_{org.}} \quad \dots(1-13)$$

حيث K_{ex} ثابت الاستخلاص ، D نسبة التوزع ، $[M^+]_{aq}$ تركيز الأيون الموجب القلوي $[E.C]_{org.}$ تركيز الايثر التاجي .

و على فرض ان $[C.E]_{org.}$ و $[M^+]_{aq.}$ ثابتة فان:
 $\dots(1-14)$

$$K_{ex} = D_{ex}$$

لذا يمكن إيجاد $(\Delta H_{ex.})$ من خلال معادلة فان ت هوف ايزوكور (Vant-Hoff Isochor) [٢٥]

$$\ln K_{ex} = \frac{-\Delta H_{ex.}}{RT} + C \quad \dots(1-15)$$

تعتمد إستقرارية المعقدات على طبيعة الفلز، و تركيب الكاشف من حيث طبيعة الذرات الداخلة في تركيبه [٢٦-٢٩]. فالترتيب المنتظم للعضيدة (Ligand) في معقدات الإيثر التاجي يجعلها مؤهلة بشكل أكبر من ناحية الإنتروبي لتكوين المعقدات عند مقارنتها بالعضيدات الإعتيادية المستخدمة بوصفها جزيئات مضيفة Host molecules [٥].

٨-١ حركيات الاستخلاص Extraction Kinetics

إن الهدف من الدراسات الحركية للاستخلاص بالمذيب، هو لما تقدم من معلومات كاملة حول سرعة إنتقال الكتلة و ميكانيكية الإستخلاص، حيث تعد هذه العملية مهمة جدا" في تثبيت ظروف ملائمة لبناء منظومة إستخلاص صناعية [٣٣].

لا يمكن دراسة إستقرارية و إنتقائية معقدات الإيثرات التاجية و الكربنتاندات إلا من خلال الدراسة الحركية للمعقدات المتكونة، حيث إن ثابت السرعة للمعقد المتكون K_1 إلى ثابت السرعة لتفكك المعقد K_{-1} يرتبط بصورة مباشرة مع ثابت إستقرارية المعقد K_S للإيثرات التاجية كما في المعادلة [٣٤].



حيث إن $M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ و L يمثل مركب الإسيثر التاجي أو الكربنتاند

$$K_S = \frac{K_1}{K_{-1}} \quad \dots (1-17)$$

إن المعقد الفلزي في المحلول يتكون من تفاعل الأيون الموجب مع الإيثر التاجي (العضيدة المتعادلة) بوجود الأيون المرافق السالب Counter ion ، حيث إن هذا التفاعل لا يحصل بصورة تلقائية و بخطوة بسيطة واحدة بين العضيدة و الأيون الفلزي، و غالبا" ما يتضمن إزاحة جزيئات المذيب من داخل الجدار التناسقي للأيون الفلزي، أو تعبير في التركيب الفراغي للعضيدة، حيث إن العضيدة تمتلك مرونة عالية Flexibility ؛ و إن العضيدة لا تكوّن معقدات عالية الإستقرارية [٣٥] لذلك فان سلوك أغلب الكربنتاندات يكون مستقرا" جدا" مع الأيونات الموجبة و إن تحرر الأيون الموجب يكون بطيئا" [٣٦].

تشير أغلب عمليات الإستخلاص بالمذيب إلى إنتشار الأصناف الكيمياوية باتجاه أو بعيدا" عن الحد الفاصل بين المذيبين غير القابلين للإمتزاج، فإذا كان الوقت اللازم لهذا الإنتشار أطول من الوقت اللازم لحدوث التغيرات الكيمياوية فان أغلب حركيات الإستخلاص تحصل خلال عملية الإنتشار، و في هذه الحالة فان سرعة الإستخلاص تفسر على أساس الإنتشار خلال الحد الفاصل بين المذيبين غير القابلين للإمتزاج. و تحصل هذه الحالة في نظام مستقر Unstirred أو على درجة بطيئة من الحركة بحيث يبقى الحد الفاصل بين الطورين [٣٧]. أما إذا رُج النظام بشكل

مؤثر، عندما تكون سرعة التفاعلات الكيميائية أبطأ من سرعة الانتشار عبر الحد الفاصل؛ فان حركات الإستخلاص بالمذيب تحصل عبر حركية التفاعل، و في هذه الحالة فان التفاعلات الكيميائية هي المسيطرة على سرعة الإستخلاص بالمذيب، و يمكن عدّ التفاعل مزيج من الإنتشار و التفاعلات الكيميائية [٤٠-٣٨] [٤٢-٤٤].

٩-١ بعض تطبيقات مركبات الايثرات التاجية في الكيمياء التحليلية

Some Application of Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry

من أهم الخواص النوعية لمركبات الإيثرات التاجية هي قابليتها على إستضافة الأيونات الموجبة داخل فجوة الإيثر التاجي، و لذلك أجريت دراسات عديدة حول إستخدام المحاليل العضوية لهذه الإيثرات في إستخلاص عدد من الفلزات [٤١]. لقد ازدادت أهمية الإيثرات التاجية في الكيمياء التحليلية لان أغلبها تكون ذات إنتقائية عالية و حدود كشف منخفضة [٤٢-٥٣].

إن أول دراسة قام بها Pedersen [٥٤] "حصراً" باستخدام محاليل لأنواع مختلفة من الايثرات التاجية ($C_6H_{12}O_6$, $C_6H_{12}O_7$, $DB18C6$, $C_6H_{12}O_8$) (المذابة في Dichloromethane (DCM) لإستخلاص أملاح البكرات للفلزية القلوية $(Cs^+, Na^+, K^+, Rb^+, Li^+)$. و أستخدم $DB18C6$ لإستخلاص الأيونات $(Na^+, Cs^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})$ مع الأيون السالب Dipicryl amine [٥٤-٥٦].

كما تمكن Mohit و Khopkar [٥٧] من إستخلاص Sr^{2+} كميًا بواسطة الإيثر التاجي C_{618} من محلوله مع حامض البكريك و الكحول الايثيلي؛ وكانت النسبة المقترحة للأيون : الأيثر التاجي : أيون البكرات هي (١:١:٢)، حيث إن هذه الطريقة أصبحت شائعة في تقدير السترونشيوم في النماذج الجيولوجية و الحليب في مدي من الاس الهيدروجيني (٢ إلى ٩) للطور المائي.

قام Jalhoom [٥٨] بدراسة عملية إستخلاص التنكشيوم بواسطة $DB18C6$ في وسط حامضي و شملت هذه الدراسة تأثير سعة تجويف الإيثر التاجي، و المذيبات العضوية، و نوع القاعدة المستعملة على معامل التوزيع، حيث تم الحصول على معاملات فصل عالية لإستخلاص التنكشيوم (Tc) عن بقية الأيونات التي تحتويها النماذج المشعة لليورانيوم. و في دراسة أخرى تمكن Jalhoom [٥٩] من إستخلاص اليود من نماذج نترات اليورانيل $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ المشعة بالنيوترونات و تبين إن إستعمال $DB18C6$ المذاب في O-dichlorobenzene أعطى أعلى معامل فصل لأيون I^- في محاليل HCl و HF.

درس Al-Haideri [٦٠] عملية إستخلاص الكروم بهيأة $Cr_2O_7^{2-}$ بواسطة $DB18C6$ وكان الترتيب للصنف المقترح هو $K_2(DB18C6)_2 \cdot Cr_2O_7^{2-}$ بنسبة مولية ١:٢:٢.

درس Jawad وآخرون [٦١] إستخلاص أيونات البرينات $[ReO_4^-]$ بواسطة مركبات الإيثرات التاجية المذابة في (DCE-٢، ١) في المحاليل القاعدية (هيدروكسيدات الفلزات القلوية (Cs, Rb, K, Na, Li) ، و القلوية الترابية (Ba, Sr, Ca, Mg) بواسطة C_4E_{12} ، و C_5E_{10} ، و C_6E_{18} ، و بوليمر الكريتان $PC221$ ، حيث تم إستخلاص الرينيوم على هيئة الأصناف $C.E : ReO_4^-$ وبنسبة مولية ١:١:١، كما تضمنت الدراسة إستخلاص الموليبيديوم على هيئة $Cry.HMoO_4$ و $K^+ Cry$ ، وإستخلاص المنغنيز على هيئة $[Cry.H_2^{2+}]$ و MnO_4^- ، و $[H_2.Cry]^{2+}$ وكذلك التنكستن و الكروم عهية الأصناف H^+

[Cry و $[K^+L_1.HCrO_4]^{2+}$ و $[Cry.H_2^{2+}] HW_4O_{13}^-$ و $[L_1.HW_4O_{13}^- .H_2]^{2+}[CrO_4Cl_2]^-$

قام Al-Asside^[62] باستخلاص بعض عناصر اللانثانات و اللاكتانات كأيونات موجبة بواسطة بعض الإيثرات التاجية.

وجد Saoud^[63] إمكانية إستخلاص الخارصين و الكاديوم على هيئة معقدات سالبة مع الكلوريدات و الأيوديد بواسطة الإيثر التاجي DB 18C6 المذاب في DCM.

و في دراسة لـ Eissa^[64] تمكن من إستخلاص التنكستن على هيئة معقد مع الإيثر التاجي 15C5، DB 18C6، DB 24C8 المذاب في DCM بوجود أيون SCN⁻ و كانت الصيغة المقترحة للأصناف المستخلصة $[M^+(C.E)_2W(SCN^-)]$ بنسبة 1:2:2 و $M^+(C.E).HW(SCN^-)$ و بنسبة 1:1:1 حيث إن M تمثل NH⁺، Na⁺ و H⁺، بينما كانت الصيغة المقترحة مع أيون الليثيوم و الأكثر احتمالاً هي $(Li_2^+ DB 24C8 .W(SCN^-))$ بنسبة مولية 1:1:2، أما الأيونات الثنائية الشحنة Ca²⁺ و Mg²⁺ فكانت الصيغة المقترحة لها $[HW(SCN^-)_2] M^+(C.E)$ أو $M^+(C.E) W(SCN^-)_2$ بنسبة 1:1:1، و DB 18C6 و DB 24C8.

قام Al-Sharify^[65] بدراسة عملية إستخلاص الفضة (I) بواسطة PDB 18C6 بوجود أيونات البكرات، و وجد إن الإستخلاص يعتمد على تركيز أيونات البكرات و الإيثانول في الطور المائي، و كانت الصيغة المقترحة للصف المستخلص هي $[Pc Ag^+(Pi)]$ بنسبة مولية 1:1:1 و أوجد الدوال الترموديناميكية و إشتق معادلة لأيجاد قيمة ثابت سرعة التفاعل .

كما تمكن Al-Rekabi وآخرون^[66] من إستخلاص الزنك (II) بواسطة PDB 18C6 من محاليل حامضية [HCl، و H₂SO₄، و HNO₃] و من محاليل متعادل [KI، و NaI، و KCl، و NaCl، و KCN، و Na₂S₂O₃] و شملت هذه الدراسة مناقشة ترموديناميكية لعملية الإستخلاص و حركية التفاعل باعتماد على النتائج التي تم الحصول عليها .

تمكن Al-Sharify و Jawad^[67] من فصل النيكل (II) عن مزيج من أيونات النحاس (II)، و الكوبلت (II)، و الزنك (II)، و الحديد (II) بواسطة عمود معبأ بمادة PDB 18C6 بوصفه مبادلاً "أيونياً" جديداً، و لقد وجدوا أن النيكل يغادر العمود عند امرار محلول (8-9) مولاري من HCl بينما تحتجز بقية الأيونات على العمود و التي يتم إستردادها باستعمال محلول 5 مولاري من HNO₃ و بمعدل سرعة جريان 1.5 ملتر/د. و استخدمت الإيثرات التاجية الحاوية على النتروجين بوصفها ذرات مانحة Aza crown و في دراسة ثوابت الاستقرار لمعقدات أيونات الكوبلت (II)، و النيكل (II)، و النحاس (II)، و الخارصين (II) من الوسط المائي لملح بركلوريت الأمونيوم رباعي الأثيل Et₄NcIO₄، و باستخدام طريقة القياسات الجهدية^[68].

كما تمكن Ismail^[69] من فصل الألمنيوم (III) عن الانديوم (III) على عمود الكروماتوغرافي معبأ بمادة PDB 18C6، و المعامل مسبقاً بمحلول 3 مولاري من KCl، حيث لوحظ إمكانية استرداد أيون الألمنيوم بصورة تامة في الدفعات الثلاث الأولى $V_{RAI} = 0$ ml، بواسطة محلول حامضي من 0.1 مولاري من HNO₃ كطور متحرك بينما بقي أيون الانديوم محتجزاً خلال العمود، و أمكن استرداده بتركيز الطور المتحرك نفسه لاحقاً $V_R = 30$ ml.

تمكن Radi^[69] في دراسة حول إستخلاص الخارصين و الكاديوم و الزئبق بوصفها معقدات أنيونية مع الثايسيانات بهيئة $X(SCN^-)_3$ أو $X(SCN^-)_2$ حيث $Zn=x$ ، و Cd، و Hg

بوساطة الإيثرات التاجية C_5H_5 و C_6H_5 و $C_6H_5CH_3$ ، و C_8H_5DB المذابة في DCM ، و تضمنت الدراسة؛ دراسة الدوال الترموديناميكية ΔH_{ex} ، و ΔG_{ex} ، و ΔS_{ex} ، و كانت الصيغ المقترحة للمعقدات $[K^+ C.E][Zn(SCN)_2]^-$ ، و $[K^+ C.E][Cd(SCN)_2]^-$ و $[K^+ C.E][Hg(SCN)_4]^{2-}$ ، و بنسب مولية للخارصين (١:١:١) و للكاديوم (١:١:١) و (٢:٢:١) و للزئبق (١:٢:٢) على التوالي.

تمكنت Al-Azzawi^[٧٠] من تحضير أقطاب إنتقائية سائلة لأيوني اللانثانوم و النيوديميوم المعتمدة على أغشية تحتوي المادة الفعالة ٢.٢.٢ Cryptand مع مواد ملدنة عدة هي Di-n-Octyl phenyl phosphate (DOPP) ، و Di-n-Butylphosphates (DBP) ، و Octylphosphate ، و Di-n-butylphosphates (DBP) ، و Bis(٢-ethyl hexyl)phosphate ، حيث درّست خواص الأقطاب الإنتقائية المحضرة و مواصفاتها من خلال تعيين مدى التراكم و حد التحسس و الميل و العمر الزمني و زمن الاستجابة و تأثير الدالة الحامضية و قياس إنتقائية هذه الأقطاب عند وجود Sm^{+2} ، و Ni^{+2} ، و Ca^{+2} ، و Mg^{+2} ، و Cs^{+2} ، و K^+ ، و Na^+ س

وفي دراسة أخرى تمكن Al-Haideri^[٧١] من إستخلاص المولبنديوم (VI) على هيئة كيانه الأنيوني $(MoO_4)^-$ أو $(HMoO_4)^-$ بوساطة الإيثر التاجي $DB18C6$ المذاب في DCM ، و تم تعيين قيم D_{Mo} بوصفها دالة لتراكيز المولبنديوم و الإيثر التاجي و قيم الدالة الحامضية بوجود كاتيونات العناصر القلوية، و كذلك تم دراسة إختلاف قطبية المذيب، و تضمنت الدراسة؛ دراسة الدوال الترموديناميكية؛ و اتضح من إن عملية الإستخلاص ماصة للحرارة، حيث كانت الصيغة المقترحة للمعقدات المستخلصة إلى الطور العضوي هي $DB18C6 M^+$ و $[HMoO_4]^-$ ، و $[M^+ DB18C6]_2 MoO_4^{2-}$ حيث M يمثل العناصر القلوية.

