

دراسة جديدة حول استخلاص سائل – سائل الحديد الثنائي والثلاثي باستخدام مشتق الحامض الأميني N – أسيتايل – DL – تربتوفان

أ.م. د. علاء فراك حسين
قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة كربلاء

الخلاصة :-

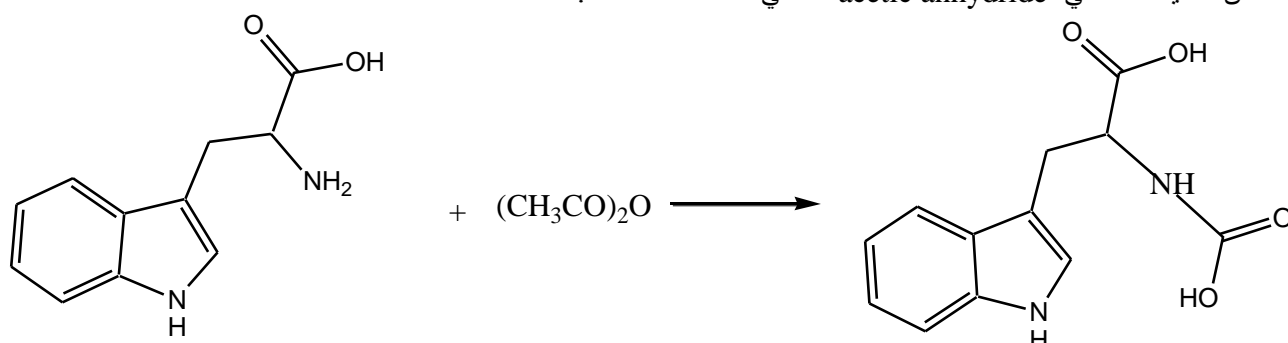
تناولت الدراسة استخلاص سائل – سائل لايوني الحديد الثنائي والحديد الثلاثي بواسطة الكاشف N – أسيتايل – DL – تربتوفان المشار اليه اختصاراً (ActrPH)، تم دراسة تأثير مختلف العوامل التي تؤثر في قيم نسب التوزيع والاستخلاص . ممثلة بوسط الاستخلاص ، زمن الاتزان ، تركيز العنصر ، نوع المذيبات العضوية، تقنية الدفعات الصغيرة ، عملية التلميح ، تأثير المتداخلات الناتجة من الايونات الموجبة والسالبة وتأثير درجة الحرارة وحسبت الدوال الترموديناميكية (ΔG , ΔS , ΔH) كما تم دراسة تكافؤية الأجزاء المستخلصة بطرق تحليل الانحدار والنسب المولية وطريقة التحليل الكمي للمعقد الصلب وقد أثبتت جميع الطرق أن نسبة الكاشف إلى الفلز بنسبة (1:3) لمعقد الحديد الثلاثي و (1:2) لمعقد الحديد الثنائي وبالأستعانة بطريقة النسب المولية تم حساب ثابت إستقرارية المعقد المستخلص وتمت دراسة أطيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لكل من الكاشف ActrPH والمعقد المستخلصين كما تم دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمعقد المستخلصين مثل درجة الانصهار والتوصيلية.

Abstract:-

A study on Liquid – Liquid extraction of Iron (III) and Iron (II) with derivative amino acid N-Acetyl- DL – Tryptophane that refer by (ActrPH) has been made. The effect of different parameters such as type of medium and time of equilibration, concentration of metal iron, type of organic solvent , effect of batch extraction , salting out, effect of cations and inions on distribution ratio and effect of temperature. The function of thermodynamic (ΔG , ΔS , ΔH) were calculated. The stoichiometry of the extract species is determined using three methods such as slope analysis and mole ration. The results indicated formation of [Fe (III) – ActrPH] in the ration of (1:3) ,while the ratio of the formation [Fe(II) – ActrPH] is (1:2). The UV-Visible spectra was studied both to reagent (ActrPH) and extracted complexes. Other physical constant namely, melting point and specific conductivity of the two complexes also were measured.

المقدمة :-

يعد المشتق N – أسيتايل – DL – تربتوفان (ActrPH) أحد مشتقات الحامض الأميني الأساسي التربتوفان وهو مركب أبيض بلوري له درجة تفكك تتراوح ما بين (204 – 206) م° ، لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في المذيبات العضوية مثل الكحول الايثيلي والكحول الميثيلي وثاني ميثيل الفروممايد ⁽¹⁾DMF . الطريقة العامة لتحضير هذا المشتق هو من مفاعلة التربتوفان مع حامض الخليك اللامائي acetic anhydride كما في المعادلة أدناه ⁽²⁾ .



أما عنصر الحديد فقد تم نشر العديد من الدراسات الخاصة باستخلاصه باستخدام مذيبات عضوية مختلفة . إذ تمت أول دراسة لأستخلاص الحديد عام (1892) من قبل العالمين (Rothe , J.W, Gonroit, M) باستخدام المذيب ثنائي أثيل إيثر في استخلاص الحديد الثلاثي من وسط حامض الهيدروكلوريك ⁽³⁾ . أعقب هذه الدراسة دراسات في أستخلاص كل من الحديد الثنائي والثلاثي بسبب ظهور كواشف متخصصة مذا به في مذيبات عضوية مختلفة . إذ استخدم الكاشف Hydroxamic acid لاستخلاص الحديد الثلاثي من وسط حامضي ⁽⁴⁾ . ومن الدراسات الأخرى ما قام بها الباحث (Wu, Zhichum) وجماعته ⁽⁵⁾

لاستخلاص الحديد الثلاثي من محلول الكبريتات بواسطة الامين الثلاثي. وفي دراسة أخرى تم استخدام الكاشف 2- ethyl – 2- ethylhexyl – phosphoric acid لاستخلاص الحديد الثلاثي من محلول المائي⁽⁶⁾ كما درس ايضا استخلاص الحديد بصيغة معقدات سالبة مع الاشراف التاجية (Crown ether)⁽⁷⁾ وكمعقد مع الكاشف الفيرون (Ferron)⁽⁸⁾. أظهرت العديد من الدراسات إمكانية استخدام تقنية الاستخلاص بالتوليف (Synergetic extraetion) لاستخلاص الحديد الثنائي والثلاثي من هذه الدراسة ما قام به (Hengshisi et al)⁽⁹⁾. كما استطاع الباحث (Demopoulos et al) من استخدام تقنية الاستخلاص بالتوليف لاستخلاص الحديد الثلاثي من محلول حامض الكبريتيك بواسطة خليط من الكاشف (Kelex 100) مع الحوامض الفسفورية ثنائية الالكيل⁽¹⁰⁾. أظهرت الادبيات أيضاً اهتماماً كبيراً بمعقدات بعض الايونات الفلزية مع الاحماض الأمينية ومشتقاتها بسبب ما لهذه المعقدات من خواص جديدة للسرطان⁽¹¹⁾. كما وجد أن للحوامض الأمينية ومشتقاتها أفعال جديدة لبعض الامراض فالمشتق N - أسيتايل - DL - تريتوفان يعمل على تثبيط تكوين معقد الببسين ويوفائين مصل الالبومين وأيضاً يثبت مصل الالبومين تجاه الدنتره بالحرارة واليوربا واملاح الكوانين وكذلك تجاه الايزومرية عند (pH= 4)⁽¹²⁾. كما استخدمت أملاح ومشتقات الحوامض الأمينية التربتوفان الكايسين كأدوية وخاصة في علاج التشنج العضلي وكمثبط سريع لافراز الحامض في المعدة وكمضاد للقرحة وحالات الكأبه وكموسع للقناة الهضمية. مما تقدم يظهر أن للاحماض الامينية ومشتقاتها مع العناصر الفلزية تأثيرات حياتية مهمة وعليه كان الهدف من هذه الدراسة هو دراسة التأثير الحاصل بين أيوني الحديد الثنائي والثلاثي مع مشتق الحامض الاميني N- أسيتايل - DL- تريتوفان من خلال الاستخلاص بالمذيب .

