



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بغداد
كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم
قسم الكيمياء

دراسة طيفية وامتزاز لمعقدات انتقال الشحنة لبعض المركبات الامينية الواهبة للالكترونات مع عدد من المستقبلات

رسالة مقدمه الى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم – جامعة بغداد كجزء من متطلبات نيل درجة
الماجستير علوم في الكيمياء

من قبل

زينب رعد ممدوح

بكالوريوس علوم في الكيمياء / كلية التربية ابن الهيثم – جامعة بغداد 2005

باشراف

ا.م.د. ساهرة صادق عبد الرزاق



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ
وَلَقَدْ خَلَقْنَا الْاِنْسَانَ وَنَعَلْمُ مَا
تُؤَسْوِسُ بِهٖ نَفْسُهٗٓ وَنَحْنُ اَقْرَبُ
اِلَيْهِ مِنْ حَبْلِ الْوَرِیْدِ

صدق الله العظيم
سورة ق - الاية (١٦)

أقرار المشرف

أقر بان اعداد هذه الرسالة الموسومة (دراسة طيفية وامتزاز لمعقدات انتقال الشحنة لبعض المركبات الامينية الواهبة للالكترونات مع عدد من المستقبلات) للطالبة زينب رعد ممدوح قد جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم - جامعة بغداد، وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع :

الاسم : ا.م.د. ساهرة صادق عبد الرزاق

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم

التاريخ: 2019 /9/29

توصية رئاسة القسم

إشارة الى التوصية المقدمة من الاستاذ المشرف ارشح هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

التوقيع

رئيس القسم : د.محمد جابر ابراهيم الجبوري

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية التربية للعلوم الصرفة- ابن الهيثم- جامعة بغداد

التاريخ: 2019 /9/29

اقرار لجنة المناقشة

نحن اعضاء لجنة المناقشة بعد اطلاعنا على الرسالة المقدمة من الطالبة (زينب رعد ممدوح) والموسومة بـ (دراسة طيفية وامتزاز لمعدن انتقال الشحنة لبعض المركبات الامينية الواهبة للإلكترونات مع عدد من المستقبلات) ومناقشتها في محتوياتها وفيما يتعلق بها وما حولها ، نقر بانها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير علوم في الكيمياء وبتقدير () .

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. سعدية احمد ظاهر

المرتبة: استاذ

العنوان: جامعة بغداد /كلية العلوم للبنات

التاريخ: 2019/ 9 / 23

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. عباس شبيب حسن

المرتبة: استاذ مساعد

العنوان: جامعة الكرخ للعلوم/كلية العلوم

التاريخ: 2019/ 9 / 23

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. سميه محمد عباس

المرتبة: استاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/كلية التربية للعلوم

الصرفه -ابن الهيثم

التاريخ: 2019/ 9 / 23

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د. ساهرة صادق عبد الرزاق

المرتبة: استاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفه- ابن الهيثم

مصادقة عميد كلية التربية للعلوم الصرفه - ابن الهيثم / جامعة بغداد

اصادق على ما جاء في قرار اللجنة اعلاه

التوقيع:

الاسم: أ.د حسن احمد حسن

المرتبة العلمية: استاذ

التاريخ: 2019/ 9 / 29

الاهداء

احمد الله حمداً كثيراً طيباً مباركاً عدد خلقه ورضى نفسه وزنة عرشه
ومداد كلماته....

والصلاة على حبيب الله خير خلقه محمد وعلى اله وسلم تسليم كثيراً....

الى من تعلمتُ منه ان العلم لا نهاية له، وان التواضع سيد الأخلاق...

والذي العزيز ادامه الله لي...

الى من تعلمتُ منها ان الحنان والطيبة هما اساس الحياة...

والدتي الغالية حفظها الله لي...

الى توام روحي ورفيقة دربي .. الى صاحبة القلب الطيب والنوايا

الصادقة...

اختي الغالية ...

الى احبتي وزملائي الطلبة الأعزاء...

الى اساتذتي الكرام الذين هم قدوتي في طلب العلم....

أهدي جهدي المتواضع هذا...

زينب رعد ممدوح

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خير خلق الله اجمعين محمد وعلى ال بيته الطيبين الطاهرين وصحبه المنتجبين . اللهم لك الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه، ملء السموات وملء الأرض، وملء ما شئت من شيء بعد، أهل الثناء والمجد، أحق ما قال العبد، وكلنا لك عباد، أشكرك ربي على نعمك التي لا تعد، وآلائك التي لا تحد، أحمدك ربي وأشكرك على أن يسرت لي اتمام هذا البحث على الوجه الذي أرجو أن ترضى به عني.

أتوجه بالشكر إلى من رعاني طالبا في برنامج الماجستير، ومعدا هذا البحث أستاذتي ومشرفتي الفاضلة ا.م.د. ساهرة صادق عبد الرزاق لاقتراحها موضوع البحث ومتابعتها المستمرة وجهودها المتواصلة في الارشاد والتوجيه طوال مدة البحث.

واعترافا مني بالجميل اقدم شكري الى اساتذتي الافاضل في قسم الكيمياء واخص بالذكر كل من (أ.د. سرمد بهجت ديكران و أ.م.محمد حسن عبد اللطيف و م.يوسف محمد ابراهيم) فجزاهم الله عني كل خير. كما اقدم الشكر الجزيل والتقدير الجميل الى اصحاب المواقف النبيلة زملائي وزميلاتي في قسم الكيمياء كما يسرني ان اتقدم بفائق شكري الجزيل الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم ورئاسة قسم الكيمياء المحترمين لما قدموه من تعاون واهتمام طوال مدة البحث.

الباحثة

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير خمسة معقدات لانتقال الشحنة وذلك بمفاعلة بعض المركبات الاروماتية الواهبة للالكترونات وهم بارا-امينو ثنائي فليل امين (PADPA) ، اورثو-تولدين (O-TOL.) ، وبارا- فليل ثنائي امين (PPDA) مع مستقبليين للالكترونات وهما جزيئة اليود (I_2) وثنائي كلورو حامض الخليك (DCIAA) بمذيب الايثانول المطلق وبدرجة حرارة $25^\circ C$.

درست المتغيرات الاحادية باعتماد تقنية الاشعة ما فوق البنفسجية – المرئية مثل تأثير حجم المستقبل، درجة الحرارة ، الزمن والداله الحامضية على استقرارية المعقدات .

تمت متابعة حزمة انتقال الشحنة للمعقدات الخمسة المحضرة عند النسب المولية وطريقة جوب 1:1 (نسبة الواهب : المستقبل) لجميع المعقدات ، وحساب معامل الامتصاص المولاري (ϵ_{CT}) وكانت القيم تتراوح $(2505.46- 4643.32) L.mol^{-1}.cm^{-1}$ وهذا دلالة على ان نوع الانتقال الحاصل لهذه المعقدات من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) .

كما تم تحضير المعقدات الخمسة السابقة على هيئة معقدات صلبة ونسبة (1:1) لكل من الواهب والمستقبل وشخصت التراكيب الجزيئية لها عن طريق تعيين درجات الانصهار ، الذوبانية، الاطياف تحت الحمراء والاطياف الالكترونية لها.

واخيراً تم دراسة الامتزاز للمعقد (1) وعلى سطحين احدهما هو طين البنتونايت المتوفر محليا والآخر نبات الغاب الذي جمع من على ضفاف نهر دجلة – منطقة الاعظمية واجريت له عدة معالجات لغرض الحصول على سطح ذي انتقائية وفعالية لاستعماله كسطح ماز للمعقد اعلاه ، اذ ان هذا المعقد والمواد الاولية الداخلة في تحضيره احد مسببات تلوث المياه الناتجة من معامل تصنيع الاصباغ ومخلفات المستشفيات الاخرى . تم تشخيص سطحي البنتونايت ونبات الغاب قبل الامتزاز وبعده بواسطة تقنيات مختلفة وهي مطيافية الاشعة مافوق البنفسجية-المرئية، مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) ومجهر القوة الذرية (AFM) .

تم اعتماد تقنية مطيافية الاشعة مافوق البنفسجية – المرئية لمعرفة كمية المادة الممتزة للمعقد الاول على سطحي الطين والنبات وعند ظروف مختلفة وهي زمن الاتزان ، وزن المادة المازة (0.05-0.5)g درجة الحرارة $(10,25,37.5,50)^\circ C$ ، الداله الحامضية (1.68-9.87) ، حجم دقائق المادة المازة $(75,150,250)\mu m$.

تم التوصل من خلال نتائج هذه الدراسة الى ان ايزوثرمات الامتزاز المعقد (1) على سطحي الطين والنبات باتباع معادلة فرنديش ولانكماير، تاخذ شكل (L_1) وفق تصنيف (Giles) عند الدرجات

الحرارية المنخفضة ثم تتحول الى الشكل (S_1) بالدرجات الحرارية العالية عند الامتزاز على سطح الطين. بينما يكون النمط العام لايزوثرمات الامتزاز من نوع (L_1) عند استعمال نبات الغاب كسطح ماز للمعد (1) .

تم حساب الدوال الثرموديناميكية وهي الانثالبي (ΔH°) ، الانتروبي (ΔS°) وطاقة كبس الحره (ΔG°) لتفسير نتائج عملية الامتزاز للمعد (1)، ومن خلال النتائج المستحصلة فان نوع التفاعل ماص للحرارة وان العملية تلقائية على سطحي الطين والنبات.

المحتويات

الصفحة	الموضوع	
I	الخلاصة	
III	قائمة المحتويات	
VII	قائمة الجداول	
IX	قائمة الاشكال	
XII	قائمة المختصرات	
الصفحة	الفصل الاول المقدمة	الرقم
1	المقدمة	1
1	معقدات انتقال الشحنة	1-1
3	تطبيقات معقدات انتقال الشحنة	2-1
3	بارا- امينوثنائي فنيل امين	3-1
4	اورثو- تولدين	4-1
6	بارا- فنيلين ثنائي امين	5-1
8	جزئية اليود	6-1
9	ثنائي كلورو حامض الخليك	7-1
10	السطوح المازة	8-1
10	نبات الغاب	1-8-1
11	طين البنتونايت	2-8-1
13	الامتزاز	9-1
14	انواع الامتزاز	10-1
14	الامتزاز الفيزيائي	1-10-1
14	الامتزاز الكيميائي	2-10-1
15	العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز	11-1
15	تأثير درجة الحرارة	1-11-1
15	طبيعة المادة الممتزة	2-11-1
15	تأثير التركيز الابتدائي للمادة الممتزة	3-11-1
15	تأثير الدالة الحامضية	4-11-1
16	طبيعة السطح الماز	5-11-1
16	ايزوثرمات الامتزاز	12-1
17	ايزوثرم لانكماير	1-12-1
19	ايزوثرم فرنديش	2-12-1
20	ثرموديناميكية الامتزاز	13-1
21	الهدف من الدراسة	14-1

الصفحة	الفصل الثاني الجزء العملي	الرقم
22	الاجهزة المستعملة	1-2
23	المواد الكيميائية المستعملة	2-2
24	تحضير المحلول الخزين للمركبات الواهبة للالكترونات	3-2
24	تحضير محلول بارا-امينو ثنائي فنييل امين (PADPA)	1-3-2
24	تحضير محلول اورثو- تولدين (O-TOL.)	2-3-2
24	تحضير محلول بارا- فنيلين ثنائي امين (PPDA)	3-3-2
24	تحضير المحلول الخزين للمركبات المستقبلة للالكترونات	4-2
24	تحضير محلول I ₂	1-4-2
24	تحضير محلول ثنائي كلورو حامض الخليك (DCIAA)	2-4-2
24	تحضير المحلول الحامضي HCl (0.1N)	5-2
24	تحضير المحلول القاعدي NaOH (0.1M)	6-2
25	الاطياف الالكترونية	7-2
25	الاطياف الالكترونية للمعقدات بالحالة السائلة	1-7-2
25	الاطياف الالكترونية للمعقدات بالحالة الصلبة	2-7-2
25	دراسة ظروف التفاعل المثلى	8-2
25	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقدات المحضرة	1-8-2
25	تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقدات المحضرة	2-8-2
25	تأثير الزمن على استقرارية المعقدات المحضرة	3-8-2
26	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقدات المحضرة	4-8-2
26	تكافؤية معقدات انتقال الشحنة	9-2
26	طريقة النسب المولية	1-9-2
26	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب)	2-9-2
26	اعداد منحنى المعايرة للمعقدات المحضرة	10-2
27	تحضير المعقدات بالحالة الصلبة	11-2
27	تهيئة طين البنتونايت	12-2
27	تهيئة نبات الغاب	13-2
28	دراسة العوامل المؤثرة على امتزاز المعقد (1)	14-2
28	زمن اتزان لانظمة الامتزاز	1-14-2
28	تأثير وزن المادة المازة	2-14-2
28	تأثير الدالة الحامضية	3-14-2
29	تأثير حجم دقائق المادة المازة	4-14-2
29	ايزوثيرمات الامتزاز للمعقد (1)	5-14-2

الصفحة	الفصل الثالث النتائج والمناقشة	الرقم
30	تشخيص المعقد (1) (PADPA-I ₂)	1-3
30	الاطياف الالكترونية للمعقد (1)	1-1-3
31	طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (1) بالحالة الصلبة	2-1-3
33	دراسة ظروف التفاعل المثلى للمعقد (1)	2-3
33	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (1)	1-2-3
33	تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (1)	2-2-3
34	تأثير الزمن على استقرارية المعقد (1)	3-2-3
34	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (1)	4-2-3
35	تكافؤية معقد انتقال الشحنة (1)	3-3
35	طريقة النسب المولية للمعقد (1)	1-3-3
35	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) للمعقد (1)	2-3-3
36	اعداد منحني المعايرة للمعقد (1)	4-3
37	تشخيص المعقد (2) (O-TOL.-I ₂)	5-3
37	الاطياف الالكترونية للمعقد (2)	1-5-3
38	طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (2) بالحالة الصلبة	2-5-3
39	دراسة ظروف التفاعل المثلى للمعقد (2)	6-3
39	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (2)	1-6-3
40	تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (2)	2-6-3
40	تأثير الزمن على استقرارية المعقد (2)	3-6-3
41	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (2)	4-6-3
41	تكافؤية معقد انتقال الشحنة (2)	7-3
41	طريقة النسب المولية للمعقد (2)	1-7-3
42	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) للمعقد (2)	2-7-3
42	اعداد منحني المعايرة للمعقد (2)	8-3
43	تشخيص المعقد (3) (PPDA-I ₂)	9-3
43	الاطياف الالكترونية للمعقد (3)	1-9-3
44	طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (3) بالحالة الصلبة	2-9-3
46	دراسة ظروف التفاعل المثلى للمعقد (3)	10-3
46	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (3)	1-10-3
46	تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (3)	2-10-3
47	تأثير الزمن على استقرارية المعقد (3)	3-10-3
47	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (3)	4-10-3
48	تكافؤية معقد انتقال الشحنة (3)	11-3
48	طريقة النسب المولية للمعقد (3)	1-11-3

48	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) للمعقد (3)	2-11-3
49	اعداد منحني المعايرة للمعقد (3)	12-3
50	تشخيص المعقد (4) (PADPA-DCIAA)	13-3
50	الاطياف الالكترونية للمعقد (4)	1-13-3
51	طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (4) بالحالة الصلبة	2-13-3
53	دراسة ظروف التفاعل المثلى للمعقد (4)	14-3
53	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (4)	1-14-3
53	تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (4)	2-14-3
54	تأثير الزمن على استقرارية المعقد (4)	3-14-3
54	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (4)	4-14-3
55	تكافؤية معقد انتقال الشحنة (4)	15-3
55	طريقة النسب المولية للمعقد (4)	1-15-3
55	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) للمعقد (4)	2-15-3
56	اعداد منحني المعايرة للمعقد (4)	16-3
56	تشخيص المعقد (5) (PPDA-DCIAA)	17-3
56	الاطياف الالكترونية للمعقد (5)	1-17-3
57	طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (5) بالحالة الصلبة	2-17-3
59	دراسة ظروف التفاعل المثلى للمعقد (5)	18-3
59	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (5)	1-18-3
59	تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (5)	2-18-3
60	تأثير الزمن على استقرارية المعقد (5)	3-18-3
61	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (5)	4-18-3
61	تكافؤية معقد انتقال الشحنة (5)	19-3
61	طريقة النسب المولية للمعقد (5)	1-19-3
62	طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) للمعقد (5)	2-19-3
62	اعداد منحني المعايرة للمعقد (5)	20-3
64	الامتزاز	21-3
64	تشخيص السطوح المازة	22-3
64	نبات الغاب	1-22-3
64	الاطياف الالكترونية لمستخلص نبات الغاب	1-1-22-3
64	الاطياف الالكترونية للمعقد المتمز بوساطة النبات واجزاءه	2-1-22-3
65	طيف الاشعة تحت الحمراء لنبات الغاب	3-1-22-3
66	مجهر القوة الذرية	4-1-22-3
66	صورة مقياس القوة الذرية لنبات الغاب قبل الامتزاز	1-4-1-22-3
67	صورة مقياس القوة الذرية لنبات الغاب بعد الامتزاز	2-4-1-22-3
68	طين البنتونايت	2-22-3

68	طيف الاشعة تحت الحمراء لطين البنتونايت	1-2-22-3
69	صورة مقياس القوة الذرية لطين البنتونايت قبل وبعد عملية الامتزاز	2-2-22-3
72	دراسة العوامل المؤثرة على امتزاز المعقد (1)	23-3
72	زمن اتزان لانظمة الامتزاز	1-23-3
73	تأثير وزن المادة المازة	2-23-3
75	تأثير الدالة الحامضية	3-23-3
77	تأثير حجم دقائق المادة المازة	4-23-3
78	ايزوثرمات الامتزاز للمعقد (1)	5-23-3
81	ايزوثرم لانكماير	1-5-23-3
83	ايزوثرم فرنشلش	2-5-23-3
85	الديناميكا الحرارية لعملية الامتزاز	6-23-3
88	الاستنتاجات	
89	التوصيات	
90	المصادر	
A	الخلاصة باللغة الانكليزية	

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
12	النسب المئوية لمكونات البنتونايت	(1-1)
23	المواد الكيميائية المستعملة	(2- 2)
32	مواقع حزم الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء للواهب والمستقبل والمعقد (1) بوحدة Cm^{-1}	(1-3)
39	مواقع حزم الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء للواهب والمستقبل والمعقد (2) بوحدة Cm^{-1}	(2-3)
45	مواقع حزم الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء للواهب والمستقبل والمعقد (3) بوحدة Cm^{-1}	(3-3)
52	مواقع حزم الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء للواهب والمستقبل والمعقد (4) بوحدة Cm^{-1}	(4-3)
58	مواقع حزم الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء للواهب والمستقبل والمعقد (5) بوحدة Cm^{-1}	(5-3)
63	يمثل الطول الموجي الاعظم للمركب الواهب والمستقبل والمعقد المتكون	(6-3)

63	الذوبانية للمعقدات الصلبة المحضرة	(7-3)
63	درجات الانصهار للمعقدات الصلبة المحضرة والمركبات الواهبة والمستقبله لها	(8-3)
66	قيم الاقطار السائدة لسطح نبات الغاب قبل الامتزاز	(9-3)
68	قيم الاقطار السائدة لسطح نبات الغاب بعد الامتزاز	(10-3)
70	قيم الاقطار السائدة لسطح البنتونايت قبل الامتزاز	(11-3)
71	قيم الاقطار السائدة لسطح البنتونايت بعد الامتزاز	(12-3)
72	تغير قيم التركيز عند الاتزان مع الزمن على سطحي البنتونايت ونبات الغاب	(13-3)
74	تأثير تغير وزن المادة المازة مع نسبة الازالة لكل من الطين والنبات	(14-3)
75	تأثير تغير الدالة الحامضية مع نسبة الازالة لكل من الطين والنبات	(15-3)
77	تأثير حجم دقائق المادة المازة في كمية الامتزاز على سطحي البنتونايت ونبات الغاب	(16-3)
79	القيم الخاصة بامتزاز المعقد (1) على سطح البنتونايت ونبات الغاب في درجات حرارية مختلفة	(17-3)
82	قيم ثوابت لانكماير ومعامل الارتباط لامتزاز المعقد (1) على سطح البنتونايت وسطح نبات الغاب	(18-3)
83	قيم $\text{Log } Q_e$ و $\text{Log } C_e$ لامتزاز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب في درجات حرارية مختلفة	(19-3)
84	قيم ثوابت فرندلش التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتزاز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب	(20-3)
86	تأثير درجة الحرارة في ثابت الاتزان الترموديناميكي لامتزاز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب	(21-3)
87	الدوال الترموديناميكية لامتزاز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب	(22-3)

قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
1	انتقال الالكترتون من اوربتال HOMO للمركب المانح الى اوربتال LUMO للمركب المستقبل للالكترتون	(1-1)
3	الصيغة البنائية PADPA	(2-1)
5	الصيغة البنائية لمركب O-TOL.	(3-1)
6	الصيغة البنائية لمركب PPDA	(4-1)
7	تفاعل كاشف Folin وكاشف ninhydrin مع PPDA	(5-1)
9	الصيغة البنائية لمركب DCIAA	(6-1)
10	نبات الغاب	(7-1)
12	التركيب البنائي لمجموعة المونتمورلونيت	(8-1)
14	تحول الامتزاز الفيزيائي إلى الكيميائي عند ارتفاع درجة الحرارة	(9-1)
17	انواع ايزوثيرمات الامتزاز وفق تصنيف Giles	(10-1)
18	(a) ايزوثيرم لانكماير، (b) الصورة الخطية لايزوثيرم لانكماير	(11-1)
19	الصورة الخطية لايزوثيرم فريندلش	(12-1)
30	الأطياف الالكترونية للمعقد (1)	(1-3)
31	طيف FTIR للمركب PADPA	(2-3)
32	طيف FTIR للمعقد (1)	(3-3)
33	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (1)	(4-3)
33	تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (1)	(5-3)
34	تأثير الزمن على استقرارية المعقد (1)	(6-3)
34	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (1)	(7-3)
35	طريقة النسبة المولية للمعقد (1)	(8-3)
36	طريقة جوب للمعقد (1)	(9-3)
36	منحني المعايرة للمعقد (1)	(10-3)
37	الأطياف الالكترونية للمعقد (2)	(11-3)
38	طيف FTIR للمعقد (2)	(12-3)
39	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (2)	(13-3)
40	تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (2)	(14-3)
40	تأثير الزمن على استقرارية المعقد (2)	(15-3)
41	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (2)	(16-3)

