

دراسة استخدام حامض الانثرانليك في الاستخلاص بالمذيب للتليريوم الرباعي

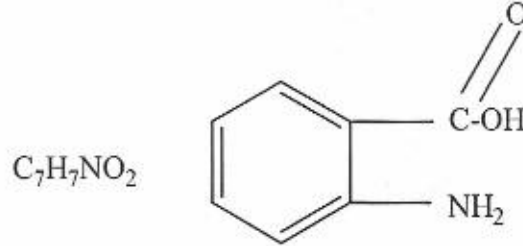
عبد المحسن عبدالحميد الحيدري، رافع قدوري الكبيسي وعلاء فراك حسين
قسم الكيمياء، كلية التربية - ابن الهيثم، جامعة بغداد

الخلاصة

تأولت الدراسة الاستخلاص بالمذيب للتليريوم الرباعي (IV) مع حامض الانثرانليك باستخدام البنزين كطور عضوي. تم دراسة تأثير عدة عوامل مهمة في قيمة نسبة التوزيع ممثلة بوسط الاستخلاص، زمن الاتزان، تركيز العنصر، وتأثير التداخلات الناتجة من الايونات الموجبة والسالبة. كما تم دراسة تكافؤية الاجزاء المستخلصة باستخدام طريقة تحليل الميل وطريقة النسب المولية وقد اثبتت الطريقتين ان نسبة الكاشف الى الايون هي (4:1) (M:L). تم حساب ثابت عدم استقرار المعقد المستخلص بوساطة طريقة النسب المولية.

المقدمة

حامض الانثرانليك, Anthranilic acid (2-Amino benzoic acid) من الاحماض الامينية المتعادلة غير الاساسية والذي بإمكانه ان يكون مركبات كلينية نظرا لاحتوائه على أكثر من مركز قاعدي، وهو مركب ابيض بلوري ذو درجة انصهار تتراوح بين (145-148)°م يذوب في الماء ولكنه لا يذوب في معظم المذيبات العضوية والصيغة التركيبية له (1).



ظهرت العديد من الدراسات عن استخلاص التليريوم باستخدام كواشف متخصصة مذابة في المذيبات عضوية مختلفة. اذ تم استخلاص التليريوم الرباعي بواسطة ثنائي كلورو ثنائي اثيل ايثر في وسط حامضي (2). وقد استخدمت الاسترات (3) والكحولات (4) والسلفوكسيدات (5) لاستخلاص التليريوم الرباعي من وسط حامض الهيدروكلوريك، كما استخلص التليريوم الرباعي بواسطة بعض الكواشف المخيلية مثل Thionaphthenic في رابع كلوريد الكربون من محلول (3M) حامض الهيدروكلوريك (6) ويكون Thiooxine رواسب مع التليريوم يمكن استخلاصها (7). واستخلص التليريوم الرباعي مع Diethyl dithio carbamate (8) عند (pH= 4.0-8.8).

استخدمت كواشف اخرى لاستخلاص التليريوم مثل Bismuthiol (9)، Thiourea (10) Tetraethyl thiuramdisulfid (11)، كما قام Wyttenbach وجماعته باستخلاص التليريوم الرباعي بواسطة محلول dithio cabamates في الكلوروفورم من محلول (0-1N) حامض الكبريتيك، وقد كانت نسبة الاستخلاص (97-100%) (12). كما تم فصل التليريوم من الانديوم والرصاص والخراسين بواسطة الاستخلاص الكروماتوغرافي من نظام Triactylamine وحامض الهيدروكلوريك (13). ويستخلص التليريوم المتواجد بالصيغة $TeBr_4^-$ كملح اميني من محلول لـ TeO_2 في HBr بواسطة محلول (0.015M) لامين ذو وزن جزيئي عالي في CCl_4 ، بنسبة استخلاص للتليريوم (90%) او اكثر (14). كما تم فصل (الذهب، الكالسيوم، الحديد والثاليوم) كشوائب من محاليل التليريوم الرباعي بواسطة الاستخلاص (15). كما وجد انه يمكن استخلاص التليريوم بوجود نفتانات (naphteates) الحديد او السيوم من وسط مائي ذو (PH=6) بواسطة رابع كلوريد الكربون (16). تم استخلاص التليريوم بواسطة محلول (0.2%) من N-phenyl benzohydroxamic acid في