المواد وطرائق العمل

- المواد الكيميائية والكواشف:

1. أن جميع المواد الكيميائية والكواشف المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة (A.R. Grade)
1. تم تحضير محلول (0.1%) N- Acetyl -DL-Tryptophane من اذابة (0.1gm) منه في (100ml) من الايثانول.
2. حضر محلول خزين ايون الحديد الثلاثي (1mg/ml) بإذابة (0.7230 gm) من $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ بكمية قليلة من الماء المقطر ، وإضافة قطرات من حامض النتريك المركز ، ومن ثم أكمل الحجم إلى (100ml) بالماء المقطر.
3. حضر محلول خزين ايون الحديد الثنائي (1mg/ml) بإذابة (0.7016 gm) من $(NH_4)_2 Fe(SO_4) \cdot 6H_2O$ بكمية قليلة من الماء المقطر ، وإضافة قطرات من حامض الكبريتيك ، ومن ثم أكمل الحجم إلى (100ml) بالماء المقطر.
4. تم تحضير محلول ثايوسيانات البوتاسيوم بتركيز (2M) من اذابة (19.436 mg) بكمية قليلة من الماء المقطر ، ومن ثم أكمل الحجم إلى (100 ml) بالماء المقطر.
5. حضرت محاليل الايونات السالبة الآتية (NO_3^- , CrO_4^{2-} , Br^- , $C_4H_4O_6^{2-}$, Cl^- , $Cr_2O_7^{2-}$, CN^-) من اذابة الوزن المقرر لأملحها اعتماداً على التركيز المطلوب لهذه الايونات في (50 ml) من الماء المقطر.
6. تم تحضير محاليل الايونات الموجبة الآتية (Hg^{+2} , Ni^{+2} , Ag^+ , Cu^{+2} , Sm^{+3} , Dy^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Co^{+3}) من اذابة الوزن المقرر لأملحها تبعاً إلى التراكيز المطلوبة لهذه الايونات في (50 ml) من الماء المقطر . واستخدام حجم هذه المحاليل يحتوي على (100 ml) في عموم التجارب .

الأجهزة:-

1. مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية نوع Single Beam UV- Visible Spectrophotometer LKB 4050 – 012(England)
2. مطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية Shimadzu UV- Visible Spectrophotometer –(160) Japan
3. جهاز التوازن (الرج) Electrical shaker (Scientific Technical Supplies W. Germany)
4. جهاز لقياس درجة الانصهار Melting Point Apparatus (Stuart)
5. جهاز السيطرة على درجة الحرارة Temperature Control Circulator Laboratory Supply Company

تدابير العمل

- بناء منحني المعاير للحديد الثلاثي (13)

جرى إعداد منحني المعايرة لأيون الحديد الثلاثي بالاعتماد على الطريقة اللونية في قياس الامتصاص لتراكيز معلومة من محلول أيون الحديد الثلاثي تراوحت ($1.0 \mu g / ml$ – $8.0 \mu g / ml$) ثم أضيف إلى كل محلول (3 ml) من (2.0 M) KSCN و (1 ml) من (0.5 M) HNO_3 ومن ثم أكمل الحجم إلى (10 ml) بالماء المقطر . ثم قياس امتصاص المحاليل القياسية المحضرة عند الطول الموجي (480 nm) ، رسمت علاقة الامتصاص مع التراكيز للحصول على منحني المعايرة الشكل (1)

- استخلاص الحديد الثلاثي

تم إجراء عملية الاستخلاص وذلك بأخذ (2.5 ml) من محلول الحديد الثلاثي بتركيز (40 µg/ ml) (7.14×10^{-4} M) من الحديد مع (2.5 ml) من (0.1 %) محلول مشتق الحامض الاميني (ActrPH) المذاب في الايثانول وتنظيم الدالة الحامضية عند (PH=2) ليمثل هذا الحجم طوراً مائياً يوضع في قمع فصل سعة (50 ml) ثم يضاف إليه (5 ml) من كلوروايثان كطور عضوي يرج الطوران العضوي والمائي لمدة ثمان دقائق ثم يترك قمع الفصل فترة من الزمن لفصل الطور العضوي عن المائي.

- استخلاص الحديد الثنائي

تم إجراء عملية استخلاص وذلك بأخذ (2.5 ml) من محلول الحديد الثنائي بتركيز (40 µg/ mL) (7.14×10^{-4} M) مع (2.5 ml) من (0.1%) من محلول مشتق الحامض الاميني (ActrPH) المذاب في الايثانول وتنظيم الدالة الحامضية عند (pH= 4) ليمثل هذا الحجم طوراً مائياً. يوضع في قمع الفصل سعة (50 ml) ثم يضاف إليه (5 ml) من كلوروايثان كطور عضوي. يرج الطوران العضوي والمائي لمدة عشرة دقائق ثم يترك قمع الفصل فترة من الزمن لفصل الطور.

- تقدير تركيز كل من الحديد الثلاثي والثنائي

تم تقدير كمية أيون الحديد الثلاثي المتبقية في الطور المائي بعد إجراء عملية الاستخلاص وذلك بسعة (2 ml) من الطور المائي يتبعه إجراء عملية التقدير باستخدام الطريقة الطيفية لتقدير أيون الحديد الثلاثي (طريقة ثايوسيانات البوتاسيوم) ⁽¹³⁾. أما أيون الحديد الثنائي فيتم أكسدته إلى الحديد الثلاثي بعد إجراء عملية استخلاص قبل تقديره طيفياً بالطريقة اللونية المذكورة آنفاً ويتم ذلك بإضافة (10) قطرات من حامض النتريك المركز (17.5 M) ومن ثم إجراء عملية التقدير وجد من تجارب اختبارية بالاعتماد على مبدأ الانتزاع (Stripping) أن تركيز الحديد المنقل إلى الطور العضوي مساوي للمحسوب من الفرق بين التركيز الكلي (الابتدائي) وتركيز الحديد المتبقي في الطور المائي بعد عملية الاستخلاص ، وقد تم اعتماد أسلوب الفرق بين التركيزين في أغلب التجارب في حساب قيمة نسبة التوزيع (D) لسهولة التعامل مع الطور المائي.

النتائج والمناقشة

للتوصل إلى الظروف الفضلى للاستخلاص تم دراسة تأثير العوامل الآتية على قيم نسبة التوزيع (D) المتمثلة بـ :-

1. تأثير القوة الحامضية

..... من المعلوم أن للدالة الحامضية دوراً مهماً في عملية استخلاص الايونات الفلزية ⁽¹⁴⁾. ولمعرفة تأثير هذا العامل على الاستخلاص فقد تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص تركيز ثابت من الحديد الثلاثي (7.16×10^{-4} M) في (2.5 ml) من محاليلها المائية مع (2.5 ml) من محلول (0.1 %) الكاشف ActrPH المذاب في الايثانول وبقوة حامضية مختلفة (pH=1-7) باستخدام حجم مكافئ من ثنائي كلوروايثان والنتائج موضحة في الجدول (1).

جدول (1) : تأثير الدالة الحامضية على استخلاص الحديد الثلاثي

PH	D	E%
1	4.40	81.48
2	8.09	88.99
3	6.69	86.99
4	4.12	80.47
5	2.57	71.98
6	1.59	61.39
7	0.85	45.94

الطور المائي :- (2.5 ml) من المحلول Fe(III) يحتوي على (7.16×10^{-4} M) مع (2.5 ml) من المحلول (0.1 %) الكاشف ActrPH المذاب في الايثانول بقوة حامضية مختلفة الطور العضوي (5 ml) من ثنائي كلوروايثان. زمن الرج :- ستة دقائق .

درجة الحرارة : 20 ± 2 °C

وبالطريقة نفسها تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص أيون الحديد الثنائي مع الكاشف ActrPH وكما موضح في الجدول (2).

جدول (2) :- تأثير الدالة الحامضية على استخلاص الحديد الثنائي

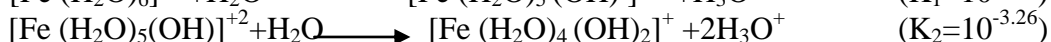
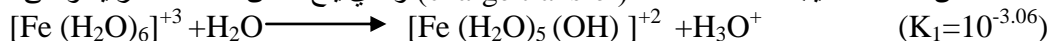
PH	D	%E
1	7.11	87.66
2	10.73	91.47
3	18.89	91.47
4	23.64	95.94
5	19.73	95.17
6	8.75	89.74
7	2.33	69.97

الطور المائي :- (2.5 ml) من محلول Fe(II) يحتوي على (7.16×10^{-4} M) مع (2.5 ml) من المحلول (0.1 %) الكاشف ActrPH المذاب في الايثانول بقوة حامضية مختلفة الطور العضوي (5 ml) من ثنائي كلوروايثان.

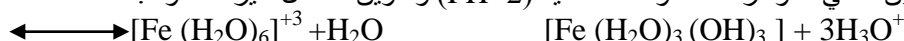
زمن الرج:- عشرة دقائق .