41	طريقة النسبة المولية للمعقد (2)	(17-3)
42	طريقة جوب للمعقد (2)	(18-3)
43	منحني المعايرة للمعقد (2)	(19-3)
43	الأطياف الالكترونية للمعقد (3)	(20-3)
44	طيف FTIR للمركب PPDA	(21-3)
45	طيف FTIR للمعقد (3)	(22-3)
46	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (3)	(23-3)
46	تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (3)	(24-3)
47	تأثير الزمن على استقرارية المعقد (3)	(25-3)
47	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (3)	(26-3)
48	طريقة النسب المولية للمعقد (3)	(27-3)
49	طريقة جوب للمعقد (3)	(28-3)
49	منحني المعايرة للمعقد (3)	(29-3)
50	الأطياف الالكترونية للمعقد (4)	(30-3)
51	طيف FTIR للمركب ثنائي كلورو حامض الخليك	(31-3)
52	طيف FTIR للمعقد (4)	(32-3)
53	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (4)	(33-3)
53	تأثير الدالة الحامضية على استقرار المعقد (4)	(34-3)
54	تأثير الزمن على استقرارية المعقد (4)	(35-3)
54	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (4)	(36-3)
55	طريقة النسب المولية للمعقد (4)	(37-3)
55	طريقة جوب للمعقد (4)	(38-3)
56	منحني المعايرة للمعقد (4)	(39-3)
57	الأطياف الالكترونية للمعقد (5)	(40-3)
58	طيف FTIR للمعقد (5)	(41-3)
59	تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (5)	(42-3)
60	تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (5)	(43-3)
60	تأثير الزمن على استقرارية المعقد (5)	(44-3)
61	تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (5)	(45-3)
61	طريقة النسب المولية للمعقد (5)	(46-3)
62	طريقة جوب للمعقد (5)	(47-3)

62	منحني المعايرة للمعقد (5)	(48-3)
64	الطيف الالكتروني لمستخلص نبات الغاب في الايثانول المطلق	(49-3)
65	الطيف الالكتروني للمعقد المتمز بوساطة نبات الغاب (الجذر- الساق - الاوراق) فضلاً عن النبات بشكل كامل	(50-3)
65	يمثل طيف FTIR لنبات الغاب	(51-3)
66	صورة AFM ثلاثية الابعاد لسطح نبات الغاب قبل الامتزاز	(52-3)
67	المعالجة الاحصائية لسطح نبات الغاب قبل الامتزاز	(53-3)
67	صورة AFM ثلاثية الابعاد لسطح نبات الغاب بعد الامتزاز	(54-3)
68	المعالجة الاحصائية لسطح نبات الغاب بعد الامتزاز	(55-3)
69	طيف FTIR لطين البنتونايت	(56-3)
70	صورة AFM ثلاثية الابعاد لسطح البنتونايت قبل الامتزاز	(57-3)
70	المعالجة الاحصائية لسطح البنتونايت قبل الامتزاز	(58-3)
71	صورة AFM ثلاثية الابعاد لسطح البنتونايت بعد الامتزاز	(59-3)
71	المعالجة الاحصائية لسطح البنتونايت بعد الامتزاز	(60-3)
73	زمن الاتزان للمعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب	(61-3)
74	تأثير تغير وزن المادة المازة مع نسبة الازالة لكل من طين البنتونايت ونبات الغاب	(62-3)
76	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز المعقد (1) على سطح البنتونايت	(63-3)
76	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز المعقد (1) على سطح نبات الغاب	(64-3)
77	تأثير حجم دقائق المادة المازة في امتزاز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب	(65-3)
79	ايزوثيرمات الامتزاز للمعقد (1) على سطح البنتونايت	(66-3)
80	ايزوثيرمات الامتزاز للمعقد (1) على سطح نبات الغاب	(67-3)
81	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز المعقد (1) على سطح البنتونايت	(68-3)
81	ايزوثيرم لانكماير لامتزاز المعقد (1) على سطح نبات الغاب	(69-3)
84	ايزوثيرم فرندلش لامتزاز المعقد (1) على سطح البنتونايت	(70-3)
84	ايزوثيرم فرندلش لامتزاز المعقد (1) على سطح نبات الغاب	(71-3)
86	قيم $1nK$ مقابل $1/T$ لامتزاز المعقد (1) على سطح البنتونايت	(72-3)
87	قيم $1nK$ مقابل $1/T$ لامتزاز المعقد (1) على سطح نبات الغاب	(73-3)

قائمة المختصرات

الرمز	التعريف العلمي
AFM	مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope
Abs.	الامتصاص Absorbance
C_o	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)
C_e	تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L)
DCIAA	ثنائي كلورو حامض الخليك Dichloroacetic Acid
FT-IR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared
HOMO	أعلى مدار جزيئي مشغول Highest occupied molecular orbital
K_a	ثابت سرعة الامتزاز
K_L, Q_m	ثوابت لانكماير
K_f, n	ثوابت فرندلش
LUMO	أدنى مدار جزيئي غير مشغول Lowest unoccupied molecular orbital
O-TOL.	اورثو - تولدين O-Tolidine
PADPA	بارا - امينو ثنائي فينيل امين P-aminodiphenylamine
PPDA	بارا - فنيولين ثنائي امين P-Phenylenediamine
Q_e	كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g)
Q_m	كمية الامتزاز الاعظم عند الاتزان (mg/g)
R^2	معامل الارتباط Correlation Coefficient
v_s	الاهتزاز الامتطاطي المتماثل
v_{as}	الاهتزاز الامتطاطي غير المتماثل
ΔH°	الانثالبي (المحتوى الحراري) $K.J.mol^{-1}$ Enthalpy
ΔG°	طاقة كبس الحرة $K.J.mol^{-1}$ Gibbes free energy
ΔS°	الانتروبي $J.mol^{-1}.K^{-1}$ Entropy
ϵ	الامتصاص المولارية Molar absorptivity

الفصل الاول

المقدمة

INTRODACTION

Introductation

1-المقدمة

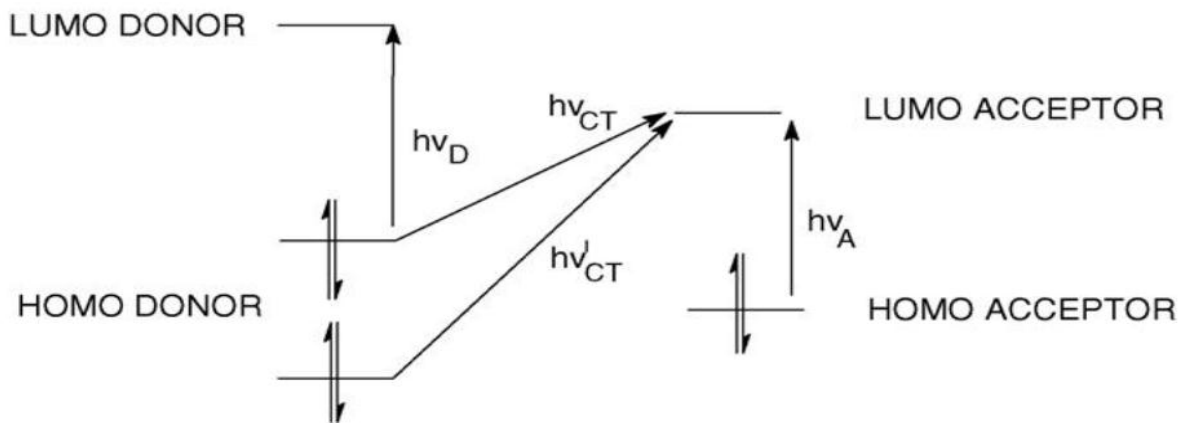
1-1 معقدات انتقال الشحنة

معقدات انتقال الشحنة تتكون من اتحاد بين المركبات الواهبة للإلكترونات التي تمتلك جهد تأين واطئ ومركبات اخرى مستقبلة للإلكترونات التي تمتلك الفة الكترونية عالية . حيث بينت الدراسات حدوث انتقال للإلكترونات من الواهب الى المستقبل في هذا النوع من المعقدات [1] .

ولطالما كان مفهوم "الارتباط الجزيئي" مهماً في جميع مجالات الكيمياء تقريباً. فالمستقبل (A) هو جزيء فقير بالإلكترون نسبياً ، يتفاعل بطريقة أو بأخرى مع جزيء غني بالإلكترون يسمى المانح (D). فالرابط بين المكونات يكون أضعف من الرابطة التساهمية. كما تزخر الأدبيات بمصطلحات مثل "معقدات جزيئية" ، و "معقدات π " ، و "معقدات نقل الشحنة" (CTCs) ، التي تشير جميعها إلى نوع من التفاعل بين الواهب والمستقبل للإلكترون [2].

ولقد ادخل مصطلح معقدات انتقال الشحنة من قبل العالم (Mullikan) . إذ افترض في نظريته ان معقد انتقال الشحنة عبارة عن هجين رنيني بين مركب غير قطبي واخر قطبي ينتج من خلال انتقال الإلكترون [3].

ولقد اوضح العالم (Dewar) [4]. في نظريته ان الانتقال يحدث بين الاوربيتال الجزيئي المتأصر HOMO للجزيئة المانحة للإلكترون ، والاوربيتال الجزيئي غير متأصر LUMO للجزيئة المستقبلة للإلكترون كما هو موضح في الشكل الاتي [5] :



شكل (1-1) انتقال الإلكترون من اوربتال HOMO للمركب المانح الى اوربتال LUMO للمركب المستقبل للإلكترون [6].

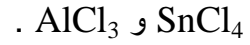
يمكن تصنيف المركبات الواهبة للالكترونات الى صنفين هما [7]:-

1- مركبات واهبة للالكترونات قوية : تتصف هذه المركبات بان لها زوجاً الكترونياً واحداً او اكثر مثل الامينات الاليفاتية والايثرات واكاسيد الامين او وجود اصرة π ضمن الاصرة المزدوجة كالبنزين ومشتقاته وان وجود مجاميع معوضة دافعة للالكترونات على حلقة البنزين تعمل على زيادة قوتها كمركبات واهبة .

2- مركبات واهبة للالكترونات ضعيفة : تتصف هذه المركبات بانها تهب الالكترونات من الاوربتال المتاصر كما في الهيدروكربونات لاسيما الحلقية الصغيرة .

بينما تصنف المركبات المستقبلية للالكترونات الى :-

1- مركبات مستقبلية للالكترونات قوية : وتتميز هذه المركبات باحتوائها على اوربتال فارغ مثل



2- مركبات مستقبلية للالكترونات ضعيفة : وهي المركبات التي تمتلك ارتباطاً اما من نوع π او من

نوع σ مثل حامض البكريك وانهيدريد الحامض والبارافينات .

وتصنف معقدات انتقال الشحنة الى صنفين هما :

1- معقدات انتقال الشحنة بين الجزيئات

إذ تحدث مثل هذه المعقدات بين جزيئين احدهما تكون واهبة للالكترونات والاخرى تكون مستقبلية

للالكترونات [8] .

2- معقدات انتقال شحنة ضمن الجزيئة الواحدة

وتحدث مثل هذه المعقدات ضمن الجزيئة مثل انتقال الالكترونات الذي يحدث بين طرفي جزيئة

احدهما يعمل واهباً للالكترونات الى الطرف الثاني الذي يعمل كمستقبل للالكترونات .

ويمكن تشخيص معقدات انتقال الشحنة من خلال التغير الذي يحدث في حزمة امتصاص

المستقبل - الواهب وظهور حزمة جديدة تعود الى المعقد المتكون ، وتتم هذه العملية من خلال قياس

طيف الاشعة ما فوق البنفسجية والمرئية [9] .

2-1 تطبيقات معقدات انتقال الشحنة

تعد معقدات نقل الشحنة ذات اهمية كبيرة بسبب خواصها الفيزيائية والكيميائية ، فلذلك يمكن ادخالها في العديد من التطبيقات مثل استعمالها في عمليات الاستخلاص من خلال تصميم انظمة استخلاص جديدة تعتمد في عملها على الشحنات [10] .

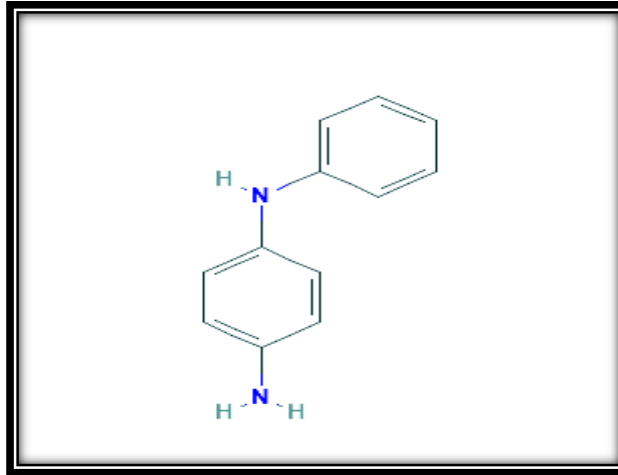
ويمكن استعمال معقدات انتقال الشحنة في المجالات البصرية و الطاقة الشمسية وكيمياء السطح [11،12] ، وآلية تفاعل مستقبلات الدواء [13] ، فضلاً عن التطبيقات البيولوجية والتكنولوجية المختلفة [14-15] ، وتؤدي دوراً مهماً في اشباه الموصلات [16] ، و تحفيز الإنزيم [17]، و عوامل مضادة للجراثيم [18] ، وفي تفاعلات ربط الحمض النووي [19] ، وكذلك تستعمل في فحص المستحضرات الصيدلانية [20] .

3-1 بارا-امينو ثنائي فنيل امين P-Aminodiphenylamine (PADPA)

هو من المركبات الامينية الثنائية الاروماتية يكون بشكل رقائق أرجوانية سوداء صلبة أو رخوة أو أرجوانية غامقة، يمتلك الصيغة الكيميائية $C_{12}H_{12}N_2$ والوزن الجزيئي g/mol (184.242) و درجة غليانه $^{\circ}C$ (354) ؛ درجة انصهاره $^{\circ}C$ (69) يذوب في الماء ، كلوروفورم ، ايثانول ، ثنائي اثيل ايثر. وله عدد من التسميات هي :

4-Aminodiphenylamine ; N-Phenyl-p-phenylenediamine ;
N-phenyl-1,4-benzenediamine;P-Anilinoaniline;Semidine

له الصيغة البنائية :



الشكل (2-1) الصيغة البنائية PADPA

ويعد المركب (PADPA) منتجاً وسطياً في إعداد مشتقات الألكلة التي تم استعمالها كمضادات حيوية ، ومضادات الأكسدة [21]. ويمكن استعماله في تكنولوجيا الصباغ ، ومنذ مدة طويلة استعمل المركب PADPA والمركبات المشتقة منه كوسيط يدخل في الصبغات ومثبتات البوليمر. كما يسبب المركب تهيج وحساسية الجلد [22] . يمكن عد منتجات الأكسدة في PADPA كدايمر من الأنيلين [23].

تمكن (Petr A. and Dunsch L.) عام (1996) [24] من دراسة حركية المركب (PADPA) في المحلول العضوي حيث وجد ان المركب PADPA هو ناتج تفاعل اكسدة الانيلين في المحلول العضوي.

قام العالم (Bochkarev V.V.) واخرون عام (2016) [25] من تحضير المركب (PADPA) باستعمال مواد خام غير مكلفة من خلال تكثيف الانيلين مع النيتروبنزين في وسط قلوي يتبعة هدرجة الوسطيات الناتجة حيث وجد ان استخدام الطريقة المذكورة اعلاه للإنتاج الصناعي PADPA يعمل على زيادة إنتاجية المنتج ، والقضاء على تكوين المواد المسببة للسرطان ، وتقليل بشكل كبير تكوين منتجات النفايات ، والأهم من ذلك ، تقليل حجم المياه العادمة.

درس (Erhan K.) وزملاؤه عام (2016) [26] الخواص الطيفية والكهروكيميائية والفيزيائية لمعقد انتقال الشحنة لمركب (PADPA) مع انهديد المالبنيك .

O-Tolidine (O-TOL.)

4-1 اورثو- تولدين

هو مركب أميني عطري عديم اللون على الرغم من أن العينات التجارية غالباً ما تكون ملونة يمتلك الصيغة الكيميائية $2(C_6H_4CH_3NH_2)$ ، والوزن الجزيئي g/mol (212.296) ، درجة غليانه $^{\circ}C$ (300.5) شحيح الذوبان في الماء وله نقطة انصهار تبلغ $^{\circ}C$ (129). الاسم العلمي له :

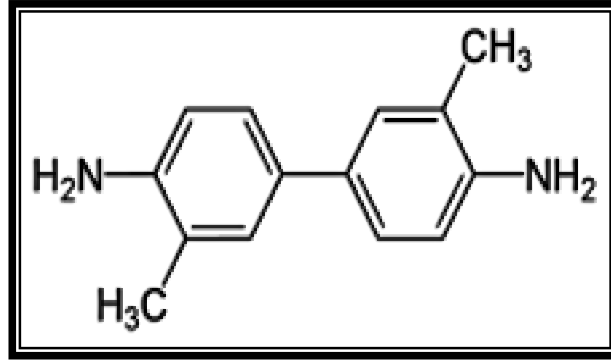
3,3'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine

وله عدد من التسميات هي :

o-Tolidine; Orthotolidine; Diaminoditolyl; Diaminotolyl; Bianisidine;

Tolidine blue; 3,3'-Dimethylbenzidine; 4,4'-Bi-*o*-toluidine [27]

و الصيغه البنائية له :



الشكل (3-1) الصيغة البنائية لمركب O-TOL.

يعد المركب اورثو- تولدين ذا أهمية تجارية إذ يستعمل بشكل رئيس لإنتاج الأصباغ [28] ، وكذلك لإنتاج بعض اللدائن المرنة ويعد وسيطاً لإنتاج أصباغ ازو المستعملة بشكل خاص في صناعات النسيج والجلود والورق [29]. ويستعمل المركب ايضاً ككاشف في الكيمياء التحليلية والسريرية والطب الشرعي و في تحديد كمية الذهب . تم تخصيص العديد من الدراسات للأمينات العطرية التي يشتهر في أن لها خصائص مسببة للطفرات أو مسببة للسرطان [30] .

درس (Hideaki K. , Shun-ichiro N.) عام (1965) [31] طيف امتصاص الاشعة فوق بنفسجية – مرئية لمعقد انتقال الشحنة o-tolidine-iodine بالحالة الصلبة باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم حيث وجد هناك تحولات في نظام هذا المعقد.

قام (Hemamalini Naik , S.V. Subramanyam) عام (1986) [32] من دراسة خصائص التوصيلية والانتقال الكهربائي تحت ضغوط عالية لمعقد نقل الشحنة o-tolidine-iodine وظهرت الخصائص انحرافاً واضحاً عن الأومية يتجاوز التيار المعين لجميع الضغوط المدروسة.

تمكن (Moamen S. Refat) وآخرون عام (2006) [33] من اعتماد تقنية الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ ومطيافية الاشعة تحت الحمراء IR لمعقدات انتقال الشحنة لـ o-tolidine مع مستقبلات (2,6-dichloroquinone-4-chloroimide and 3,5-dinitro benzoic acid) باستعمل مذيب الكلوروفورم ووجد ان التفاعل السريع يؤدي الى تكوين المعقد بنسبة (1:1).

درس (Moamen S. Refat) وزملاؤه عام (2011) [34] معقدات الاصرة الهيدروجين الجزيئية بواسطة معقد نقل الشحنة o-tolidine مع حامض البكريك وحامض الكلورانيك وظهرت النتائج ان السلوك الحراري للمعقدات تكون اكثر استقراراً من المواد الاولية المستخدمة وان التفاعل تلقائي وماص للحرارة .

5-1 بارا- فنيولين ثنائي امين

P-Phenylenediamine (PPDA)

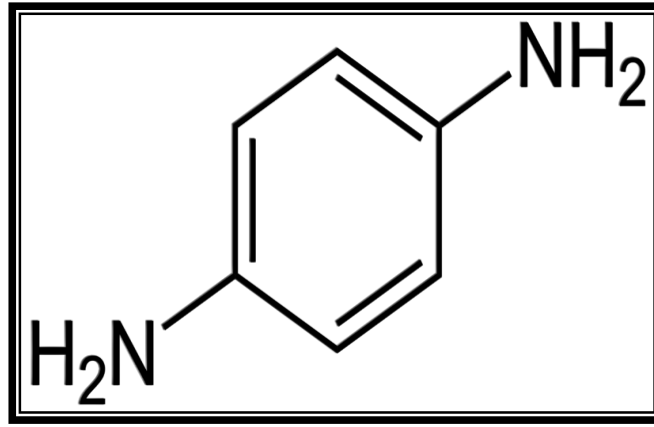
هو مركب اميني عطري صلب ابيض اللون ، ولكن يمكن أن تغمق العينات بسبب أكسدة الهواء [35]. يمتلك الصيغة الكيميائية $C_6H_4(NH_2)_2$ ، والوزن الجزيئي $(108.144) \text{ g/mol}$ ، درجة غليانه $267)^\circ\text{C}$ ، وله نقطة انصهار تبلغ $(147-145)^\circ\text{C}$ يشق من الانلين .

الاسم العلمي له : Benzene-1,4-diamine

وله عدد من التسميات هي : 1,4-Diaminobenzene ; 1,4-Phenylenediamine;

Paraphenylenediamine

الصيغة البنائية :



الشكل (4-1) الصيغة البنائية لمركب PPDA

يستعمل المركب بارا- فنيولين ثنائي امين في اصباغ الشعر و وشم الحناء [36] . فضلاً عن صبغات الشعر ، قد يوجد هذا المركب أيضاً في أصباغ الفراء أو النسيج ، والصور الفوتوغرافية وكمضاد للأكسدة في المركبات المطاطية.

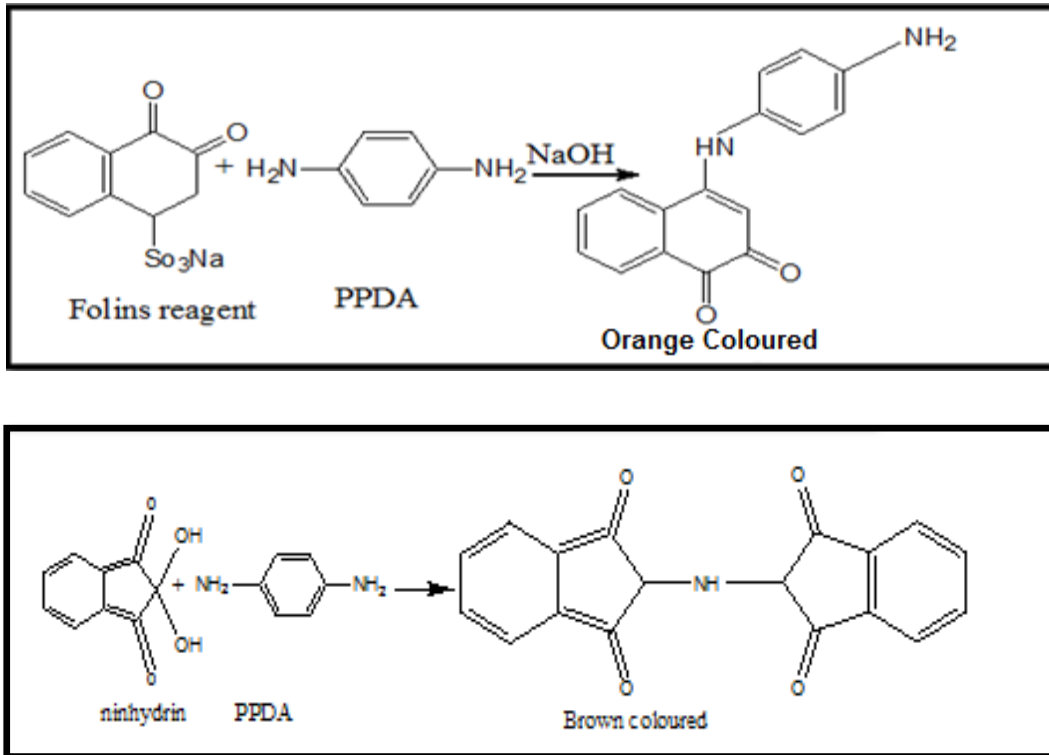
ان التعرض لمديات قصيرة ولمستويات عالية من المركب قد يسبب التهاب الجلد الحاد ، وتهيج العين والتمزق والربو والتهاب المعدة والفشل الكلوي والدوار والتشنجات والغيبوبة بينما ينتج عنه التهاب الجلد التماسي الأكريمي عند التعرض الطويل الأجل (التأثير المزمن) [37-39]، وهو أيضاً مادة مسببة للحساسية الشائعة ويشتهب عموماً أنها سبب لحساسية تلامس صبغة الشعر [40] .