استطاع Reddy^[٧٢] و آخرون^[٧٢] من إستخلاص اللانثيدات الثلاثية Nd ، و Eu ، و Tm بوساطة أمزجة من (Hbtfa) $4,4,4$ -trifluoro-١-phenyl-١,٣-butanediones-٤،٤،٤ ، و $DB18C6$ ، أو $DCH18C6$ المذابة في ١,٢-DCE من محلول فوق الكلورات، حيث استخلصت بهيئة أزواج أيونية، و كانت الصيغة المقترحة للمعقدات المتكونة $Nd(btfa)_2.CE^+$ و $Eu(btfa)_2.CE^+$ و $Tm(btfa)_2.CE^+$.

كما تمكن Reddy^[٧٣] و آخرون^[٧٣] في دراسة أخرى من إستخلاص اللانثيدات الثلاثية Nd ، و Eu ، و Tm بوساطة ١-phenyl-٣-methyl-٤-trifluoroacetyl-pyrazolone-٥ (HPMTFP) مع $DB18C6$ أو $18C6$ ، أو $monobenzo-15-crown-5$ في الكلوروفورم؛ و كانت الصيغة المقترحة للمعقدات المتكونة $L_n(PMTFP)_3.CE$ حيث L_n تمثل Nd و Eu و Tm وقد وجد إن ثابت التوازن للمعقدات يزداد بنقصان نصف القطر لأيونات هذه الفلزات.

حضر Ali^[٧٤] و آخرون^[٧٤] "قطبا" إنتقائيا" لأيون Hg(II) مستخدما"المادة البوليمرية Di-Octyl phosphate (DOPH) و (DBPH) و المواد الملدنة (PVC) Poly Vinylchloride ، و Acetophenone (AP) معتمدا"المركب التاجي Hexathia-١٨-crown-٦-tetraone ، و أظهر القطب إستجابة نرنستية لأيونات Hg^{2+} و بمدى تراكيز واسع يتراوح بين $(1 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-4})$ و عمر تشغيلي لا يقل عن ثلاثة أشهر و بمدى pH يتراوح بين (٠.٥ - ٢.٠).

المنغنيز فلز رمادي صلد، ذو مظهر شبيه بالحديد^[٧٥]، يعدّ ثالث عنصر بين العناصر الإنتقالية من حيث وفرته^[٧٦]، يمتلك المنغنيز كتلة ذرية مقدارها ٥٤.٩٤ و تظهر مركباته حالات تأكسد (II، III، IV، VI، VII)، من أهم خاماته Pyrolusite (MnO₂)، و Rhodocrosite (MnCO₃)^[٧٧]. حيث يكون الشكل السائد لمعداته II، و III، و IV هو ثماني السطوح Octahedral؛ أما معداته VI، و VII فيكون غالبا "رباعية السطوح Tetrahedral"^[٧٨].

يترسب هيدروكسيده Mn(OH)₂ عند دالة حامضية مقاربة إلى ٨.٥ و يترسب ببطء متحوّلا إلى لون معتم نتيجة تحوله إلى MnO₂. معدّات Mn(II) تكون قليلة الأستقرارية مع EDTA و السيانييد والترترات و الأمونيا. أما Mn(III) فيكون معدّات مع الفوسفات، و السيانييد، و الكبريتات، و فوق الفوسفات؛ لكن Mn(IV) يكون معدّ مع Formaldoxime، بينما Mn(VII) فيظهر بهيأة أيون فوق المنغنات البنفسجي بوصفه عامل مؤكسد قوي، يختزل MnO₄⁻ البنفسجي في الطور القاعدي مع الكحول متحوّلا إلى MnO₄²⁻ الأخضر اللون، لكن في الوسط الحامضي يتكوّن MnO₄⁻ البنفسجي مع MnO₂ البني اللون^[٧٧].

من الممكن استخلاص الكميات النزرّة من Mn(II) بوساطة hydroxy quinoline^٨ في الكلوروفورم^[٧٧]. كما يمكن استخلاص MnO₄⁻ من مزيج MnO₄⁻ و MnO₄²⁻ باستخدام ٤ مولاري من KOH مع البريدين بحيث يبقى MnO₄²⁻ في الوسط المائي^[٧٩]. و يمكن فصل Mn(II) عن Co(II)، و Ni(II) بوساطة مبادل أيوني موجب باستخدام (١+١) من ١ مولاري من كلوريد الأمونيوم و ١ مولاري من ثايوسيانات الأمونيوم^[٨٠]. و يمكن تقدّيد Mn(II) "طيفيا" باستخدام كاشف Pyridylao-٢-naphthol (PAN) (٢-١) في الكلوروفورم عند طول موجي ٥٦٤ nm، كما يمكن تقدّيد Mn(II) بوساطة كاشف Formaldoxime عند طول موجي ٤٥٥ nm^[٧٧].

Chemistry of Cobalt

١١-١ كيمياء الكوبلت

الكوبلت فلز ذو لون أبيض مائل للزرقة، و يمتلك صفات فيرومغناطيسية^[٧٥]، للكوبلت حالات تأكسد كثيرة (II، III، IV، V)^[٧٦]. لكن الحالة الأكثر شيوعا هي (II)، حيث يمتلك الكوبلت كتلة ذرية مقدارها ٥٨.٩٣، من أهم خاماته Smaltit (Co As₂)، و (Co AsS) Cobaltite حيث يكون الشكل السائد لمعدّات الكوبلت (II) أما رباعي السطوح أو ثماني السطوح، بينما الكوبلت (III) يكوّن معدّات ذات شكل ثماني السطوح^[٧٨].

يترسب هيدروكسيده Co(OH)₂ عند دالة حامضية مقاربة إلى (PH=٧.٥)، و يكون غير ذائب عند وجود زيادة من NaOH، و يكوّن الكوبلت معدّات ذائبة مع الأمين، و السيانييد، و الهاليدات، و الترترات، و EDTA^[٧٧].

يستخدم الكوبلت في صناعة الزجاج الملون و يدخل في صناعة أنواع مختلفة من الفولاذ ذات الخصائص المغناطيسية المعينة. و يتواجد الكوبلت بهيأة فيتامين B₁₂^[٧٦].

من الممكن إستخلاص الكوبلت بوساطة الكاشف ١-Nitroso-٢-naphthol أو ٢-Nitroso-١-naphthol في الكلوروفورم عند طول موجي ٤١٥ nm، و ٣٦٥ nm على التوالي^[٨١-٨٣]. و يمكن استخلاص الكوبلت بوساطة Dithizone و فصله عن العناصر الثقيلة

النزرة [٨٤-٨٥]، كذلك يمكن استخلاص الكوبلت بواسطة Diethyl dithiocarbamate [٨٦]، و يمكن استخلاصه باستخدام ٨-hydroxy quinoline [٨٧].

١٢-١ موجز الدراسات حول المنغنيز و الكوبلت

إستخلص Al-Sharify [٣٣] المنغنيز بتراكيز مختلفة من المحاليل المائية المحمضة بـ HCl و H₂SO₄ باستخدام PDB ١٨C٦ و PC٢٢١ ويعتقد إن الأصناف المستخلصة تكوّن [H⁺C.E][MnO₂Cl]_٢⁻ و [H⁺C.E][MnO₂SO₄]_٢⁻ و [sCry.H₂]^{٢+}[MnO₂Cl]_٢⁻.

قامت Al-Kafaji [٨٨] بتقدير كميات مايكروية من Fe(II) بالطريقة اللونية البسيطة باستخدام الكاشف الجديد (IV)Mn الناتج من اختزال البرمنكنات MnO₂⁻ في وسط حامضي من H₂SO₄ بتراكيز (١-١٠) مولاري بوصفه عاملاً "مؤكسداً قوياً"، ثم تم التقدير بالطريقة المجهادية باستخدام Mn(IV) لتقدير بعض العقاقير الصيدلانية.

استطاع Khalifa و آخرون [٨٩] من إستخلاص الكوبلت بواسطة C٦١٨ المذاب في الكلوروفورم حيث كان الشكل المقترح هو [C.E].Co OH⁺ ClO₄⁻، حيث كانت قيمة (D=٤) عند استخدام ٣ مولاري من NaClO₄ عند (pH=٥.٥) بحيث تكون قابلية الإستخلاص للإيثرات التاجية حسب التسلسل C٦١٨C٦<١٨C٦<DC١٨C٦<DB٢٤C٨<DB١٨C٦<C٥<DB١٨C٦<١٥<٢C٤. و في دراسة أخرى تم فصل و استخلاص الكوبلت عن النيكل بواسطة الايثر التاجي المتحد مع (PMBP) ١-phenyl-٣-١ methyl-٤-benzo-٥-pyrazolon [٩٠-٩١].

كما تمكن Al-Niami وآخرون [٩٢] من تعيين العناصر النزرة (الكوبلت و المنغنيز فضلاً عن الخارصين و النحاس و الحديد و النيكل و الكاديوم و الكروم و المغنيسيوم و العناصر النزرة جداً" مثل السلينيوم) في مصل دم المرضى المصابين باحتشاء العضلة القلبية و الذبحة الصدرية و الذين راجعوا المركز العراقي لأمراض القلب خلال عام ٢٠٠١ حيث أوضحت النتائج إن مستويات Co، Mn، و Cu تزداد مقارنة مع مجموعة السيطرة، أما بقية العناصر فنقل مقارنة مع السيطرة.

حضر Ameer وآخرون [٩٣] عضيدتين جديدتين من مشتقات الثايوالديهيد وفاعلهما مباشرة مع Co، Mn فضلاً عن Zn، و كانت الصيغ المقترحة Cl₂(H₂O) و CoC₇H₄S₂NO₂ و CoC₁₄H₁₁S₆(H₂O) و MnC₇H₅S₃ و ZnC₁₄H₈S₇N₂O₄S و ZnC₁₄H₁₁S₆ و أما معقد الثاليوم فيكون بهيئة Cl₂.TIC₁₄H₈S₇N₂O₄، وتم تشخيصها بواسطة (Thermogravimetric) TG و طيف الأشعة تحت الحمراء، و طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية فضلاً عن التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N).

كما أستخدم Kumagai و Ooto [٩٤] المنغنيز بهيئة Li-Mn-V-O بوصفها مواد إيجابية لإعادة شحن بطارية الليثيوم حيث أعطت فولتية مقدارها (٤V).

وقد حضر Shin وآخرون [٩٥] معقدات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Zn(II) بهيئة أيونات، حيث تمت الدراسة في محاليل المذيبات للسطوح غير الأيونية لـ Triton X-١٠٠ بواسطة التسحيح الطيفي و كانت الصيغة المقترحة للكوبلت في معقده (٢-) e Co(NCS)(٤).

تمكن Patel و Chikhalikar [٩٦] من إيجاد طريقة طيفية جديدة لتقدير الكوبلت المستخلص من التربة حيث أستخلص بهيئة Co(II)-SCN بواسطة N-Octyl amide في التلوين، حيث تكون المعقد عند طول موجي مقداره ٦٥٢ nm.

و في دراسة أخرى تمكن Yan وآخرون^[٩٧] من إستخدام الكوبلت المحمول على SiO_2 بهيأة عامل مساعد في تفاعل (Fisher Tropsch) لتخليق المركبات الهيدروكاربونية الثقيلة و التي تحتوي C-١٤ فأكثر.

إستخدم Fronaeus وآخرون^[٩٨] المنغنيز بوصفه عاملاً مساعداً في الطور المائي للاكسدة الذاتية لكبريتيت الهيدروجين عند دالة حامضية (٢.٤)، وعززوا دراستهم بالدراسة الحركية و الترموديناميكية. حيث ازدادت سرعة التفاعل عند إضافة Fe (III) إلى نظام Mn HSO_3^- / (II) بسبب تكوّن توازن إختزال للحديد

١-١٣ الهدف من البحث:-

تهدف الدراسة الحالية إلى :-

- ١ - تحضير معقد Mn(II) و Co(II) مع SO_3^{2-} و إستخلاصهما بوساطة الإيثر التاجي $\text{C}_6\text{H}_5\text{DB18}$ المذاب في مذيبات مختلفة.
- ٢ - دراسة تأثير زمن الإستخلاص و حساب الزمن الملائم للإستخلاص.
- ٣ - دراسة تأثير الدالة الحامضية (pH المحلول المائي) على عملية الإستخلاص.
- ٤ - دراسة تأثير المذيب على عملية الإستخلاص.

٥ - تعيين الدوال الترموديناميكية للمعقدات المتكونة ΔH_{ex} ، و ΔG_{ex} ، و ΔS_{ex} ، و ΔE_a^*

٦ - دراسة تأثير بعض الأيونات الموجبة: Ni^{2+} ، و Ba^{2+} ، و Cu^{2+} ، و K^+ على الإستخلاص؛ لكون ايونات Ni^{2+} و Cu^{2+} من الدورة نفسها و Ba^{2+} و K^+ التي تتنافس للحصول على فجوة الإيثر التاجي.

٧ - دراسة تأثير بعض الأيونات السالبة: SO_4^{2-} ، و $Cr_2O_7^{2-}$ ، و NO_3^- ، و Cl^- ، و Br^- ، و CN^- على الإستخلاص.

٨ - دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمعقد: معامل الإنكسار ، و درجة الإنصهار ، و التوصيلية.

٩ - محاولة تحديد شكل المعقد المتكون C_M/C_L ، و C_L/C_M وإيجاد K_{stab} .

الفصل الثاني المواد وطرائق العمل

Appartus

١-٣ الأجهزة المستخدمة

- (١) جهاز قياس الامتصاص الذري اللهبى.
Atomic Absorption Spectroscopy,(SP^٩,PYEUnicam-England) .
- (٢) جهاز هزاز ميكانيكي.
Shaker,Wirst action ,(Burvell Corporation Model ٧٥ PA. U.S.A).
- (٣) جهاز هزاز مع حمام مائي.
Shaker bath,(SB-١٦-Te,Tecam,Temporor-England).
- (٤) جهاز قياس الدالة الحامضية(رقمي)
Digital pH-meter,(Knick- England).
- (٥) أجهزة قياس الأشعة المرئية وفوق البنفسجية - ثنائية الحزمة من نوع:-
Double-beamUV.-Visible.Spectrophotometer,
١-(SP^٨-١٠٠,PYE Unicam - England)
٢- (Shimadzu-١٦٠ Japan)
٣-(Cintra^٥ – GBC Scientific Equipment,)
- (٦) جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء.
I.R,(٤٠٨ Shimadzu a-EA ١١٠٨ Japan).
- (٩) ميزان إلكتروني حساس ذو أربعة مراتب عشرية.
Digital balance,Sartoris,(BP ٣٠١٥- Germany).
- (١٠) جهاز قياس درجة الانصهار (رقمي).
Electrothermal Melting Point (Gowllands-England).
- (١١) جهاز قياس معامل الانكسار.
Refractrometer,(ZEISS,West Germany ١٣٠٧٤٣).
- (١٢) جهاز قياس التوصيلية (رقمي).
Digital Conductivitymeter(Alpha-٨٠٠,Courtcloud Ltd,In Dovr-England).