درجة الحرارة : 20 ± 2 م°

تظهر نتائج الجدول (1) أن أفضل قيمة للقوة الحامضية لاستخلاص الحديد الثلاثي هي عند (PH= 2) وبعدها تنخفض قيمة نسبة التوزيع مع زيادة القوة الحامضية. أن التغيير الحاصل للون المعقد الحديد(III) $Fe(H_2O)_3^{+3}$ والذي لوحظ بعد رفع قيمة القوة الحامضية للمحلول إلى أكثر من (PH=2) يعني حصول عملية التحلل المائي إلى فصائل هيدروكسيلية ذات لون أصفر سببه الامتصاص الحاصل نتيجة لانتقال الشحنة (charge transfer) والذي يقع ضمن المنطقة المرئية وعلى النحو الآتي

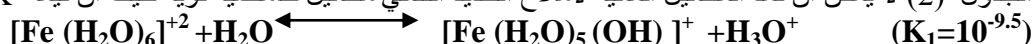


ولذا فإن رفع القوة الحامضية يعمل على تفضيل التفاعلات أعلاه نحو اليمين $(^{15})$ ، وتكوين فصائل مشحونة ويمكن حصول التوازن التالي المؤشر عند القوة الحامضية (PH=2) وتكوين فصائل غير مشحونة.



وبما إن الطور العضوي يكون أكثر استعدادا لاستقبال الجزيئات غير المشحونة مقارنة بالطور المائي ، لذا تصبح عملية انتقال الحديد الثلاثي بعد تكوينه معقداً مع الكاشف ActrPH إلى الطور العضوي أمراً مفصلاً عند القيمة (PH= 2).

الجدول (2) لا يمكن أن تعد المحاليل المائية لأملح الحديد الثنائي محاليل حامضية قوية حيث أن قيمة K للتوازن .



إذا يتوقع أن تكون قيمة PH لاستخلاص الحديد الثنائي أعلى من قيمة PH لاستخلاص الحديد الثلاثي $(^{16})$. ويمكن أن يحدث الآتي عند



وعليه يمكن للحديد الثنائي أن ينتقل بهذه الصورة إلى الطور العضوي بعد تكوينه معقداً مع الكاشف ActrPH، وبسبب الحامضية الضعيفة لأيون الحديد الثنائي لذا يتوقع أن يكون أملاحاً تترسب عند رفع قيمة PH إلى قيمة عالية وبذلك تقل نسبة التوزيع .

2. تأثير زمن الرج:-

تمت متابعة حساب التغيير في قيم (D) لاستخلاص أيوني الحديد الثلاثي والثنائي، باستخدام الكاشف ActrPH كدالة لزمن الرج. نتائج هذا المتغير مبنية في الجدولين (3) و (4) .

جدول (3) : تأثير زمن الرج على استخلاص الحديد الثلاثي

TIME(MIN)	D	%E
2	2.22	68.64
4	80.98	80.98
6	88.99	88.99
8	88.99	88.99
10	83.49	83.49
12	79.46	79.46
15	79.46	79.46

الطور المائي : (2.5 ml) من محلول Fe (III) يحتوي على $(7.16 \times 10^{-4} M)$ مع (2.5ml) من المحلول (0.1 %) الكاشف ActrPH المذاب في الايثانول.

الطور العضوي:- (5 ml) ثنائي كلوروايثان .

درجة الحرارة : 20 ± 2 م°

جدول (4) : تأثير زمن الرج على استخلاص الحديد الثنائي

TIME(MIN)	D	%E
2	4.72	82.51
4	9.80	90.74
6	14.89	93.70
8	20.31	95.30
10	23.63	95.94
12	12.07	92.34
15	8.30	89.24

الطور المائي : (2.5 ml) من محلول Fe (II) يحتوي على $(7.16 \times 10^{-4} m)$ مع (2.5ml) من المحلول (0.1 %) الكاشف ActrPH المذاب في الايثانول.

الطور العضوي:- (5 ml) ثنائي كلوروايثان .

درجة الحرارة :- $20 \pm 2^\circ \text{C}$

يظهر من الجدولين (3) و (4) أن زمن الرج لمدة معينة (6 ، 10) دقيقة لكل من Fe (III) و Fe (II) على التوالي يؤدي إلى زيادة قيمة (D) يلي ذلك انخفاض في قيم نسب التوزيع مع الزمن. أن إطالة مدة التماس بين الطورين العضوي والمائي تعني الزيادة المساحة السطحية للطورين المتماسين اللذان يختلفان بالجهد الكيميائي بادي الأمر تبعاً لاختلاف مكونات كل طور وعملية الرج بالتالي تعجل الوصول إلى حالة الاتزان الجهد بين الطورين. أما انخفاض قيم (D) بعد قيمها العظمى عند تجاوز مدة الرج فربما يعزى إلى أسباب عديدة منها تحطم المعقد المتكون أو تكون طور ثالث. نتائج هذه الدراسة تتفق مع دراسات مماثلة في استخلاص الروثينيوم⁽¹⁶⁾ . والتليريوم الرباعي⁽¹⁷⁾ والرصاص الثنائي⁽¹⁸⁾ والكاديوم الثنائي⁽¹⁹⁾ بواسطة الكاشف 2-HMBT. وتتفق مع دراسات حديثة لاستخلاص أيونات اللانثانات بواسطة بعض الأحماض الأمينية ومشتقاتها⁽²⁰⁾ والتي جميعها أظهرت انخفاضاً في قيم (D) بعد مدد محدودة للرج.

3. تأثير تركيز كل من أيوني الحديد الثنائي والثلاثي :-

تم استخلاص أيون الحديد الثنائي والحديد الثلاثي من محاليلها المائية المحتوية على كميات متزايدة من الايونات تتراوح من (25 $\mu\text{g}/5\text{ ml}$ – $150 \mu\text{g}/5\text{ ml}$) ($0.89 \times 10^{-4} \text{ M}$ – $5.37 \times 10^{-4} \text{ M}$) كل لوحده وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها من التجارب السابقة من حيث القوة الحامضية وزمن الرج باستخدام الكاشف ActrPH المذاب في الايثانول. ويتبين من الشكليين (2) و (3) أن قيمة نسبة التوزيع (D) تزداد بزيادة تركيز لكل من أيوني الحديد الثنائي والثلاثي في الطور المائي حتى يصل إلى أفضل تركيز لكلا الايونين عند ($5.37 \times 10^{-4} \text{ M}$). أن زيادة قيمة (D) خطياً مع زيادة تركيز الايونين متوقع بسبب استمرار التفاعل بين الايونين وبين الكاشف (AC ptrpH) وهذه الزيادة الخطية تدل على أن كل من الحديد الثنائي والحديد الثلاثي يتواجدان بصيغة واحدة فقط وعدم تكون نواتج إضافة (Adduct Formation)⁽²¹⁾

4. تأثير قطبية المذيب العضوي :-

يتم احتساب قيم نسب التوزيع الاستخلاص أيوني الحديد الثلاثي والحديد الثنائي قيد الدراسة من محاليلها المائية التي تحتوي على (40 $\text{mg}/\mu\text{L}$) ($7.16 \times 10^{-4} \text{ M}$) كل على حده وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها لكل أيون بواسطة الكاشف (ActrPH) المذاب في الايثانول باستخدام مذيبات عضوية. مذيبات عضوية تتباين في ثابت عزلها الكهربائي كطور عضوي. نتائج تأثير هذا العامل موضحة في الجدولين (5) و (6).

جدول (5) تأثير العضوي على استخلاص الحديد الثلاثي

SOLVENT	ثابت العزل ع	D	%E
Nitrobenzene	35.74	5.06	83.49
1,2- dichloromethane	10.57	8.09	88.99
Ethyl acetate	6.02	1.22	54.94
Chloroform	4.90	10.76	91.49
Diethyl ether	4.19	1.96	66.44
Benzene	2.28	0.45	31.03
Carbon tetrachloride	2.20	3.00	75.00

الطور المائي:- من محلول Fe (III) يحتوي على ($7.16 \times 10^{-4} \text{ M}$) مع (2.5mL) من محلول (0.1%) ActrPH المذاب في الايثانول.

الطور العضوي: (5mL) من مذيبات عضوية ذات ثوابت عزل مختلفة.

زمن الرج :- ست دقائق.

درجة الحرارة :- $20 \pm 2^\circ \text{C}$

جدول (6) تأثير المذيب العضوي على استخلاص الحديد الثنائي

SOLVENT	ثابت العزل ع	D	%E
Nitrobenzene	35.74	9.80	90.74
1,2- dichloromethane	10.57	23.64	95.94
Ethyl acetate	6.02	6.51	86.68
Chloroform	4.90	27.55	96.49
Diethyl ether	4.19	3.10	75.61
Benzene	2.28	2.06	97.32
Carbon tetrachloride	2.20	11.00	91.66

الطور المائي:- من محلول Fe (II) يحتوي على ($7.16 \times 10^{-4} \text{ M}$) مع (2.5mL) من محلول (0.1%) ActrPH المذاب في الايثانول.