درس (Hideaki K. , Shun-ichiro N.) عام (1965) [31] طيف امتصاص الاشعة ما فوق البنفسجية – المرئية لمعقد انتقال الشحنة p-phenylenediamine -iodine بالحالة الصلبة باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم حيث وجد هناك تحولات في نظام هذا المعقد.

درس (Khan I. M., Ahmad A.) عام (2010) [41] معقد نقل الشحنة لـ (PPDA) كواهب للالكترون مع المستقبل (3,5-dinitrobenzoic acid) باستعمال الميثانول كمذيب وفي درجة حرارة الغرفة كما تم دراسة المعقد في الحالة الصلبة وقد وجد ان صيغة المعقد هو [(PPDA)(DNB)].

تمكن (Tabrizi M. A., Ebrahimi L.) عام (2014) [42] من استعمال البلمرة المشتركة الكهروكيميائية لل (diphenylamine و p-phenylenediamine) في حمض الكبريتيك لصنع قطب كهربائي لتحديد قياس اليود، أشارت التجارب الكهروكيميائية إلى أن قطب المركب المعدل يحتوي على حساسية ممتازة تجاه اليود ، والذي يمكن أن يعزى إلى التوصيل الكهربائي والبنية النانوية للمركب.

طور (Latha Saranya CH) وآخرون عام (2014) [43] طريقتين بسيطتين ، حساستين ، وسريعتين لتحديد (PPDA) في أصباغ الشعر باستعمال المحلول القلوي لكاشف Folin وكاشف ninhydrin في الميثانول حيث وجد بإمكان استخدام الطرق المطورة في التحليل الروتيني للمركب PPDA في المنتجات التي يتم تسويقها وكما موضح بالمعادلات التالية.



الشكل (5-1) تفاعل كاشف Folin وكاشف ninhydrin مع PPDA

تمكن (Thomas L. Diepgen) وزملاؤه عام (2016) [44] من إجراء دراسة مستفيضة لتقييم مدى انتشار حساسية التلامس مع (PPDA) الموجود في صبغ الشعر ووشم الحناء وتقدير عوامل الخطر في خمس دول أوروبية وقد اثبتت الدراسة ان وشم الحناء هو مسبب للحساسية.

قام (Ju Hee Han) وآخرون عام (2018) [45] من دراسة تحديد الخصائص السريرية لحساسية تلامس صبغ الشعر وتقييم العلاقات بينها وبين مدة التعرض للمركب (PPDA) وقد اشارت التجربة ارتباط شدة الحساسية بزمان التعرض لصبغة الشعر.

Iodine (I₂)

6-1 جزيئة اليود

عنصر كيميائي صلب ذو لون رمادي لامع له الرمز I₂ والعدد الذري 53 في الجدول الدوري . ينتمي إلى فصيلة الهالوجينات. وزنه الجزيئي g/mol (253.8)، درجة غليانه °C (184.3)، وله نقطة انصهار تبلغ °C (113.7).

يزاح امتصاص جزيئة اليود في المنطقة المرئية باتجاه الطاقة الاعلى عند تكوين معقد انتقال شحنة وذلك بسبب الانتقال الجزيئي للالكترونون في جزيئة اليود الى الاوربتال اللاتاصري ذي الطاقة العالية . قام (Benoy B. Bhowmik and Sankar P. Chattopadhyay) عام (1980) [46] بدراسة الخواص الطيفية والثرموديناميكية لمعقدات نقل الشحنة لليود مع الهيدروكربونات العطرية في مذيب الهيبتان وقد اظهرت النتائج وجود علاقة جيدة بين قوه تذبذب اصرة انتقال الشحنة وارتفاع درجة الحرارة .

درس (Mizyed S. A.) وزملاؤه عام (2005) [47] تكوين معقدات انتقال الشحنة بين جزيئة اليود و مركب (tert-Butylcalix[4]crowns) في محلول الكلوروفورم باعتماد القياس الطيفي للأشعة ما فوق البنفسجية وتم استنتاج ان جميع المعقدات المتكونة مستقرة .

تمكن (Hasani M., Rezaei A.) عام (2006) [48] من عمل دراسة طيفية لمعقد انتقال الشحنة اليود – انتي بايرين في المذيبات العضوية تشير النتائج إلى تكوين معقد انتقال الشحنة بنسبة 1 : 1.

درس (El-Sayed M.Y., Refat M. S.) عام (2014) [49] طبيعة ارتباط معقد نقل الشحنة بين اليود – بولي بروبلين امين واطهرت النتائج تكوين معقد انتقال شحنة جديد .

قام (Nina Alizadeh; Zahra Amani Tavani) عام (2018) [50] بدراسة معقدات نقل الشحنة التي تم تكوينها بين ((Dibenzo-24-crown-8 (DB24C8)) كواهب للالكترونون واليود كمستقبل في الكلوروفورم ، وثنائي كلورو ميثان ومحلول 2,1-ثنائي كلورو إيثان وقد تم تحديد الدراسات

الطيفية للمعدات بواسطة الأشعة فوق البنفسجية- المرئية ، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وقد اظهرت النتائج ان نسبة المولية للمعقد هي (1:1) نسبة واهب:مستقبل وان المعقد يذوب في المذيبات الثلاثة.

Dichloroacetic acid (DCIAA)

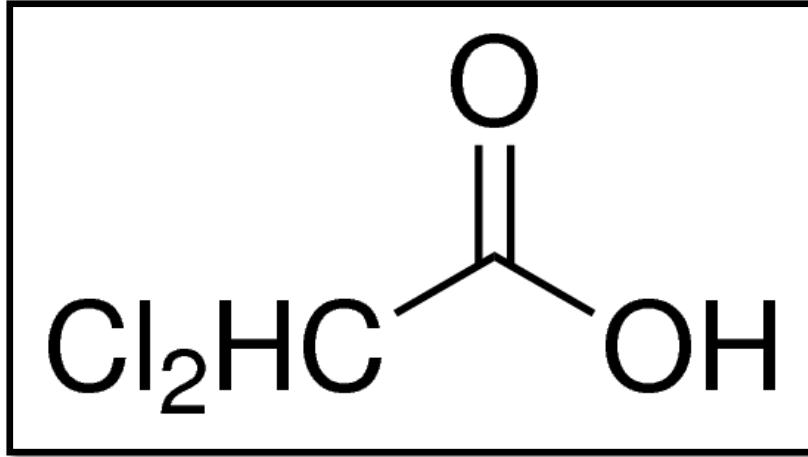
7-1 ثنائي كلورو حامض الخليك

هو مركب كيميائي سائل يسبب التآكل ذو رائحة نفاذة [51]. وهو عبارة عن حامض مشتق من حامض الخليك ، إذ تم استبدال ذرتي الهيدروجين من مجموعة الميثيل بواسطة ذرات الكلور. له الصيغة الكيميائية CHCl_2COOH ، والوزن الجزيئي $(128.94) \text{ g/mol}$ ، درجة غليانه 194°C .

الاسم العلمي له : Dichloroacetic acid

وله عدد من التسميات هي: Dichloroethanoic acid ; bichloroacetic acid BCA;

الصيغة البنائية :



الشكل (6-1) الصيغة البنائية لمركب DCIAA

ثنائي كلورو حامض الخليك عبارة عن مواد وسيطة في التخليق العضوي ، وتستهمل في إنتاج حمض الجليكوكسيليك ، والسلفوناميدات [52] ، وكذلك يستعمل في الممارسة الطبية كعامل كي. إذ إنه يخترق الجلد ويزيل الكيراتين بسرعة و يتم استعماله على النسيج ، الورم النخاعي ، القرنية الدهنية ، الأظافر المتنامية [53] .

8-1 السطوح المازة

1-8-1 نبات الغاب

Arundo Plant

الغاب او القيصوب او البوص جنس نبات عشبي معمر ينتمي للفصيلة النجيلية، ينمو قرب المجاري المائية وفي الأراضي الرطبة موطنه الأصلي في جنوب أوروبا وشمال إفريقيا ومعظم آسيا المعتدلة وفي أقصى شرق اليابان [54] إذ يصل ارتفاع النبات إلى أكثر من ثلاثة أمتار، ويكون الساق عبارة عن قصبة مجوفة قاسية يتحول لونها إلى الأصفر. يضم نوعين أو ثلاثة هي : الغاب البليني (باللاتينية Arundo plinii)، الغاب العملاق (باللاتينية Arundo donax)، الغاب الفورموزي (باللاتينية Arundo formosana).

التصنيف العلمي: المملكة : النباتات ، الشعبة : النباتات المزهرة ، الطائفة : احاديات الفلقة
الرتبة : القبليات ، الفصيلة : النجيلية ، الجنس : غاب Arundo .



الشكل (7-1) نبات الغاب

يتكون نبات الغاب الاخضر من 10% بروتينا خاما، 31.4% اليافا خاما، 3.1% مستخلصا ايثريا، و 45% كربوهيدرات ذائبة ، 10.4% رمادا على اساس المادة الجافة [55].
من اهم استعمالات النبات البيئية هو استعماله في معالجة مياه الصرف الصحي وازالة الروائح الكريهة ، ووضحت الدراسات المختصة بتأثير النبات في تنقية المياه من التلوث إذ ان جذور هذا النبات تحتوي على مواد تعمل كمضادات حيوية هذه المضادات يفرزها النبات لحماية نفسه من البكتريا وكذلك لحماية المحيط البيئي الذي يعيش فيه النبات [56].

2-8-1 طين البنتونايت

Bentonite Clay

الطين هو عبارة عن راسب يحدث بصورة طبيعية ويمكن ان يتكون من نوع واحد او عدة انواع من المعادن فضلاً عن مركبات اخرى [57].

وتعد المعادن الطينية من اكثر المعادن شيوعاً وقد تتكون المادة الطينية من معدن واحد او يمكن ان يتكون من كميات مختلفة من المعادن غير الطينية مثل الكوارتز وغيرها من المعادن ولقد اثبتت التحاليل الكيميائية لمختلف الأطيان انها عبارة عن سيليكات الألمنيوم المائية، إذ تحتوي على كميات من المغنسيوم و الحديد وعناصر أخرى [58].

يطلق مصطلح الاطيان (Clays) على المواد الترابية المكونة من سيليكات الالمنيوم المائية (hydrous aluminum silicat) مع مواد غروية. إذ تكون معادن الاطيان على شكل رقائق ، ألواح ضيقة ورقيقة او خيوط ، الياف أو تكون على شكل أنابيب مجوفه، ومكوناتها دقيقة جداً إذ يصعب دراستها الا بواسطة المجهر الإلكتروني (electronmicroscope) او الأشعة السينية (X-ray). وبشكل عام يمكن تصنف المواد الطينية على ثلاثة أصناف هي:

الأطيان المتغيرة (Alteration clays) و الاطيان المتبقية (Residual clays) والأطيان المنتقلة (Transported clays) .

هناك ثلاث أو أربع مجموعات رئيسة من الطين هي الكاولينيت (kaolinite)، المونتموريلونيت

(montmorillonite) ، سميكتايت (smectite) ، ايليت (illite) و الكلوريت (chlorite) [59].

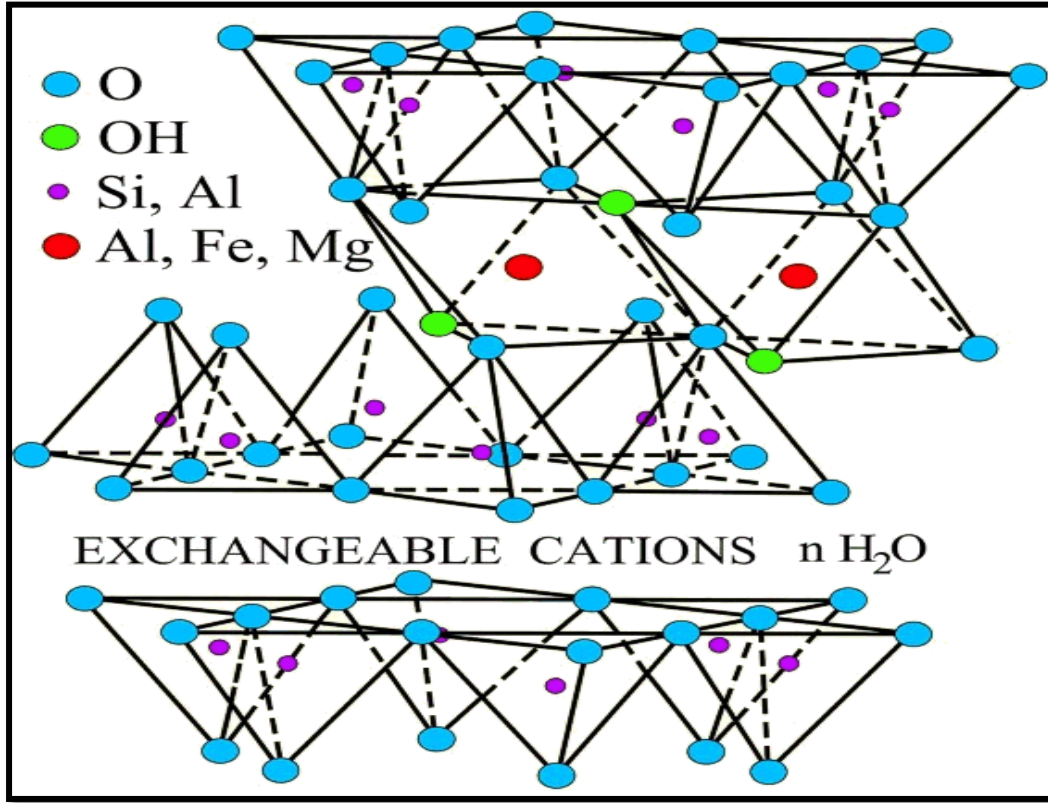
تعد الخواص المتنوعة للمعادن الطينية مهمة جداً لأنها تتحكم في الاستعمال الصناعي للمواد الطينية وبهذا برزت اهمية دراسة الأطيان والبحث عنها في المجال الصناعي والتطبيقي إذ استخدم الطين في العديد من الصناعات مثل صناعة الورق و انتاج الاسمدة ، وكذلك في ازالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي وتنقية الهواء [60،61] ، وفي مختلف المناطق ، تُستخدم المواد الطينية في علاج الأمراض المعدية المعوية والإسهال [62].

البنتونايت وهو عبارة عن طين غير نقي مكون بشكل أساسي من المونتموريلونيت . ويمكن وصفه بصخرة طينية تتكون بشكل رئيس من معادن طينية متبلورة (Clay Minerals) . يمتلك الصيغة الكيميائية $(Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O)$. ويعد من المعادن الطينية الصفائحية الذي يتكون من سيليكات الالمنيوم المائية فضلاً عن كمية قليلة من عناصر الفلزات القلوية والاتربة القلوية [63].

يمكن تمثيل التركيب البلوري لمعدن المونتمورلونيت (montmorillonite) بشكل طبقتين هما طبقة السليكا الرباعية المتكونة من اتصال رباعيات الأوجه السليكاتية بعضها مع بعض ويتألف كل

رباعي أوجه من ذرة سليكون (Si^{+4}) في المركز محاطة بأربع ذرات اوكسجين على مسافات متساوية، وطبقة الالمنيوم (Al^{+3}) الثمانية المتكونة من صفيحتين من الهيدروكسيل المتراسة بعضها مع بعض وتقع بين الصفيحتين ذرات الالمنيوم المرتبة بشكل ثماني الأوجه [64].

يوضح الشكل (8-1) التركيب البنائي لمجموعة المونتمولونيت (montmorillonite)، ويوضح الجدول (1-1) النسب المئوية لمكونات طين البنتونايت.



الشكل (8-1) التركيب البنائي لمجموعة المونتمولونيت [65]

الجدول (1-1) النسب المئوية لمكونات البنتونايت

Compound	Wt. %
Na ₂ O	0.7
Fe ₂ O ₃	5.3
K ₂ O	0.6
SiO ₂	56.5
Al ₂ O ₃	15.5
CaO	4.5
SO ₃	0.5
MgO	3.5
Loss on ignition	12.28
Total	99.38

يسمح بدخول جزيئات الماء وأيونات اخرى بسهولة بين طبقات السليكا وذلك بسبب ارتباط الطبقات بعضها مع بعض بقوى ضعيفة وهي قوى فاندرفالز (Vander Waals) مسببة توسع الشبكة البلورية للمعدن [66].

لطين البنتونايت الكثير من الاستعمالات إذ يستعمل في ازالة الملوثات [67] ، و كمادة تحفيزية في صناعة النفط [68] ، كما يستعمل كمادة مازة لإزالة السموم الفطرية [69] ، ونظرًا لخصائصه الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية والحرارية الفريدة ادخل في العديد من التطبيقات منها صناعة السيراميك، والبناء والهندسة المدنية ، والمنظفات المنزلية ، والطلاء الصناعي ، والغاز ، ومعالجة مياه الصرف ، وما إلى ذلك [70].

استعمل البنتونايت كمادة مازة لازالة العديد من الملوثات منها امتزاز النحاس (II) والزنك (II) [71] وكذلك استخدم في امتزاز الرصاص والزرنيق [72]، وازالة السيزيوم المشع من المياه [73].

Adsorption

9-1 الامتزاز

هو عبارة عن ظاهره تنتج عن قوى الترابط الناشئة بين الذرات ،او الجزيئات ، او الايونات لمادة معينة تسمى المادة الممتزة (adsorbate) وبين سطح مسامي صلب يسمى المادة المازة (adsorbent) وان درجة الامتزاز تعتمد على العلاقة بين المساحة السطحية للمادة المازة وطبيعة المادة الممتزة وحجمها [74].

تقنية الامتزاز هي الأكثر تنوعًا والأكثر استعمالاً على نطاق واسع ، علاوة على ذلك ، تصبح هذه العملية اقتصادية إذا كانت المادة الممتزة المستعملة متوفرة ورخيصة التكلفة [75،76] مما جعلته طريقة مفضلة في معالجة التلوث ، وهناك العديد من الامثلة على السطوح المازة الجيدة مثل السليكا ، الفحم الحيواني ، الزيولايت ، الاطيان ، الكاربون المنشط ، والمناخل الجزيئية [77].

يمكن ان يحدث الامتزاز بين جزيئات المادة المازة و المادة الممتزة بغض النظر عن طبيعة الطور الذي توجد به المواد ، فيمكن ان تكون حالات الامتزاز بين الطور الصلب – الغاز او بين الصلب – السائل وقد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على سطح المادة المازة ويطلق عليه حينئذ بالامتزاز احادي الجزيئية (Unimolecular Adsorption) ، او قد يشمل الامتزاز تكوين طبقات جزيئية متعددة على سطح المادة المازة ويطلق عليه الامتزاز متعدد الجزيئات [78].

يطلق على العملية المعاكسة لعملية الامتزاز بالابتزاز (Desorption) ، وتتضمن هذه العملية انفصال الدقائق الملصقة بالسطح الماز وعودتها الى الطور المنتشرة فيه وتحدث هذه العملية عادة عند ارتفاع درجة الحرارة الى حد يكفي لكسر القوى التي تربط بين السطح الماز والمادة الممتزة [79].

Type of adsorption**10-1 انواع الامتزاز**

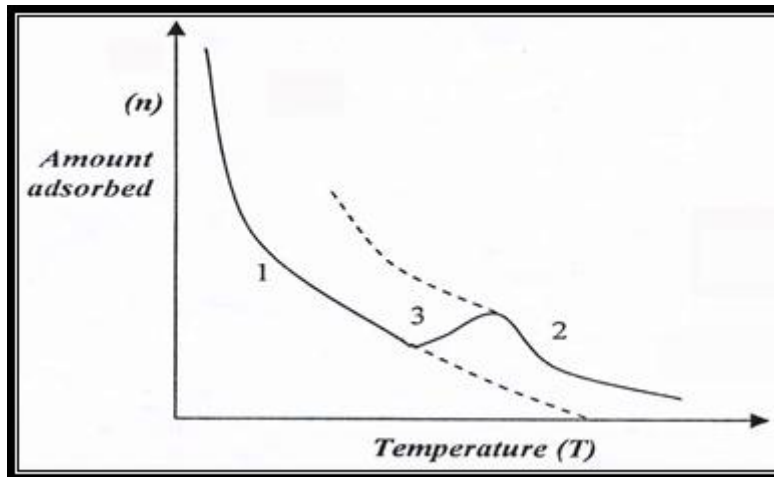
صنف العلماء الامتزاز على صنفين بالاعتماد على طبيعته الترابط بين السطح والمادة الممتزة هما:

Physical Adsorption**1-10-1 الامتزاز الفيزيائي**

ويطلق عليه عادة بالامتزاز الطبيعي او امتزاز فاندرفالز (Vander waals adsorption) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز و الجزيئات او الايونات التي يتم امتزازها على سطح الذرات المجاورة للمادة نفسها [80].

Chemical Adsorption**2-10-1 الامتزاز الكيميائي**

يحدث هذا النوع من الامتزاز على السطوح التي تميل الى تكوين اواصر كيميائية مع الذرات او الجزيئات او الايونات التي يتم امتزازها على السطح ، ويمتاز الامتزاز الكيميائي بكونه يحدث على سطح معين في ظروف معينة ولا يحدث على سطح اخر عند الظروف نفسها او انه قد لا يحدث على السطح نفسه عند تغير هذه الظروف [81] ، وتصل حرارة الامتزاز الكيميائي الى اكثر من (80KJ / mol) وبينما يحدث الامتزاز الفيزيائي في درجات حرارة تقترب او تقل من درجة غليان المادة الممتزة عند توفر الظروف المناسبة . فان الامتزاز الكيميائي يحدث في درجات حرارة تزيد عن درجة غليان المادة الممتزة ، أي ان درجة الحرارة تؤدي دورا مهما في حدوث عملية الامتزاز اذ يمكن ان يحدث امتزاز فيزيائي في درجة حرارة واطئة يتبعه حدوث امتزاز كيميائي عند درجات الحرارة العالية مثل امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل كما هو موضح في الشكل (9-1) [82].



الشكل (9-1) تحول الامتزاز الفيزيائي إلى الكيميائي عند ارتفاع درجة الحرارة

1-امتزاز فيزيائي 2 - امتزاز كيميائي 3 - المنطقة الانتقالية

إذ يوضح المنحني (1) نقصان الامتزاز الفيزيائي مع درجة الحرارة. بينما يمثل المنحني (2) الامتزاز الكيميائي. و المنحني (3) يوضح منطقه التحول من الامتزاز الفيزيائي إلى الامتزاز الكيميائي .