الكلوروفورم كما تم تعينه طيفيا بواسطة مطياف الامتصاص الذري (17). واستخدمت ثلاثي فوسفين في فصل عنصرى السلينيوم والتيريوم بالاستخلاص في وسط حامضي (18). كما قام Chowdhury وجماعته بفصل التيريوم عن اللينيوم بواسطة الاستخلاص بالمذيب من وسط حامض الهيدروكلوريك بواسطة فوسفات ثلاثي -n- بيوتاييل (tri-n-butyl phosphate) في الكيروسين (19) كما تم استخلاص التيريوم الباعي بواسطة 2- مركبتو بنزوينازول في الكلوروفورم من اوساط حامضية مختلفة (20). تهدف الدراسة الحالية الى معرفة الظروف المثلى لعملية استخلاص التيريوم الرباعي بواسطة حامض الانثرانليك. ودراسة تأثير بعض العوامل المهمة في قيمة معامل التوزيع.

المواد وطرائق العمل

المواد الكيميائية والكواشف

- ان جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة (A. R. Grade) وكما يأتي:
- محلول التيريوم الرباعي القياسي (IV) بتركيز (1 mg / ml) حضر من اذابة (0.125) غرام من TeO_2 في (5) مللتر من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم اكمال الحجم الى (100) مللتر.
 - محلول بولي فنيل الكحول (PVA) (2% w/v) حضر من اذبة (2) غرام منه في الماء المقطر ومن ثم اكمال الحجم الى (100) مللتر من الماء المقطر.
 - محلول كلوريد القصديروز بتركيز (20%) حضر من اذابة (20) غرام في (15) مللتر من حامض الهيدروكلوريك بتركيز (2M) مع التسخين لدرجة الغليان ومن ثم تكملة الحجم في قنينة حجمية سعة (100) مللتر من الماء المقطر.
 - اما محاليل الايونات الموجبة الاخرى فقد حضرت من اذابة الاوزان المقررة من املاحها في الماء المقطر.

الاجهزة

- مطياف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية نوع
Single Beam UV- visible spectrophotometer LKB 4050-012
(ENGLAND).

اذ استخدام لعموم النماذج لقياس امتصاص المحاليل عند الطول الموجي 313 نانوميتر.

- مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية نوع
Shimadzu UV- visible spectrophotometer- 160 Japan

واستخدمت خلية من الكوارتز بسبك 1 سنمتر لغرض تسجيل اطيف المعقد.

- جهاز الاتزان (الرج) نوع
Electrical shaken scientific technical W- Germany

تعيين منحنى المعايرة

اخذ (5) مللتر من الماء المقطر يحتوي على كميات مختلفة من ايون التليريوم الرباعي (250-50) مايكروغرام. اضيفت كمية من حامض الهيدروكلوريك المركز لجعل المحلول (2M) بعد ان يكمل الحجم الى (5) مللتر. ثم يضاف (1) مللتر من محلول (2%) PVA مع الرج و (1) مللتر من محلول (2%) كلوريد القصديروز مع استمرار الرج، ومن ثم اكمال الحجم الى (10) مللتر بالماء المقطر. قيس الامتصاص (Absorbance) عند الموجي (313 nm) ثم رسمت العلاقة بين الامتصاص ووزن التليريوم. كما موضح في الشكل (1).