الطور العضوي: (5mL) من مذيبات عضوية ذات ثوابت عزل مختلفة.

زمن الرج :- عشرة دقائق .
درجة الحرارة :- 20 ± 2 °م

تشير علاقة بون الممثلة بالمعادلة (3)

$$\Delta G_t = \frac{ze^2}{Z_r} \left[\frac{1}{\xi_w} - \frac{1}{\xi_0} \right]$$

إلى حصول علاقة خطية في حالة استخلاص الأزواج الأيونية إذ أنه (Z) هو شحنة الأيون ،
r هو نصف القطر ، ξ_w ثابت العزل الكهربائي للماء ، ξ_0 ثابت العزل الكهربائي للمذيب العضوي ، ΔG_t الطاقة الحرة
لانتقال الأيون (من ملاحظة الجدولين (5) و (6) يتضح عدم وجود مثل هذه العلاقة الخطية مما يعني عدم إمكانية التحكم بنظام
الاستخلاص في كل من هذه الأنظمة عن طريق ثابت العزل للمذيب بتغيير المذيب . وهذا يعني أن المعقدين والمذيب يتأثر بعوامل
أكثر أهمية من ثابت العزل منها احتواء المذيب على الأوكسجين من عدمه وعلى ذوبانه المعقد والتركيب الفراغي للمذيب . أن هذه
النتائج تتوافق مع دراسات أخرى أقرتها أدبيات الموضوع منها استخلاص الرصاص بواسطة الكاشف 2-HMBT⁽¹⁸⁾
واستخلاص السيريوم بواسطة بعض الأحماض الأمينية⁽²⁷⁾.

5. تأثير عملية التلميح :-

يتبين من خلال هذه الدراسة أن قيمة نسبة التوزيع لكلا الأيونين قد ازداد بوجود ملح كلوريد الامونيوم (NH₄Cl) وربما
يعود ذلك إلى أن عملية التلميح تؤدي إلى خفض طاقة الاماهة للأيونات المستخلصة وهذا بدوره يقود إلى سهولة استبدال جزيئات
الماء بجزيئات الكاشف⁽²¹⁾ . وتم استخدام ملح كلوريد الامونيوم لهذا الغرض بسبب أن ملح كلوريد الامونيوم لا تستخلص من قبل
الطور العضوي كما ويمكن انتزاعها أو تحطيمها إذا تطلب الأمر ذلك⁽²²⁾ . وعليه هي المفضلة كعامل تلميح عندما يراد ذلك .

جدول (7) :- تأثير عملية التلميح على استخلاص الايونين

نوع الاستخلاص	قيم (D) عدم وجود عامل التلميح	%E	قيم (D) بوجود عامل التلميح	%E
Fe (III)With ACtrPH	8.09	88.99	21.22	95.49
Fe (II)With ACtrPH	23.64	95.94	28.88	97.49

6. تأثير الاستخلاص بالدفعات على الاستخلاص

لمعرفة تأثير استخدام تقنية الدفعات الصغيرة في استخلاص الحديد الثلاثي والحديد الثنائي عوضاً عن استخدام دفعة واحدة
من الطور العضوي إلى ثلاثة حجومات متساوية كل استخلاص تمت بجزء من هذا الطور العضوي وقد تم حساب قيمة نسبة التوزيع
بعد نهاية عملية الاستخلاص بالجزء الثالث . يبين الجدول (8) تأثير الدفعات الصغيرة لاستخلاص (7.16*10⁻⁴ m) من الحديد
الثلاثي والحديد الثنائي بواسطة الكاشف ACtrPH المذاب في الايثانول عند ظروف الاستخلاص الفضلى ذاتها . نتائج هذه
الدراسة تشير إلى عدم حصول تحسين ملحوظ في قيمتي D و E % مما يعني إمكانية استخدام الدفعة الواحدة مما يجعله مميزاً
في اختصار مدة الاستخلاص .

جدول (8) :- نتائج الاستخلاص الخاصة لأيون الحديد الثلاثي و الثنائي باستخدام ACtrPH

نوع الاستخلاص	(D) بالدفعات	%E	(D) بالدفعة الواحدة	%E
Fe (III)With ACtrPH	8.211	88.99	8.09	89.14
Fe (II)With ACtrPH	23.64	95.94	23.64	95.94

7. تأثير إضافة بعض الأيونات السالبة :-

تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص (100 µg/ 2.5mL) من أيوني الحديد الثنائي والثلاثي من محاليلها المائية طبقاً
للظروف الفضلى التي توصلت إليها هذه الدراسة مع إضافة بعض الأيونات السالبة لأملاح البوتاسيوم باستخدام الكاشف ACtrPH
والنتائج موضحة في الجدولين (9) و (10) .

جدول (9) :- تأثير وجود بعض الايونات السالبة على استخلاص الحديد الثلاثي

الايونات السالبة	الكمية المضافة (X MG)	D	%E
-	-	8.09	88.99
CN ⁻	10	1.73	63.36
	1	3.58	78.16
CrO ₇ ⁼	10	0.81	44.75
	1	2.11	67.94
Cl	10	8.09	88.99
C ₄ H ₄ O ₆ ⁼	10	4.79	82.72
	1	7.80	88.63
Br ⁻	10	6.02	85.75
CrO ₄ ⁼	10	2.61	72.29
	1	5.59	84.82
NO ₃ ⁻	10	0.31	23.66
	1	1.44	59.01

الطور المائي :- (2.5ml) من محلول الحديد الثلاثي Fe (III) يحتوي على (40 mg/ mL) + (x mg) من الايون السالب + (2.5mL) من محلول ACtrPH (0.1%) في الايثانول بدالة حامضية (PH=2).
الطور العضوي :- (5mL) ثنائي كلوروايثان .
زمن الرج : ست دقائق .
درجة الحرارة : 20 °م + 2 —

جدول (10) :- تأثير وجود بعض الايونات السالبة على استخلاص الحديد الثنائي

الايونات السالبة	الكمية المضافة (X MG)	D	%E
-	-	23.64	95.94
CrO ₇ ⁼	10	6.71	87.02
	1	17.03	94.45
Cl	10	21.75	95.60
C ₄ H ₄ O ₆ ⁼	10	7.43	88.13
	1	13.38	93.04
Br ⁻	10	23.64	95.94
CrO ₄ ⁼	10	18.37	94.83
NO ₃ ⁻	10	1.39	58.15
	1	3.90	79.59

الطور المائي :- (2.5ml) من محلول الحديد الثلاثي Fe (II) يحتوي على (40 µg/ mL) + (x mg) من الايون السالب + (2.5mL) من محلول ACtrPH (0.1%) في الايثانول بدالة حامضية (PH=4).
الطور العضوي :- (5mL) ثنائي كلوروايثان .
زمن الرج : عشرة دقائق .
درجة الحرارة : 20 °م + 2

تظهر النتائج المدرجة في الجدولين (9) و (10) أن لوجود الايونات تأثير متباين على عملية استخلاص كل من Fe (III) و Fe (II) اعتماداً على طبيعة الايون السالب المضاف وعموماً يمكن تصنيف هذا التأثير على النحو التالي:-

(1) أيونات سالبة تعمل على التداخل في عملية استخلاص أيوني Fe (III) و Fe (II) مسببة نقصان قيم (D) وبالتالي قيم (%E) وهي (CN⁻ ، CrO₇⁼ ، NO₃⁻) حيث أنما تسلك عوامل حجب تعمل على تقليل اتحاد الايونات عبر الدراسة مع الكاشف ACtrPH (22).

(2) أيونات سالبة لوجودها تأثيراً قليلاً على نسبة استخلاص كل من أيوني Fe (III) و Fe (II) مثل (CrO₄⁼ ، C₄H₄O₆⁼ ، Br⁻).

(3) وجود أيون Cl⁻ لا يؤثر على نسبة الاستخلاص الايوني موضوع الدراسة بشكل محسوس .

8. تأثير إضافة الايونات الموجبة :-

لغرض إلقاء الضوء على تأثير بعض من الايونات الموجبة مع أيوني Fe (III) و Fe (II) المستخلصة طبقاً للظروف التجريبية الفضلى على قيم تنسب التوزيع ، تم اختيار عدد من الايونات الموجبة وهي (Hg⁺² ، Ni⁺² ، Co⁺² ، Mn⁺² ، Cr⁺³ ، Sm⁺³ ، Cu⁺² ، Ag⁺) والنتائج موضحة في الجدولين (11) و (12) .