Chemical Material

٢-٢ المواد الكيميائية المستخدمة

يبين الجدول ١.٢ المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة ودرجة نقاوتها وشركاتها.
الجدول ١.٢ المواد الكيميائية المستخدمة ودرجة نقاوتها والشركات المجهزة لها.

ت	المادة	الصيغة	الشركة	النقاوة
١	Di-benzo aytle crown-٦	DB١٨C٦	Merck	>٩٨٪
٢	Sodium sulfite anhydrous	Na ₂ SO ₃	Merck	٩٨٪
٣	Cobalt(II) nitrate hexahydrate	Co(NO ₃) ₂ .٦H ₂ O	Merck	٩٩٪
٤	Tolune	C ₇ H ₈ CH ₃	Merck	٩٩٪
٥	Nitrobenzene	C ₆ H ₅ NO ₂	Merck	٩٩٪
٦	Nickel(II) chloride hexahydrate	NiCl ₂ .٦H ₂ O	Merck	٩٩٪
٧	Hydrochloric acid	HCl	Merck	٣٧.٥٪
٨	Nitric acid	HNO ₃	Merck	٧٠٪
٩	Barium chloride dihydrate	BaCl ₂ .٢H ₂ O	Merck	٩٩٪
١٠	١,٢-Dichloroethane	١,٢-DCE	Flow	٩٩.٩٪
١١	Potassium cyanide	KCN	G.P.R	٩٩٪
١٢	Potassium bromide	KBr	M&B	٩٩٪
١٣	Potassium chloride	KCl	J.T.Baker	٩٩٪
١٤	Manganese(II) chloride tetrahydrate	MnCl ₂ .٤H ₂ O	Fluka	>٩٩٪
١٥	Potassium nitrate	KNO ₃	Fluka	٩٨٪
١٦	Potassium dichromate	K ₂ Cr ₂ O ₇	RDSH	٩٩٪
١٧	Potassium sulfate	K ₂ SO ₄	BDH	٩٩٪
١٨	Copper(II) chloride	CuCl ₂	BDH	٩٩٪
١٩	Sodium hydroxide	NaOH	BDH	٩٩٪
٢٠	Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	BDH	٩٩٪
٢١	Benzene	C ₆ H ₆	BDH	٩٩.٧٪

٣-٣ تحضير المحاليل القياسية Preparation of Standard Solutions

٣-٣-١ محلول ايون المنغنيز (II) القياسي الخزين (١mg Mn(II)/mL)

Standard Stock Solution of Manganese(II) ion

حضر من إذابة (٠.٣٦٠٢) غرام من كلوريد المنغنيز MnCl₂.٤H₂O في كمية قليلة من الماء المقطر و إضافة (١.٠) مللتر من حامض الهيدروكلوريك المركز (لمنع التحلل المائي) ثم يكمل الحجم الى ١٠٠ مللتر بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مللتر.

٢-٣-٢ محلول ايون الكوبلت (II) القياسي الخزين (١ mg Co(II)/mL)

حضر من إذابة (٠.٤٩٤٠) غرام من نترات الكوبلت $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ في كمية قليلة من الماء المقطر و اضافة (١.٠) مللتر من حامض النتريك المركز (لمنع التحلل المائي) و يكمل الحجم الى ١٠٠ مللتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مللتر.

٣-٣-٢ محلول الايثر الناجي القياسي الخزين (٠.٠١) مولاري

Standard Stock Solution of Crown Ether Solution

حضر من إذابة (٠.٣٦٠٤) غرام من مادة DB18C6 في ١٠٠ مللتر من المذيبات {٢,١ ثنائي كلوروايثان (DCE-١,٢) أ و البنزين (Benzene) أ و النايثروبنزين (N.B)} في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مللتر.

٤-٣-٢ محلول كبريتيت الصوديوم القياسي الخزين (١.٥) مولاري

Standard Stock Solution of Sodium Sulfite Solution

حضر من إذابة (١٨.٩٠) غرام من مادة Na_2SO_3 في ١٠٠ مللتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مللتر.

٥-٣-٢ محلول كبريتات البوتاسيوم (٠.١) مولاري

حضر من إذابة (١.٧٢٧) غرام من مادة K_2SO_4 في ١٠٠ مللتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مللتر.

٦-٣-٢ محلول كلوريد البوتاسيوم (٠.١) مولاري

حضر من إذابة (٠.٧٤٦) غرام من مادة KCl في ١٠٠ مللتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مللتر.

٧-٣-٢ محلول دايكرومات البوتاسيوم (٠.١) مولاري

حضر من إذابة (٢.٩٤١٩) غرام من مادة $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ في ١٠٠ مللتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مللتر.

٨-٣-٢ محلول نترات البوتاسيوم (٠.١) مولاري

حضر من إذابة (١.٠١١) غرام من مادة KNO_3 في ١٠٠ مللتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مللتر.

٩-٣-٢ محلول بروميد البوتاسيوم (٠.١) مولاري

حضر من إذابة (١.١٩٠) غرام من مادة KBr في ١٠٠ مللتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ مللتر.

١٠-٣-٢ محلول كلوريد النيكل (٠.١) مولاري

حضر من إذابة (٢.٣٧٧) غرام من مادة $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ في ١٠٠ ملتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ ملتر.

١١-٣-٢ محلول كلوريد النحاس (٠.١) مولاري

حضر من إذابة (١.٣٤٤) غرام من مادة CuCl_2 في ١٠٠ ملتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ ملتر.

١٢-٣-٢ محلول كلوريد الباريوم (٠.١) مولاري

حضر من إذابة (٢.٤٤٢) غرام من مادة $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في ١٠٠ ملتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ١٠٠ ملتر.

٣-٢ طرائق العمل لاستخلاص المنغنيز (II) و الكوبلت (II)

١-٤-٢ بناء منحنيات المعايرة

٢-٤-٢ بناء منحنى المعايرة للمنغنيز (II) و الكوبلت (II)

تم تعيين منحنى المعايرة للمنغنيز (II)، وذلك من خلال تحضير سلسلة من المحاليل القياسية للمنغنيز من المحلول الخزين و بطريقة التخفيف حيث تراوحت التراكيز المحضرة من (١- ١٠٠) جزء بالمليون، و يتم قياس امتصاصية المحاليل باستخدام جهاز الإمتصاص الذري اللهيبي و بعد ضبط الظروف القياسية لعمل الجهاز من طول موجي، و شدة تيار مصباح الكاثود المجوف للمنغنيز، و بنفس الطريقة أعلاه يتم إيجاد منحنى المعايرة للكوبلت (II)؛ ثم يتم رسم العلاقة بين الإمتصاصية و التراكيز و فيه يحسب تراكيز كل من المنغنيز و الكوبلت بوحدات الـ ppm (جزء بالمليون) و بعد معالجة النتائج بطريقة Least Squer Method ؛ يتم إيجاد العلاقة:

$$= \frac{Abs. - Intercept}{Slope} [M^{+n}]_{ppm} \quad \dots(٢-١)$$

و من خلال علاقة الخط المستقيم للمنغنيز في الشكل (١) وجد ان :-

$$R^2 = ٠.٩٩٧٥$$

$$Slope = 0.0014$$

$$Intercept = ٠.٠٠٠٤$$

و من خلال علاقة الخط المستقيم للكوبلت في الشكل (٢) وجد ان :-

$$R^2 = ٠.٩٩١٥$$

$$Slope = ٠.٠٠٨٠$$

$$Intercept = ٠.٠٢٩٣$$

٣-٤-٢ تعيين النسب المئوية للاستخلاص (E%)

Determination of Extraction Percent

تم استخدام (٨ppm) من المنغنيز و الكوبلت كلا على حده مع تراكيز معينة من كبريتيت الصوديوم في حجم (٢٥) ملتر ثم تم رج المحاليل المائية مع (١٠) ملتر من (١ × ١٠ مولاري من محلول الايثر التاجي DB١٨C٦ المذاب في (DCE-١,٢) او Benzene أو N.B) على التوالي. وكانت أزمنة الرّج (١٥) دقيقة للمنغنيز و (٢٠) دقيقة للكوبلت، حيث يقوّ المنغنيز و الكوبلت المتبقيان بعد عملية الإستخلاص في الطبقة المائية بوساطة جهاز الإمتصاص الذري اللهيبي ؛ و بالاستفادة من منحني المعايرة يتم إيجاد المتبقي من المنغنيز و الكوبلت، حسب العلاقة^[٣٣] (٢-١) :

حيث يتم استخراج الـ Intercept و Slope من منحني المعايرة في الشكل (١) و (٢).
اما كمية الأيون المستخلص الى الطبقة العضوية فيقدر من خلال طرح كمية الأيون المتبقي في الطور المائي من كمية الأيون الكلية في الطور المائي قبل عملية الاستخلاص ثم تحسب نسب التوزع عندما $D = K_d [١٠]$ حيث :-

$$D = \frac{C_{org.} \cdot V_{org.}}{C_{aq.} \cdot V_{aq.}} \dots (٢-٢)$$

حيث $V_{org.} = ١٠$ ملتر، $V_{aq.} = ٢٥$ ملتر.
 $C_{aq.}$, $C_{org.}$ يمثلان تراكيز الأيون في الطور العضوي و المائي بوحدة الـ ppm على التوالي .
يستفاد من الـ D في حساب النسب المئوية للاستخلاص E% حسب العلاقة^[٩٩, ١٠]:

$$E\% = \frac{D}{D + \left(\frac{V_{org.}}{V_{aq.}} \right)} \times 100 \dots (٢-٣)$$

٢-٤-٤-٢ تحديد الظروف التجريبية الفضلى للاستخلاص

Optimum of Experimental Condition for Extraction

لغرض إيجاد الظروف الفضلى لإستخلاص المنغنيز و الكوبلت، تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة الآتية على قيم النسب المئوية للاستخلاص:

٢-٤-٤-٢ تأثير تركيز Na_2SO_3 على قيم النسب المئوية للاستخلاص

Effect of Na_2SO_3 Concentraion on E% -Values

تمت دراسة تأثير تغير تركيز Na_2SO_3 في الطور المائي بتراكيز مولاري مع كلا من Mn(II) و Co(II) بتراكيز (٨ppm) بحجم (٢٥) ملتر مع (١٠) ملتر من (١ × ١٠^{-٣}) مولاري من الايثر التاجي DB١٨C٦ المذاب في (DCE-١,٢) أو Benzene أو N.B على التوالي. و بوزن رّج (١٠) دقائق و عند pH المحلول الذي يتراوح بين (٨-٨.٥) للـ Mn(II) و (٣-٣.٥) للـ Co(II) قبل عملية الاستخلاص عند درجة ٣٠٣K (٣٠°C).

٢-٤-٤-٢ تأثير زمن التماس للرج

Shaking Time effect on E% -Values

بعد تثبيت تركيز Na_2SO_4 المناسب للاستخلاص مع Mn(II) و Co(II) يتم تحديد زمن التماس المناسب، حيث تم رَج المحاليل من (٥-٣٠) دقيقة لكل عنصر لوحده.

٣-٤-٤-٣ تأثير الدالة الحامضية (pH الطور المائي) على قيم النسب

المئوية للاستخلاص

Effect of pH of aqueous phase on the E% -Values

بعد ضبط الظروف أعلاه تم دراسة تأثير pH المحلول على قيم النسب المئوية للاستخلاص باستخدام سلسلة من المحاليل ذات دوال حامضية تتراوح من (١-١٢) لمحاليل Mn(II) و Co(II) كلا على حده، و ذلك بإضافة قطرات من حامض الهيدروكلوريك المخفف أو محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف الى المحاليل المائية للعنصرين.

٣-٤-٤-٤ تأثير المذيب على قيم النسب المئوية للاستخلاص

Effect of Solvent on the E% -Values

بعد ضبط الظروف أعلاه تم استخدام ($10^{-3} \times 1$) مولاري من الإيثر التاجي DB18C6 المذاب في مذيبات مختلفة (DCE-1,2 أو Benzene أو Nitrobenzene ، أو Chlorobenzene أو Toluene ، أو مزيج من (٥٠:٥٠) و (٣٠:٧٠) من Toluene : Nitrobenzene على التوالي.

٣-٤-٤-٥ تأثير وجود بعض الأيونات الموجبة على قيم النسب المئوية

للاستخلاص

Effect of Presence of Cations on E% -Values

لغرض دراسة بعض الأيونات الموجبة على قيم النسب المئوية للاستخلاص، تم استخدام الأملاح الآتية بهيأة كلوريدات (K^+ , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+}) عند الظروف الفضلى أعلاه حيث تم اضافة (١.٠) مللتر من الأملاح بتركيز مختلفة بحيث يكون التركيز النهائي في الطبقة المائية ($10^{-4} \times 7$ و $10^{-4} \times 1$ و $10^{-4} \times 2$) مولاري مضافة الى المحلول المائي للمغنيز و الكوبلت على التوالي.

٣-٤-٤-٦ تأثير وجود بعض الأيونات السالبة على قيم النسب المئوية

للاستخلاص

Effect of Presence of Anions on E% -Values

لغرض دراسة بعض الأيونات السالبة على قيم النسب المئوية للاستخلاص، تم استخدام أملاح البوتاسيوم بهيأة (SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , Cl^- , CN^- , Br^-) عند الظروف الفضلى أعلاه حيث تم اضافة (١.٠) مللتر من الأملاح بتركيز مختلفة بحيث يكون التركيز النهائي في الطبقة المائية ($10^{-4} \times 7$ و $10^{-4} \times 1$ و $10^{-4} \times 2$) مولاري مضافة الى المحلول المائي للمغنيز و الكوبلت على التوالي.

٣-٤-٧- تعيين الدوال الترموديناميكية

Thermodynamics Functions Determination

بعد ضبط التركيز الأمثل لـ Na_2SO_3 ، وزمن الرّج، و pH المحلول للمغنيز و الكوبلت على التوالي، تم دراسة الدوال الترموديناميكية حيث فصل المعقد عن الطبقة المائية عند درجات حرارية مختلفة تتراوح من (٣٠-٥) م؛ ثم تحسب قيم نسب التوزع (D).