11-1 العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

Effect of Temperature

1-11-1 تأثير درجة الحرارة

إذا كانت عملية الامتزاز من الصنف الماص للحرارة (Endothermic) فإن الزيادة في درجة الحرارة تؤدي الى زيادة في الامتزاز بسبب اختراق الجزيئات الممتزة الطور الصلب وبذلك تزداد سرعة انتشارها فيه [83]. و تكون عملية الامتزاز عملية باعثة للحرارة (Exothermic) ما لم ترافقها عملية انتشار او امتصاص داخل مسامات الطور الصلب [84]. اي ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة في الامتزاز [85].

Nature of Adsorbate

2-11-1 طبيعة المادة الممتزة

تعتمد عملية الامتزاز على طبيعة المادة الممتزة ، وخواصها الكيميائية والفيزيائية فاذا كانت المادة الممتزة ذات طبيعة فيزيائية فيزداد الامتزاز بزيادة الوزن الجزيئي للمادة الممتزة [86] ، اما اذا كانت المادة ذات طبيعة كيميائية فيتاثر الامتزاز بوجود او عدم وجود المجاميع الفعالة في تركيب المادة الممتزة [87].

3-11-1 تأثير التركيز الابتدائي للمادة الممتزة Effect of Initial concentration of the adsorbate

من العوامل التي تؤثر في الامتزاز هو التركيز الابتدائي للمادة الممتزة وبالحفاظ على المتغيرات الاخرى التي تؤثر في عملية الامتزاز ، فان سعة الامتزاز لوزن معين من سطح المادة الممتزة تزداد بزيادة تركيز المادة الممتزة وذلك عند ثبوت درجة الحرارة [88].

Effect of pH

4-11-1 تأثير الدالة الحامضية

ان لقيمة الدالة الحامضية للمحلول تأثيراً في كفاءة عملية الامتزاز إذ انها تؤثر في سعة الامتزاز من خلال التنافس على ايونات (H^+) و (OH^-) وتداخلها مع المادة الممتزة او السطح الماز [89].

Nature of Adsorbent**5-11-1 طبيعة السطح الماز**

ان لطبيعة وتركيب ووجود المجاميع القطبية والمجاميع الحامضية او القاعدية والمساحة السطحية لسطح المادة المازة تأثيراً في عملية الامتزاز [90]، إذ تزداد عملية الامتزاز بزيادة المساحة السطحية وهذا يرجع الى زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح ، وهذا بدوره يعمل على زيادة سعة الامتزاز [85].

Adsorption Isotherms**12-1 ايزوثيرمات الامتزاز**

تسمى العلاقة التي تربط بين كمية المادة الممتزة على السطح عند درجة حرارة معينة والتركيز عند الاتزان في حالة المحلول او الضغط في حالة الغاز بايزوثيرم الامتزاز وتعد طريقة للتعبير عن سعة الامتزاز للمادة الممتزة [91].

تمكن (Giles) من وضع تصنيف لايزوثيرمات الامتزاز من اجل فهم عمليات الامتزاز لذلك قسم ايزوثيرمات الامتزاز على اربعة اقسام وهي (S, L, H, C) بالاعتماد على المقطع الاولي لها ، ويمكن توضيح الاشكال كما يأتي [92] .

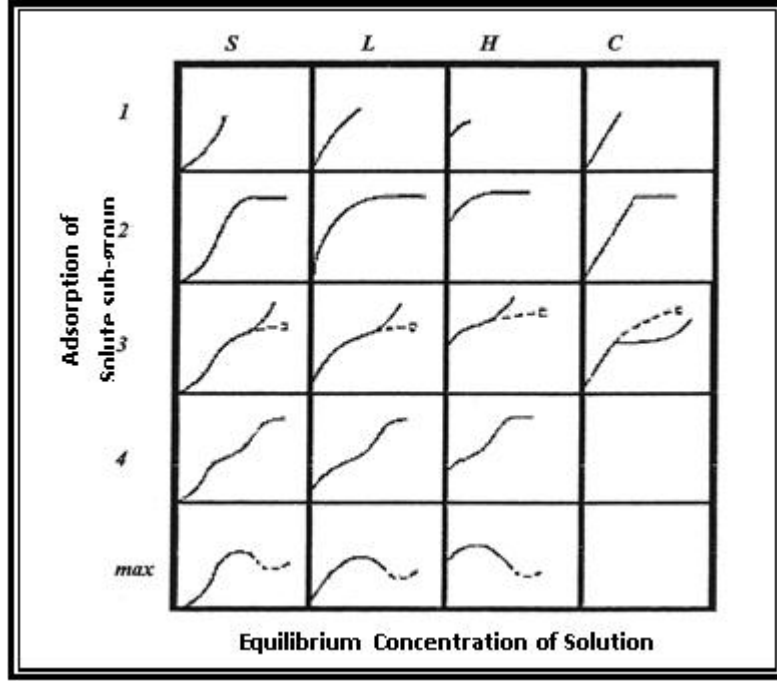
- **الصف (S):** ان هذا التصنيف ياخذ شكل حرف S ويشير الى وجود تجاذب قوي بين الماده المازة والماده الممتزة ، ويكون اتجاه الجزيئات الممتزة على السطح الماز عمودياً او مائلاً.

- **الصف (L):** يكون توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز موازياً للسطح اي يكون افقياً مثل امتزاز الهيدروكربونات الحلقية او السلاسل الكربونية.

- **الصف (H):** يلاحظ هذا الصف في المحاليل المخففة جدا عندما يكون هناك تجاذباً كبيراً بين الماده المازة والماده الممتزة ، كما يمثل الجزيئات ذات الوزن الجزيئي الكبير مثل البروتينات والبوليمرات .

- **الصف (C):** يشير الى وجود تجزء ثابت او خطي (Constant partition) بين الماده الممتزة من جهة والسطح الماز من جهة اخرى كما يدل على احتمالية عالية لوجود امتزاز كيميائي [93].

ويبين الشكل (10-1) الاقسام الرئيسية والثانوية للتصنيف .



شكل (10-1) انواع ايزوثيرمات الامتزاز وفق تصنيف Giles [94]

Langmuir Isotherm

1-12-1 ايزو ثرم لانكماير

ظهر في عام (1960) مفهوم جديد يشمل القوى الكيميائية من قبل العالم لانكماير إذ تم اشتقاق معادلة رياضية للامتزاز تسمى معادلة لانكماير ,ويمكن ان تنطبق هذه المعادلة على الامتزاز الذي يحدث في المحلول وكذلك على امتزاز الغاز على السطوح الصلبة ، ويفترض لانكماير وجود مواقع امتزاز على السطح وان التفاعل يحدث بين موقع الامتزاز و الدقيقة الممتزة [95].

فرضيات معادلة لانكماير هي [96].

- 1- يمكن ان يكون الترابط بين المادة المازة والمادة الممتزة رابطا فيزيائيا او رابطا كيميائيا .
- 2- لذرات المادة الممتزة الموجودة على السطح قوى سببها الالكترونات غير المشتركة .
- 3- يكون الامتزاز موضعيا إذ يحدث بين المواقع الفارغة والدقيقة الممتزة هنا لا تمتلك القابلية على الحركة ولا يمكن للموقع الفارغ الامتزاز اكثر من دقيقة واحدة .
- 4- كل موقع فارغ يستطيع الاحتفاظ بجزيئة او ذرة واحدة من المادة الممتزة فيكون الامتزاز احادي الطبقة .

نموذج Langmuir موضح في المعادلة الآتية :

$$Q_e = \frac{abC_e}{1+bC_e} \dots \dots \dots (1.1)$$

إذ إن

Q_e : السعة الوزنية للامتزاز (mg/g)

C_e : تركيز المتبقي من المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L)

a : سعة الامتزاز العظمى عندما يتشبع سطح الامتزاز كلياً

b : ثابت لانكماير يرتبط بطاقة الامتزاز او ثابت الاتزان

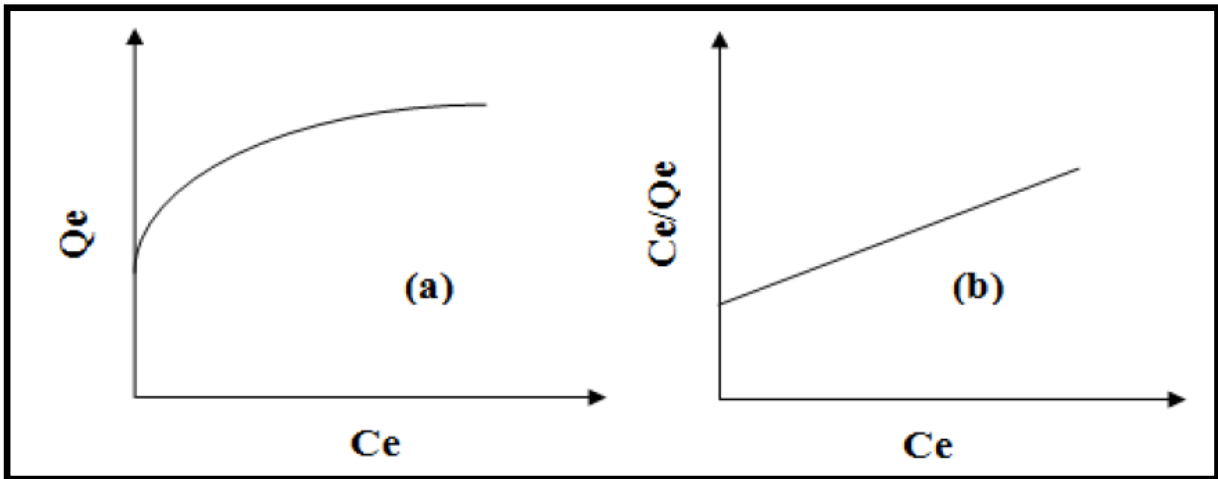
ويمكن كتابة العلاقة السابقة بالصورة الخطية وكالاتي :

$$\frac{C_e}{Q_e} = c_e \cdot \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \cdot K_L} \dots \dots \dots (2.1)$$

Q_m : سعة الامتزاز العظمى

K_L : ثابت لانكماير يرتبط بطاقة الامتزاز أو ثابت الاتزان

ان رسم العلاقة بين C_e/Q_e مقابل C_e يعطي خطا مستقيما ميلا $(1/Q_m)$ وتقاطعة $(1/K_L \cdot Q_m)$ كما هو موضح بالشكل (1- 11).



الشكل (11-1): (a) ايزوثيرم لانكماير، (b) الصورة الخطية لايزوثيرم لانكماير

2-12-1 ايزوثيرم فرندلش

Freundlich Isotherm

وضع العالم الالماني (Herbert Max Finaly Frenlich) في عام (1926) معادلة ايزوثيرمية تعد اهم معادلة مستعملة في حالة الامتزاز في المحلول ، وان الامتزاز قد لا يتحدد بطبقة جزيئية واحدة وانما ممكن ان يكون متعدد الطبقات [97]. العلاقة بين قدرة الامتزاز Q_e (mg / g) وتركيز المتبقي C_e (mg/L) في حالة التوازن توضح كالآتي:

$$Q_e = k_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots (3.1)$$

إذ ان :

Q_e : السعة الوزنية للمادة الممتزة (mg/g)

C_e : التركيز عند الاتزان (mg/L)

K_f : يمثل ثابت فريندلش

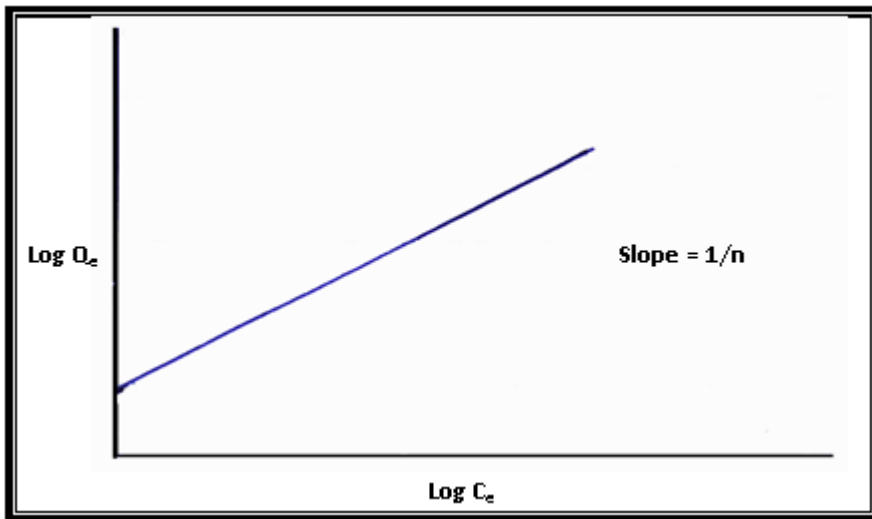
n : يمثل قيمة ثابتة تتراوح بين (2-8) وتتوقف على نوع السطح الماز وطبيعة المادة الممتزة ودرجة الحرارة.

وعند اخذ لوغارتم لطرفي المعادلة (3.1) نحصل على

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } k_f + 1/n \text{ Log } C_e \dots\dots\dots (4.1)$$

عند رسم المقدار $(\text{log } Q_e)$ مقابل $(\text{log } C_e)$ نحصل على علاقة خطية ميلها مقداره $(1/n)$ وتقاطعها

$(\text{Log } K_f)$ كما هو موضح في الشكل (12-1) [98].



الشكل (12 -1) الصورة الخطية لايزوثيرم فريندلش

Adsorption Thermodynamics

13-1 ثرموديناميكية الامتزاز

من اجل التعرف على ثرموديناميكية الامتزاز يجب معرفة بعض الكميات الثرموديناميكية مثل

الانتالبي ΔH° ، والانتروبي ΔS° ، وكذلك دالة كبس الحرة ΔG° [99].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots (5.1)$$

إذ ان :

ΔG : هو التغير في طاقة كبس الحرة.

ΔH : هو التغير في انتالبي النظام .

T : درجة حرارة (K).

ΔS : هو التغير في انتروبي النظام .

بحسب المعادلة السابقة يجب ان يكون التغير في ΔH الامتزاز ذات قيمة سالبة واكبر من قيمة $T\Delta S$ لكي يكون التفاعل تلقائياً .

يمكن دراسة تاثير درجة حرارة في عملية الامتزاز من خلال تعيين الطاقة الحرة (ΔG) ، والانتالبي (ΔH) ، والانتروبي (ΔS) . ويمكن حساب الدوال الثرموديناميكية من خلال المعادلات الآتية

$$\Delta G = - RT \ln K_{ads} \dots\dots\dots (6.1)$$

إذ ان :

ΔG : هو التغير في طاقة كبس الحرة ($J.mol^{-1}$)

R : هو ثابت العام للغازات ($8.314J. mol^{-1}.deg$)

K_{ads} : هو ثابت الاتزان الثرموديناميكي ويمكن حسابه من خلال المعادلة الآتية .

$$K_{ads} = \frac{Q_{e max} \times 800}{C_{e max}} \dots\dots\dots (7.1)$$

إذ ان :

Q_e : السعة الوزنية للمادة الممتزة (mg/g)

C_e : التركيز عند الاتزان (mg/L)

800 : كثافة الايثانول (g/L)

$$0.8(Kg/L) \times 1000 = 800g/L$$

اما قيمة ΔH فيمكن حسابها من خلال رسم العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ نحصل على ميل مقداره يساوي

$$\text{slope} = \frac{-\Delta H}{T} \dots\dots\dots (8.1)$$

Aim of study**14-1 الهدف من الدراسة**

- 1- تحضير عدد من معقدات انتقال الشحنة بهيئة محاليل بمذيب مناسب ودراسة الظروف المثلى لاستقرارية هذه المعقدات .
- 2- تحضير المعقدات نفسها على هيئة معقدات صلبة ومن ثم دراسة الاطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) والاشعة المرئية وفوق البنفسجية فضلاً عن قياس درجات الانصهار وذوبانية هذه المعقدات .
- 3- دراسة الامتزاز لاحد هذه المعقدات المحضرة باختيار سطوح مازة ذات انتقائية عالية وفعالة.
- 4- دراسته ثرموديناميكية لاحد المعقدات لمعرفة نوع التفاعل.

الفصل الثاني

الجزء العملي

EXPERIMENTAL PART

الجزء العملي
EXPERIMENTAL PART

Instruments : 1-2 الاجهزة المستعملة :

استعملت الأجهزة الآتية في القياسات الطيفية للمعادن المحضرة كما يأتي:

- 1- مطياف الأشعة المرئية / فوق البنفسجية نوع T80+ Double beam shimadzu 1800 japan / المختبر الخدمي في قسم الكيمياء.
- 2- مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية نوع UV/VIS Spectrometer instruments Ltd PG / مختبرات قسم الكيمياء .
- 3- مطياف الأشعة تحت الحمراء نوع IRAffinity-1 shimadzu japan / المختبر الخدمي في كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم قسم الكيمياء.
- 4- مطياف الأشعة تحت الحمراء نوع Biotech FTIR-600 FT-IR spectrometer from SIDCO England / المختبر الخدمي المركزي في كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم
- 5- مقياس الدالة الحامضية professional benchtop pH meter BP3001 Trans / قسم الكيمياء
- 6- جهاز قياس درجة الانصهار نوع stuart melting point apparatus England / قسم الكيمياء.
- 7- جهاز الطرد المركزي نوع Hettich zentrifugen 6000rpm EBA 20 Germany / قسم الكيمياء.
- 8- حمام مائي مزود بجهاز رج مسيطر على درجة الحرارة من نوع Labtech Korea Magnetic Stirrer Tianjin Taisite / قسم الكيمياء.
- 9- ميزان حساس ذو اربع مراتب من نوع Radwag 2013 AS 220/C/1 Radwag Wagi Elektroniczene Poland(EU) / قسم الكيمياء.
- 10- جهاز مايكرو سكوب القوة الذرية SPM AA3000 Angstrom Advanced inc.,USA, AFM contact mode قسم الكيمياء – كلية العلوم - جامعة بغداد.

2-2 جدول بالمواد الكيميائية المستعملة

يوضح الجدول ادناه المركبات الكيميائية المستعملة ونقاوتها واسماء الشركات المنتجة لها

No.	Materials	Chemical Formula	Company source of supply	Molecular weight (g/mol)	Purity %
1	Benzene	C ₆ H ₆	C.D.H	78.11	99
2	Chloroform	CHCl ₃	Chem-Lab NV	119.38	99.5
3	DiChloroacetic acid	C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₂	B.D.H	128.94	98
4	Dimethylsulphoxide	C ₂ H ₆ OS	SDFCL	78.13	99.5
5	Dimethyl formamide	C ₃ H ₇ NO	Scharlau	73.10	99
6	Ethanol absolute	C ₂ H ₅ OH	Scharlau	46.07	99.5
7	Iodine	I ₂	Riedel-De Haen AG Seelze - Hannover	253.8	99.5
8	P-aminodiphenylamine	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	B.D.H	184.24	98
9	P-phenylenediamine	C ₆ H ₈ N ₂	Hopkin & Williams	108.144	97
10	O-tolidine	C ₁₄ H ₁₆ N ₂	Merck's Reagent	212.296	98
11	Methanol	CH ₃ OH	GCC	32.04	99
12	Hydrochloric acid	HCl	C.D.H	36.46	37
13	Sodium hydroxide	NaOH	C.D.H	40.00	97.0

2-3-3 تحضير المحلول الخزين للمركبات الواهبة للإلكترونات

2-3-3-1 تم تحضير محلول بارا-امينو ثنائي مثيل امين (PADPA) بتركيز 10^{-2} M وذلك بوزن 0.184 g منه واكمل الحجم الى 100ml بالكحول الايثيلي المطلق وكان لون المحلول الناتج بنياً .

2-3-3-2 تم تحضير محلول اورثو – تولدين (O-TOL.) بتركيز 10^{-2} M وذلك بوزن 0.2123 g منه واكمل الحجم الى 100ml بالكحول الايثيلي المطلق وكان لون المحلول الناتج رائقاً .

2-3-3-3 تم تحضير محلول بارا – فنيولين ثنائي امين (PPDA) بتركيز 10^{-2} M وذلك بوزن 0.10814 g منه واكمل الحجم الى 100ml بالكحول الايثيلي المطلق وكان لون المحلول الناتج وردياً .

2-4-2 تحضير المحلول الخزين للمركبات المستقبلية للإلكترونات

2-4-2-1 تم تحضير محلول اليود (I_2) ذي التركيز 10^{-2} M وذلك بوزن 0.254 g منه واكمل الحجم الى 100ml بالكحول الايثيلي المطلق وكان لون المحلول الناتج برتقالياً .

2-4-2-2 تم تحضير محلول ثنائي كلورو حامض الخليك (DCIAA) ذي التركيز 0.1N والكثافة 1.566g من خلال سحب 0.83ml من المحلول الاصيلي في قنينة حجمية سعة 100ml ويكمل الحجم الى حد العلامة بالايثانول المطلق وكان لون المحلول الناتج عديم اللون .

2-5-2 تحضير المحلول الحامضي

تم تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك HCl ذي التركيز 0.1N بمزج 0.41mL من الحامض في حجم مناسب من الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى العلامة في قنينة حجمية سعة 50mL بالماء المقطر .

2-6-2 تحضير المحلول القاعدي

تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذي التركيز 0.1M باذابة 0.2g من القاعدة في حجم مناسب من الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى العلامة في قنينة حجمية سعة 50mL بالماء المقطر .

7-2 الاطياف الالكترونية**1-7-2 الاطياف الالكترونية للمعقدات بالحالة السائلة**

لغرض ايجاد الطول الموجي الاعظم الذي يحدث عنده اعظم امتصاص للمعقدات الخمسة المحضرة بالحالة السائلة تم اخذ حجم 5mL لكل من الواهب والمستقبل ذي التركيز $10^{-4}M$ في قنينة حجمية سعة 10mL ثم سجل طيف امتصاص باستخدام مطياف الاشعة ما فوق البنفسجية - المرئية .

2-7-2 الاطياف الالكترونية للمعقدات بالحالة الصلبة

لغرض ايجاد الطول الموجي الاعظم الذي يحدث عنده اعظم امتصاص للمعقدات الخمسة المحضرة بالحالة الصلبة حيث يتم تحضير 100ppm بوزن 0.01g من المعقد الصلب في قنينة حجمية سعة 100ml ويكمل الى العلامة بالايثانول المطلق ومن ثم يتم تخفيف المحلول الى 10ppm بسحب 1ml من المحلول الاصلي في قنينة سعة 10ml ويكمل الحجم الى العلامة بالايثانول المطلق ثم يسجل طيف امتصاص باستخدام مطياف الاشعة ما فوق البنفسجية - المرئية .

8-2 دراسة ظروف التفاعل المثلى**1-8-2 تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقدات المحضرة**

لقد أجريت دراسة لتثبيت الحجم الامثل من محلول المستقبل والذي يعطي اقصى امتصاص للنتائج الملون ، اذ تم اضافة حجوم متزايدة من محلول المستقبل تتراوح بين (0.2-2.0)ml ذات التركيز $10^{-4}M$ الى حجم ثابت (1)ml من محلول الواهب ذي التركيز $10^{-4}M$ في قنينة حجمية سعة 10ml واكمل الحجم الى العلامة بالايثانول المطلق ثم تقاس قيم الامتصاص عند الطول الموجي المحدد.