طريقة عمل استخلاص التليريوم

تم اجراء عملية استخلاص ايون التليريوم وذلك بأخذ (1.567×10^{-4}) مولاري منه في (5) مللتر من محلول دالته الحامضية (pH=9) مع (5) مللتر من (0.2%) محلول حامض الانثرانليك في الماء المقطر كطور مائي. يوضع في قمع سعة (50) مللتر ثم يضاف بعد ذلك (10) مللتر من البنزين كطور عضوي. يرج الطور العضوي والمائي لمدة عشرة دقائق ميكانيكيا ثم يفصل الطور العضوي (الذي يحتوي على المعقد) عن الطور المائي. يأخذ الطور المائي في خلية من الكوارتز لقياس الامتصاصية.

تقدير التليريوم في الطور المائي

يتم تقدير التليريوم في الطور المائي بعد اجراء عملية الاستخلاص باستخدام الطريقة اللونية (21).

وذلك بأخذ الطور المائي بعد فصله عن الطور العضوي واطافة (1) ملتر من (2%) (PVA) مع التحريك، ثم اضافة (1) ملتر من (20% in 2M HCl) محلول $SnCl_2$ مع الاستمرار بالتحريك واكمال الحجم بعد ذلك الى (10) ملتر بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (10) ملتر.

النتائج والمناقشة

للتوصل الى الظروف المثلى للاستخلاص تم دراسة العوامل الآتية على قيمة نسبة التوزيع (D) ومن هذه العوامل:

اختلاف الدالة الحامضية

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية في استخلاص ايون التليريوم ومن ثم في قيمة نسبة التوزيع باستخدام محاليل مختلفة الدالة الحامضية (pH= 1-10) . بينت نتائج هذه الدراسة ان افضل قيمة لنسبة التوزيع لايون التليريوم كانت عند (pH=9). كما موضح في الجدول (1). وقد يعزي سبب ذلك الى ان الحوامض الامينية (ومنها الانثرانليك) تسلك كلاجنة ثنائية السن في الاوساط القاعدية بينما تسلك كلاجنة احادية السن في الاوساط الحامضية وبما ان اللاجنات ثنائية السن تكون معقدات اكثر استقرارا من المعقدات التي تكونها اللاجنات احادية السن لذا يلحظ زيادة في نسبة لايون التليريوم في الوسط القاعدي.

زمن الاتزان

تم دراسة تأثير زمن الاتزان في استخلاص ايون التليريوم باستخدام فترات اتزان مختلفة ان نتائج هذه الدراسة بينت ان بزيادة زمن الاتزان تزداد قيمة نسبة التوزيع (D) الى ان تصل الى زمن (10) دقائق بعدها تبدأ قيم (D) بالانخفاض كما موضح في الجدول (3). ان انخفاض قيمة (D) بعد قيمته العظمى مع مرور الزمن ربما يعود الى

تحطم المعقد المتكون. ان هذا التصرف الخاص بزمن الاتزان قد اشار اليه من قبل باحثين اخرين (22,23).

تركيز ايون التليريوم

في دراسة تأثير ايون العنصر في الطور المائي وجد ان قيمة نسبة التوزيع تزداد بزيادة تركيز ايون التليريوم وعند رسم Log D مقابل Log [Te] نحصل على خط مستقيم كما موضح في الشكل (2). وهذا متوقع نتيجة استمرار التفاعل بين العنصر والكاشف المستخدم.

المذيبات العضوية

تم اجراء عمليات الاستخلاص لايون التليريوم باستخدام مذيبات عضوية مختلفة القطبية لمعرفة تأثير ذلك على قيمة نسبة توزيع العنصر. تبين من الجدول (3) ان قيمة نسبة التوزيع لاتعتمد على ثابت العزل الكهربائي للمذيب العضوي وهذا يدل على ان نظام الاستخلاص في هذه الدراسة لايمكن التحكم فيه عن طريق ثابت العزل للمذيب وذلك لكون المعقد المستخلص هو معقد مخلبي متعادل وان التأثير بين هذا النوع من المعقدات والمذيبات يتأثر بعوامل احتواء المذيب على الاوكسجين من عده وعلى ذوبانية المعقد والتركييب الفراغي للمذيب. الجدول (3) يوضح ان افضل مذيب عضوي هو البنزين لذلك استخدام كمذيب عضوي لاستخلاص ايون التليريوم.