جدول (11) :- تأثير بعض الايونات الموجبة على استخلاص الحديد الثلاثي .

الايونات الموجبة	D	%E
-	8.09	88.99
Hg ⁺²	2.35	70.14
Ni ⁺²	0.77	43.50
Ag ⁺	3.81	79.20
Cu ⁺²	2.09	67.63
Sm ⁺³	0.37	27.00
Cr ⁺³	2.00	66.66
Mn ⁺²	4.16	80.62
Co ⁺²	0.68	40.47

الطور المائي :- (2.5ml) من محلول Fe (III) يحتوي على (40 µg/ mL) + (40 µg/mL) من بعض الايونات الموجبة مع (2.5mL) من (0.1%) ATrPH المذاب في الايثانول بدالة حامضية (PH=2).
الطور العضوي :- (5mL) ثنائي كلوروايثان .
زمن الرج : ست دقائق .
درجة الحرارة : 20 + 2 م°

جدول (12) :- تأثير بعض الايونات الموجبة على استخلاص الحديد الثنائي

الايونات الموجبة	D	%E
-	23.64	95.94
Hg ⁺²	10.10	90.49
Ni ⁺²	2.10	67.74
Ag ⁺	21.22	95.49
Cu ⁺²	20.66	93.38
Sm ⁺³	1.75	63.63
Cr ⁺³	2.20	68.75
Mn ⁺²	6.61	86.85
Co ⁺²	1.87	15.15

الطور المائي :- (2.5ml) من محلول Fe (III) يحتوي على (40 mg/mL) + (40 mg/mL) من بعض الايونات الموجبة مع (2.5mL) من (0.1%) ATrPH المذاب في الايثانول بدالة حامضية (PH=4).
الطور العضوي :- (5mL) من ثنائي كلوروايثان .
زمن الرج : ست دقائق .
درجة الحرارة : 20 + 2 م°

يتضح من الجدولين (11) و (12) أن استخلاص أيوني الحديد الثنائي والثلاثي يتأثر بصورة متباينة بوجود عدد من الايونات الموجبة إذ أن أيونات (Ni⁺² , Sm⁺³ , Cr⁺³ , Co⁺²) تعمل على خفض نسبة التوزيع (D) وبالتالي النسبة المئوية لاستخلاص (التأثير أكثر من 25%) بسبب التنافس بين هذه الايونات وأيونات Fe (II) و Fe (III) على تكوين معقدتين مع الكاشف ATrPH حيث أوضحت الكثير من الدراسات إمكانية هذه الايونات الموجبة المضافة من تكوين معقدات فلزية مع الكاشف قيد الدراسة (23) في حين أظهرت الايونات الموجبة الأخرى تأثيراً قليلاً على قيم (D) وبالتالي على قيم (%E) (التأثير أقل من 25%).

9. تأثير درجة الحرارة على استخلاص وحساب بعض الدوال الترموديناميكية :-

تم حساب قيم نسب التوزيع كدالة لدرجة الحرارة عند أستخلاص أيوني الحديد الثنائي والثلاثي بواسطة الكاشف ATrPH المذاب في الايثانول وفي درجات حرارية مختلفة (20-50 C°) موضحة في الجدولين (13) و (14).
والشكلين (4) و (5) .

جدول (13) :- قيم نسب التوزيع لاستخلاص الحديد الثنائي والثلاثي عند درجات حرارية مختلفة

TK ⁰	1/T*10 ³	D	Log D
293	3.41	8.09	0.908
303	3.30	12.00	1.079
313	3.19	16.58	1.219
323	3.09	24.84	1.39

الطور المائي :- (2.5ml) من محلول Fe (III) يحتوي على (7.16*10⁻⁴ M) مع (2.5mL) من محلول (0.1%) ACtrPH المذاب في الايثانول بدالة حامضية (PH=2).
الطور العضوي :- (5mL) من ثنائي كلورو إيثان .
زمن الرج : ست دقائق .
درجة الحرارة :- (X) °م

جدول (14) :- قيم نسب التوزيع لاستخلاص الحديد الثنائي عند مربعات حرارية مختلفة .

TK ⁰	1/T*10 ³	D	Log D
293	3.41	23.64	1.374
303	3.30	28.91	1.461
313	3.19	34.52	1.538
323	3.09	41.29	1.616

الطور المائي :- (2.5ml) من محلول Fe (II) يحتوي على (7.16*10⁻⁴ M) مع (2.5mL) من محلول (0.1%) ACtrPH المذاب في الايثانول وبدالة حامضية (PH=4).
الطور العضوي :- (5mL) من ثنائي كلورو إيثان .
زمن الرج : عشرة دقائق .
درجة الحرارة :- (X) °م
تم حساب قيم ΔH , ΔS , ΔG حسب معادلة Vant Hoff ومعادلة Gibbs .

$$2.303 \log K_{ex} = \frac{-\Delta H}{RT} + C \dots\dots\dots \text{Vant Hoff Equation}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G_{ex} = -RT \ln K_{ex}$$

نتائج هذه القيم مدرجة في الجدولين (15) و (16)

جدول (15) :- قيم للدوال الثرموديناميكية للحديد الثلاثي

TK ⁰	ΔH KJ. MOLE ⁻¹	ΔG KJ. MOLE ⁻¹	ΔS KJ. MOLE ⁻¹ K ⁻¹
293	52.636	-5.085	0.19700
303	52.636	-6.250	0.19434
313	52.636	-7.296	0.19148
323	52.636	-8.613	0.18966

جدول (16) :- قيم الدوال الثرموديناميكية للحديد الثنائي

TK ⁰	ΔH KJ. MOLE ⁻¹	ΔG KJ. MOLE ⁻¹	ΔS KJ. MOLE ⁻¹ K ⁻¹
293	15.291	-8.478	0.081123
303	15.291	-8.561	0.07872
313	15.291	-9.202	0.07825
323	15.291	-9.976	0.07823

من الجدولين (15) و (16) والشكلين (4) و (5) يتبين أن الإشارة الموجبة لقيم أنثالي (ΔH_{ex}) توضح أن التفاعلات بين أيوني الحديد Fe (III) و Fe (II) والكاشف ACtrPH هي تفاعلات ماصة للحرارة End othermic وبصورة عامة لهذا النوع من التفاعلات تحل الاجنة المتمثلة بمشتق الحامض الاميني محل جزيئات الماء في قشرة التميؤ للأنيوني المركزي وسوف تولد هذه العملية كسباً في الطاقة الحرة (24) . لذلك مجمل سير التفاعل هو ماص للحرارة . أن القيم السالبة للطاقة الحرة تشير الى تلقائية الانتقال من الطور المائي الى الطور العضوي وهو مجزء ثرموديناميكياً .

- تكافى المعقدات المستخلصة

لغرض تعيين الصيغة الوصفية المحتملة لمعقد كل من الحديد الثلاثي والحديد الثنائي مع الكاشف ACtrPH تم اتباع الطرائق التالية

1. طريقة تحليل الانحدار Slope ratio method

A - نتائج طريقة تحليل الانحدار لأيون Fe (III)

- (1) يوضح الشكل (2) تأثير اختلاف تركيز الحديد الثلاثي على قيمة نسبة التوزيع (كما مر في الفقرة 3)
- (2) يوضح الشكل (6) تأثير استخلاص تركيز ثابت من Fe (III) مع التراكيز المختلفة من الكاشف ACtrPH في قيمة نسبة التوزيع .

من نتائج المبينة في الشكلين (2) و (6) تم حساب الانحدار لكلتا الحالتين لمعرفة الصيغة الوضعية المتمثلة للمعقد المستخلص وبأتباع العلاقة الآتية (25)

$$\frac{\text{الميل الناتج من تغير تركيز اللازمة}}{\text{الميل الناتج من تغير تركيز العنصر}} = \frac{\text{الميل الأول}}{\text{الميل الثاني}} = \frac{\text{النسبة بين الميلىن}}{\text{النسبة بين الميلىن}} = \frac{2.716}{0.94} = \frac{L}{M} = 2.89$$

حيث أن

L = اللاجنة

M = العنصر

أي أن الصيغة الوضعية المحتملة للمعقد المستخلص بالأعتماد على هذه الظروف هي $[\text{Fe}(\text{ACtrPH})_3] \text{ ML}_3$

B - نتائج طريقة الانحدار لأيون Fe (II)

- (1) يوضح الشكل (3) تأثير استخلاص تراكيز مختلفة من Fe (II) مع تركيز ثابت من الكاشف ACtrPH في قيمة نسبة التوزيع (كما في الفقرة 3).
 - (2) يوضح الشكل (7) تأثير استخلاص تركيز ثابت من Fe (II) مع التراكيز المختلفة من الكاشف ACtrPH في قيم نسب التوزيع .
- كذلك من النتائج الخاصة بالشكلين (3) و (7) تم حساب الميل لكلتا الحالتين بأتباع العلاقة السابقة لمعرفة الصيغة الوصفية المحتملة للمعقد المتكون

$$\frac{\text{الميل الأول}}{\text{الميل الثاني}} = \frac{2.18}{1.1} = \frac{L}{M}$$

أي أن الصيغة الوضعية المحتملة للمعقد ML_2 الميل الثاني $[\text{Fe}((\text{ACtrPH})_2)]$ طريقة النسب المولية : 2.