2-8-2 تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقدات المحضرة

يتم مزج حجم 1ml لكل من الواهب والمستقبل ذي التركيز $10^{-4}M$ في قنينة حجمية سعة 10ml ويضاف له قطرات من محلول HCl او محلول NaOH بحيث يكون لدينا مديات من الدالة الحامضية و يكمل الحجم الى العلامة بالايثانول المطلق ثم تقاس قيم الامتصاص عند الطول الموجي المحدد.

3-8-2 تأثير الزمن على استقرارية المعقدات المحضرة

يتم تحضير محلول المعقدات بتركيز $10^{-4}M$ في مذيب الايثانول في قنينة حجمية سعة 10ml، حيث يتم متابعة تحلل هذه المعقدات طيفيا بمرور الزمن، حيث يترك المحلول في خلية الجهاز ومتابعة

قياس الامتصاصية لكل خمس دقائق ولفترة زمنية معينة لغرض ايجاد زمن استقرار هذه المعقدات في مذيب الايثانول.

2-8-4 تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقدات المحضرة

اجريت دراسة لتثبيت الدرجة الحرارية المثلى التي تعطي اقصى امتصاص للمعقد الناتج، اذ تم مزج حجم متساوي لكل من المستقبل والواهب ذي التركيز $10^{-4}M$ وتترك لمدة زمن الاستقرار ثم يكمل الحجم الى العلامة بالايثانول المطلق ثم توضع في حمام مائي بدرجات حرارية تتراوح $(25-60)^{\circ}C$ ومن ثم تقاس الامتصاصية لكل درجة حرارية عند الطول الموجي المحدد.

2-9-9 تكافؤية معقدات انتقال الشحنة

2-9-1 طريقة النسب المولية

تم دراسة نسبة (الواهب:المستقبل) للمعقدات الخمسة المحضرة، وذلك باخذ حجوم مختلفة من الواهب ذي التركيز $10^{-4}M$ مع تثبيت حجم المستقبل 1ml ذي التركيز $10^{-4}M$ بحيث يكون تركيز المادة الواهبة اعلى و اقل و مساوي لتركيز المادة المستقبلة في قنينة حجمية سعة 10ml وتترك لمدة زمن الاستقرار ثم يكمل الحجم الى العلامة بالايثانول المطلق ومن ثم تقاس الامتصاصية عند الطول الموجي المحدد.

2-9-2 طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب)

تم استعمال تركيز $10^{-4}M$ لكل من الواهب والمستقبل وتم نقل حجوم من محلول الواهب الى تسع قناني حجمية سعة 10ml مقاديرها (1,2,3,4,5,6,7,8,9)ml واضيفت الى هذه القناني حجوم من محلول المستقبل هي (1,2,3,4,5,6,7,8,9)ml على التوالي ثم تترك هذه المحاليل لمدة زمن الاستقرار ثم تقاس الامتصاصية عند الطول الموجي المحدد.

2-10 اعداد منحني المعايرة للمعقدات المحضرة

يتم نقل حجوم متسلسلة من محلول الواهب ذي التركيز $10^{-4}M$ الى قناني حجمية سعة 10ml ثم اضيف اليها 1ml من محلول المستقبل ذي التركيز $10^{-4}M$ ثم تترك هذه المحاليل لمدة زمن الاستقرار ثم يكمل الحجم الى العلامة بالايثانول المطلق ومن ثم تقاس الامتصاصية عند الطول الموجي المحدد.

11-2 تحضير المعقدات بالحالة الصلبة

تم تحضير جميع المعقدات الخمسة بنسبة مولية (1:1) بالنسبة لكل من الواهب والمستقبل إذ حضر 0.01 مول من المركب الواهب في 10ml ايثانول مطلق ويوضع في دورق دائري سعة 100ml مربوط بمكثف ويضاف له 0.01 مول من المركب المستقبل في 10ml ايثانول مطلق ثم تجري عملية تصعيد حراري للمعقد بدرجة غليان المذيب إذ يتم وضعه على جهاز تسخين وتنتظر الى ان يبدا المحلول بالغليان عند 70°C ثم يستمر بالغليان لمدة نصف ساعة . ويتم ترشيح المحلول الناتج وهو ساخن ومن ثم يؤخذ الراشح ويترك في درجة حرارة الغرفة لكي يتبخر المذيب للحصول على بلورات صلبة ، ثم يجري له اعادة بلورة بالايثانول الساخن لمرة واحدة وبعد تجفيف الراسب الناتج تحت ضغط مخلخل يتم الحصول على راسب غامق بلوري الشكل .

Preparation of Bentonite Clay**12-2 تهيئة طين البنتونايت**

لأجل دراسة امتزاز معقد بارا- امينو ثنائي فنيل امين (PADPA) مع اليود تم الحصول على طين البنتونايت المستعمل في هذه الدراسة من الشركة العامة للمسح الجيولوجي ، وتم غسل الطين وهو على شكل مسحوق بكمية مناسبة من الماء المقطر ولعدة مرات قد تصل الى حوالي 16 مرة وذلك لازالة المواد القابلة للذوبان في الماء والمواد الغريبة ومن ثم تم تجفيف الطين في فرن كهربائي عند درجة حرارة 140°C لمدة ثلاث ساعات . يطحن طين البنتونايت المجفف لأجل الحصول على دقائق ناعمة . ينخل المسحوق المطحون وذلك باستعمال مناخل مختلفة الاحجام للحصول على الحجم المطلوب $(75,150,250)\mu\text{m}$.

13-2 تهيئة نبات الغاب

تم جمع نبات الغاب (البردي) من على ضفاف نهر دجلة من منطقة الاعظمية بتاريخ 11/15/2018 وتم تنظيفه جيداً وتقطيعه وبعدها اجريت له عملية استخلاص باستعمال الماء المقطر ولعدة ساعات لحين الحصول على محلول رائق ، بعدها اخذ المتبقي من عملية الاستخلاص الاولى واجري له عملية استخلاص ثانية بالكحول الايثيلي المطلق باستعمال جهاز السوكسليت ولعدة ساعات ايضا وذلك للتخلص من كل ما هو موجود بالنبات ومن ثم الحصول على سطح ماز من الخشب والمتكون من السليلوز وهيميسليلوز واللكتين ، ثم اجريت عملية تجفيف وطحن للحصول على حجوم للدقائق $(75,150,250)\mu\text{m}$ وباستعمال مناخل لهذا الغرض .

14-2 دراسة العوامل المؤثرة على امتزاز المعقد (1)**1-14-2 زمن اتزان لأنظمة الامتزاز****Equilibrium Time of Adsorption Systems**

حدد زمن الاتزان بين للمعقد (1) و سطح البنتوناييت ونبات الغاب لوصول عملية الامتزاز الى حاله الاتزان حيث تم تثبيت جميع الظروف من تركيز المعقد (1) (110.544 mg/L) ووزن السطح الماز (0.1 g) لكل من البنتوناييت ونبات الغاب وباستعمال حجم دقائق المادة المازة $(75 \text{ } \mu\text{m})$ وحجم محلول (10 ml) ، وضعت القناني في حمام مائي هزاز بدرجة حرارة ثابتة مقدارها $(25)^\circ\text{C}$ ، ثم سحبت العينات من الحمام المائي في فترات زمنية مختلفة يتراوح مداها $(5-120) \text{ min}$ ، قيست الامتصاصية لها بعد اجراء عملية الفصل في جهاز الطرد المركزي بسرعة 6000 rpm والترشيح، ومن خلال متابعة تغير قيم الامتصاصية مع الزمن ثم تحديد زمن الاتزان لمعقد (1) مع السطوح الماز .

Effect of Adsorbent Weight**2-14-2 تأثير وزن المادة المازة**

جرى تعيين وزن المادة المازة (طين البنتوناييت ونبات الغاب) والذي يعطي اعلى امتزاز باخذ اوزان مختلفة من المادة المازة تتراوح بين $(0.5-0.05) \text{ g}$ وحجم دقائق $(75 \text{ } \mu\text{m})$ و وضعت في تماس مع (110.544 mg/L) من المعقد (1) ثم وضعت جميعها في حمام مائي هزاز بدرجة حرارة ثابتة مقدارها $(25)^\circ\text{C}$ ، ثم سحبت العينات من الحمام المائي و قيست الامتصاصية لها بعد اجراء عملية الفصل في جهاز الطرد المركزي بسرعة 6000 rpm والترشيح .

Effect of pH**3-14-2 تأثير الدالة الحامضية**

تم دراسة امتزاز المعقد الاول على سطحي البنتوناييت ونبات الغاب في دوال حامضية مختلفة و باستخدام محاليل مخففة من $\text{HCl} (0.1 \text{ N})$ و $\text{NaOH} (0.1 \text{ M})$ وعند تركيز ثابت للمعقد (1) (110.544 mg/L) و وزن مادة مازة $(0.3 \text{ و } 0.25)$ لطين البنتوناييت ونبات الغاب على التوالي وحجم الدقائق $(75 \text{ } \mu\text{m})$ و ، ثم وضعت جميعها في حمام مائي هزاز لمدة (45 min) للطين (60 min) للنبات بدرجة حرارة $(25)^\circ\text{C}$ ثم سحبت العينات من الحمام المائي وجرى فصل السطح الماز و قيست الامتصاصية باستخدام جهاز مطياف الاشعة مافوق البنفسجية – المرئية.

4-14-2 تأثير حجم دقائق المادة المازة**Effect of partical size**

لغرض دراسة تأثير حجم دقائق المادة المازة في سعة الامتزاز استعملت ثلاثة حجوم دقائق مختلفة من المادة المازة وهي $(75,150,250) \mu\text{m}$ واجريت هذه التجارب باستعمال تركيز ثابت $(110.544)\text{mg/L}$ من محلول المعقد (1) و وزن مادة مازة (0.3 و 0.25) لطين البنتونايت ونبات الغاب على التوالي ، ثم وضعت العينات في حمام مائي هزاز لمدة (45) min و اللطين و (60)min للنبات بدرجة حرارة 25°C بعدها سحبت العينات من الحمام المائي وقيست الامتصاصية لها بعد اجراء عملية الفصل في جهاز الطرد المركزي بسرعة 6000 rpm والترشيح .

5-14-2 ايزوثيرمات الامتزاز للمعقد (1)**The Adsorption Isotherms of complexe(1)**

للحصول على ايزوثيرم الامتزاز لمعقد (1) من محلولة على سطح البنتونايت ونبات الغاب حُضرت محاليل مختلفة التركيز من المعقد (1) ضمن المدى $(9.2-165.8) \text{mg/L}$ واضيف $(10) \text{mL}$ من محاليل هذه التراكيز الى القناني الحجمية الحاوية على $(0.3)\text{g}$ من البنتونايت و $(0.25)\text{g}$ بالنسبة لنبات الغاب ، وضعت القناني الحجمية في حمام مائي هزاز بدرجات حرارية مختلفة هي $(10.0,25,37.5, 50.0) ^\circ\text{C}$ ويزمن اتزان (45) min و اللطين و (60)min للنبات بعد انتهاء زمن الاتزان وضعت المحاليل في جهاز الطرد المركزي مدة (10) min ، بعدها رشحت المحاليل بالطريقة الاعتيادية وبعد الترشيح جرى قياس الامتصاص للراشح باستخدام جهاز مطياف الاشعة مافوق البنفسجية – المرئية.ومن قيم الامتصاص عُينت قيم التركيز عند الاتزان لكل محلول بالرجوع الى منحنيات المعايرة. وبعدها وجدت السعة الوزنية للامتزاز .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

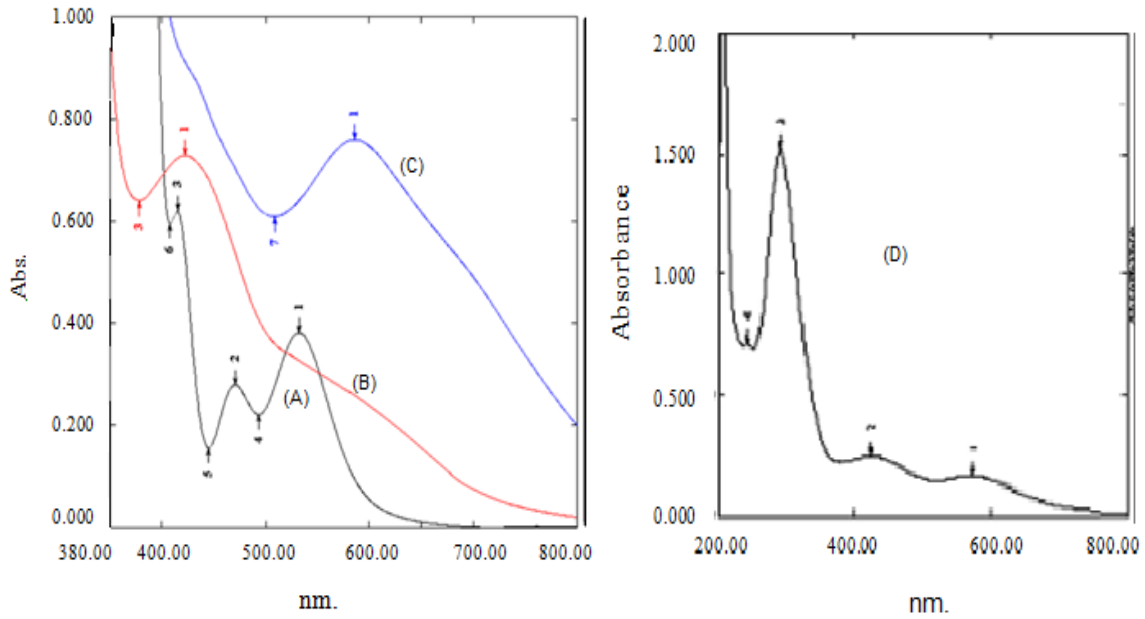
RESULTS & DISCUSSION

1-3-1 تشخيص المعقد (1) (PADPA-I₂)

1-1-3 الاطياف الالكترونية للمعقد (1)

تم تشخيص المعقد (1) الناتج من مزج محلول بارا-امينوثنائي فيل امين PADPA مع محلول اليود I₂ ذي التركيز 10⁻⁴M لكل منهما وقد اظهر طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية ظهور قمة جديدة عند الطول الموجي 586 nm تعود للمعقد الناتج وعدم وجودها في طيفي الواهب والمستقبل. والجدول (3-6) يمثل الطول الموجي الاعظم للمركب الواهب والمستقبل والمعقد المتكون. كما تم تحضير المعقد (1) بالحالة الصلبة حسب الفقرة (2-11) وتم تشخيصه كما في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية ، و طيف FTIR الشكل (3-1، 3-2، 3-3) على التوالي، والجدولين (3-7) و(3-8) يوضحان ذوبانية ودرجة انصهار المعقد على التوالي .

شكل (3-1) يوضح اطياف الامتصاص لكل من المركب الواهب والمستقبل والمعقد الناتج . وطيف المعقد بالحالة الصلبة .

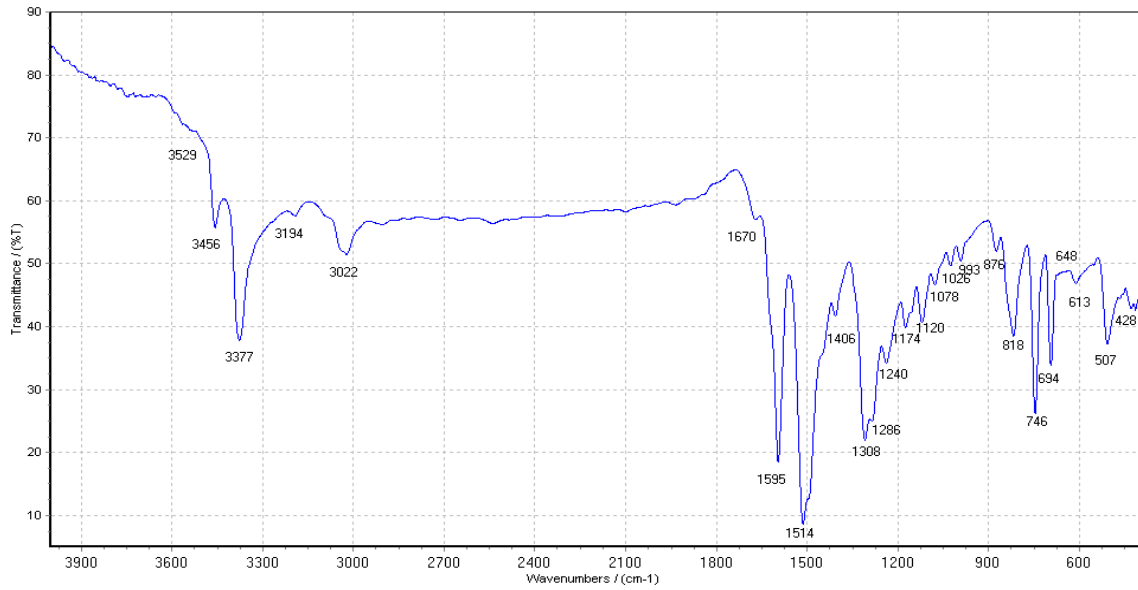


الشكل (1-3) الأطياف الالكترونية للمعقد (1) حيث (C ، B،A) تمثل طيف المستقبل والواهب والمعقد (بتركيز 1.0×10⁻⁴ M) على التوالي، (D) طيف المعقد الصلب بتركيز 10ppm

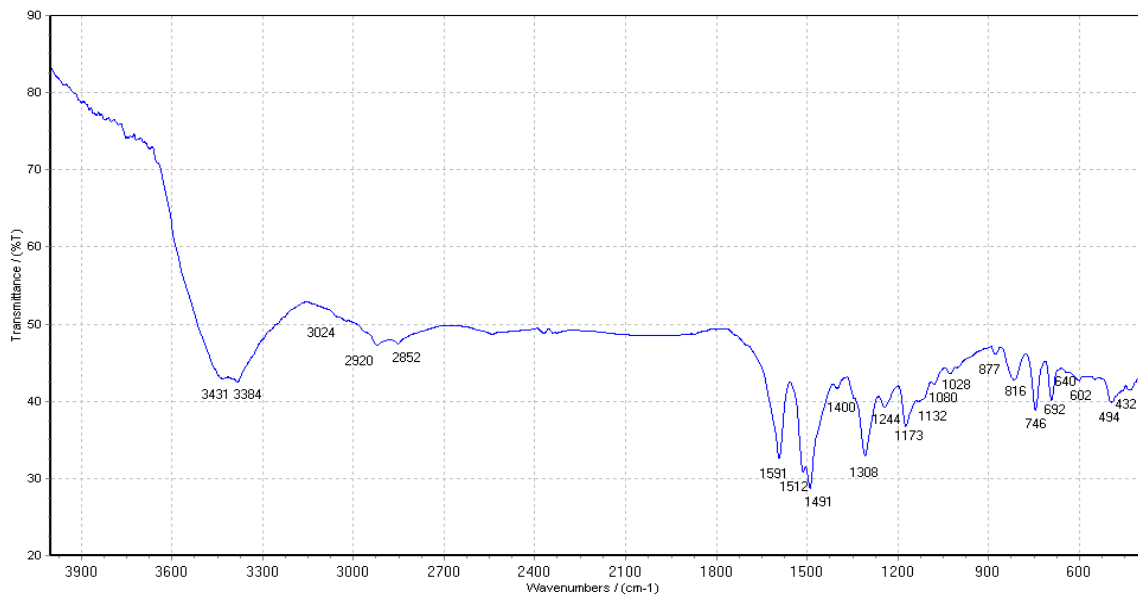
2-1-3 طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (1) بالحالة الصلبة

FT-IR spectral of complexe (1)

شخص المعقد المحضر بالحالة الصلبة من خلال متابعة طيف الأشعة تحت الحمراء له ومقارنتها مع طيف المركب الواهب والمستقبل باستعمال قرص KBr، إذ لوحظ انزياح بعض الحزم وظهور حزم جديدة مع ثبوت حزم أخرى . أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الواهب المتمثل بالشكل (2-3) وللمعقد المتمثل بالشكل (3-3) تغير حزم امتصاص عند $3456-3377\text{cm}^{-1}$ التي تعود الى مجموعة الامين في المركب الواهب PADPA [26] من حزمتين حادة الى حزمة عريضة عند $3384-3431\text{cm}^{-1}$ [100] مما يدل على تفاعل المادتين الاولييتين وتكوين المعقد (1). ويوضح الجدول (1-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ومقارنته بأطياف الأشعة تحت الحمراء للمادة الواهبة والمستقبلة المستعملة في تحضيره.



الشكل (2-3) طيف FTIR للمركب PADPA



الشكل (3-3) طيف FTIR للمعقد (1)

الجدول (1-3) مواقع حزم الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء للواهب والمستقبل والمعقد (1) بوحدة Cm^{-1}

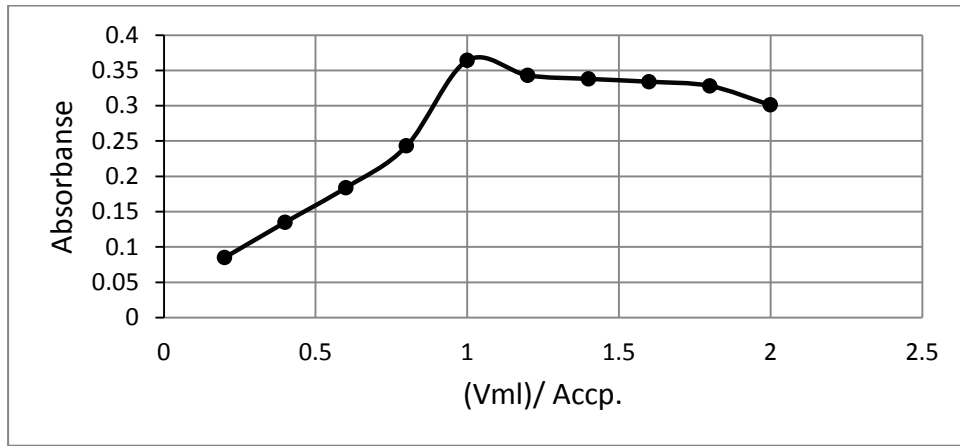
compound	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{I-NH})$	$\nu(\text{C-H})$ aromatic	$\nu(\text{C=C})$
Iodine	-	-	-	-
PADPA	3456 3377	-	3022	1514
PADPA-I ₂	-	3431 3384	3024	1512 1491

2-3 دراسة ظروف التفاعل المثلى Study of the optimum reaction conditions

تم دراسة الظروف المثلى للمعقد (1) كما يأتي :-

1-2-3 تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (1)

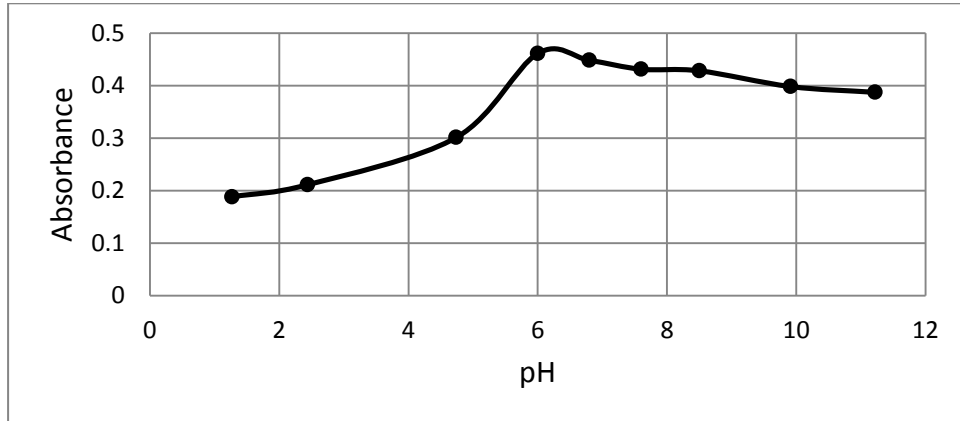
اوضحت الدراسة عند اضافة حجوم مختلفة من محلول اليود تتراوح بين (0.2-2.0)ml ذات التركيز $10^{-4}M$ الى حجم ثابت (1.0)ml من محلول PADPA ذي التركيز $1.0 \times 10^{-4}M$ ان افضل حجم للمستقبل هو (1)ml وهذا ما تم اعتماده في التجارب القادمة. الشكل (3-4) يوضح تأثير حجم المستقبل على المعقد .