اضافة بعض الايونات الموجبة

درست تأثير وجود بعض الايونات الموجبة في عملية استخلاص ايون التليريوم مثل $Co(II)$, $Cr(III)$, $Cd(II)$, $Fe(III)$, $Mn(II)$, $Se(IV)$. نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (3) اذ نلاحظ ان هذه الايونات تؤثر سلبيا في قيمة نسبة التوزيع (D)، وقد يعود سبب ذلك الى حصول منافسة بين هذه الايونات والتليريوم في الكاشف المستخدم، لقابلية هذه الايونات ايضا على تكوين معقدات مع الكاشف المستخدم (حامض الانثرانليك).

اضافة بعض الايونات السالبة

في دراسة تأثير اضافة بعض الايونات السالبة يتبين في الجدول (5) ان وجود بعض الايونات في الطور المائي بتركيز معين مع ايون التليريوم تعمل على نقصان قيمة نسبة توزيع التليريوم بين الطورين ومن ثم نقصان قيمة استخلاص الايون. وهنالك ايونات اخرى وجودها في الطور المائي التليريوم لا يؤثر في قيمة نسبة التوزيع وهذا اشارت اليه دراسة اخرى (20).

ويمكن ان نعزى سبب ذلك الى ان بعض الايونات السالبة تعمل على حجب قسم من التليريوم لاعادته وابقائه في الطور المني لقابليته على تكوين املاح او معقدات مع ايون التليريوم مع الكاشف المستخدم بالاستخلاص.

تعيين تكافؤية المعقد المستخلص

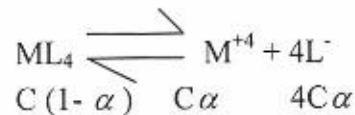
لغرض تعيين تكافؤية المعقد المستخلص في الطور العضوي فقد تم توظيف الطرائق الاتية للوصول الى ذلك.

أ- طريقة تحليل الميل

عند رسم Log D مقابل Log [HL] نحصل على خط مستقيم وبالرجوع الى المعادلة $\text{Log D} = \text{Log Kex} + n \text{Log [HL]} + n\text{pH}$ من الشكل (3) يتضح ان قمة الميل يساوي (4) وهذا يعني ان اربعة جزيئات من حامض الاثرانليك مرتبطة بايون واحد من التليريوم ومن ثم فان الصيغة الوضعية المحتملة للمعقد بالشكل (ML_4) .

ب- طريقة النسب المولية

نتائج هذه الدراسة بينت ان تكافؤية المعقد المستخلص هي (1:4) (M: L) كما مضح في الشكل (4) وبذلك فان الصيغة الوضعية المحتملة للمعقد هي (ML_4) وهذا يعطي برهاننا اضافيا لطريقة تحليل الميل حول الصيغة المقترحة للمعقد المستخلص. كما تم حساب قيمة ثابت عدم استقرارية المعقد المستخلص في الطور العضوي وبلاستفادة بطريقة النسب المولية



اذ ان M^{+4} هو ايون التليريوم

$$K_{ex} = \frac{[M^{+4} [L^-]]^4}{[ML_4]} = \frac{[Ca][4Ca]^4}{C(1-a)} \dots\dots\dots[1]$$

ان قيمة α يتم الحصول عليها بالاستعانة بطريقة النسب المولية

$$a = \frac{Am - As}{Am} \dots\dots\dots[2]$$

إذا

Am = اعظم امتصاص في الطبقة العضوية.

As = الامتصاص عند نقطة التكافؤ.

وعند حساب قيمة (α) وتعويضها في المعادلة [1] تم الحصول على قيمة ثابت عدم استقرارية المعقد المتكون اذ كانت (28.77×10^{-9}) وهذه القيمة تشي الى ان المعقد المستخلص في الطور العضوي ذو استقرارية عالية.