ترسم العلاقة بين $\ln D$ و $1/T$ حسب معادلة فان ت هوف ايزوكور Vant Hoff Isochor [١٠١-١٠٠]:

$$\ln K_{ex.} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad \dots(٢-٤)$$

حيث يمكن الاستعاضة عن $K_{ex.}$ بوساطة D [١٠٢]

$$K_{ex.} = \frac{[M(C.E)]_m^{+n} [A]_n^-}{[A]_n^- [M^{n+}] [C.E]_{aq}^m} \quad \dots (٢-٥)$$

حيث M^+ الأيون الفلزي الضيف الذي تكافؤه n (عمليا Na^+)
C.E الايثر التاجي المضيف (عمليا $\text{DB}^{18}\text{C}6$)
 $K_{ex.}$ ثابت الاستخلاص.

$$K_{ex.} = \frac{D}{[M^{n+}] [C.E]_{org}^m} \quad \dots(٢-٦)$$

[So_3^{2-} مع Co(II) أو Mn(II)] الجزء السالب من معقد A⁻

و باعادة ترتيب المعادلة (٢-٦) ينتج [١٠٣]

$$D = K_{ex.} [M^{n+}] [C.E]_{org}^m \quad \dots(٢-٧)$$

عند الظروف الفضلى سيكون تركيز $[M^{n+}]$ و $[C.E]_{org}^m$ ثابتا لذا يهمل

$$\therefore D \cong K_{ex.} = K_d \quad \dots(٢-٨)$$

و من ثم فان [١]:

$$D = K_d = \text{Exp}(\Delta S^\circ / R) \cdot \text{Exp}(-\Delta H^\circ / RT) \cong a \cdot \text{Exp}(-\Delta H^\circ / RT) \quad \dots(٢-٩)$$

لذلك:

$$\ln D = \frac{-\Delta H_{ex.}}{RT} + \text{Constant} \quad \dots(٢-١٠)$$

و يمكن إيجاد قيمة ΔG° من العلاقة [١٠١] :-

$$\Delta G^\circ_{\text{ex}} = -RT \ln K_d \dots\dots(٢-١١)$$

وأستناداً الى معادلة (٢-٨) سوف يتم الحصول على [١٠٤] :

$$\Delta G^\circ_{\text{ex}} = -RT \ln D_{\text{ex}} \dots\dots(٢-١٢)$$

و يمكن إيجاد $\Delta S^\circ_{\text{ex}}$ من معادلة كبس Gibbs equation [١٠٣-١٠١]

$$\Delta G^\circ_{\text{ex}} = \Delta H^\circ_{\text{ex}} - T \Delta S^\circ_{\text{ex}} \dots\dots(٢-١٣)$$

٢-٤-٤-٨ إستقرارية المعقد مع الزمن

The Stability of Complex with the time

تتم دراسة حركية التفاعل عند ضبط الظروف الفضلى من تركيز كبريتيت الصوديوم اللازم للتفاعل مع Mn(II) و Co(II) و الدالة الحامضية لكلا المحلولين، حيث يتم رجّ الطبقة المائية مع الطبقة العضوية عند درجة حرارة K(٣٩٣, ٣٨٨, ٣٨٣) ، مع تغير زمن الرج عند كل درجة حرارية من (٥-٣٠) دقيقة ، و بالاستعانة بقيم ΔH_{ex} ، يمكن إيجاد طاقة التنشيط (E_a^*) من خلال العلاقة [١٠٤] :

$$E_a^* = nRT + \Delta H_{\text{ex}} \dots\dots(٢-١٤)$$

٢-٤-٤-٩ تعيين التركيب المحتمل للمعقدات المستخلصة في الطور العضوي

Determination of Expected Structure of Extracted Complexes in the organic phase

بعد ضبط الظروف الفضلى لمعقدات Mn(II) و Co(II) كلا على حده، يتم إيجاد أفضل طول موجي لمعقداتهما بواسطة جهاز الأشعة المرئية و فوق البنفسجية، حيث تم استخدام طريقة النسب المولية Yoe & Jones method [١٠٥]، حيث يتم تحضير سلسلة من محاليل الـ Mn(II) و سلسلة من محاليل الـ Co(II) مع Na_2SO_3 بتركيز مناسبة و يثبت تركيز الإيثر التاجي، و تقرأ الأمتصاصية للطبقة العضوية. ثم ترسم العلاقة [١٠٨] بين الأمتصاصية Abs. مع C_M/C_L ، بعدها يمكن إيجاد نسبة C_L/C_M من خلال تثبيت تركيز Mn(II) و Co(II)

بتراكيز (4.04×10^{-6}) مولاري و (2.7×10^{-6}) مولاري على التوالي من دون اضافة Na_2SO_3 الى الطبقة المائية، و يتم ضبط الدالة الحامضية للمحلول و زمن الرّج عند $303 K$ ، و يتم تحضير سلسلة من محاليل الايثر التاجي و سلسلة من محاليل التصفير و تقاس إمتصاصية الطبقة العضوية، و ترسم^[١٠٦] Abs. مقابل C_L/C_M . تم مقارنة الطريقة باستخدام جهاز الإمتصاص الذري اللهي حيث يتم قياس المتبقي من $Mn(II)$ و $Co(II)$ في الطبقة المائية بعد عملية الإستخلاص، و بعد إجراء الحسابات المناسبة؛ يتم رسم $\log D$ مع C_M/C_L وكذلك $\log D$ مع C_L/C_M (ملاحظة الايثر التاجي مذاب في النايتروبنزين بأعتبره المذيب الأكثر توفراً^(١١)).

٢-٤-٤-١٠ إيجاد بعض الخواص الفيزيائية

Determination the some physical properties

Refractive Index

I- معامل الانكسار

يتم إيجاد معامل الانكسار (R.I) للمذيب أولاً" ثم للايثر التاجي المذاب في ذلك المذيب و أخيراً" يقاس معامل الانكسار للمعقد عند الظروف الفضلى.

Electrical Conductivity

II- التوصيلية الكهربائية

يتم معايرة جهاز التوصيلية و تثبيت التردد الملائم، ثم يتم إيجاد التوصيلية للمذيب النقي الخالي من الرطوبة، و بعد ذلك يتم إيجاد التوصيلية للأثير التاجي المذاب في المذيبات المستخدمة في الدراسة و أخيراً" يتم إيجاد توصيلية المعقدات المتكونة.

Melting Point

III- درجة الانصهار

لإيجاد درجة الانصهار للمعقد؛ يتم استخدام (٨ ppm) أي مايعادل (4.04×10^{-6}) مولاري من $Mn(II)$ و (2.7×10^{-6}) مولاري من $Co(II)$ ، و يضاف اليهما (٠.١) مولاري متن Na_2SO_3 عند الدالة الحامضية المناسبة ($pH = 12$) و بحجم (٢٥) مللتر مع (١٠) مللتر من الإيثر التاجي $DB18C6$ بتركيز (٠.١) مولاري و يتم الرّج عند (١٥) دقيقة و (٢٠) دقيقة على التوالي، ثم تفصل الطبقة العضوية و تسخن الى $353 K$ و يبرد بالقرب من $273 K$ ، ثم ترشح و يجمع الراسب، و تجرى له عملية إعادة بلورة (Recrystalization) بوساطة اذابة الراسب بالأسيتون و التسخين الى $323 K$ ، و بعدها يرشح و يبرد الراشح مع التحريك لحين ظهور البلورات، ثم يتم السماح للمذيب (الأسيتون) بالتطاير؛ و ذلك بترك البيكر في حاوية تجفيف لمدة ١٢ ساعة تقريباً، ثم تجمع البلورات بحرص و تطحن و توضع في انبوبة شعرية و تقرأ درجة الانصهار بوساطة جهاز قياس درجة الانصهار الرقمي.

٢-٤-٤-١١ تأكيد تكوين المعقدات

Conformation of complexes formation

لغرض تأكيد تكوين المعقدات تم إجراء التحاليل الآتية:-

أ-تحليل الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV.-VIS.)

بعد ضبط الظروف الفضلى لمعقدات Mn (II) و Co(II) يتم إجراء مسح للمعقدات المحضرة في المذيبات العضوية (DCE-١,٢ أو Benzene أو N.B) و مسح لمحاليل الإيثرات التاجية مع Na_2SO_3 في المذيبات أعلاه ؛ فضلا" عن مسح للمذيبات مع الإيثر التاجي.

II- طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

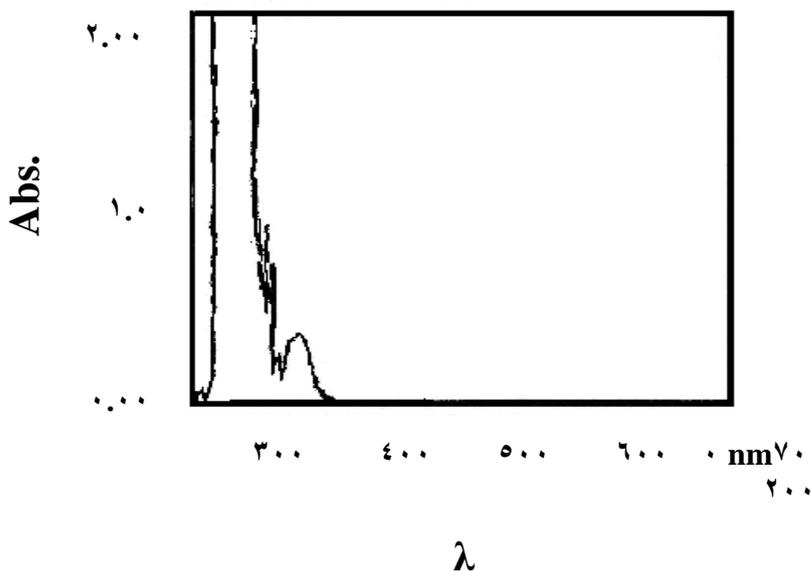
تم إجراء تحاليل الأشعة تحت الحمراء للإيثر التاجي مع Na_2SO_3 ثم للإيثر التاجي مع معقدات Mn(II) و Co(II) كلا" على حده؛ وذلك بأخذ كمية مناسبة من الإيثر التاجي، و معقد Mn(II) ، و معقد Co(II) بهيأة راسب كلا" على حده و مزجها مع كمية مناسبة من KBr و ضغطهم ثم يتم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء بواسطة جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء.

٣-٥ دراسة تأكيد تكوين المعقدات

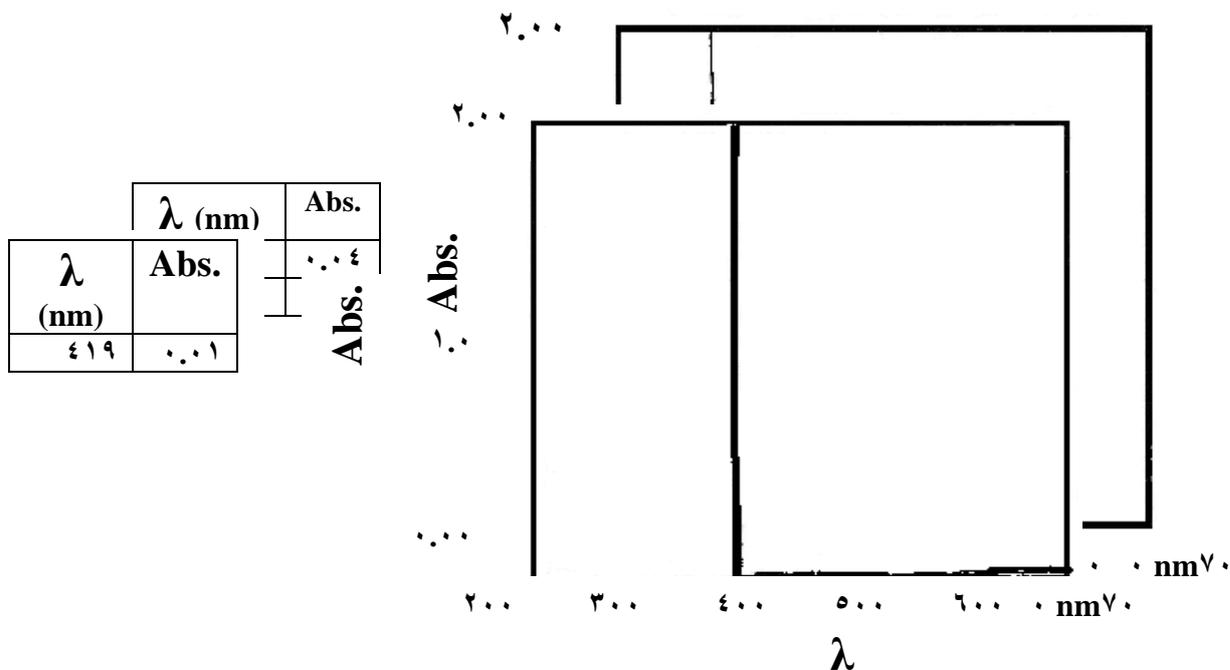
٣-٥-١ طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية

من خلال الأشكال (٢٢-٢٤) يتضح طيف DB^{١٨}C^٦ مع الـ ١,٢-DCE ، و Benzene ، و N.B.

λ (nm)	Abs.
٢٤٣	٠.٨ ٠
٢٥٣	٠.٣ ٣
٢٥٥	٠.١ ٦
٢٥٨.٥	٠.٥ ٧
٢٦١.٥	٠.٢

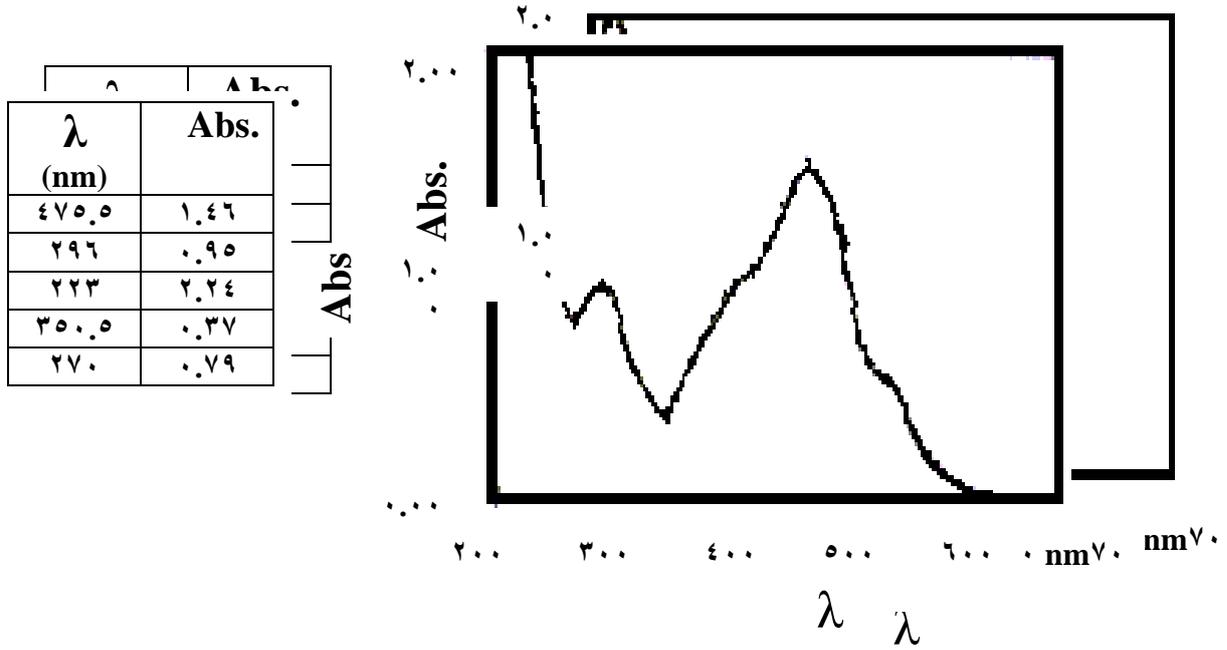


الشكل (٢٢): طيف إمتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ DB^{١٨}C^٦ في الـ ١,٢-DCE .