تم حساب قيم نسب التوزيع لاستخلاص تراكيز ثابتة من Fe (III)

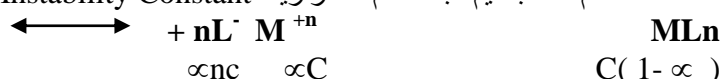
و Fe (II) مع تراكيز متزايدة ومتناسبة من الكاشف ACtrPH وعند الظروف الفضلى التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة . والنتائج مبينة في الشكلين (8) و (9) . إن نتائج طريقة النسب المولية المبينة في الشكل (8) تظهر أن الصيغة الوصفية المحتملة لمعقد Fe (III) مع الكاشف هي $[\text{Fe}(\text{ACtrPH})_3] \text{ ML}_3$ بينما أوضحت نتائج الشكل (9) الخاصة بالمعقد الحديد الثنائي مع

ACtrPH أن الصيغة الوضعية المحتملة لهذا المعقد هي $[\text{Fe}(\text{ACtrPH})_2] \text{ ML}_2$

أن هذه النتائج تعتمد نتائج التكافؤية المستخرجة من أسلوب تحليل الميل .

- حساب إستقرارية المعقدين المستخلصين في الطور العضوي

تم حساب قيم ثابت عدم استقرارية Instability Constant للمعقدين المتكون في الطور العضوي.



حيث أن

C : التركيز

n : عدد جزيئات الكيان

∞ : درجة التفكك

إذ إن [M] الأيون الفلزي (Fe^{+3} , Fe^{+2})

L⁻ : هي اللاجنة ACtrPH

$$\text{Kins} = \frac{(\infty \text{C})(n\infty \text{C})^n}{c(1-\infty)} \quad (1)$$

أن قيمة (∞) يتم الحصول عليها من الرسم الخاص بطريقة النسب المولية وبحسب المعادلة ()

$$\infty = \frac{Am - As}{Am} \quad (2)$$

إذ أن

A_m : أعظم امتصاص

A_s : الامتصاص عند نقطة التكافؤ

من حساب (∞) المستخرجة من المعادلة (2) وتعويضها في المعادلة (1) أمكن حساب ثوابت عدم استقرارية معقدات أيوني الحديد الثلاثي والحديد الثنائي حيث (4.1×10^{-5}) و (5.1×10^{-9}) على التوالي أما قيم ثابت الاستقرار فهي (2.44×10^4) و (1.9×10^8)

لكل من معقدي الحديد الثنائي والثلاثي على التوالي وتشير هذه القيم أن المعقدين المستخلصين في الطور العضوي ذات استقرارية عالية .

- تعيين بعض الخصائص الفيزيائية للمعقدين المستخلصين
(1) تعيين درجة انصهار المعقدين المستخلصين

تم تعيين درجة انصهار المعقد المستخلص للحديد الثلاثي فكانت بين (233 – 250) م° أما درجة انصهار المعقد المستخلص للحديد الثنائي فكانت (248 – 250) م° . علماً أن درجة انصهار الكاشف ACtrpH المعينة كانت بين (204 – 206) م° ولذا فإن هذين المعقدين يتصفان أنهما ذو استقرارية حرارية جيدة (20)

- التوصيلة الكهربائية النوعية للمعقدين المستخلصين
نتائج هذه الدراسة موصفه وكما يلي :-

جدول (17) يوضح التوصيلة الكهربائية ل (1x10⁻³M) من المعقدين المستخلصين ومذيبها.

المادة Substance	التوصيلة الكهربائية
1، 2 - ثنائي كلورو إيثان	4.373
معقد Fe(III) مع الكاشف ACtrpH	5.791
معقد Fe(II) مع الكاشف ACtrpH	7.020

جدول (18) :- يوضح التوصيلة الكهربائية ل (1*10⁻⁴ M) من المعقدين المستخلصين ومذيبها .

المادة Substance	التوصيلة الكهربائية
1، 2 - ثنائي كلورو إيثان	4.373
معقد Fe(III) مع الكاشف ACtrpH	15.881
معقد Fe(II) مع الكاشف ACtrpH	6.654

توضح نتائج الجدولين (17) و (18) أن التوصيلة المعقدين المستخلصين لكلا التركيزين مقارنة لتوصيلة المذيب . وهذا يعني أن التوصيلة لكلا المعقدين واطئة (15) وهذا يعني إن المعقدين المستخلصين غير مشحونين وهذه النتيجة تثبت فرضية تكافؤية للمعقدين المستخلصين .

- الدراسات الطيفية

تم تسجيل أطيف الأشعة فوق البنفسجية لجميع المحاليل التي ورد ذكرها وكانت النتائج كما يلي.

(1) طيف الامتصاص لمركب N- Acetyl – DL – Tryptophane بتركيز (0.1 %) مذاب في الايثانول مبين في الشكل (10) يتضح من طيف امتصاص المركب ACtrpH أن أعلى امتصاص هي عند الطول الموجي (λ_{max} = 292nm).

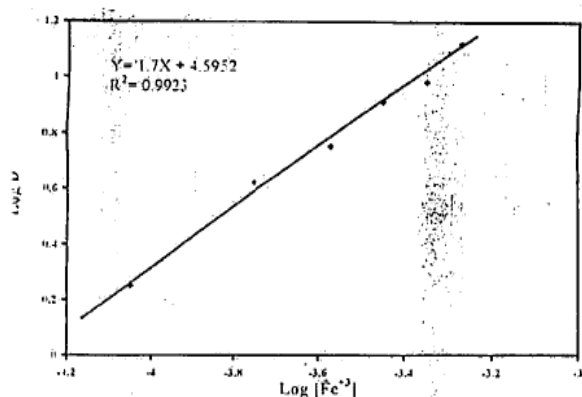
(2) طيف الامتصاص للطور العضوي الحاوي على معقد الحديد الثلاثي مع الكاشف ACtrpH المذاب في الايثانول والمبين في الشكل (11) ويظهر قمة امتصاص عظمى عن الطول الموجي (λ_{max} = 264nm) فقد تم اختيارها لقياس امتصاص المعقد في الطور العضوي.

(3) طيف الامتصاص للطور العضوي الحاوي على المعقد الحديد الثنائي مع الكاشف ACtrpH المذاب في الايثانول مبين في الشكل (12) يتضح أن أعلى قمة امتصاص هي عند الطول الموجي (λ_{max} = 246nm) فقد تم اختيارها لقياس امتصاص المعقد في الطور العضوي.

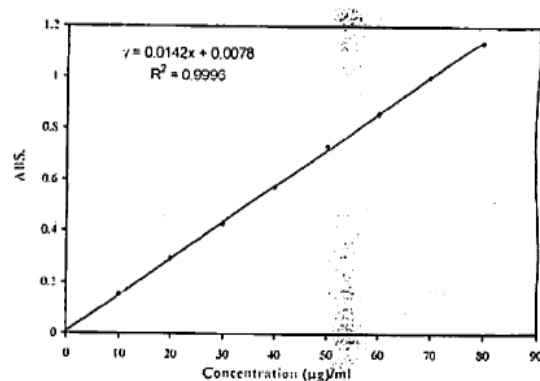
وعموماً عند مقارنة أطيف المعقدين المستخلصين مع طيف الكاشف المستخدم نلاحظ حصول ازاحة نحو الطول موجي أقصر (ازاحة زرقاء) Blue Shift بسبب أصناف مستخلصة تغاير في امتصاصها الكاشف ACtrpH لوحدة.