المصادر

1. Gili, P. and Delafuente, K. (1983). Inorg. Chem. Acts., 78.
2. Artyukin, P. I. ; Gilbert, E. N. ; eshevitskii, B. I. ; Pronin, V. A. and Nikolaev, A. V. (1965). Dokl. Akod. Nauk. SSSR, 164 :1044.
3. Stronski, I. (1966). Phys. Chem. (Leipzig), 231: 329.
4. Lofa, B. Z. and Rivan, M. (1997). Radiokhimiya, 131 :534.
5. Rozen, A. M.; Murinov, Yu. I. and Nikitin, Yu. E. (1970). Radiokhimiya, 12:516.
6. Zolotov, Yr. A. and Alekpeva, A. A. (1971). Zh. Anal. Khim., 26: 131.
7. Kuznetsov, V. I. ; Bankovskis, J. and Ievins, A. (1958). Zh. Anal. Khim., 13: 267.
8. Dean, J. A. and Simms, J. C. (1963). Anal. Chem., 35: 699.
9. Busev, A. I. and Simonova, L. N. (1967). Zh. Anal. Khim., 22: 1850.
10. Mel' chehova, Z. E. and Murashova, V. I. (1973). Zh. Anal. Khim., 28: 105.
11. Yoshida, H. and Bunseki, K. (1962). 11, 549.
12. Wyttenbach, A. and Bajo, S. (1975). A. Zh. Anal Chem., 47: (11), 1813-1817.

13. Alimarin, I. P.; Skobelkina, E. V. and Bolshova Zorov, N. B. (1978). Zh. Anal. Khim., 33: (7) 1318.
14. Pasekova, N. A. ; Gibalo, I. M.; Mitrienko, S. G. and Chernyshova, A. (1978). Yu Sch. Anal. Chem. Univ. Moscow, VSSR, 19 : 600-603.
15. Debska, Horecka. And Antonina, Fresenius. (1981). Zh. Anal. Cem., 309 : (5) 396.
16. Makov, N. N. (1998). Zh. Anal. Khim., 36 : (8) 1546-1551.
17. Desai, K. H. and Agrawal, Y. K. (1987). Anal. Lett., Jan. 20 : (1) 11-22.
18. Heddur, R. B. and Khopkar, S. M. (1988). Talanta, Jul 35: (7) 594-596.
19. Chowdhary, Madhusree Roy.; Sanyla, K. ; Shyamal, Jadav pur. Univ. Calcutta, India, Mar 32 : 189-200.
20. Rashid, M. A. (1997). "Solvent Extraction of Mo (w) with 2-HuBT " Thesis, University of Baghdad.
21. Zygmunt, Marszenko. (1971). Spectrophotometric determination of elements, John Wiley and Sons, Inc.
22. Hussain, A. F. (2000). Iraqi Journal of Chemistry., Vol (3) No (3).
23. Abaas, A. M. (1999). Ms. C., Thesis, University of Baghdad.

جدول (1) تأثير الدالة الحامضية في قيمة نسبة التوزيع

الطور المائي: (5) ملتر من محلول (pH= X) يحتوي على (1.567×10^{-4}) مولاري من التيريوم مع (5) ملتر من (0.2%) محلول الكاشف في الماء المقطر.
الطور العضوي: (15) ملتر من البنزين.

زمن الاتزان: عشرة دقائق. درجة الحرارة: 27 ± 2 م°.

pH	D _{te}
1.	1.11
2.	3.70
3.	8.45
4.	15.21
5.	15.21
6.	15.21
7.	23.72
8.	27.82
9.	37.47
10.	25.08

جدول (2) تأثير زمن الاتزان في قيمة نسبة التوزيع

الطور المائي: (5) ملتر من محلول (pH=9) يحتوي على (1.547×10^{-4}) مولاري من النثريوم مع (5) ملتر من (0.2%) محلول الكاشف في الماء المقطر.
الطور العضوي: (10) ملتر من البنزين.
زمن الاتزان: X دقائق.
درجة الحرارة: 27 ± 2 م°.