الشكل (3-4) تأثير حجم المستقبل ذي التركيز $10^{-4}M$ على استقرارية المعقد (1)

2-2-3 تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (1)

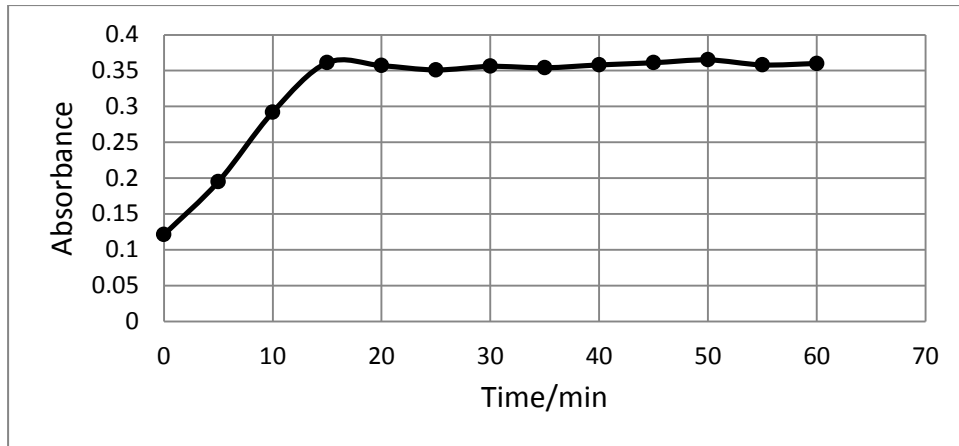
اوضحت الدراسة ان قيم الامتصاصية للمعقد (1) عند $\lambda_{max}=586nm$ تبدأ بالارتفاع في الوسط الحامضي الى ان تصبح pH=6 إذ نحصل على افضل امتصاصية ثم تبدأ بالانخفاض بالوسط القاعدي كما هو موضح في الشكل (3-5).



الشكل (3-5) تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (1)

3-2-3 تأثير الزمن على استقرارية المعقد (1)

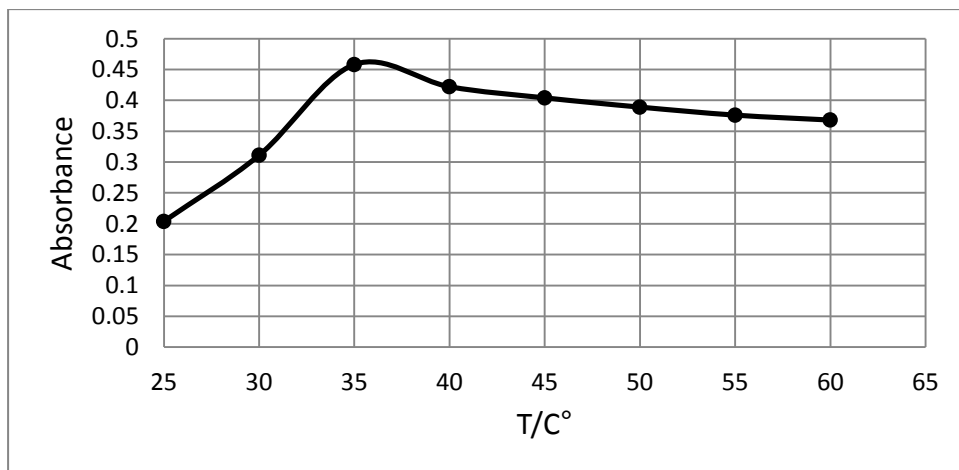
تم دراسة تأثير الزمن على استقرارية المعقد المتكون ولقد اشارت النتائج الى ان 15min. هو الزمن الافضل بسبب ثبوت الامتصاصية و الذي يعطي اعلى امتصاص للمعقد الملون كما هو موضح في الشكل (6-3) .



الشكل (6-3) تأثير الزمن على استقرارية المعقد (1)

4-2-3 تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (1)

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (1) اوضحت النتائج ان 35°C هي افضل درجة حرارية اعطت اقصى امتصاصية للمعقد الملون المتكون كما هو موضح في الشكل (7-3)



الشكل (7-3) تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (1)

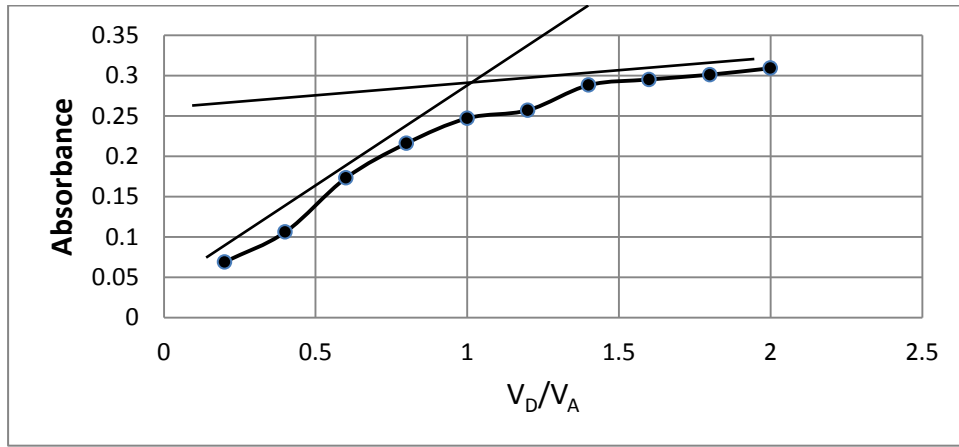
Stoichiometry C.T.C

3-3 تكافؤية معقد انتقال الشحنة (1)

Mole ratio method

1-3-3 طريقة النسب المولية للمعقد (1)

تم دراسة نسبة (الواهب : المستقبل) للمعقد (1) وذلك باخذ حجوم مختلفة من الواهب مع تثبيت حجم المستقبل بحيث يكون تركيز المادة الواهبة اعلى و اقل و مساوي لتركيز المادة المستقبلة وتحت ظروف ثابتة من pH=6 وزمن استقرار 15min ودرجة حرارة 35°C يكمل الحجم الى العلامة وتقاس له الامتصاصية عند $\lambda_{max}=586nm$ وقد وجد ان نسبة (الواهب : المستقبل) هي نسبة (1:1) كما موضح في الشكل (8-3).

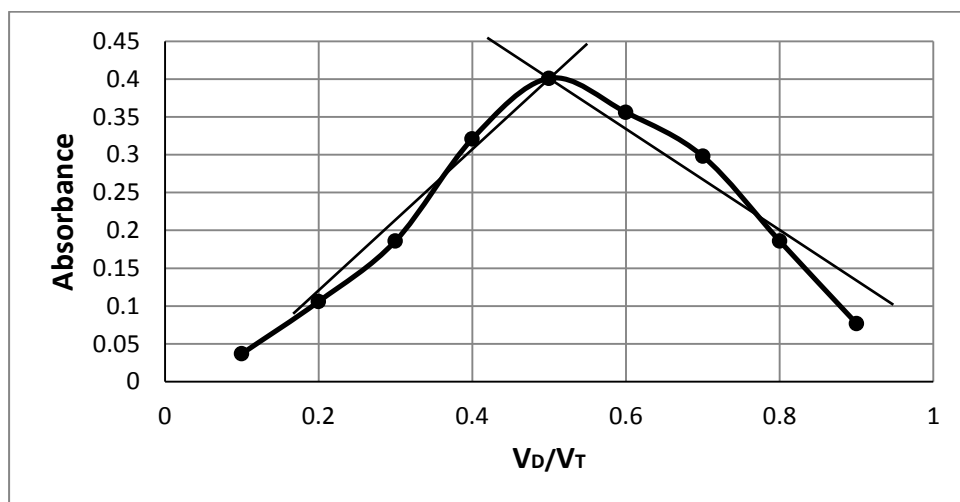


الشكل (8-3) طريقة النسبة المولية للمعقد (1)

2-3-3 طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) للمعقد (1)

Continuous variation (Job's) method

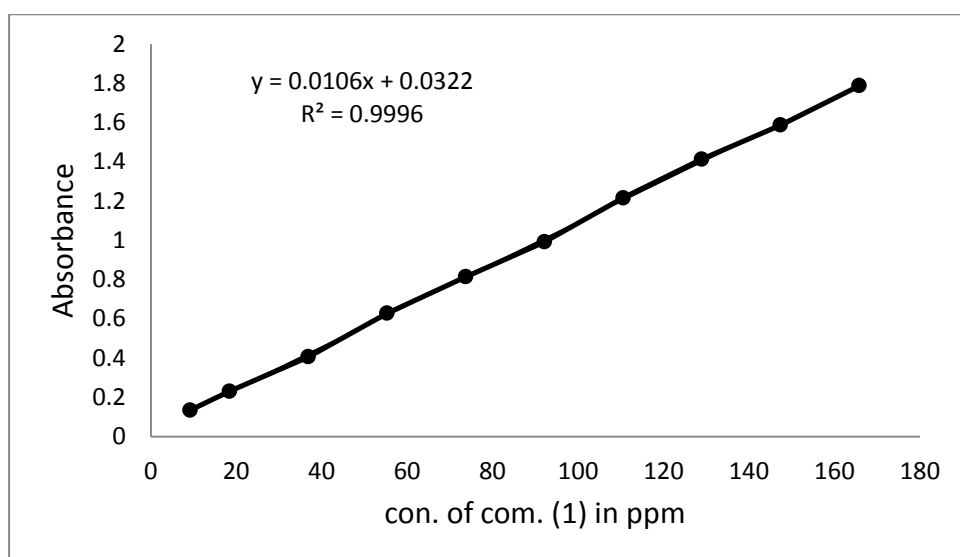
تم استعمال تراكيز مولية ثابتة لكل من الواهب والمستقبل ومن ثم تم تحضير سلسلة من المحاليل بحيث يكون الحجم الكلي للواهب والمستقبل ثابتاً وهو (10)ml ، وتحت ظروف ثابتة من pH=6 ودرجة حرارة 35°C يترك المحلول لمدة 15min ثم تقاس له الامتصاصية عند $\lambda_{max}=586nm$ وقد وجد ان نسبة الواهب الى المستقبل هي (1:1) كما هو موضح في الشكل (9-3).



الشكل (9-3) طريقة جوب للمعقد (1)

4-3 اعداد منحني المعايرة للمعقد (1) Construction of Calibration Curve

بعد تثبيت الظروف المثلى للمعقد (1) كما ذكر سابقا تم رسم منحني المعايرة لمديات التراكيز $(9.2-165.8) \text{ mg/L}$ ، $(0.5 \times 10^{-4} - 9.0 \times 10^{-4}) \text{ M}$ ، إذ لوحظ ان المعقد يطاوع قانون لامبرت بير وبمعامل ارتباط $(r = 0.9997)$ ومن معادلة الخط المستقيم تم حساب معامل الامتصاص المولاري للمعقد حيث وجد $(\epsilon = 4643.32) \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ ، إذ ان نوع الانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ وحساسية ساندل تساوي $(0.0943) \mu\text{g.cm}^{-2}$ وهذا دلالة واضحة على حساسية الطريقة المتبعة في تحضير المعقد [101] كما هو موضح في الشكل (10-3).



الشكل (10-3) منحني المعايرة للمعقد (1)

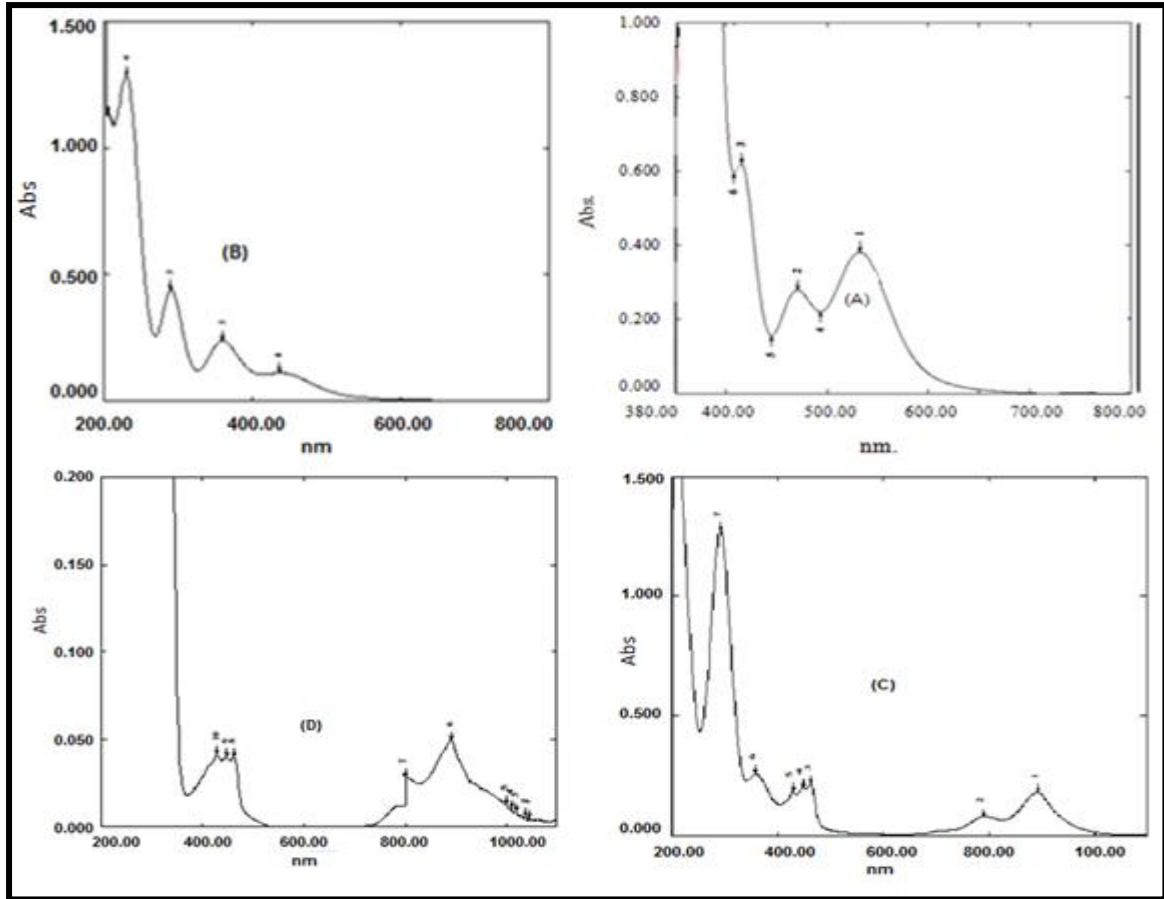
5-3 تشخيص المعقد (2) (O-TOL.-I₂)

1-5-3 الاطياف الالكترونية للمعقد (2)

تم تشخيص المعقد (2) الناتج من مزج محلول اورثو- تولدين O-TOL. مع محلول اليود I₂ ذو التركيز 10⁻⁴M لكل منهما وقد اظهر طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية ظهور قمة جديدة عند الطول الموجي 891.5 nm تعود للمعقد الناتج وعدم وجودها في طيفي الواهب والمستقبل. والجدول (3-6) يمثل الطول الموجي الاعظم للمركب الواهب والمستقبل والمعقد المتكون.

كما تم تحضير المعقد(2) بالحالة الصلبة حسب الفقرة (2-11) وتم تشخيصه كما في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية ، و طيف FTIR الشكل (3-11، 3-12) على التوالي، والجدولان (3-7)و(3-8) يوضحان ذوبانية ودرجة انصهار المعقد على التوالي .

شكل (3-11) يوضح اطياف الامتصاص لكل من المركب الواهب والمستقبل والمعقد الناتج . وطيف المعقد بالحالة الصلبة .

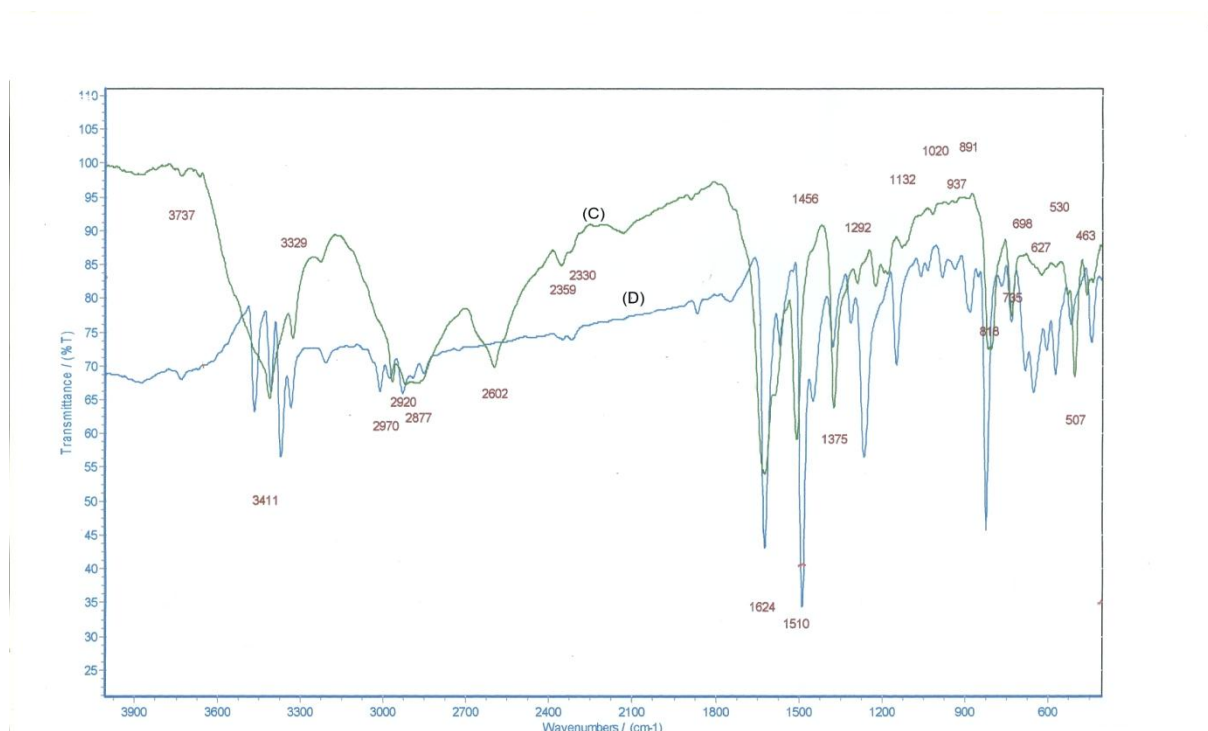


الشكل (3-11) الأطياف الالكترونية للمعقد (2) إذ (A، B، C) تمثل طيف المستقبل والواهب والمعقد بتركيز 1.0×10^{-4} M على التوالي، (D) طيف المعقد الصلب بتركيز 10ppm

2-5-3 طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (2) بالحالة الصلبة

FT-IR spectral of complexe (2)

شخص المعقد المحضر بالحالة الصلبة من خلال متابعة طيف الأشعة تحت الحمراء له ومقارنتها مع طيف المركب الواهب والمستقبل باستعمال قرص KBr، إذ لوحظ انزياح بعض الحزم وظهور حزم جديدة مع ثبوت حزم أخرى. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المتمثل بالشكل (3-12) تغير حزم امتصاص عند $(3467 - 3371) \text{ cm}^{-1}$ التي تعود إلى مجموعة الأمين في المادة الأولية O-TOL [33] من حزمتين حادة إلى حزمة واحدة عند (3329) مما يدل على تفاعل المادتين الأوليتين وتكوين المعقد رقم (2). ويوضح الجدول (3-2) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ومقارنته بأطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد الأولية المستعملة في تحضيره.



الشكل (3-12) طيف FTIR للمعقد (2) إذ يمثل (C,D) طيف المركب

(الواهب ، المعقد) على التوالي

الجدول (2-3) مواقع حزم الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء للواهب والمستقبل والمعد (2) بوحدة Cm^{-1}

compound	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{I-NH})$	$\nu(\text{C-H})$ aromatic	$\nu(\text{C=C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-NH}_2)$	$\nu(\text{C-H})$	Aromatic rings vibrations of ortho substituted
Iodine	-	-	-	-	-	-	-	-
O-TOL	3467 3371	-	3014	1624	1491	1265	825	656
O-TOL-I ₂	-	3329	2970	1510	1624	-	-	-

Study of the optimum reaction

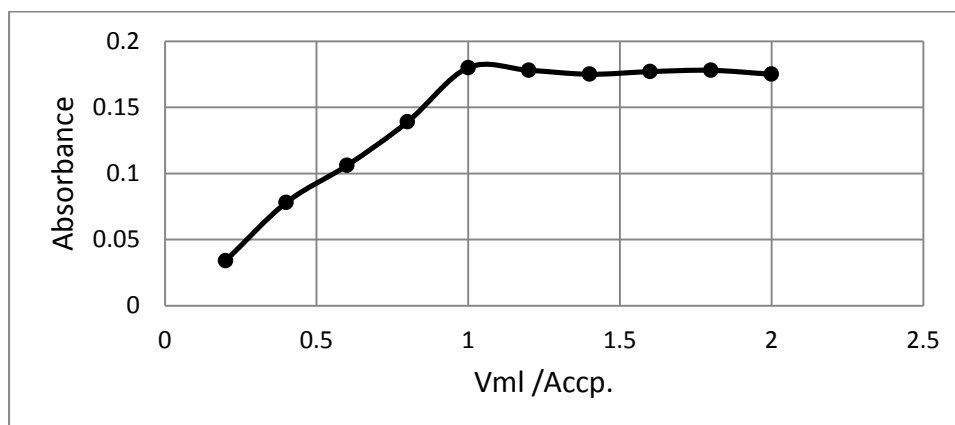
6-3 دراسة ظروف التفاعل المثلى

conditions

تم دراسة الظروف المثلى للمعد (2) كما يأتي :-

1-6-3 تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعد (2)

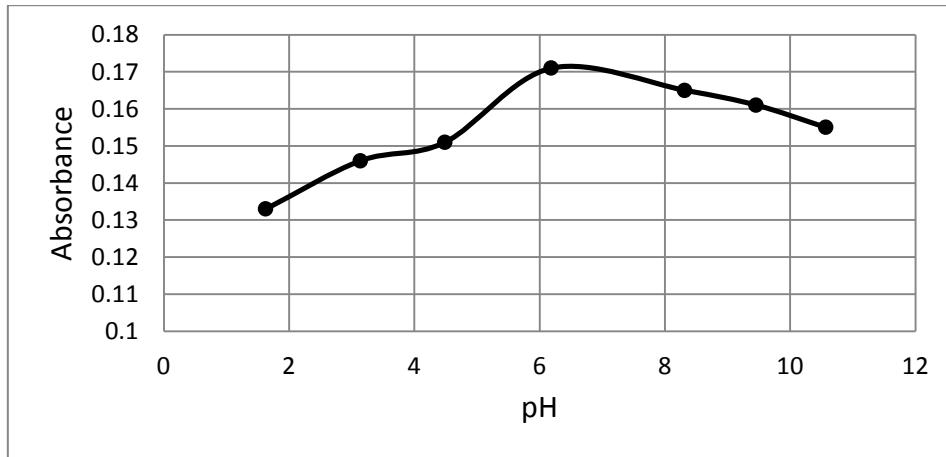
اوضحت الدراسة عند اضافة حجوم مختلفة من محلول اليود تتراوح بين (0.2-2.0)ml ذات التركيز 10^{-4}M الى حجم ثابت (1.0)ml من محلول O-TOL. ذو التركيز $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ ان افضل حجم للمستقبل هو (1)ml وهذا ما تم اعتماده في التجارب القادمة. الشكل (3-13) يوضح تأثير حجم المستقبل على المعد .