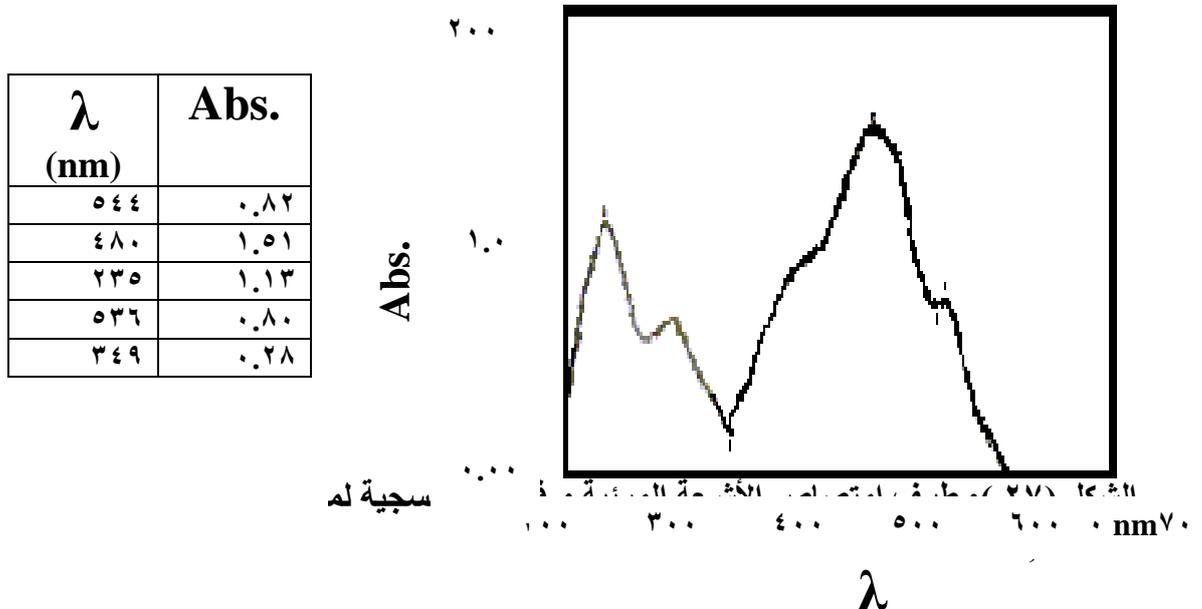


الشكل (٣) الشكل (٢٤): طيف إمتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ DB^{١٨}C^٦ في الـ N.B.

بينما من خلال الأشكال (٢٥-٢٧) يتضح ان الحزمة عند $\lambda = ٤٧٥ \text{ nm}$ مع DB18C6 مع SO_3^{2-} بوصفها حزمة " مميزة " عانت إنزياح أزرق في معقد المنغنيز (II) مع الإيثر التاجي و إنزياح أحمر في معقد الكوبلت (II) مع الإيثر التاجي؛ وهذا يعود إلى أن المنغنيز لا يسحب الكثافة الإلكترونية لعدم امتلاكه أوربيتال (d) ، بينما الكوبلت سوف يسحب الكثافة الإلكترونية نحوه لامتلاكه أوربيتال (d) حيث تصبح القيمة ٤٦٩ nm و ٥٤٤ nm على التوالي. وهذا ينسجم مع انسحاب منطقة الإمتصاص في طيف I.R من $٦٨٠-٦٥٠ \text{ سم}^{-١}$ باتجاه امتصاص أقل عند طول موجي ٥١٠ nm .

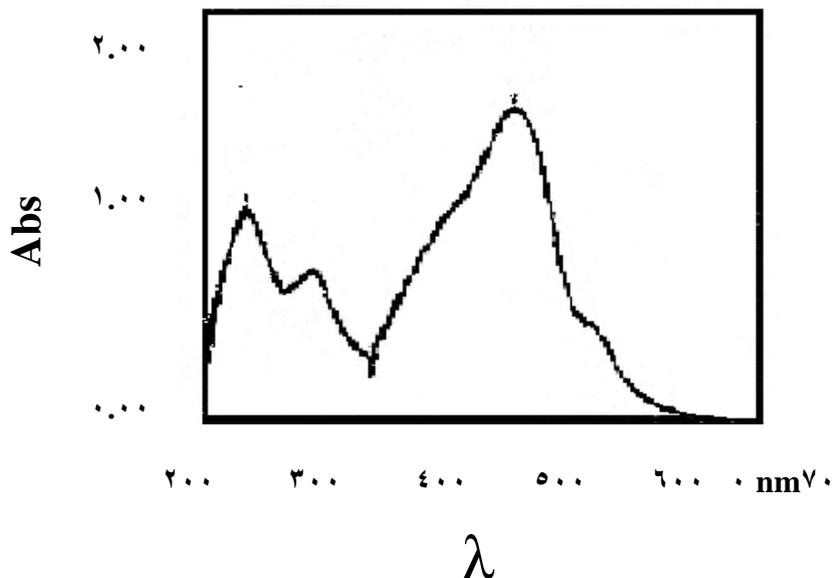


الشكل (٢٥) : طيف إمتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ SO_3^{2-} مع DB18C6 في الـ DCE ١,٢



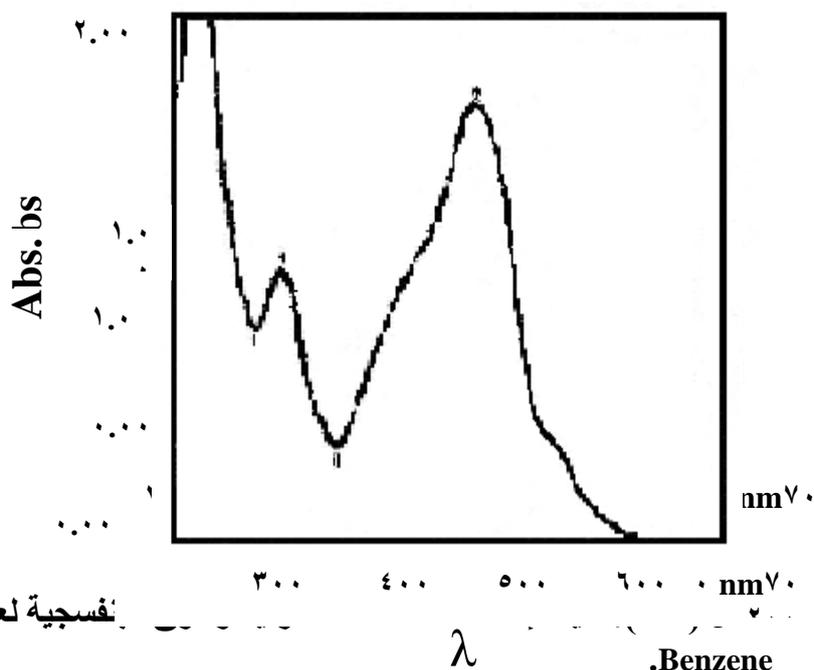
أما في حالة استخدام الـ Benzene بوصفه مذيباً "فالشكل (٢٨-٣٠) توضح إزاحة الحزمة 474 nm نحو الإزاحة الحمراء في حالة المنغنيز (II) عند 499 nm وإزاحة قليلة جداً في حالة الكوبلت (II) عند 474.4 nm ، وهذا يعود إلى الكثافة العالية للـ Benzene التي تؤدي إلى تداخل كبير بين المذيب والمعدن معطية إزاحة حمراء في حالة المنغنيز (II) وإزاحة ضئيلة جداً في حالة الكوبلت (II).

λ (nm)	Abs.
474	1.04
235	1.04
348.5	0.26



الشكل (٢٨) طيف إمتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ SO_3^{2-} مع DB18C6 في الـ Benzene .

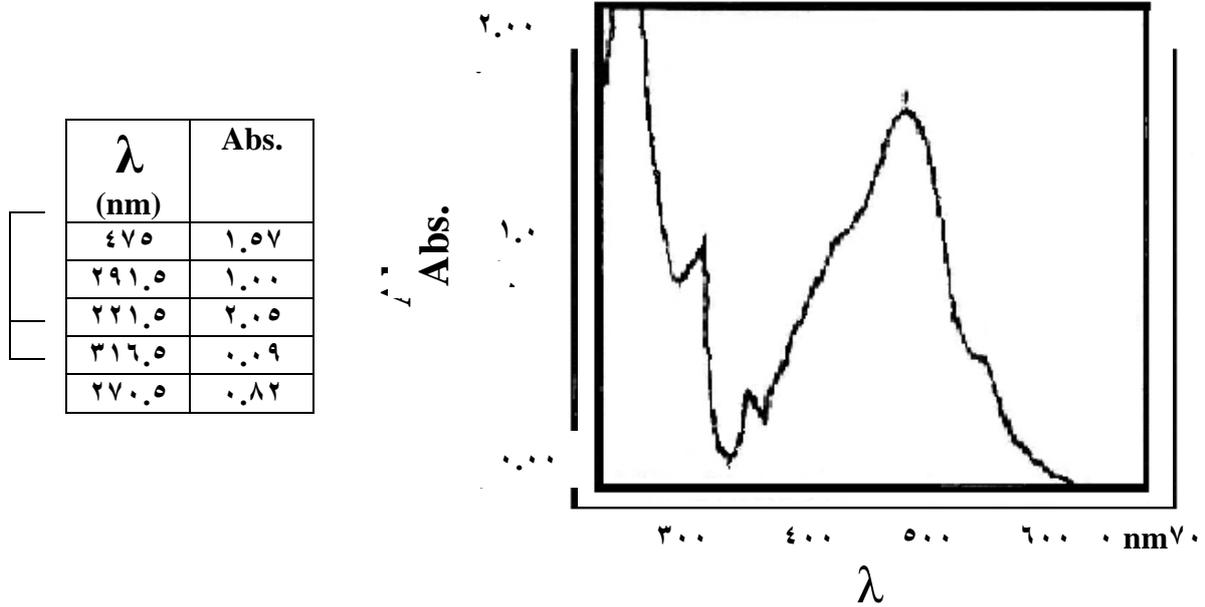
λ (nm)	Abs.
474.5	1.70
295.5	1.08
22.5	2.26
345.5	0.40
270.0	0.84



بنفسجية لعقد المنغنيز (II) في الـ

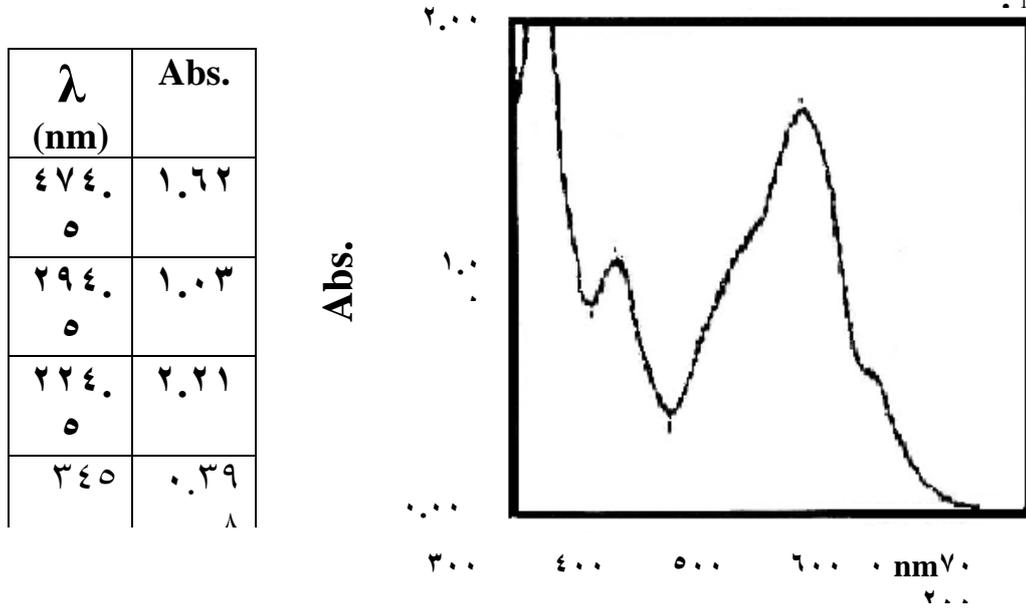
الشكل (٣٠): طيف إمتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمعدن الكوبلت (II) في الـ Benzene

و في حالة استخدام الـ N.B بوصفه مذيباً؛ فالأشكال (٣١-٣٣) توضح إن حزمة الامتصاص 477 nm تعاني إزاحة زرقاء مع معقد المنغنيز (II) عند 475 nm و إزاحة زرقاء أيضاً عند 474.5 nm في حالة معقد الكوبلت (II) وهذا يعود الى الكثافة القليلة [١٢٧].



الشكل (٣٢): طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمعقد المنغنيز (II) في N.B.

السحل (٣١): طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ SO_2 مع $\text{DB}18C6$ في الـ N.B.



الشكل (٣٣): طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمعقد الكوبلت (II) في الـ N.B.

٣-٥-٢ طيف الأشعة تحت الحمراء

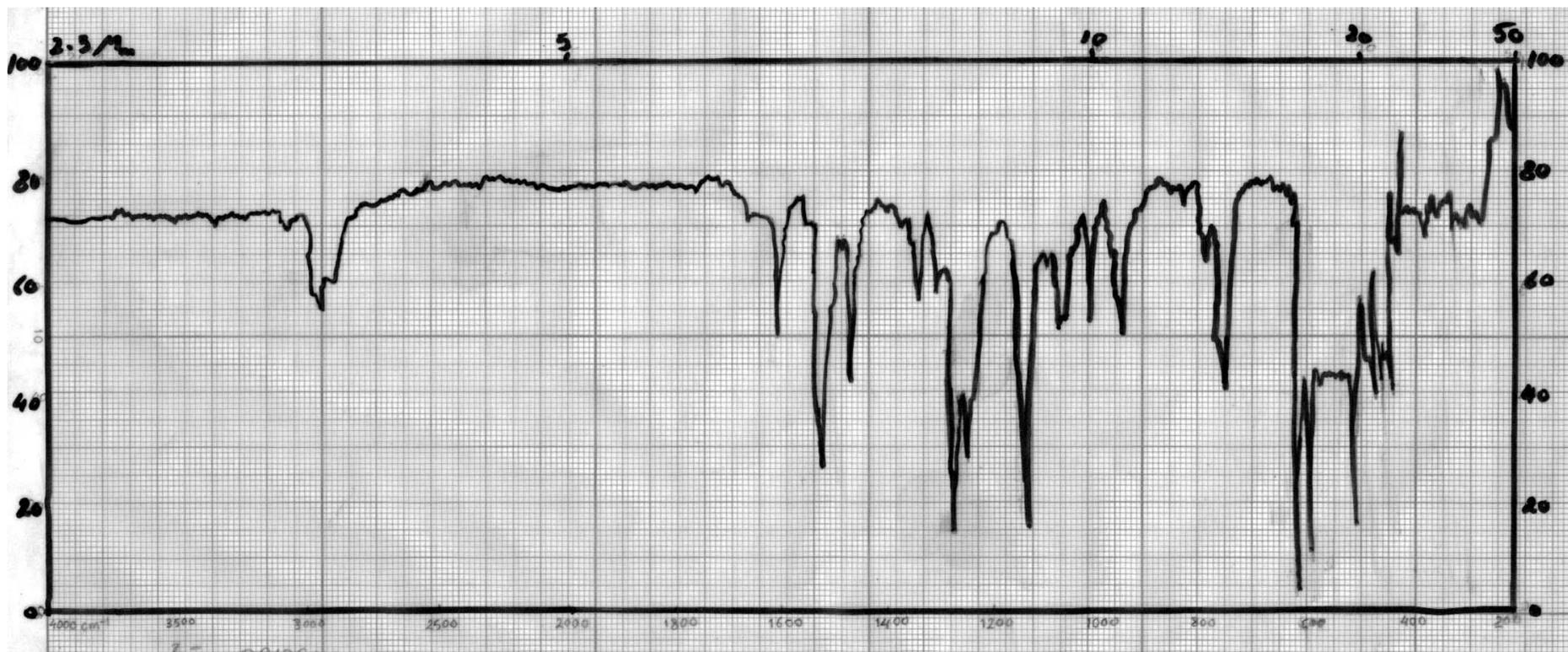
من خلال الأشكال (٣٤-٣٦) ظهرت حزم مميزة، و من خلال الشكل (٣٤) و الجدول (٢٩): يتضح إن الحزم المميزة ل- SO_3^{2-} مع $DB18C6$ كالاتي:

الجدول (٢٩): حزم طيف الأشعة تحت الحمراء I.R.