D	(X) دقيقة
9.73	2
18.18	4
27.54	6
34.10	8
37.47	10
1.12	12

جدول (3) تأثير المذيبات العضوية في قسم نسب التوزيع

D	ثابت العزل	المذيب العضوي
8.88	35.74	نيتروبنزين
19.17	7.80	البيوتانول
5.24	6.02	خلات الاثيل
21.89	4.90	الكلوروفورم
37.47	2.28	البنزين
13.06	2.20	رباعي كلوريد الكربون

جدول (4) (4) ملتر من محلول (pH=9) يحتوي على (1.567×10^{-4}) مولاري من التليريوم اي ما يعادل (200) مايكروغرام مضافا بنسبة (200) مايكروغرام من بعض الايونات الموجبة مع (5) ملتر من (0.2%) محلول الكاشف في الماء المقطر. الطور العضوي: (10) ملتر من البنزين.

زمن الاتزان: عشرة دقائق.

درجة الحرارة: 27 ± 2 م°.

الايونات الموجبة	D _{Te}
Se(IV)	3.52
Mn(II)	1.88
Fe(II)	0.81
Cd(II)	6.85
Cr(III)	13.32
Co(II)	22.37

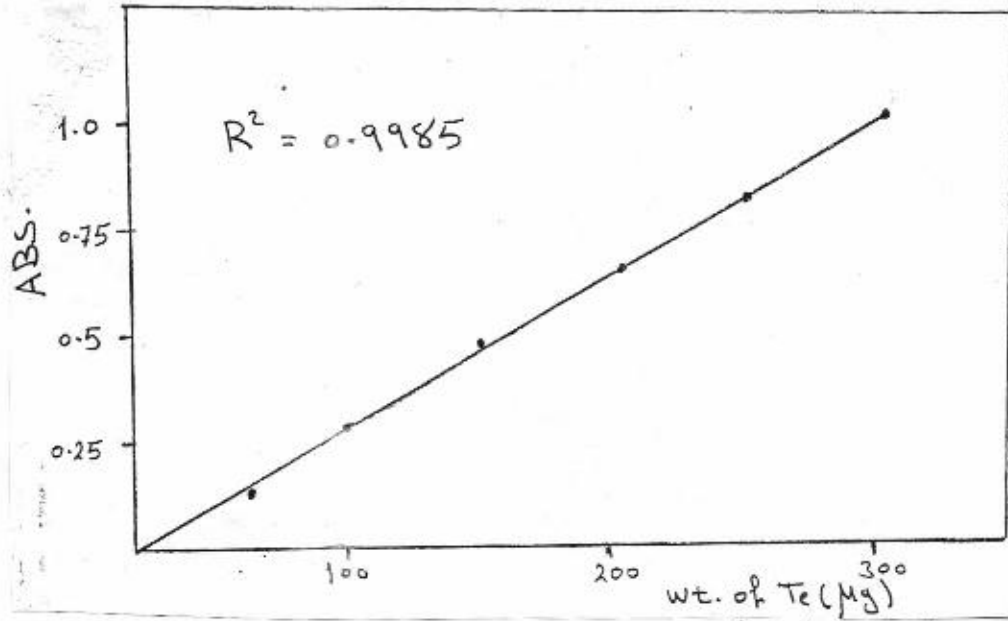
جدول (5) (5) ملتر من محلول (pH=9) يحتوي على (1.547×10^{-4}) مولاري من التليريوم مايكروغرام مضافا اليه (x mg) من بعض الايونات السالبة مع (5) ملتر من (0.2%) محلول الكاشف في الماء المقطر.

الطور العضوي: (10) ملتر من البنزين.