الشكل (3-13) تأثير حجم المستقبل ذي التركيز 10^{-4}M على استقرارية المعد (2)

2-6-3 تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (2)

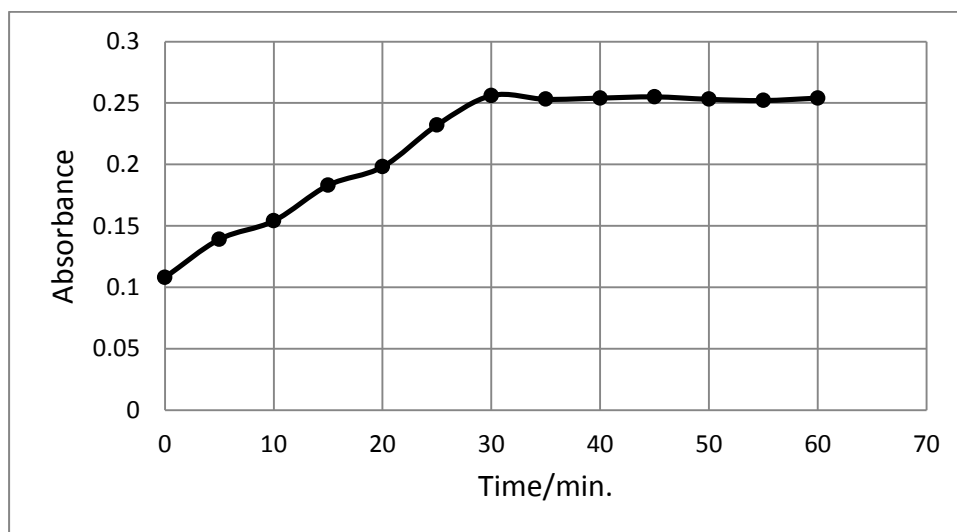
اوضحت الدراسة ان قيم الامتصاصية للمعقد (2) عند $\lambda_{\max}=891.5\text{nm}$ تبدأ بالارتفاع في الوسط الحامضي الى ان تصبح $\text{pH}=6.19$ إذ نحصل على افضل امتصاصية ثم تبدأ بالانخفاض بالوسط القاعدي كما هو موضح في الشكل (14-3).



الشكل (14-3) تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (2)

3-6-3 تأثير الزمن على استقرارية المعقد (2)

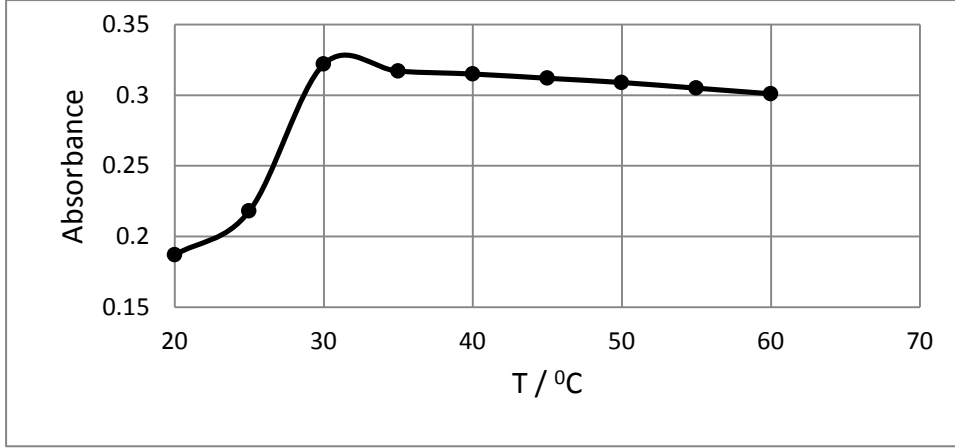
تم دراسة تأثير الزمن على استقرارية المعقد المتكون ولقد اشارت النتائج الى ان 30min. هو الزمن الافضل بسبب ثبات الامتصاصية الذي يعطي اعلى امتصاص للمعقد الملون كما هو موضح في الشكل (15-3).



الشكل (15-3) تأثير الزمن على استقرارية المعقد (2)

4-6-3 تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (2)

درس تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (2) ولقد اوضحت النتائج ان 30°C هي افضل درجة حرارية اعطت اقصى امتصاصية للمعقد الملون المتكون كما هو موضح في الشكل (16-3).



الشكل (16-3) تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (2)

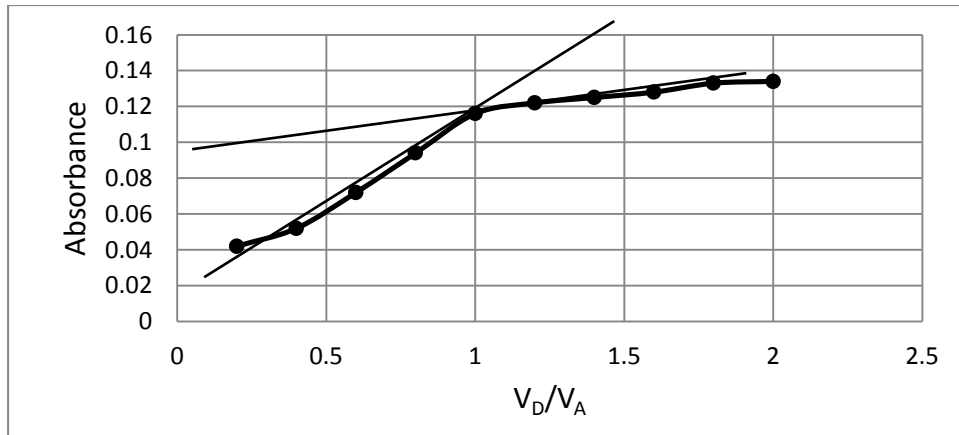
Stoichiometry C.T.C

7-3 تكافؤية معقد انتقال الشحنة (2)

Mole ratio method

1-7-3 طريقة النسب المولية للمعقد (2)

تم دراسة نسبة (الواهب : المستقبل) للمعقد (2) وذلك باخذ حجوم مختلفة من الواهب مع تثبيت حجم المستقبل بحيث يكون تركيز المادة الواهبة اعلى و اقل و مساوي لتركيز المادة المستقبلة وتحت ظروف ثابتة من $\text{pH}=6.19$ وزمن استقرار 30min ودرجة حرارة 30°C يكمل الحجم الى العلامة وتقاس له الامتصاصية عند $\lambda_{\text{max}}=891.5\text{nm}$ وقد وجد ان نسبة (الواهب : المستقبل) هي نسبة (1:1) كما موضح في الشكل (17-3).

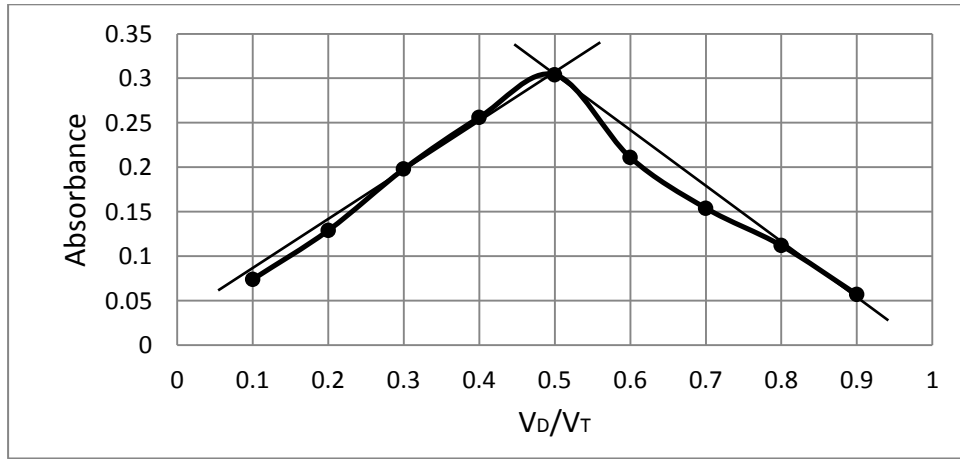


الشكل (17-3) طريقة النسبة المولية للمعقد (2)

2-7-3 طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) للمعقد (2)

Continuous variation (Job's) method

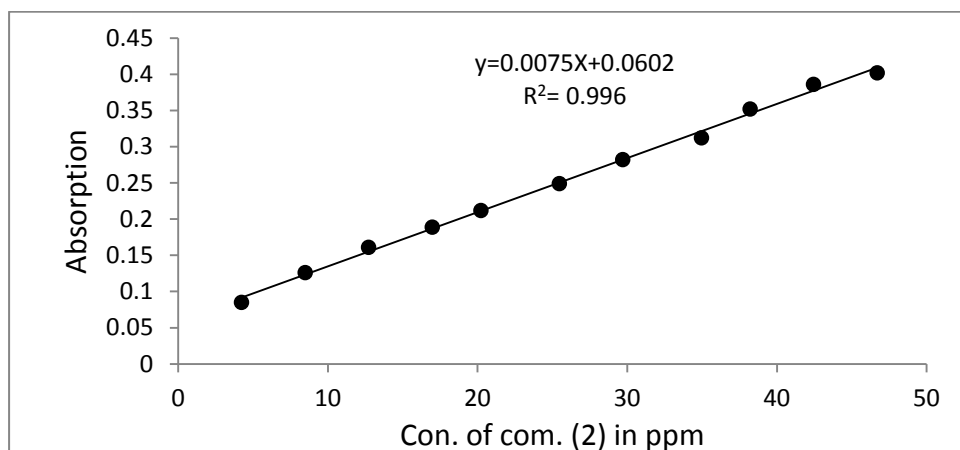
تم استعمال تراكيز متساوية لكل من الواهب والمستقبل ومن ثم تم تحضير سلسلة من المحاليل بحيث يكون الحجم الكلي للواهب والمستقبل ثابت وهو (10)ml ، وتحت ظروف ثابتة من pH=6.19 ودرجة حرارة 30°C يترك المحلول لمدة 30min. ثم تقاس له الامتصاصية عند $\lambda_{max}=891.5nm$ وقد وجد ان نسبة الواهب الى المستقبل هي (1:1) كما هو موضح في الشكل (18-3).



الشكل (18-3) طريقة جوب للمعقد (2)

8-3 اعداد منحنى المعايرة للمعقد (2) Construction of Calibration Curve

بعد تثبيت الظروف المثلى للمعقد (2) كما ذكر سابقا تم رسم منحنى المعايرة لمديات التراكيز (4.2-46.7) mg/L ، $(0.2 \times 10^{-4} - 2.2 \times 10^{-4})M$ ، إذ لوحظ ان المعقد يطاوع قانون لامبرت بير وبمعامل ارتباط ($r = 0.9979$) ومن معادله الخط المستقيم تم حساب معامل الامتصاص المولاري للمعقد حيث وجد $(\epsilon = 3262.76) L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ، إذ ان نوع الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) وحساسية ساندل تساوي $(0.1428) \mu g \cdot cm^{-2}$ وهذا دلالة واضحة على حساسية الطريقة المتبعة في تحضير المعقد كما هو موضح في الشكل (19-3).



الشكل (19-3) منحنى المعايرة للمعقد (2)

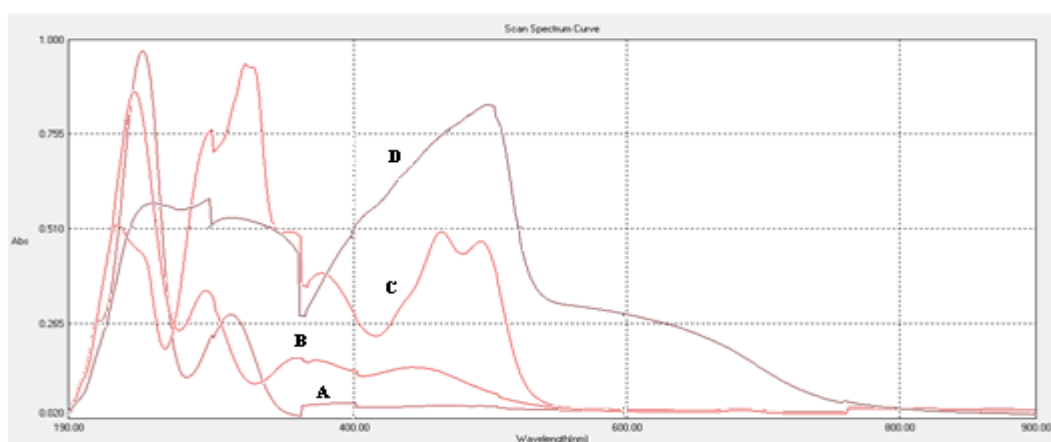
9-3 تشخيص المعقد (3) (PPDA -I₂)

1-9-3 الاطياف الالكترونية للمعقد (3)

تم تشخيص المعقد (3) الناتج من مزج محلول بارا- فنيلين ثنائي امين PPDA مع محلول اليود I₂ ذي التركيز 10⁻⁴M لكل منهما وقد اظهر طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية ظهور قمة جديدة عند الطول الموجي (494) nm تعود للمعقد الناتج وعدم وجودها في طيفي الواهب والمستقبل . والجدول (6-3) يمثل الطول الموجي الاعظم للمركب الواهب والمستقبل والمعقد المتكون.

كما تم تحضير المعقد (3) بالحالة الصلبة حسب الفقرة (2-11) وتم تشخيصه كما في طيف الاشعة ما فوق البنفسجية – المرئية ، و طيف FTIR الشكل (3-20، 3-21، 3-22) على التوالي، والجدولان (7-3) و(8-3) يوضحان ذوبانية ودرجة انصهار المعقد على التوالي .

شكل (3-20) يوضح اطياف الامتصاص لكل من المركب الواهب والمستقبل والمعقد الناتج . وطيف المعقد بالحالة الصلبة .

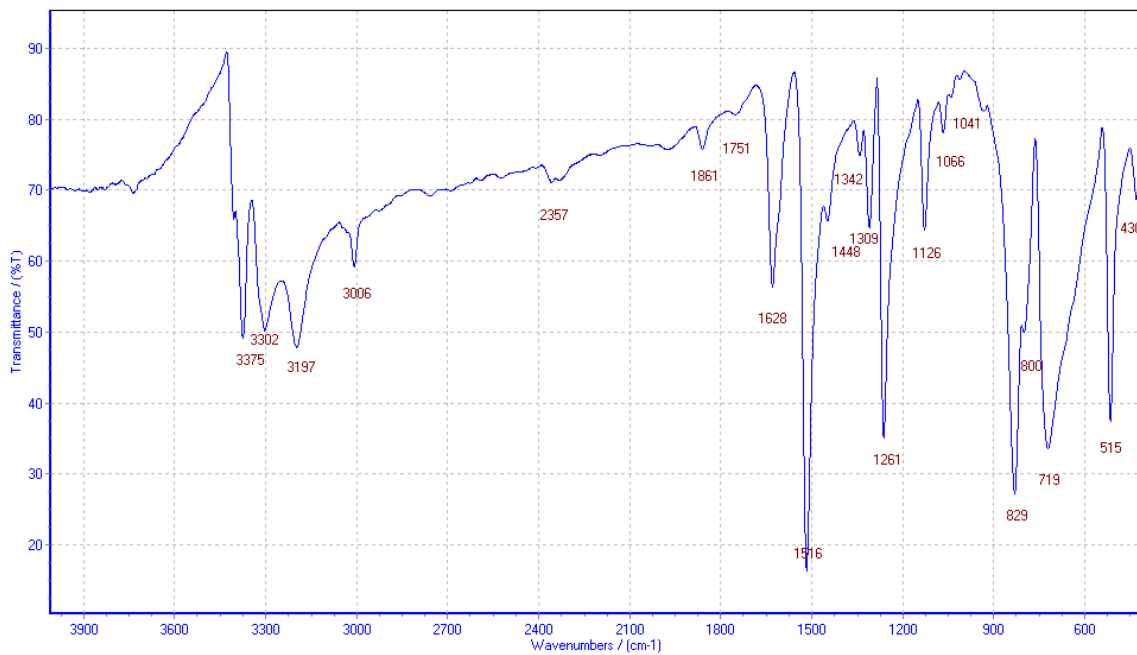


الشكل (20-3) الأطياف الالكترونية للمعقد (3) إذ (A، B، C) تمثل طيف المستقبل والواهب والمعقد بتركيز M (1.0×10⁻⁴) على التوالي، (D) طيف المعقد الصلب بتركيز ppm (10)

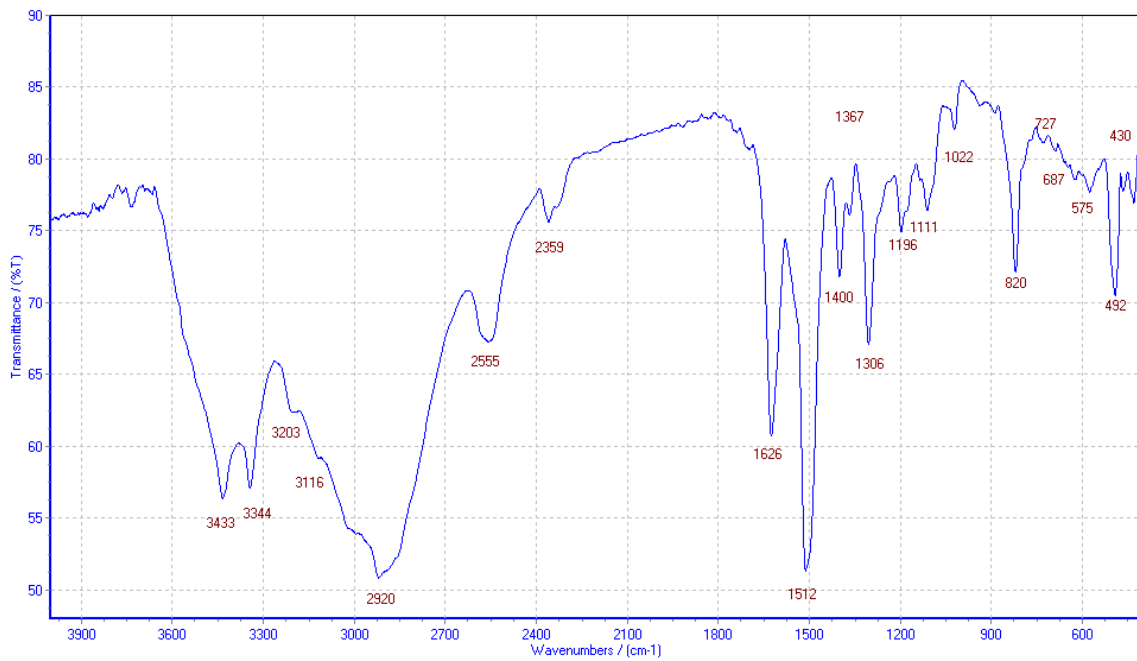
2-9-3 طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (3) بالحالة الصلبة

FT-IR spectral of complexe (3)

شخص المعقد المحضر بالحالة الصلبة من خلال متابعة طيف الأشعة تحت الحمراء له ومقارنتها مع طيف المركب الواهب والمستقبل باستعمال قرص KBr، إذ لوحظ انزياح بعض الحزم وظهور حزم جديدة مع ثبوت حزم أخرى. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الواهب المتمثل بالشكل (21-3) وللمعقد المتمثل بالشكل (22-3) تغير حزم امتصاص عند $3375-3302\text{cm}^{-1}$ التي تعود الى مجموعة الامين في المادة الاولية PPDA وحصول انزياح بالقمتين الى $(3433-3344)\text{cm}^{-1}$ مما يدل على تفاعل المادتين الاولييتين وتكوين المعقد رقم (3). ويوضح الجدول (3-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ومقارنته بأطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد الأولية المستعملة في تحضيره.