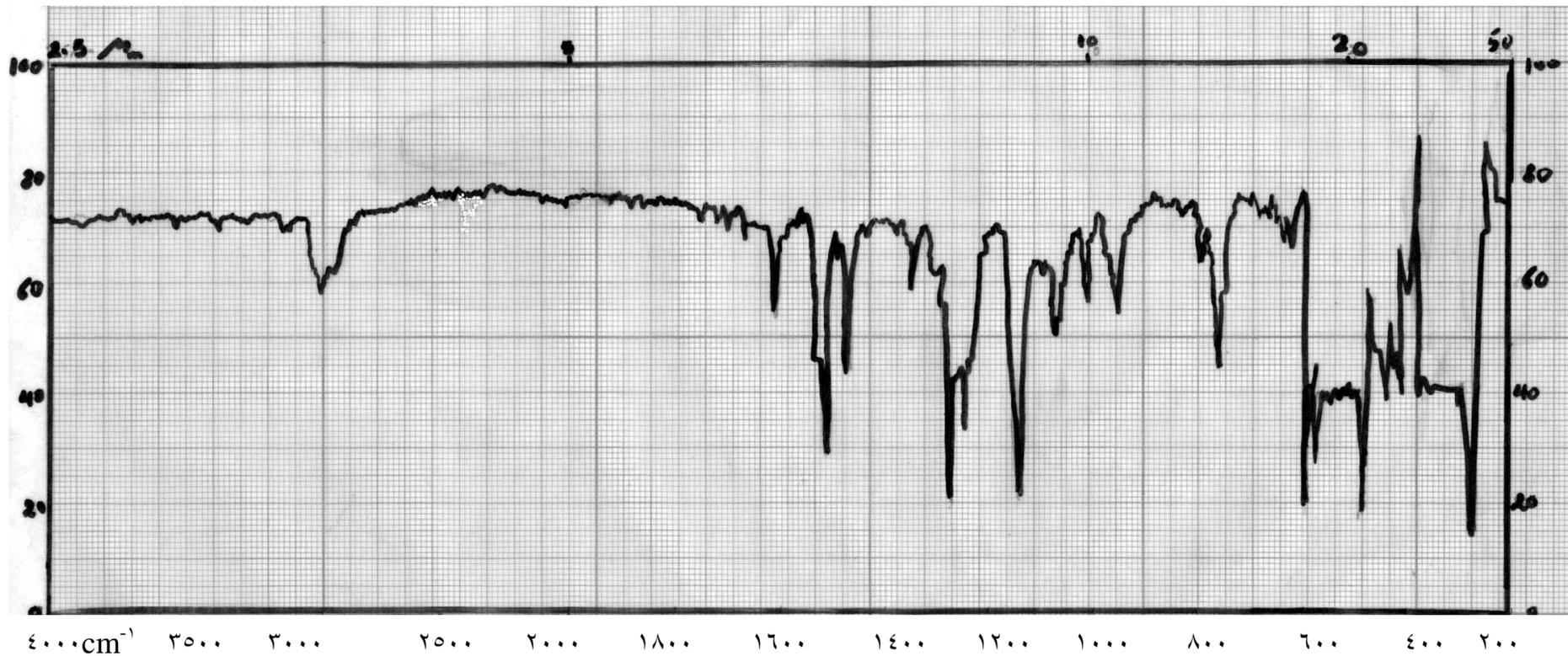
الحزم	تفسيرها
١٢٥٠ سم ^{-١} الى ١٢٧٥ سم ^{-١}	تعود الى الإيثرات التاجية الأروماتية
١١٥٠ سم ^{-١}	الجزء الألفاتي في الإيثر التاجي
٣١٠٠ سم ^{-١}	C-H الأروماتية
٢٩٠٠ سم ^{-١} الى ٣٠٠٠ سم ^{-١}	C-H الألفاتية
١٤٨٠ سم ^{-١} الى ١٦٢٠ سم ^{-١}	الرزنانس
١٠٣٠ سم ^{-١}	C-C-O-O-CO-C
٦٢٠ سم ^{-١} الى ٦٥٠ سم ^{-١}	SO_3^{2-}
١١٠٠ سم ^{-١}	C-O-C

من خلال الشكل (٣٥) يتضح ان هنالك إزاحة لحزمة SO_3^{2-} من (٦٢٠ إلى ٦٥٠) سم^{-١} و تحولها من (٦٣٥ الى ٦٩٠) سم^{-١} و هذا يعود الى طبيعة المنغنيز (II) الذي لا يسحب الألكترونات نحوه لعدم امتلاكه اوربتال (d).

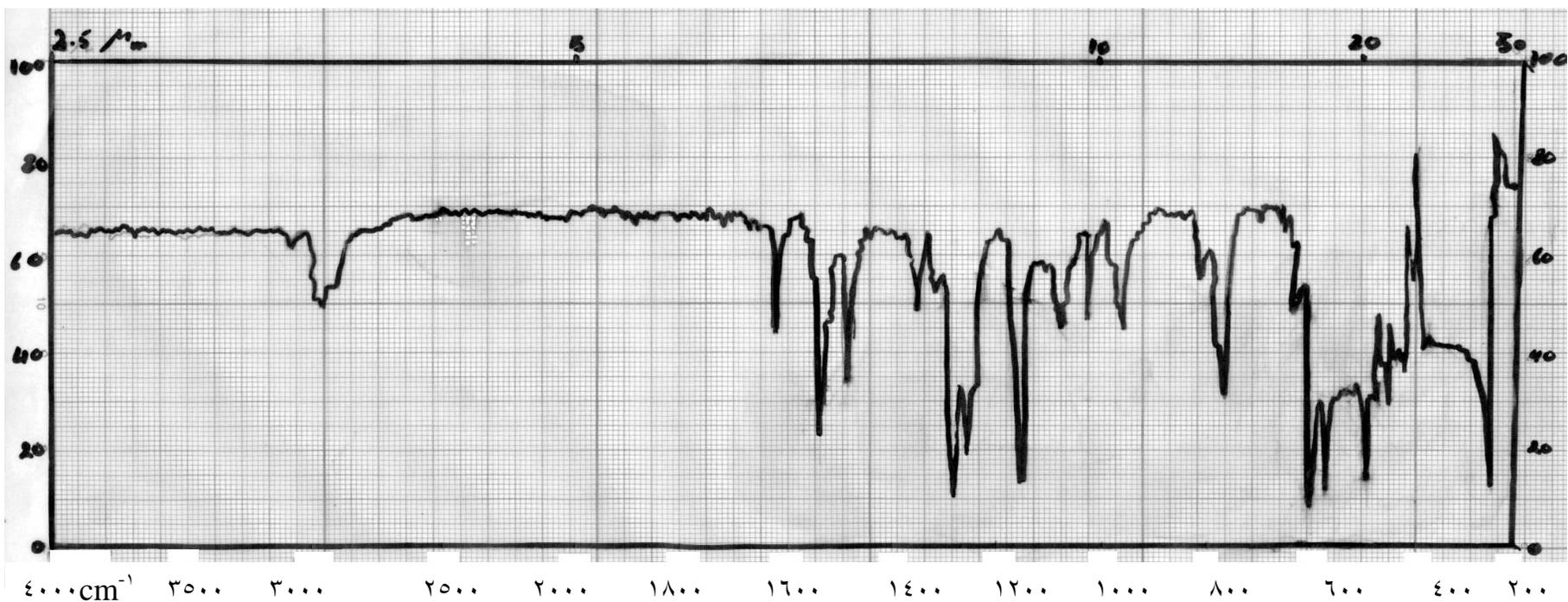
اما الشكل (٣٦) فيوضح من خلاله ان حزمة SO_3^{2-} (٦٥٠-٦٢٠) سم^{-١} تزاح نحو (٦٥٠ الى ٦٨٠) سم^{-١} [١٢٧-١٢٩].



الشكل (٣٤) طيف الاشعة تحت االحمراء لمعقد $\text{DB18C6} + \text{SO}_3^{2-}$



الشكل (٣٥) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد Mn (II) مع $C_6H_{18}DB$



الشكل (٣٦) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد Co(II) مع

DMF

قائمة الأشكال

رقم الصفحة	اسم الشكل	رقم الشكل
٣١	منحني المعايرة لتقدير المنغنيز (II)	الشكل (١)
٣٢	منحني المعايرة لتقدير الكوبلت (II)	الشكل (٢)
٣٤	تأثير تركيز كبريتيت الصوديوم على قيم النسب المئوية لإستخلاص المنغنيز (II)	الشكل (٣)
٣٨	تأثير اختلاف الدالة الحامضية على قيم النسب المئوية لإستخلاص المنغنيز (II)	الشكل (٤)
٣٩	تأثير اختلاف قطبية المذيب على قيم النسب المئوية لإستخلاص المنغنيز (II)	الشكل (٥)
٤٤	تأثير درجة الحرارة على قيم نسب التوزيع للمنغنيز (II) $D_{Mn(II)}$	الشكل (٦)
٤٦	استقرارية معقدات المنغنيز (II) مع الزمن عند درجات حرارية مختلفة	الشكل (٧)
٤٨	طريقة النسب المولية لإستخلاص المنغنيز (II) و علاقة Abs. مع C_M/C_L باستخدام تقنية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية	الشكل (٨)
٤٩	طريقة النسب المولية لإستخلاص المنغنيز (II) و علاقة Abs. مع C_L/C_M باستخدام تقنية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية	الشكل (٩)
٥١	طريقة النسب المولية لإستخلاص المنغنيز (II) و علاقة $\log D$ مع C_M/C_L باستخدام تقنية الامتصاص الذري الهبي	الشكل (١٠)
٥٢	طريقة النسب المولية لإستخلاص المنغنيز (II) و علاقة $\log D$ مع C_L/C_M باستخدام تقنية الامتصاص الذري الهبي	الشكل (١١)
٥٥	تأثير تركيز كبريتيت الصوديوم على قيم النسب المئوية لإستخلاص الكوبلت (II)	الشكل (١٢)
٥٧	تأثير اختلاف زمن التماس على قيم النسب المئوية لإستخلاص الكوبلت (II)	الشكل (١٣)
٥٩	تأثير اختلاف الدالة الحامضية على قيم النسب المئوية لإستخلاص الكوبلت (II)	الشكل (١٤)
٦٠	تأثير اختلاف قطبية المذيب على قيم النسب المئوية لإستخلاص الكوبلت (II)	الشكل (١٥)
٦٥	تأثير درجة الحرارة على قيم نسب التوزيع للكوبلت (II) $D_{Co(II)}$	الشكل (١٦)
٦٧	استقرارية معقدات الكوبلت مع الزمن عند درجات حرارية مختلفة	الشكل (١٧)
٦٩	طريقة النسب المولية لإستخلاص الكوبلت (II) و علاقة Abs. مع C_M/C_L باستخدام تقنية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية	الشكل (١٨)
٧٠	طريقة النسب المولية لإستخلاص الكوبلت (II) و علاقة Abs. مع C_L/C_M باستخدام تقنية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية	الشكل (١٩)
٧٢	طريقة النسب المولية لإستخلاص الكوبلت (II) و علاقة $\log D$ مع C_M/C_L باستخدام تقنية الامتصاص الذري الهبي	الشكل (٢٠)

٧٣	طريقة النسب المولية لاستخلاص الكوبلت (II) وعلاقة logD مع C_L/C_M باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهبي	الشكل (٢١)
٨٠	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ $DB18C6$ في الـ ١,٢-DCE	الشكل (٢٢)
٨٠	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ $DB18C6$ في الـ Benzene	الشكل (٢٣)
٨١	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ $DB18C6$ في الـ N.B	الشكل (٢٤)
٨١	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ SO_3^{2-} مع $DB18C6$ في الـ ١,٢-DCE	الشكل (٢٥)
٨٢	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمعقد المنغنيز (II) في الـ ١,٢-DCE	الشكل (٢٦)
٨٢	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمعقد الكوبلت (II) في الـ ١,٢-DCE	الشكل (٢٧)
٨٣	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ SO_3^{2-} مع $DB18C6$ في الـ Benzene	الشكل (٢٨)
٨٣	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمعقد المنغنيز في الـ Benzene (II)	الشكل (٢٩)
٨٤	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمعقد الكوبلت (II) في الـ Benzene	الشكل (٣٠)
٨٤	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لـ SO_3^{2-} مع $DB18C6$ في الـ N.B	الشكل (٣١)
٨٥	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمعقد المنغنيز (II) في الـ N.B	الشكل (٣٢)
٨٥	طيف امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمعقد الكوبلت في الـ N.B (II)	الشكل (٣٣)
٨٧	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد $DB18C6 + SO_3^{2-}$	الشكل (٣٤)
٨٨	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد Mn(II) مع الـ $DB18C6$	الشكل (٣٥)
٨٩	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد Co(II) مع الـ $DB18C6$	الشكل (٣٦)

قائمة الجداول

رقم الصفحة	اسم الجدول	رقم الجدول
٣٤	تأثير تركيز كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3 على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II)، زمن التماس (١٠ دقائق) ، درجة حرارة الاستخلاص ($30.3 \pm 1 \text{K}$)	الجدول (١)
٣٦	تأثير اختلاف زمن التماس على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II). درجة حرارة الاستخلاص ($30.3 \pm 1 \text{K}$)	الجدول (٢)
٣٧	تأثير اختلاف الدالة الحامضية على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II). زمن التماس (١٥ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص ($30.3 \pm 1 \text{K}$)	الجدول (٣)
٣٩	تأثير اختلاف قطبية المذيب على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II). زمن التماس (١٥ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص ($30.3 \pm 1 \text{K}$)	الجدول (٤)
٤١	تأثير وجود بعض الأيونات الموجبة على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II). زمن التماس (١٥ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص ($30.3 \pm 1 \text{K}$)	الجدول (٥)
٤٢	تأثير وجود بعض الأيونات السالبة على قيم النسب المئوية لاستخلاص المنغنيز (II). زمن التماس (١٥ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص ($30.3 \pm 1 \text{K}$)	الجدول (٦)
٤٣	تأثير اختلاف درجة الحرارة، وقيم الدوال الترموديناميكية لمعدقات المنغنيز (II). زمن التماس (١٥ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص ($30.3 \text{K} - 278$)	الجدول (٧)
٤٧	قيم طاقة التنشيط لمعدقات المنغنيز (II) باختلاف درجات الحرارة	الجدول (٨)
٤٨	طريقة النسب المولية لاستخلاص المنغنيز (II)، و علاقة Abs. مع C_M/C_L . زمن التماس (١٥ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص ($30.3 \pm 1 \text{K}$)	الجدول (٩)