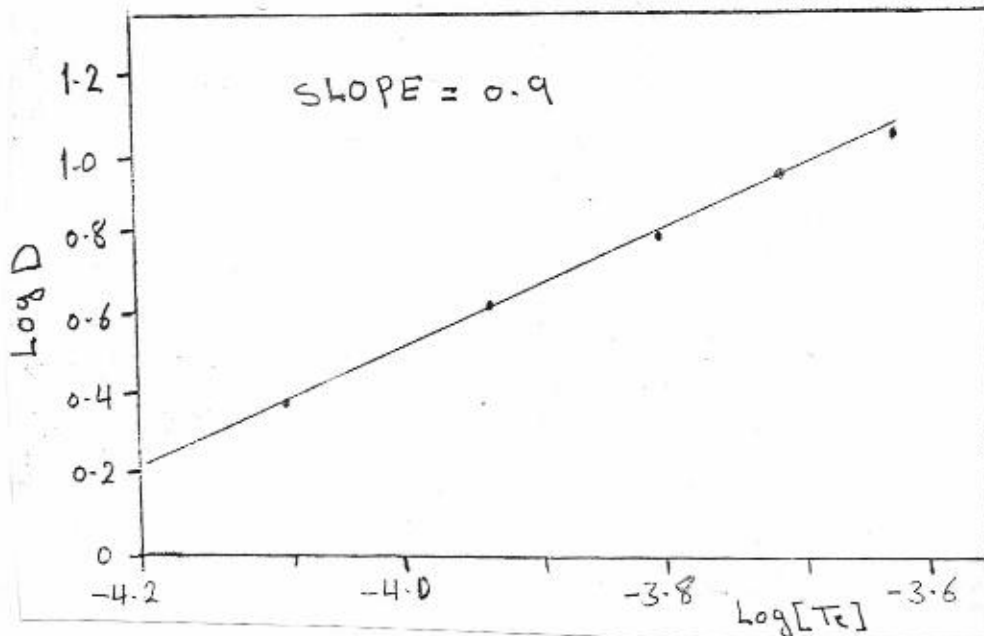
زمن الاتزان: عشرة دقائق.

درجة الحرارة: 27 ± 2 م°.

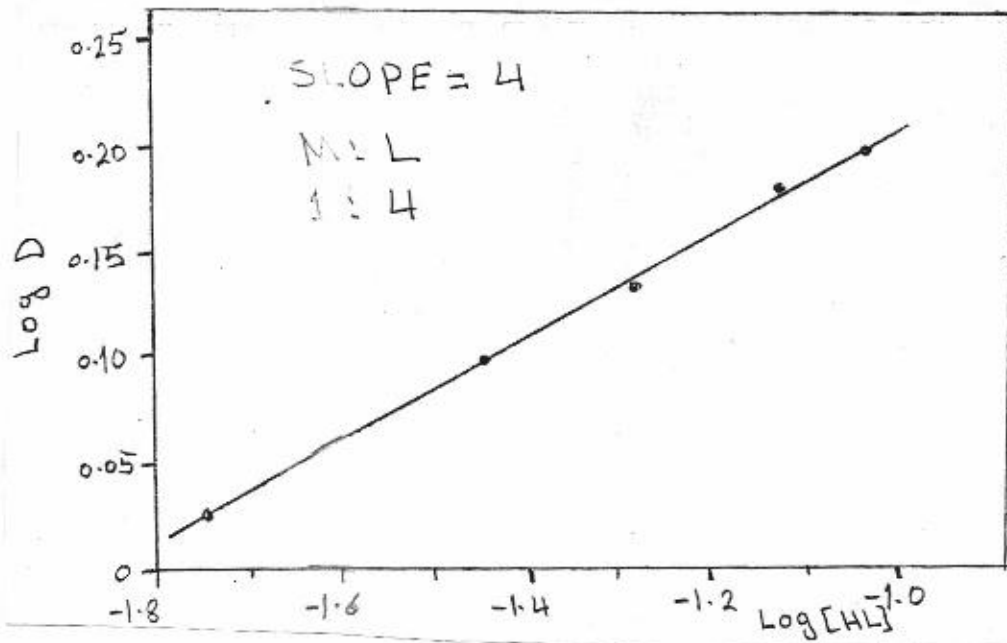
الايونات السالبة	الكمية المضافة (x mg)	D	%E
-	-	37.47	97.40
SCN ⁻	1	31.73	96.94
	10	28.08	96.56
Br ⁻	1	6.51	86.68
	10	1.16	53.70
Cr ₂ O ₇ ⁻	1	27.18	96.45
	10	18.46	94.86
C ₆ H ₄ O ₆ ⁻	1	12.77	92.73
	10	10.10	90.99
Cl ⁻	1	30.00	96.77
	10	27.03	96.43
CrO ₄ ⁻	1	4.75	82.61
	10	2.26	69.32
I ⁻	1	3.72	78.64
	10	0.65	39.39