الاستنتاجات

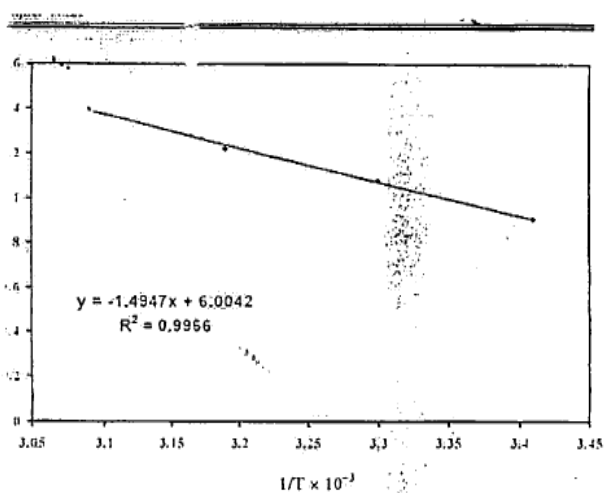
- 1- يمكن استخلاص ايوني الحديد الثنائي والثلاثي بواسطة N – اسيتايل – DL – تربتوفان .
- 2- الاوساط الحامضية هي الملائمة لاستخلاص ايوني Fe(II) و Fe(III) بواسطة (ACtrpH).
- 3- تزداد قيم نسب التوزيع للايونين بزيادة تركيزهما في الطور المائي .
- 4- لا تعتمد نسبة التوزيع للايونين على قطبية المذيب العضوي حيث ان العلاقة غير خطية عند رسم log D مقابل 1 / ε .
- 5- تزداد قيم نسب التوزيع بزيادة الكاشف المستخدم ACtrpH .
- 6- تنخفض قيم نسب التوزيع (D) لكل من Fe(III) و Fe(II) بوجود تركيز معين من الايونات السالبة (NO₃⁻ , Cr₂O₇⁼) وايونات سالبة اخرى وجودها يؤثر تأثيراً قليلاً على نسب التوزيع (CN⁻ , CrO₄⁼) بينما لا تتأثر قيم نسب التوزيع عند وجود تراكيز معينة من الايونات السالبة (Br⁻ , Cl⁻ , C₄H₄O₆⁼) .
- 7- تنخفض قيم نسب التوزيع بوجود بعض الايونات مثل (Cr⁺³ , Sm⁺³ , Co⁺² , Ni⁺²) بينما لا تتأثر قيم نسب التوزيع بصورة كبيرة بوجود بعض الايونات الموجبة الاخرى (Hg⁺² , Ag⁺¹ , Cu⁺² , Mn⁺²) .
- 8- لا تتأثر قيم نسب التوزيع لكل من Fe(III) و Fe(II) عند اضافة كلوريد الامونيوم (عملية التملح) للطور المائي .
- 9- لا تتأثر قيم نسب التوزيع الايوني لكل من Fe(III) و Fe(II) عند استخلاصهما بطريقة الدفعات الصغيرة .
- 10- امكانية استخلاص الحديد الثلاثي والثنائي كمياً وتقديرهما طيفياً بعد عزل المعقدين المستخلصين في الطور العضوي وهضمه بواسطة حامض الهيدروكلوريك وحامض النتريك .



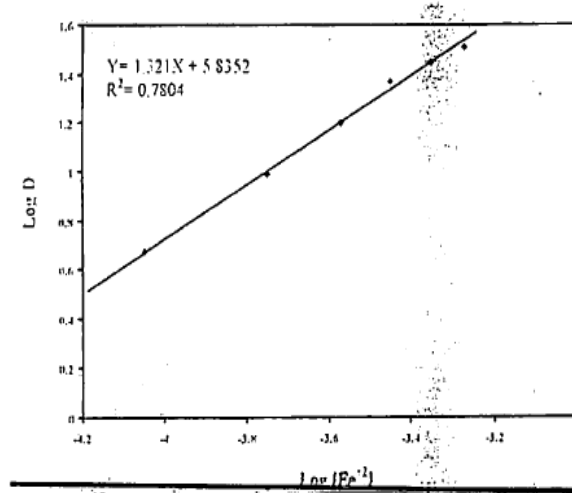
الشكل (2) يوضح تأثير اختلاف تركيز الحديد الثلاثي على استخلاص الحديد الثلاثي.



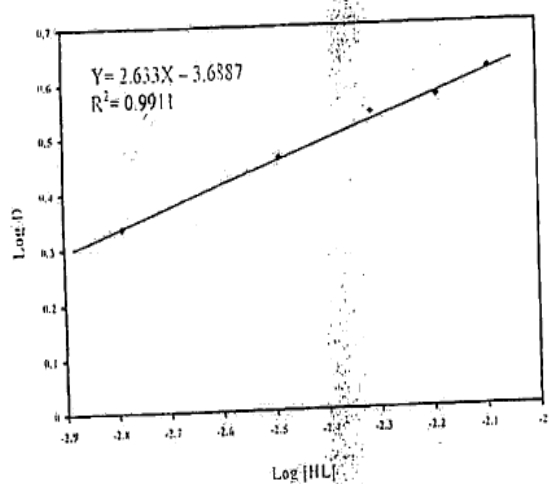
الشكل (1) يوضح منحنى معايرة الحديد الثلاثي كمعتمد مع الثايرسيانات



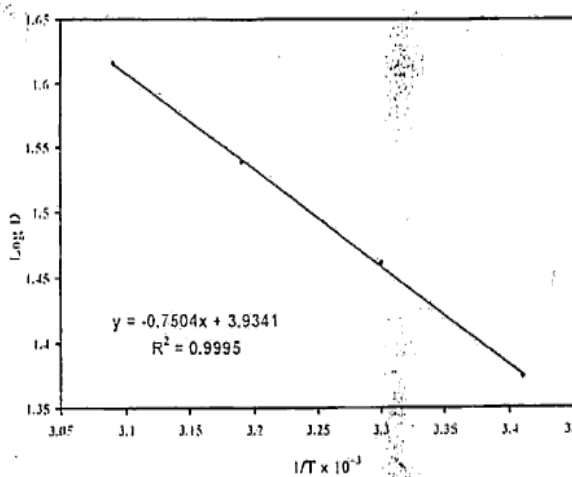
الشكل (4) يوضح تأثير درجة الحرارة على استخلاص الحديد الثلاثي



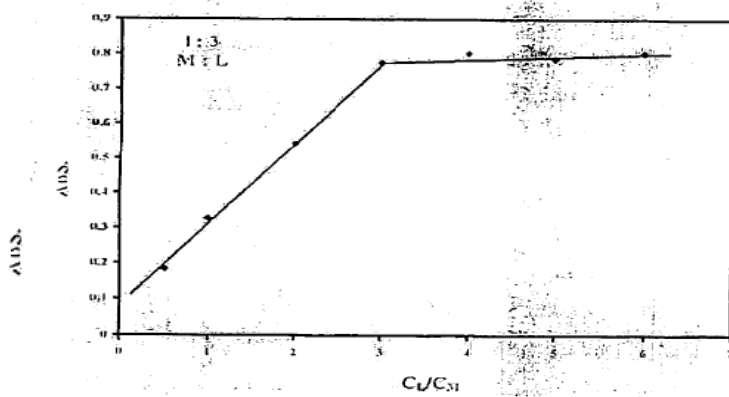
الشكل (3) يوضح تأثير اختلاف تركيز الحديد الثلاثي على استخلاص الحديد



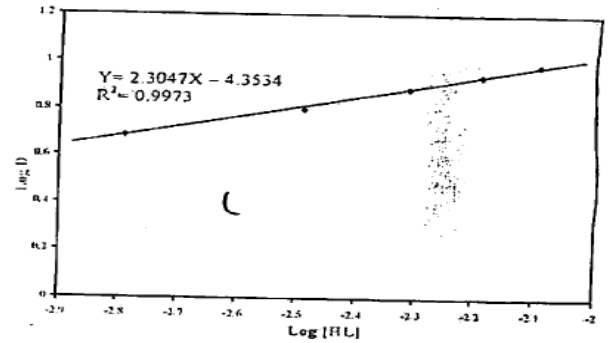
الشكل (6) يوضح تأثير اختلاف تركيز الكاشف Actrph على استخلاص الحديد الثلاثي



الشكل (5) يوضح تأثير درجة الحرارة على استخلاص الحديد الثلاثي



الشكل (8) يوضح طريقة النسب المولية لنظام [Fe(III)-ActrpH]



الشكل (7) يوضح تأثير اختلاف تركيز الكاشف ActrpH على استخلاص الحديد الثنائي.