٤٩	طريقة النسب المولية لاستخلاص المنغنيز (II), و علاقة Abs. مع C_L/C_M . زمن التماس (١٥ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (١٠)
٥١	طريقة النسب المولية لاستخلاص المنغنيز (II), و علاقة logD مع C_M/C_L . زمن التماس (١٥ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (١١)
٥٢	طريقة النسب المولية لاستخلاص المنغنيز (II), و علاقة logD مع C_L/C_M . زمن التماس (١٥ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (١٢)
٥٤	تأثير تركيز كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3 على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II). زمن التماس (١٠ دقائق) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (١٣)
٥٦	تأثير اختلاف زمن التماس على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II). درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (١٤)
٥٨	تأثير اختلاف الدالة الحامضية على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II). زمن التماس (٢٠ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (١٥)
٦٠	تأثير اختلاف قطبية المذيب على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II). زمن التماس (٢٠ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (١٦)
٦٢	تأثير وجود بعض الأيونات الموجبة على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II). زمن التماس (٢٠ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (١٧)
٦٣	تأثير وجود بعض الأيونات السالبة على قيم النسب المئوية لاستخلاص الكوبلت (II). زمن التماس (٢٠ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (١٨)
٦٤	تأثير اختلاف درجة الحرارة, وقيم الدوال الثرموديناميكية لمعدقات الكوبلت (II). زمن التماس (٢٠ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص ($278-303$ K)	الجدول (١٩)
٨٦	قيم طاقة التنشيط لمعدقات الكوبلت (II) باختلاف درجات الحرارة	الجدول (٢٠)
٦٩	طريقة النسب المولية لاستخلاص الكوبلت (II), و علاقة Abs. مع C_M/C_L . زمن التماس (٢٠ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (٢١)
٧٠	طريقة النسب المولية لاستخلاص الكوبلت (II), و علاقة Abs. مع C_L/C_M . زمن التماس (٢٠ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (٢٢)
٧٢	طريقة النسب المولية لاستخلاص الكوبلت (II), و علاقة logD مع C_M/C_L . زمن التماس (٢٠ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (٢٣)
٧٤	طريقة النسب المولية لمعدقات الكوبلت (II), و علاقة logD مع C_L/C_M . زمن التماس (٢٠ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (٢٤)

٧٥	قيم معامل الانكسار التي تم الحصول عليها لمعدقات المنغنيز (II) و الكوبلت (II) في مذيبات مختلفة.	الجدول (٢٥)
٧٧	قيم التوصيلية الكهربائية لمعدقات المنغنيز (II) مع DB١٨C٦ المذاب في DCE-١,٢, Benzene و N.B. زمن التماس (١٥ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (٢٦)
٧٨	قيم التوصيلية الكهربائية لمعدقات الكوبلت (II) مع DB١٨C٦ المذاب في DCE-١,٢, Benzene و N.B. زمن التماس (٢٠ دقيقة) درجة حرارة الاستخلاص (303 ± 1 K)	الجدول (٢٧)
٧٩	درجة انصهار DB١٨C٦ ومعدقات المنغنيز (II) و الكوبلت (II).	الجدول (٢٨)
٨٦	حزم طيف الأشعة تحت الحمراء.	الجدول (٢٩)

قائمة الرموز والمختصرات
List of Symbols Abbreviations

الرمز	المعنى
AP	Acetophenone
BEHP	Bis(2-ethyl hexyl)Phosphate
C.E	Crown Ether
Cry	Cryptand
$12C_4$	12-Crown-4
$15C_5$	15-Crown-5
$18C_6$	18-Crown-6
$21C_7$	21-Crown-7
$24C_8$	24-Crown-8
C.B	Chlorobenzene
D	Distribution Ratio
DB_{18C6}	Dibenzo -18-Crown-6
DB_{24C8}	Dibenzo -24-Crown-8
DBP	Di -n-butyl phosphate
DBPH	Di -butyl phosphate
DC_{18C6}	Di -cyclohexyl-18-Crown-6
$1,2-DCE$	1,2 -Dichloroethane
DCM	Dichloromethane
DMBP	
DOPH	Di -Octyl phoaphate
DOPP	Di -n-Octyl phenyl phosphate
E%	Percent of Extraction
Et_3NClO_4	Tetraethyl ammonium perchloric
EtX.	Ethylene Xanthato
ϵ	Dielectric Constant
$\Delta G_{ex.}$	Free energy of extraction
$\Delta G_{i..s}$	Free energy of ion –solvent
$\Delta G_{i..p}$	Free energy of ion –pair
$\Delta G_{tran.}$	Free energy of ion transfer
$\Delta H_{ass.}$	Enthalpy of association
$\Delta H_{ex.}$	Enthalpy of extraction
$\Delta H_{hyd.}$	Enthalpy of hydration
$\Delta H_{par.}$	Enthalpy of partition
$\Delta H_{solv.}$	Enthalpy of solvation
Hbtfa	$\epsilon,\epsilon,\epsilon$ -trifloro-1-phenyl-1,3-butanedione
HPMTEP	1-phenyl-3-methyl- ϵ -trifloroacetyl -pyrazolone-5
IUPAC	International Union of pure and applied Chemistry
Kd	Distribution Coefficient

Equilibrium Extraction Constant	$K_{ex.}$
Instability Constant	$K_{ins.}$
Stability Constant	$K_{sta.}$
Microsemance (Unit of Conductivity) $= \Omega^{-1}$	μS
Nitrobenzene	N.B
1-(2-pyridyl azo)-2-naphthol	PAN
Kryptofix 221 B Polymer	PC221
Poly -dibenzo -18-Crown-6	PDB18C6 = P _c
Picrate	Pi
Poly vinyl chloride	PVC
Entropy of extraction	$\Delta S_{ex.}$
Tri -n-butyl phosphate	TBP
Thermogravimetric	TG.

References

- 1 - J. A. Dean, **Chemical Separation Methods**, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1969), P. 18, 60, 128.
- 2 - D. J. Pietrzyk, & C. W. Frank, **Analytical Chemistry**, 2nd Edition, Academic Press, New York, (1979), P. 072.
- 3 - Marcus. & Kerters, **Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes**, Wiley, New York, (1969), P. 370.
- 4 - T. Sekine, **International Solvent Extraction Conference**, Elsevier Science Publisher, London, 1990, P. 300.
- 5 - M. Hiroaka, **Studies in Organic Chemistry – Crown Compounds – their Characteristic and Application**, Kodansha Ltd., Tokyo, 1982, P. 67, 69, 72, 88.
- 6 - E. Weber, F. Vogtel, **Mikrochim. Acta**, 1978, 2, 16.
- 7 - J. Smid, **Pure Appl. Chem.**, 1976, 48, 343.
- 8 - J. L. Dye, C. W. Andrews & S. E. Mathews, **J. Phys. Chem.**, 1970, 74, 3060.
- 9 - D. Midgley, **Quart. Rev.**, 1970, 049.
- 10 - G. D. Christain, **Analytical Chemistry**, 5th Edition, Wiley, New York, 1994, PP: 484 – 487.
- 11 - C. J. Pedersen, **J. Am. Chem. Soc.**, 1967, 89, 2496.
- 12 - E. Dwin, and Weber, **Crown Ether and Analogs**, Wiley, New York, 1989, PP: 220 – 222.
- 13 - C. J. Pedersen, **J. Am. Chem. Soc.**, 1967, 89, 7017.
- 14 - A. Nickon, & E. Silversmith, **Organic Chemistry**, Pergamon Press, New York, 1987, PP: 21 – 22.
- 15 - C. J. Pedersen, **J. Am. Chem. Soc.**, 1971, 89, 4684.

- ١٦ – T. Shigekazu, M. Masatoshi, K. Yoshinobu, Y. Tahashi, U. Shingeo, S. Takayuki, T.H. L. E. Quyeen, & M. Masaka, **Anal. Chem.**, ١٩٩٥, ٦٧(٨), ١٤٦٥.
- ١٧ – T. Shigekazu, U. Shingeo, & K. Yu., **Anl. Chim. Acta**, ١٩٩٩, ٣٩٤, ٣١٧.
- ١٨ – C. J. Pedersen, & H. K. Frensdorff, **Angew. Chem.**, Intern. Ed., ١٩٧٢, ١١, ١٦.
- ١٩ – C. J. Pedersen, & H. K. Frensdorff, **Angew. Chem.**, Intern. Ed., ١٩٧٢, ٨٤, ١٦.
- ٢٠ – C. J. Pedersen, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٧٠, ٩٢, ٣٨٦.
- ٢١ – N. S. Ponnia, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٧٤, ٩٦, ١٠١٢.
- ٢٢ – H.K. Frensdorff, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٧١, ٩٣, ٤٦٨٤.
- ٢٣ – M. R. Truter, & C. J. Pedersen, **Eendeavor** ٣٠, ١٩٧١, ١٤٢.
- ٢٤ – H.K. Frensdorff, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٧١, ٩٣, ٦٠٠.
- ٢٥ – S. J. Aschcroft, & C. T. Mortimer, **Thermochemistry of Transition Metal Complexes**, Academic Press, London, ١٩٧٠, PP: ٢٨٧ – ٢٨٩.
- ٢٦ – G. H. Morrison, & H. Freiser, **Solvent Extraction in Analytical Chemistry**, ٢nd Edition, Wiley, New York, ١٩٦٢, PP: ١٣ – ١٧.
- ٢٧ – P. W. Atkins, **Physical Chemistry**, ٥th Edition, Oxford University Press, UK, ١٩٩٤, P. ١٠٩.
- ٢٨ – S. S. Al –Taweel, M.Sc. Thesis, Babylon University (١٩٩٨).
- ٢٩ – M. S. Masaud, A. E. Dissouky, & E. E. Ghatwary, **Trans. Met. Chem.**, ١٩٩٨, ١١, ١٦١.
- ٣٠ – M. Gerloch, **Coord. Chem, Rev.**, ١٩٩٠, ٩٩, ١١٧.
- ٣١ – F. G. Brdull, & X. M. Zhang, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٩٤, ١١٦, ٩٧٣.
- ٣٢ – R. Akesson, L.G. Pettersson, M. Sandstrom, & U. Wahlgren, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٩٤, ١١٦, ٨٦٩١.
- ٣٣ – A. N. Al-Sharif, Ph. D. Thesis, Baghdad University (١٩٩٦).
- ٣٤ – F. Vogtle, E. Weber, & S. Patai, **The Chemistry of The ether Linkage I**, Supplement, New York, ١٩٨١, P. ٥٩.

- ٣٥ – W. Burgerm, R. Winkler-Osatitsch, **Inorganic Biochemistry II**, Top. Curr.Chem. ٦٩, Springer – Verlage, Berlin, ١٩٧٧, P. ٧٧.
- ٣٦ – B. G. Cox, H. Schneider, J. Stroka, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٧٨, ١٠٠, ٤٧٤.
- ٣٧ – H. Ali, & J. a. Daoud, **Separation of Inorganic Solutes**, ٦th International Conference Pistany, Slovakiamay, ١٩٩٥, PP: ٢١٠ – ٢١٥.
- ٣٨ – J. A. Daoud, S. M. Kalifa, E. H. Borai, & H. F. Aly, **J. Radio. Chem Acta**, ١٩٩٣, ٦١, ٧٧
- ٣٩ – K. Nash, **Solv. Extr. And Ion Exch.**, ١٩٩٣, ١١, ٧٣٩.
- ٤٠ – J. A. Daoud, E. H. Boria, & H. F. Aly, **J. Radioanal. & Nucl. Chem., Articles**, ١٩٩٤, ١٨١, ١٦٥.
- ٤١ – A. S. Ismail, M. Sc. Thesis, Tikrit University (٢٠٠١).
- ٤٢ – L. F. Lindoy, **The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes**, Camberidge University Press, Cambridge, ١٩٩١, PP: ٣٠ – ٣٥.
- ٤٣ – G. W. Gokel, **Crown Ethers and Cryptands**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, ١٩٩١, PP: ٢٣٠ – ٢٣٢.
- ٤٤ – R. M. Izatt, & J.J. Christensen, **Synthesis of Macrocycles: The Design of Selective Complexing Agents**, Wiley, New York, ١٩٨٧, P. ١١٥.
- ٤٥ – I. Bernal, **Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds: Stereochemical and Stereophysical Behaviour of Macrocyces**, Elsevier, Amsterdam, ١٩٨٧, P. ٢.
- ٤٦ – K. B. Yatsimieskii, Y. D. Lampeka, F. Kompleksor, & M. M. Ligandmi, **Physical Chemistry of Metal Complexes with Macrocyclic Ligands**, Naukova Dumka, Kiev. ١٩٩٥, P. ١١٨.
- ٤٧ – F. Vogtle, & E. Weber, **Host – guest Chemistry : Macrocycles**, Springer, New York, ١٩٨٥, P. ٨٣.
- ٤٨ – M. Hiroaka, **Crown Compounds : Their Characteristics and Applications**, Elsevier, Amsterdam, ١٩٨٢, P. ١٤٥.
- ٤٩ – G. A. Melson, **Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds**, Plenum, New York, ١٩٧٩, PP : ٤ – ٥.
- ٥٠ – K. B. Mertes, & J. M. Lehn, **Comprehensive Coordination Chemistry II**, Pergamon, Oxford, ١٩٨٧, P. ٩١٥.

- ٥١ – R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Niclsen, J. D. Lamb, & J. J. Christensen, **Chem. Rev.**, ١٩٨٥, ٨٥, ٢٧١.
- ٥٢ – R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, & R. I. Bruening, **Chem. Rev.**, ١٩٩١, ٩١, ١٧٢١.
- ٥٣ – R. D. Hancock, & A. E. Martell, **Chem. Rev.**, ١٩٨٩, ٨٩, ١٨٧٥.
- ٥٤ – C. J. Pedersen, *Fed. Proc., Fed. Amer. Soc. Exp. Biol.*, ١٩٦٨, ٢٧, ١٣٠٥.
- ٥٥ – J. Rais, M. Kyrs, & L. Kadlecova, **Int. Solv. Ext. Conf.**, ١٩٨٩, ٢١٧٠٥.
- ٥٦ – J. Rais, & P. Seluky, **Radiochem. Radionol. Lett.**, ١٩٧١, ٦, ٢٥٧.
- ٥٧ – B. S. Mohit, & S. M. Khopkar, **Anal. Chem.**, ١٩٨٧, ٥٩, ١٢٠٠.
- ٥٨ – M. G. Jalhoom, **Radiochemica Acta.**, ١٩٨٦, ٣٩, ١٩٥.
- ٥٩ – M. G. Jalhoom, **Radiochemica Acta.**, ١٩٨٦, ٤٠, ٢٠٣.
- ٦٠ – A. M. Al – Haideri, **Iraqi, J. Sci.**, ١٩٩٦, ٧, ٢.
- ٦١ – S. K. Jawad, S. Al – Murab, & M. G. Jalhoom, **Proc. Int. Conf. Solv. Extr.**, ١٩٩٠, Tokyo, Japan.
- ٦٢ – K. K. Al – Asside, Ph.D. Thesis, Baghdad University (١٩٩٧).
- ٦٣ – M. H. Saoud, M.Sc. Thesis, Baghdad University (١٩٩٦).
- ٦٤ – H. M. Eissa, M. Sc. Thesis, Baghdad University (١٩٩٦).
- ٦٥ – A. N. Al – Sharify, **J. of Babylon**, ١٩٩٩, ٤(٣), ٧٦٩.
- ٦٦ – A. M. Aal – Rekabi, A. N.M. Al – Sharify, & M. S. Mschoor, **J. of Babylon**, ١٩٩٩, ٤(٣) ٨٢٨.
- ٦٧ – A. N. Al – Sharify, & S. K. Jawad, **Iraqi, J. Chem.**, ٢٠٠٠, ٢٦(٣) ٦٢٣.
- ٦٨ – E. Luboch, A. Cygam, & J. F. Biernal, **Inorg. Acta**, ١٩٨٣, ٦٨, ٢٠١.
- ٦٩ – S. W. Radi, Ph. D. Thesis, Baghdad University (١٩٩٩).
- ٧٠ – N. A. Al – Azzawi, M. Sc. Thesis, Baghdad University (٢٠٠١).
- ٧١ – A. A. H. Al – Haideri, S. R. Al – Murab, & A. M. J. Al – Nabi, **National Journal of Chemistry**, ٢٠٠١, ٢, ٢٦٢.