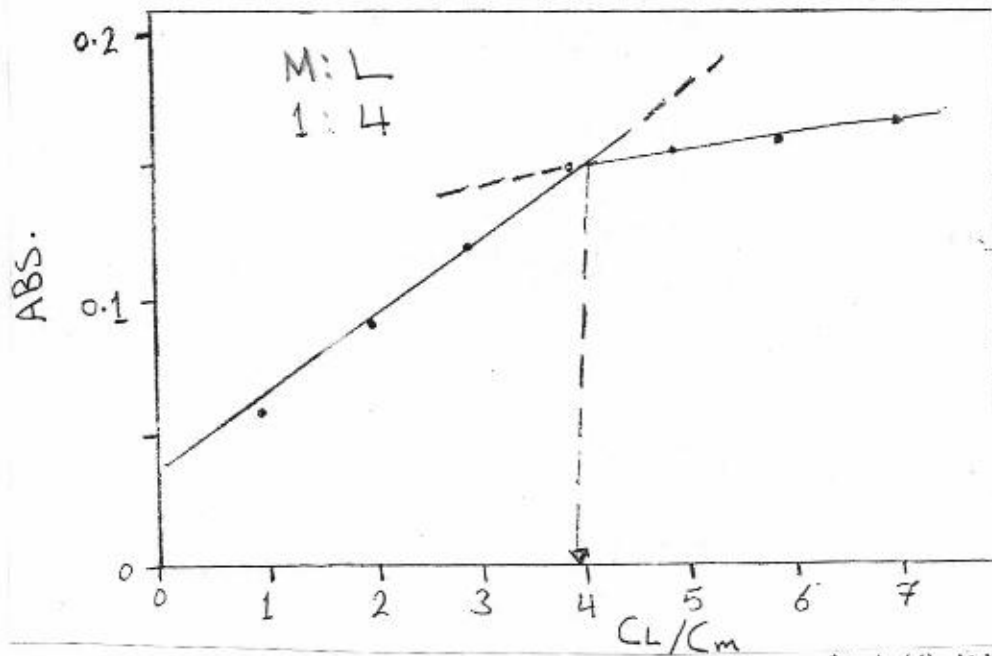
شكل (1) منحنى المعايرة



شكل (2) تأثير تركيز العنصر



شكل (3) تحليل الميل



شكل (4) طريقة النسب المولية

A Study on the Utilization of Anthracitic Acid as a Reagent for Solvent Extraction of Tellurium Ion (IV)

A. M. A. H. AL- Haideri , R. K. Itawi and A. F. Hussain
**Department of Chemistry, College of Education, Ibn Al-
Haitham University of Baghdad.**

Abstract

A study on solvent extraction of Tellurium with Anthranilic acid in water has been made. The effect of different parameters such as type of medium, time of equilibration, concentration of metal ion, solvent polarity and effect of anions and cations distribution ratio of tellurium (IV) were evaluated. The stoichiometric ratio of the extracted species is determined by using two methods such as slope analysis and mole ratio method and found to be (M: L) (1:4). The instability constant of complex was calculated as well.