C_{II}/C_{III}

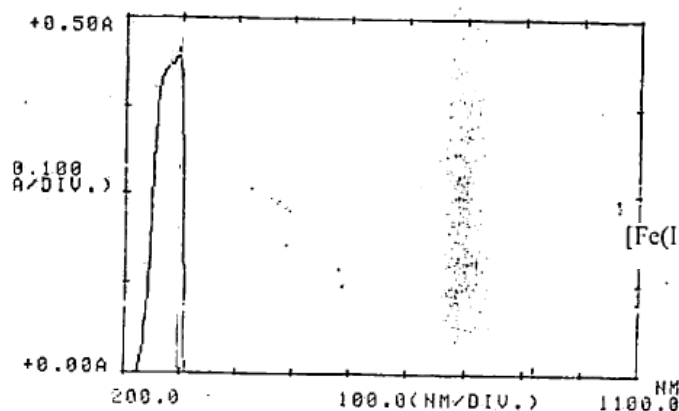
$A_{0.2}$

الشكل (8) يوضح طريقة النسب المولية لنظام [Fe(III)-ActrpH]

الشكل (7) يوضح تأثير اختلاف تركيز الكاشف ActrpH على استخلاص الحديد الثنائي.

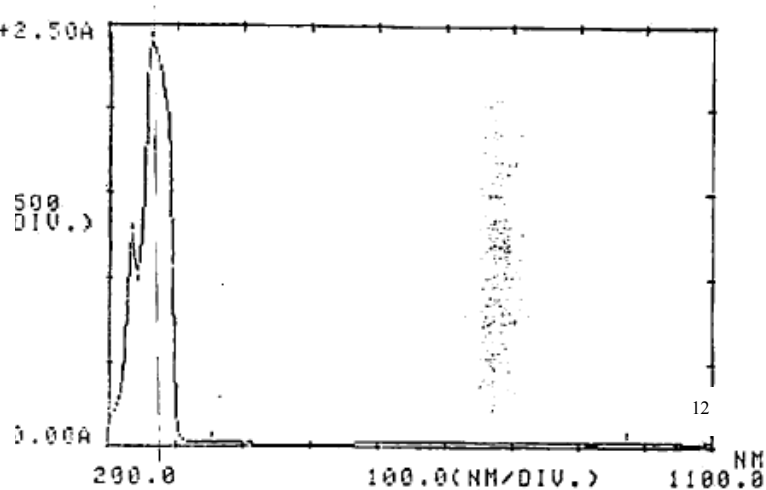
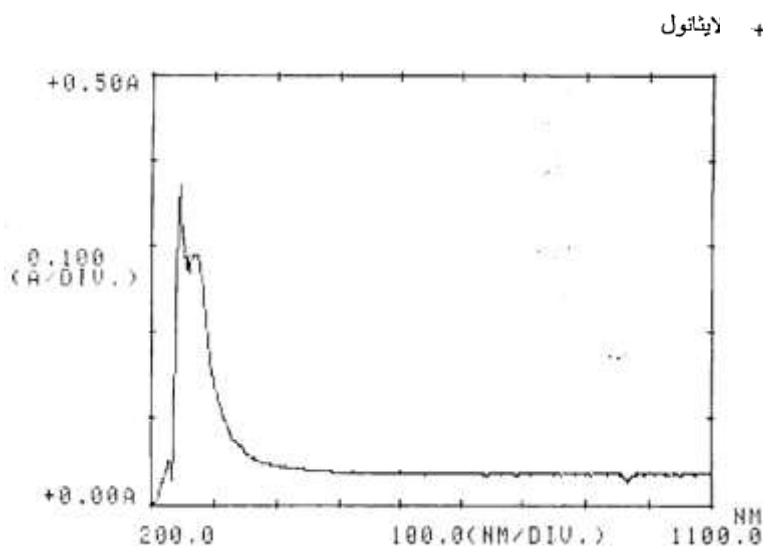
الشكل الطيفي (3-3): يوضح طيف امتصاص الأشعة المرئية - ما فوق البنفسجية

لمعقد الحديد الثنائي مع الكاشف ActrnH



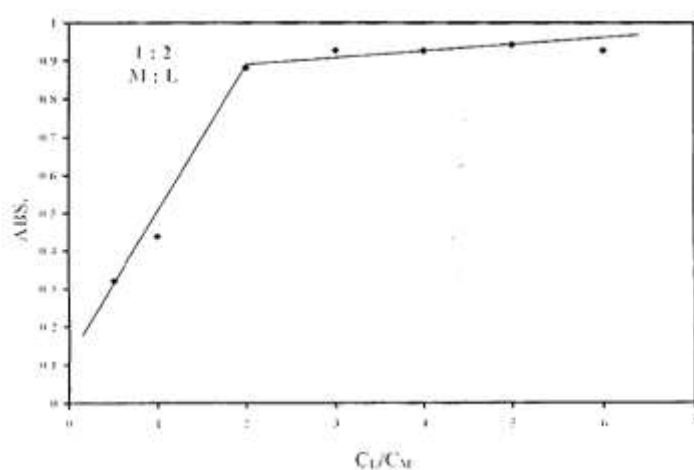
الشكل (9) يوضح طريقة النسب المولية لنظام [Fe(II)-ActrpH]

الشكل (10) يوضح طيف امتصاص الأشعة المرئية - ما فوق البنفسجية للكاشف



الشكل (11) يوضح طيف امتصاص الأشعة المرئية - ما فوق البنفسجية

لمعقد الحديد الثلاثي مع الكاشف ActrpH



المصادر:-

1. molcrich ; L.P. , Rushariva : Z. V> and Radina ; L.B. , Akad , Nauk , USSR; 166,103 ,(1965).
2. Dakin ; J. Bio . chem.. 82 , 443, (1929).
3. Rothe ; J. W, Ganroit ; M , Marcell Dekker Inc, pp – 3 – 7 (1977).
4. Veronon , F and Khorassani , J.H .Atlanta . 25 , 410 (1979).
5. Wu; Zhichum , Yu , Shuqin,Chen and Jiayong, "Jinsha X aebae Acta Metallurgica Sinica", Chinese, 26(3),178,(1990).
6. Wu, Zhichum , Yu, Shuqin and Huagong Yejin, " Engineering Chemistry and metallurgy" Chinese 13(4),313(1992).
7. طالب بدر إسماعيل "استخلاص بالمذيب للحديد الثلاثي كمعقدات سالبة باستخدام الأثيرات التاجية ، رسالة ماجستير – كلية التربية / أبن الهيثم – جامعة بغداد (1998).
8. Arya , Satya prakash,Mahajan and Meenakshi "Ann Chim " , Italy , 87 , 529 , (1997).
9. Hengshui , Tian Tang , Sangqian Su and Yuan Fu , "Huadong Huangong Xneyuan Xuebao " , Chinese , 14(5) , 544, (1988).
10. Demoponlos G. P, Mihaylov , I.O. and pouskouleli, G."Solvent Extraetion and Ion Exchange" 11(1) , 67 , (1993).
11. Appleton; T.G. Bailey; A. J. Bed; D.R. and Hall, J. Inorg .Chem . 33, pp:217 – 226 , (1994).
12. Salman ; A.W. M.Sc >Thesis ,university of Baghdad (2001).
13. Sandell E.B. , " Colorimetric Determination of trace of Metals" Intr science , p713(1961).
14. Skoog , D.A. , West , D.M. and Holler , F.J. "Fundomentials of Analytical Chemistry " , Saunders College publishing pp 779 – 790 (1992).
15. Nicholis D. , "Complexes and first – Row Transtion elements" Translated by Dr. Wissam Ibrahim Azeez Mousl University , P.14, pp:239 – 256(1984).
16. Wafa ; S.H. M. Se. Thesis , University of Baghdad (1997).
17. Hamid ; M. A. M. Sc. Thesis , University of Baghdad (1997).
18. Abbas; S. M, M. Sc. Thesis , University of Baghdad (1997).
19. Hussain , A. F, Iraqi Journal of chemistry , 26 (3) pp:743 – 750 (2000).
20. Hussain , A. F, PH. D. Thesis , University of Baghdad (2002).
21. Dean, J. A. , "Chemical Separation methods " van Nostrand Reinhold Company , PP: (18 – 29) , (1969).
22. George Mrrison H. and Henry Freiser " Solvent Extraetion in Analytical chemistry " Copyright by John Wiley and Sons Inc. pp : 106 – 108 (1957).
23. Juranica ; N prelesink ; B. Manojloric ;L.Andjelkoric; K. Niketic; S.R and Cleap ; M. B. Inorg Chem . 29, pp 1491 – 1495 (1990).
24. Efraim Avsar , Turkish , J. of Chemistry , 54, 17 (1993).
25. Ingle ; Jr. J and crouch; S. R. "Spectra chemical Analysis prentice Hallint " Edi , PP : 88 – 91 (1988).
26. Ewing ; G. W. " Instrumental methods of Chemical Analysis " Fourth Edition , Mc. Grow – Hill International Book Company , 111,(1981).
27. Hussain , A .F .Salman , J.D and sarhan , B . M . Iraqi Juornal of chemistry , 25(1)(1999) .