- ٧٢ – M. L. P. Reddy, R. L. Varman, & T. R. Ramanohan, **Radiochemica Acta**, ١٩٩٨, ٨٠, ١٥١.
- ٧٣ – M. L. P. Reddy, R. L. Varman, & T. R. Ramanohan A. D. Damodara, **Radiochemica Acta**, ١٩٩٦, ٧٥, ١١.
- ٧٤ – R. F. Ali, R. G. Mohamad, & S. Mojtahag, **Anal. Chem.**, ١٩٩٧, ٦٩(١٨), ٣٦٩٣.
- ٧٥ – Murray Dawson, **Structure and Comparative Inorganic Chemistry**, Translated by M. N. Al – Zagoom, ١٩٨٢, P. ٣٧٨, ٣٩٢.
- ٧٦ – D. Nicholls, **Complexes and First – Row Transition Elements**, The Micmillan Press, New York, ١٩٧٤, PP : ١٦٧ – ١٧١, ١٨٥ – ١٨٩.
- ٧٧ – Z. Marczenko, **Spectrophotometric Determination of Elements**, Wiley, New York, ١٩٧٨, PP : ٢٢٤ – ٢٢٥, ٣٣٨ – ٣٣٩.
- ٧٨ – F. A. Cotton, **Basic Inorganic Chemisty**, Wiley, New York, ١٩٧٦, Pp : ٣٩٦ – ٣٩٩, ٤٠٣ – ٤٠٧, ٤١٧.
- ٧٩ – H. C. Horning, G. L. Zimmerman, & W. F. Libby, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٥٠, ٧٢, ٣٨٠٨.
- ٨٠ – H. Matsui, **Anal. Chim Acta**, ١٩٧٤, ٦٩, ٢١٦.
- ٨١ – B. E. Saltzman, **Anal. Chim.**, ١٩٥٥, ٢٧, ٢٤٨.
- ٨٢ – V. A. Nazarenko, & G.G. Shitarev a, **Zavodsk. Lab.**, ١٩٥٨, ٢٤, ٩٣٢.
- ٨٣ – E. Cogan, **Anal. Chem.**, ١٩٦٠, ٣٢, ٩٧٣.
- ٨٤ – D. Monnier, W. Haerdi, J. Vogel, & P. E. Wenger, **Helv. Chim Acta**, ١٩٥٩, ٤٢, ١٨٤٦.
- ٨٥ – W. Forster, & H. Zeitlin, **Anal. Chim. Acta**, ١٩٦٦, ٣٤, ٢١١.
- ٨٦ – Z. Marczenko, M. Mojski, & K. Kasiura, **Zh. Analit. Khim.**, ١٩٦٧, ٢٢, ١٨٠٥.
- ٨٧ – W. D. Duffield, **Analyst**, ٤٩٥٩, ٨٤, ٤٥٥.
- ٨٨ – N. Y. Al- Kafaji, M. Sc. Thesis, Babilon University(١٩٩٧).
- ٨٩ – S. M.Kalifa, H. F. Aly, & J. D. Narratil, **Talanta**, ١٩٨٩, ٣٦, ٤٠٦.

- ٩٠ – N. E. Kroutchinia, A. Sahmoune, J. P. Brunette, & M. J. F. Leroy, **Solvent Extr. Ion Exch.**, ١٩٨٧, ,PP :٧٣ –٨٢.
- ٩١ – M. Lakkis, J. P. Brunette, M. Leroy, & J. Alstad, **Solvent Extr. Ion Exch.**, ١٩٨٦, ٤, ٢٨٧.
- ٩٢ – A. Al- Nimi, O .M. Al- zamely, A.A.Salomii, F. N. Abid, & A. A. Shanshel, **National Journal of Chemistry**, ٢٠٠١, ٣(١), ٥١٤.
- ٩٣ – A. A. Ameer, A. H. Jassim, A. T. Ali, **National Journal of Chemistry**, ٢٠٠١, ٢, ٣٠٧.
- ٩٤ - N. Kumagal, & H. Ooto, **J. Power Sources**, ١٩٩٧, ٦٨(٢), ٦٠٠.
- ٩٥ – M. Shin, Y. Umebayashi, & S. I. Shiquro, **Anal. Sci.**, ١٩٩٧, ١٣, ١١٥.
- ٩٦ – S. Chikhalikar, & K. Patel, **Chem. Anal.**, ١٩٩٨, ٤٣(٢), ٢٠٩.
- ٩٧ – S. R. Yan, Z. Zhang, J. Zhour, & K. Fujimoto, **Appl. Catal. A - Gen.**, ١٩٩٨, ١٧١(٢), ٢٤٧
- ٩٨ – S. Fronaeus, J. Berglund, & L. Elding, **Inorg. Chem.**, ١٩٩٨, ٣٧ (١٩), ٤٨٣٩.

٩٩ – ث. س. الغبشة، و م. ق. العبايجي، **أسس الكيمياء التحليلية**، جامعة بغداد، ١٩٨٦، ص. ٤٤٢ .

- ١٠٠ – G. I. Brown, **Introduction to Physical Chemistry**, Longmans, Hong Kong, ١٩٦٣, P. ٢٢٣, ٥٥٠.
- ١٠١ – R. H. Parker, **Experimental Physical Chemistry**, ٢nd Edition, Cambridge, UK, ١٩٧٨, P. ١٥٧.
- ١٠٢ – N. F. M. Al –Mutawali, M.Sc. Thesis, Babylon University (٢٠٠٠).
- ١٠٣ – S. K. Jawad, M. Sc. Thesis, Baghdad University (١٩٨٩).
- ١٠٤ – ع. م. الركابي، **الكيمياء الفيزيائية**، جامعة بابل، ١٩٩٣، ص. ٢٣٠، ٢٠.
- ١٠٥ – J. H. Yoe, & A. L. Jones, **Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.**, ١٩٤٤, ١٦, ١١١.
- ١٠٦ – G. W. Ewing, **Instrument Methods of Chemistry Analysis**, ٥th Edition, McGraw – Hill Book Company, New York, ١٩٨٥, P. ٦٧.

- ١٠٧ – T. N. Simonova, I. A. Shevehuk, I. N. Malakha, & L. I. Kouovalenko, Dorets State University, Translated from Zhurnal ١٩٧٣, ٢٨(٩), ١٨٢٥. Original article Submitted Analiticheskoi Khimi, May, ١٩٧٢, ٢٥.
- ١٠٨ – Y. U. Zolotov, **Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry**, Wiley, New York, ١٩٩٧, Pp: ٨١, ١٢٥ – ١٢٦.
- ١٠٩ – J. Ó M. Bockris, & A. K. N. Reddy, **Modern of Electrochemistry I**, ٣rd Edition, Plenum Press, New York, ١٩٧٧, pp: ٥٥ – ٥٧.
- ١١٠ – S. M. Abass, M. Sc. Thesis, Baghdad University (١٩٩٩).
- ١١١ – س. ع. عيواص، و ف. أ. عبّيد، الإستخلاص بالمذيب في الكيمياء التحليلية، جامعة الموصل، ١٩٩١، ص. ٨٧، ٨٢.
- ١١٢ – A. A. Al – Nahal, M. Sc. Thesis, Baghdad University (٢٠٠٠).
- ١١٣ – S. M. Khalifa, F. Shehata, & H. F. Aly, **ISEC**, Part (A), ١٩٩٠, P. ٢١٩.
- ١١٤ – أ. م. الدباغ، الكيمياء الحركية، جامعة الموصل، ١٩٨٧، ص. ١٠٩، ١١٧ – ١١٨.
- ١١٥ – أ. ج. سلومي، الكيمياء التناسقية، ١٩٨٠، ص. ٤٠٥.
- ١١٦ – J. D. Ingle, R., C. Stanley, **Spectrochemical Analysis**, Prentice Halli, New York, ١٩٨٨, pp: ٣٨٦ – ٣٨٧.
- ١١٧ – T. P. hadjiioannoy, G. D. Christian, C. E. Efstathion, & D. P. Nikolelis, **Problem & Solvent in Analytical Chemistry**, Pergamon Press, New York, ١٩٨٨, pp: ٣٤١ – ٣٤٢.
- ١١٨ – I. M. Kolthoff, & M. K. Chantooni, **Anal. Chem.**, ١٩٨٠, ٥٢, ١٠٣٩.
- ١١٩ – B. A. Abd.- Al – Razzak, M. Sc. Thesis, Baghdad University (١٩٩٨).
- ١٢٠ – M. S. Mashkoo, M. Sc. Thesis, Babylon University (١٩٩٨).
- ١٢١ – S. K. Jawad, Ph. D. Thesis, Baghdad University (١٩٩٨).
- ١٢٢ – J. N. Ingle, & S. R. Crouch, **Spectra Chemical Anatytsis**, Prentic Hallint, New York, ١٩٨٨, P. ٩٣.

١٢٣ – ف. أ. أبو العز، ع. ج. الطيار، ج. س. البدرى، ون. خ. المشهداني، أساسيات
الديناميكا الحرارية و الميثلورجية لطلبة الجامعات، ج ١، جامعة بغداد، ١٩٨٧،
ص. ١٧٤ – ١٧٦ .

١٢٤ – L. Toxler, & G. Wipff, **J. Am. Chem. Soc.**, ١٩٩٤, ١١٦(٤), ١٤٦٨.

١٢٥ – A. M. James, & F. E. Prichard, **Practical Physical Chemistry**, ٣rd
Edition, Translated by M. S. Saeed, N. S. Al – Galaby, L. S. Al –
Gomard, ١٩٨٦, p. ١٥٧.

١٢٦ – H. W. Salzberg, J. I. Morrow, & M. E. Green, **Physical Chemistry
Laboratory – principle & Experiments**, Macmillan, New York, ١٩٧٨,
- ٤٤٨. PP: ٤٤٧

١٢٧ – Silverstein, Bassler, & Morrill, **Spectrometric Identification of Organic,
Compounds**. ٤th Edition, Translated by H. K. Ewadh, F. A Hussein, & S.
S. Al -Azawi, ١٩٩٠, PP: ٢٤٠ – ٣٢٢.

١٢٨ – أ. ط. عتو، ع. ع. مخلص، و خ. ع. الفخري، التشخيص العضوي و الطيفي،
جامعة بغداد، كلية التربية – ابن الهيثم، ١٩٨٩، ص. ١٦٣.

١٢٩ – K. Nakamoto, **Infrared & Raman Spectra of Inorganic
Coordination Compound**, ٥th Edition, Wiley, Canada, ١٩٧٧, PP: ٨٩ – ٩٠.

١٣٠ – P W. Atkins, **Physical Chemistry**, ٦th Edition, Oxford University Press,
UK, ١٩٩٨, P. ٢١.

١٣١ – ج. س. البدرى، ن. خ. فياض، س. ع. سعيد، و ز. ع. خماش، التحليل الكيمياوي و
الطيفي الذري، جامعة بغداد، ١٩٨٧، ص. ٤٢٣ .

٣-٦ الإستنتاجات

١ - ان معقدات المنغنيز (II) أكثر استقراراً من معقدات الكوبلت (II) حيث ان قيمة ثابت التكوين لمعقدات المنغنيز (II) أكبر من قيمة ثابت التكوين لمعقدات الكوبلت (II) المتكون مع الإيثر التاجي ، و هذا يعود الى كبر حجم المنغنيز (II) مقارنة بالكوبلت (II) مما يؤدي الى نشر الشحنة على المعقد ويجعله أكثر إستقراراً "فضلاً" عن ميل المنغنيز (II) للترابط مع الأوكسجين أكثر نسبة" الى الكوبلت (II) .

٢ - وجد ان نسبة الأيون الفلزي: العضيدة باستخدام طريقة النسب المولية بوساطة تقنية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية و مقارنة الطريقة بوساطة تقنية الإمتصاص الذري اللهبي، فبالنسبة لمعقدات المنغنيز (II) كانت نسبة Mn(II) : DB¹⁸C⁶ : Na⁺ بنسبة (١:١:١)، و الشكل الفراغي المقترح يكون بهيأة (Zigzag) . اما في حالة معقدات الكوبلت (II) فكانت نسبة Co(II) : DB¹⁸C⁶ : Na⁺ بنسبة (١:٢:٢) و الشكل الفراغي المقترح هو Sandwiches Structure .

٣- من خلال الدراسة الترموديناميكية إتضح ان معقدات المنغنيز (II) و الكوبلت (II) يكوّنان معقدات مع DB¹⁸C⁶ المذاب في الـ Benzene و DCE-١,٢ من نوع ماص للحرارة، وهذا يعود لصغر حجم أيون الصوديوم الذي يحتاج الى طاقة إضافية لأجل تقليل الغلاف التميؤي له. و أثبتت القيم السالبة لـ ΔG_{ex} و القيم الموجبة لـ ΔS_{ex} تلقائية التفاعل بزيادة درجة الحرارة، و ان العامل الغالب في تكوّن المعقد هو القيمة الكبيرة لـ ΔS_{ex} .

٤ - الدراسة الحركية تؤكد إستقرارية المعقدات بمرور الزمن و زيادة درجة الحرارة و هذا يتطابق مع القيمة الموجبة لـ ΔH_{ex} و يؤيد كون التفاعلات هي معقدة و سريعة.

٥- من خلال دراسة التوصيلية ، أثبتت القيمة القليلة للتوصيلية لمعقدات المنغنيز (II) و الكوبلت (II) ان المعقدات غير مشحونة وهذا يتفق مع الصيغة المقترحة للمعقدات ،حيث تتباين القيم بالاعتماد على المذيب، فتظهر أعلى توصيلية لمعقدات المنغنيز (II) و الكوبلت (II) باستخدام الـ N.B بسبب الفاعلية لفصل الأزواج الأيونية و التأثيرات مع المعقد.

٦ - تستخلص معقدات المنغنيز (II) بهيأة $[Na^+ C.E][Mn(SO_3)_2(OH)_2]^-$ أو $[Na^+ C.E][Mn(SO_3)(OH)_2]^-$ عند دالة حامضية (١٢) و زمن تماس (١٥) دقيقة، اما معقدات الكوبلت (II) فتكون بهيأة $[Na^+ C.E]_2[Co(SO_3)_2(OH)_2]^-$ أو $[Na^+ C.E]_2[Co(SO_3)(OH)_2]^-$ عند دالة حامضية (١٢) و زمن تماس (٢٠) دقيقة.

٨ - طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية و طيف الأشعة تحت الحمراء يؤيدان تكوّن المعقدات قيد الدراسة .

٩ - أفضل إستخلاص لمعقدات المنغنيز (II) و الكوبلت (II) قيد الدراسة كانت عند إستخدام الـ Benzene فالـ DCE-١,٢، و أقل إستخلاص كان عند استخدام الـ N.B بوصفه مذيباً للمادة الفعالة DB¹⁸C⁶، و ذلك لأن DB¹⁸C⁶ تزداد ذوبانيته في الماء عند عملية الإستخلاص باستخدام N.B بوصفه مذيباً [١١٨] .