الشكل (3-21) طيف FTIR للمركب PPDA



الشكل (3- 22) طيف FTIR للمعدن (3)

الجدول (3-3) مواقع حزم الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء للواهب والمستقبل والمعدن (3) بوحدة Cm^{-1}

compound	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{I-NH})$	$\nu(\text{C-H})$ aromatic	$\nu(\text{C=C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-NH}_2)$	$\nu(\text{C-H})$
Iodine	3429	-	-	-	-	-	-	-
PPDA	-	3375 3302	-	3006	1516	1628	1261	829
PPDA-I ₂	-	-	3433 3344	2920	1512	1626	-	-

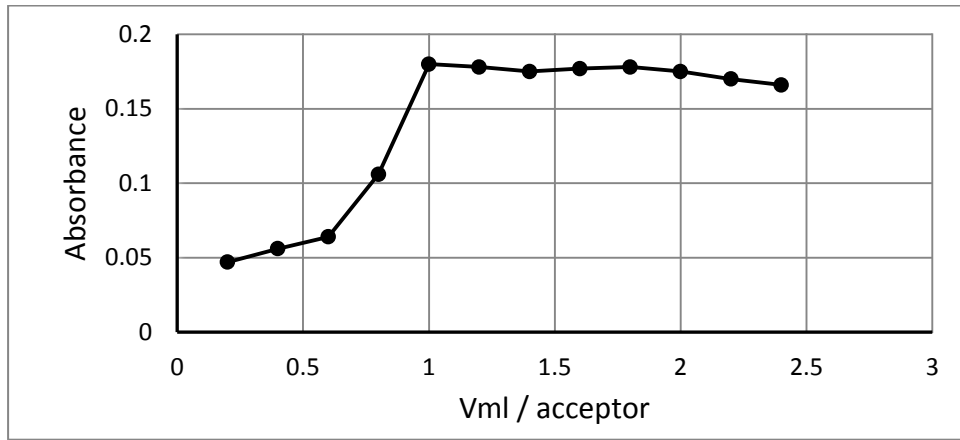
10-3 دراسة ظروف التفاعل المثلى

Study of the optimum reaction conditions

تم دراسة الظروف المثلى للمعقد (3) كما يأتي :-

1-10-3 تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (3)

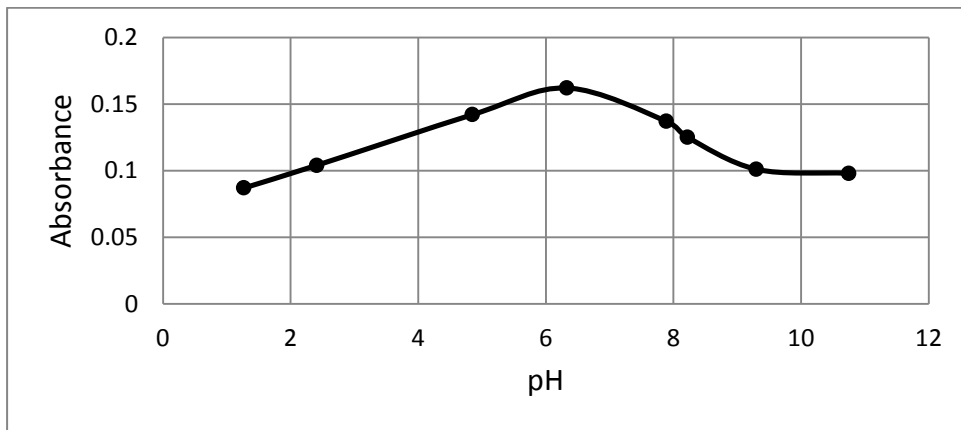
اوضحت الدراسة عند اضافة حجوم مختلفة من محلول اليود تتراوح بين (0.2-2.0)ml ذات التركيز $10^{-4}M$ الى حجم ثابت (1.0)ml من محلول PPDA ذي التركيز $1.0 \times 10^{-4}M$ ان افضل حجم للمستقبل هو (1)ml وهذا ما تم اعتماده في التجارب القادمة. الشكل (3-23) يوضح تأثير حجم المستقبل على المعقد .



الشكل (3-23) تأثير حجم المستقبل ذو التركيز $10^{-4}M$ على استقرارية المعقد (3)

2-10-3 تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (3)

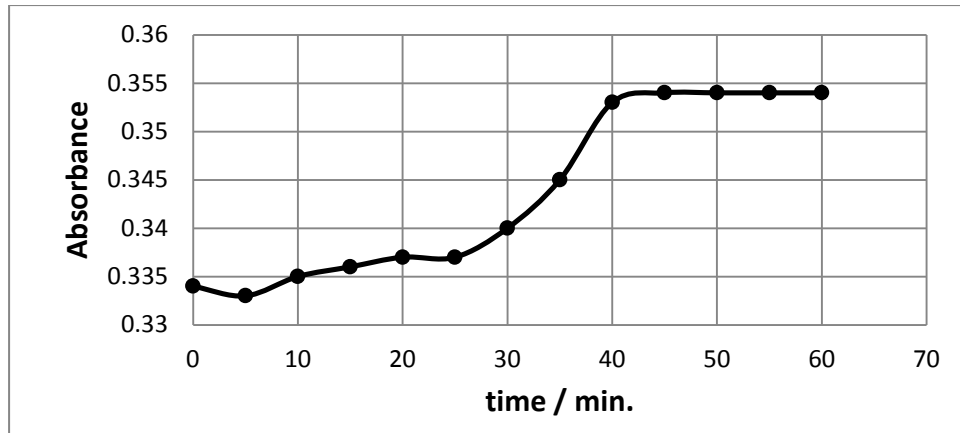
اوضحت الدراسة ان قيم الامتصاصية للمعقد (3) عند $\lambda_{max}=494nm$ تبدأ بالارتفاع في الوسط الحامضي الى ان تصبح pH=6.33 إذ نحصل على افضل امتصاصية ثم تبدأ بالانخفاض بالوسط القاعدي كما هو موضح في الشكل (3-24).



الشكل (3-24) تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (3)

3-10-3 تأثير الزمن على استقرارية المعقد (3)

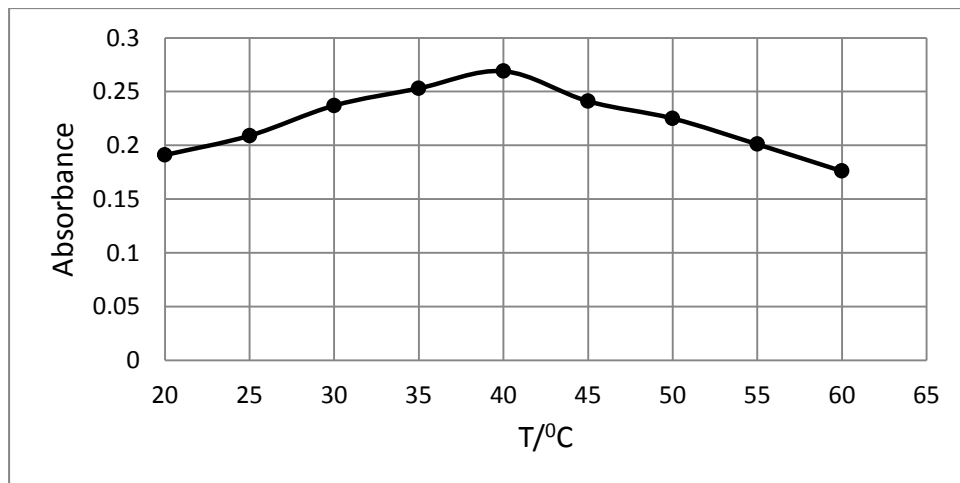
تم دراسة تأثير الزمن على استقرارية المعقد المتكون ولقد اشارت النتائج الى ان 40min. هو الزمن الافضل بسبب ثبات الامتصاصية والذي يعطي اعلى امتصاص للمعقد الملون كما هو موضح في الشكل (3-25).



الشكل (3-25) تأثير الزمن على استقرارية المعقد (3)

4-10-3 تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (3)

عند دراسة تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (3) اوضحت النتائج ان 40°C هي افضل درجة حرارية اعطت اقصى امتصاصية للمعقد الملون المتكون كما هو موضح في الشكل (3-26).



الشكل (3-26) تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (3)

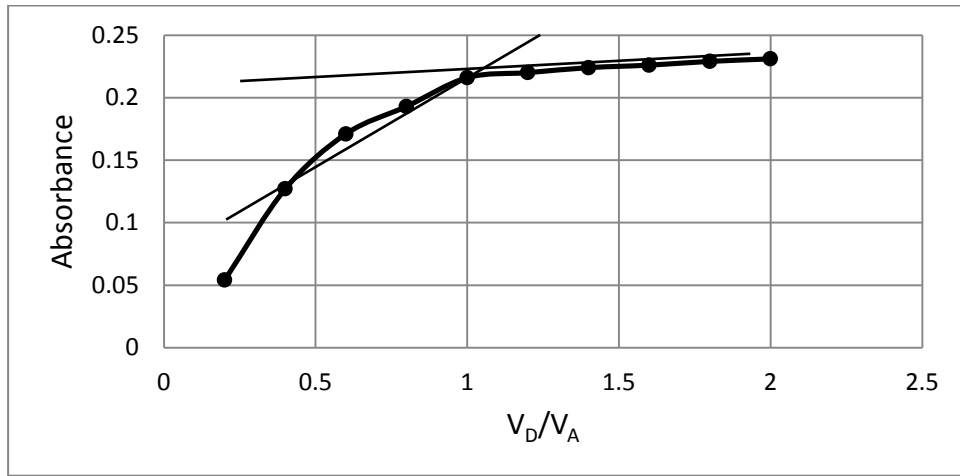
Stoichiometry C.T.C

3-11 تكافؤية معقد انتقال الشحنة (3)

Mole ratio method

3-11-1 طريقة النسب المولية للمعقد (3)

تم دراسة نسبة (الواهب : المستقبل) للمعقد (3) وذلك باخذ حجوم مختلفة من الواهب مع تثبيت حجم المستقبل بحيث يكون تركيز المادة الواهبة اعلى و اقل و مساوي لتركيز المادة المستقبلة وتحت ظروف ثابتة من $\text{pH}=6.33$ وزمن استقرار 40min ودرجة حرارة 40°C يكمل الحجم الى العلامة وتقاس له الامتصاصية عند $\lambda_{\text{max}}=494 \text{ nm}$ وقد وجد ان نسبة (الواهب : المستقبل) هي نسبة (1:1) كما موضح في الشكل (27-3).

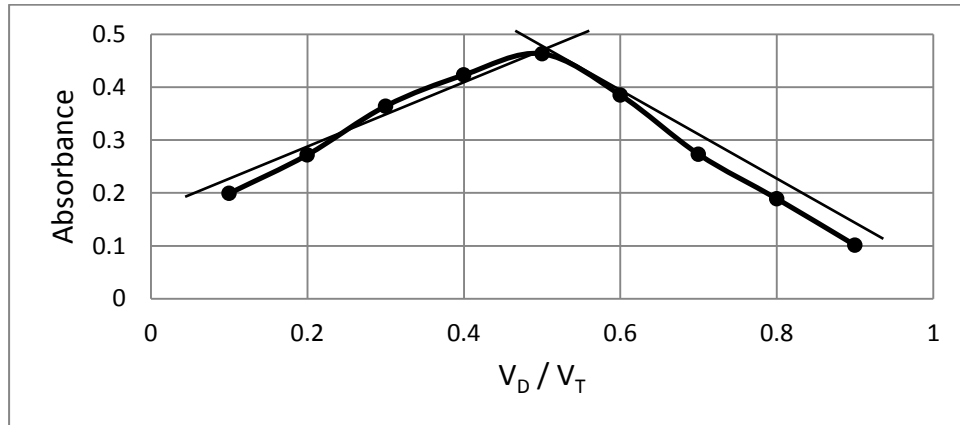


الشكل (27-3) طريقة النسب المولية للمعقد (3)

3-11-2 طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) للمعقد (3)

Continuous variation(Job's)method

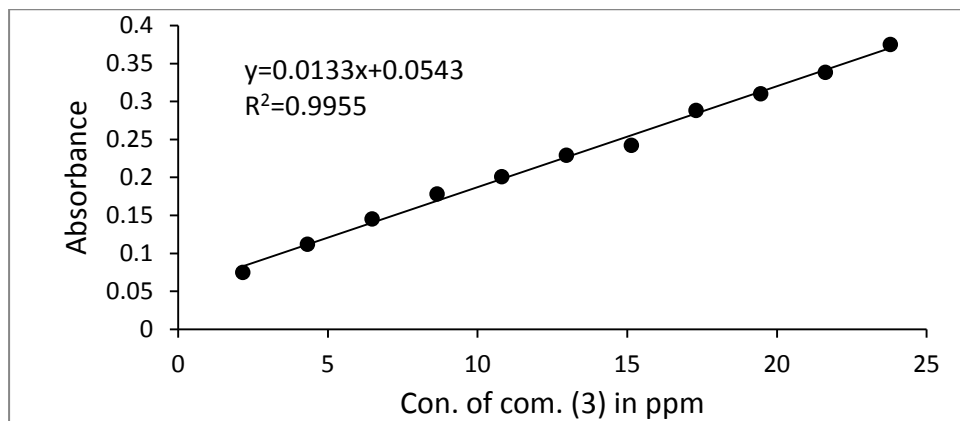
تم استعمال تراكيز متساوية لكل من الواهب والمستقبل ومن ثم تم تحضير سلسلة من المحاليل بحيث يكون الحجم الكلي للواهب والمستقبل ثابتاً وهو (10)ml ، وتحت ظروف ثابتة من $\text{pH}=6.33$ ودرجة حرارة 40°C يترك المحلول لمدة 40min. ثم تقاس له الامتصاصية عند $\lambda_{\text{max}}=494 \text{ nm}$ وقد وجد ان نسبة الواهب الى المستقبل هي (1:1) كما هو موضح في الشكل (28-3).



الشكل (28-3) طريقة جوب للمعقد (3)

12-3 اعداد منحني المعايرة للمعقد (3) Construction of Calibration Curve

بعد تثبيت الظروف المثلى للمعقد (3) كما ذكر سابقا تم رسم منحني المعايرة لمديات التراكيز $(2.1-23.7) \text{ mg/L}$ ، $(0.2 \times 10^{-4} - 2.2 \times 10^{-4}) \text{ M}$ ، إذ لوحظ ان المعقد يطاوع قانون لامبرت بير وبمعامل ارتباط $(r = 0.9975)$ ومن معادلة الخط المستقيم تم حساب معامل الامتصاص المولاري للمعقد حيث وجد $(\epsilon = 3055.57) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، إذ ان نوع الانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ وحساسية ساندل تساوي $(0.0769) \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ وهذا دلالة واضحة على حساسية الطريقة المتبعة في تحضير المعقد كما هو موضح في الشكل (29-3).



الشكل (29-3) منحني المعايرة للمعقد (3)

Characterization of the complexe

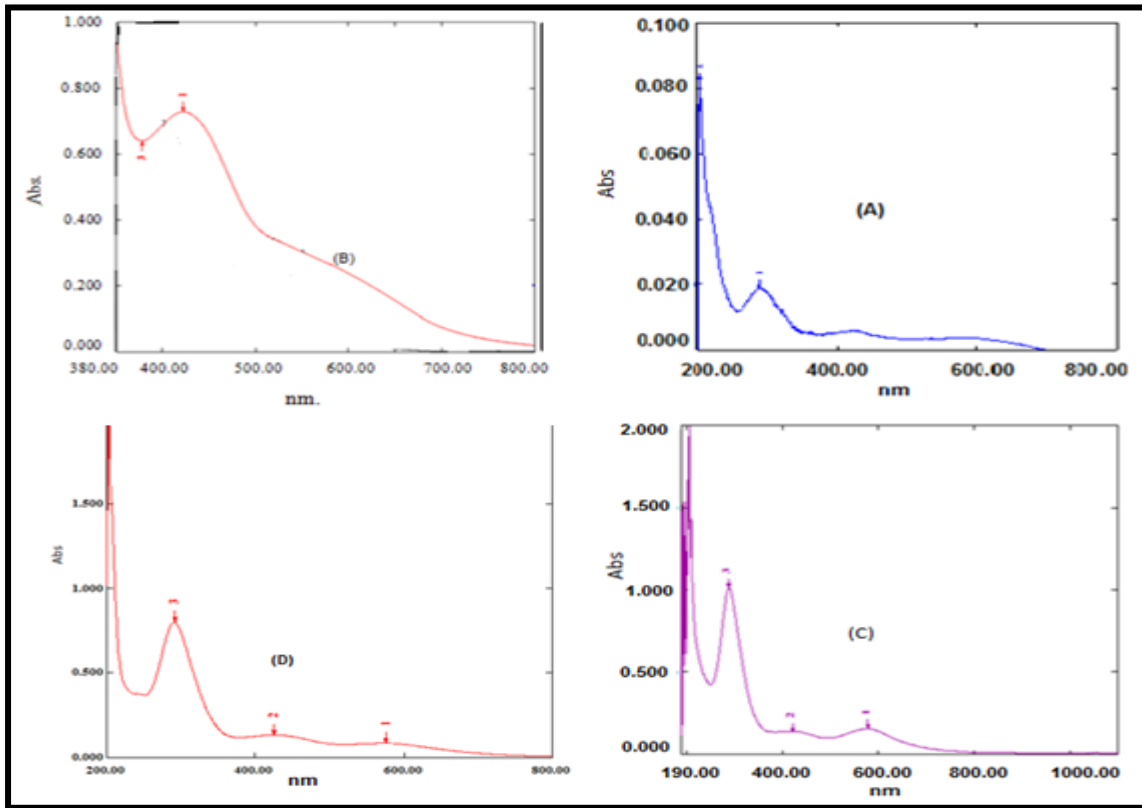
13-3 تشخيص المعقد (4)

(PADPA-DCIAA)

1-13-3 الاطياف الالكترونية للمعقد (4)

تم تشخيص المعقد (4) الناتج من مزج محلول بارا-امينوثنائي فينيل امين PADPA مع محلول ثنائي كلورو حامض الخليك (DCIAA) ذي التركيز $10^{-4}M$ لكل منهما وقد اظهر طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية ظهور قمة جديدة عند الطول الموجي 578.5 nm تعود للمعقد الناتج وعدم وجودها في طيفي الواهب والمستقبل. والجدول (3-6) يمثل الطول الموجي الاعظم للمركب الواهب والمستقبل والمعقد المتكون.

كما تم تحضير المعقد (4) بالحالة الصلبة حسب الفقرة (2-11) وتم تشخيصه كما في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية، و طيف FTIR الشكل (3-30، 3-31، 3-32) على التوالي، يوضح الجدولان (3-7) و(3-8) ذوبانية ودرجة انصهار المعقد على التوالي .
شكل (3-30) يوضح اطياف الامتصاص لكل من المركب الواهب والمستقبل والمعقد الناتج . وطيف المعقد بالحالة الصلبة .

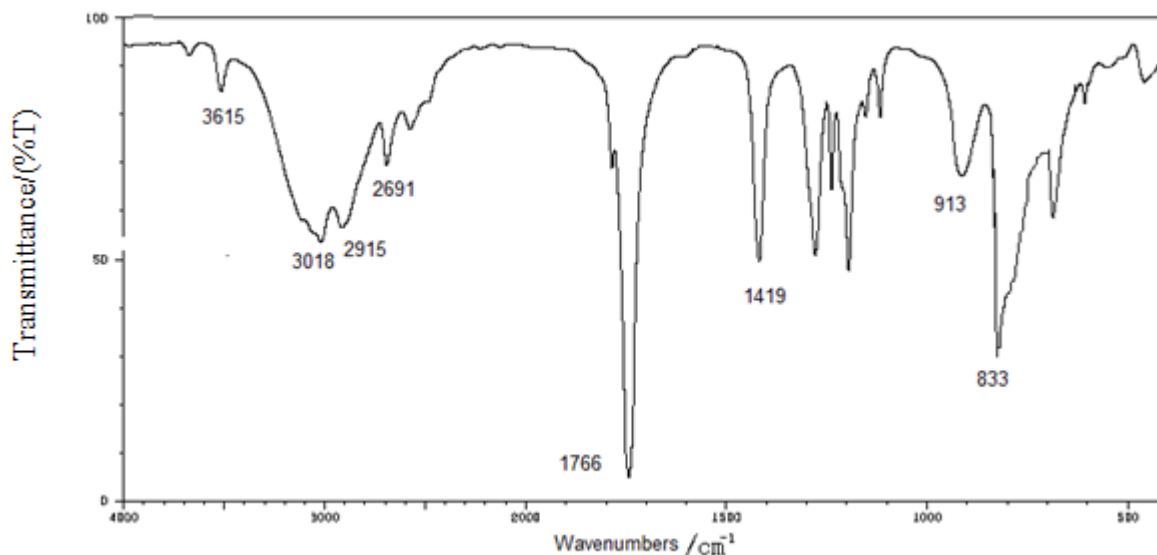


الشكل (3-30) الأطياف الالكترونية للمعقد (4) إذ (A، B، C) تمثل طيف المستقبل والواهب والمعقد بتركيز $1.0 \times 10^{-4} M$ على التوالي، (D) طيف المعقد الصلب بتركيز 10 ppm

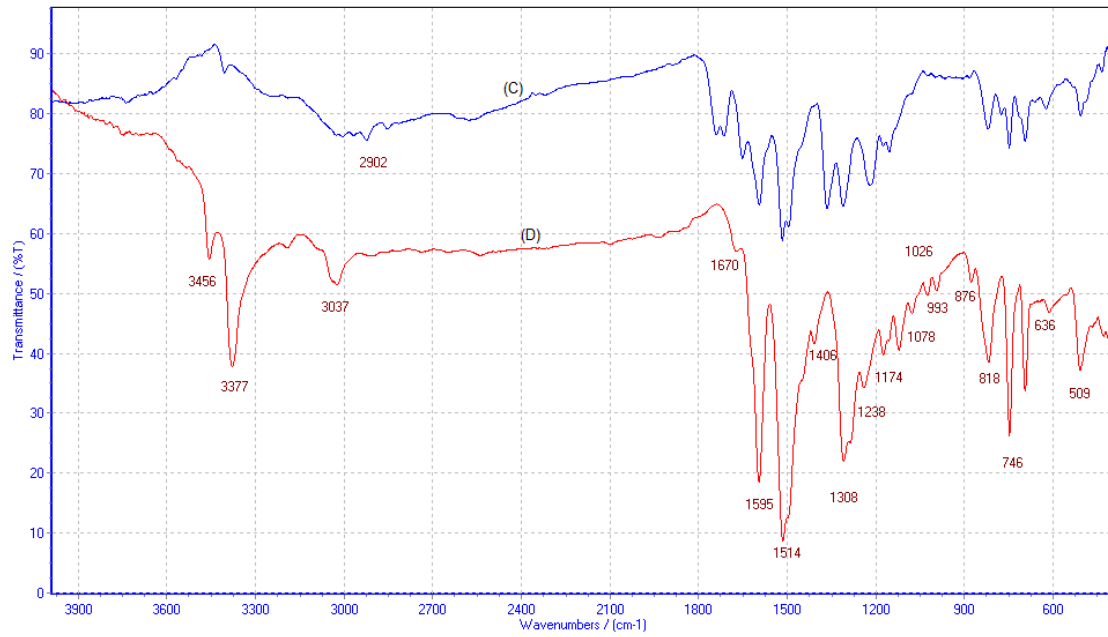
2-13-3 طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (4) بالحالة الصلبة

FT-IR spectral of complexe (4)

شخص المعقد المحضر بالحالة الصلبة من خلال متابعة طيف الأشعة تحت الحمراء له ومقارنتها مع طيف المركب الواهب وطيف المركب المستقبل شكل (3-31)، إذ لوحظ اختفاء بعض الحزم وظهور حزم جديدة مع ثبوت حزم أخرى. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المتمثل بالشكل (3-32) اختفاء حزمتي الامتصاص عند $3456-3377\text{cm}^{-1}$ التي تعود الى مجموعة الامين في المركب الواهب PADPA مما يدل على تفاعل المادتين الاولييتين وتكوين المعقد رقم (4). ويوضح الجدول (4-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ومقارنته بأطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد الأولية المستعملة في تحضيره.



الشكل (3-31) طيف FTIR للمركب ثنائي كلورو حامض الخليك



الشكل (3-32) طيف FTIR للمعقد (4) إذ يمثل (C,D) طيف المركب (الواهب ، المعقد) على التوالي

الجدول (3-4) مواقع حزم الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء للواهب والمستقبل والمعقد (4) بوحدة Cm^{-1}

compound	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-H})$ aromatic	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$
DCIAA	3615	-	-	2915	1766	-	-	1419
PADPA	-	3456 3377	3037	-	-	1595	1514	-
PADPA- DCIAA	-	-	3024	2924	-	1593	1516 1495	-

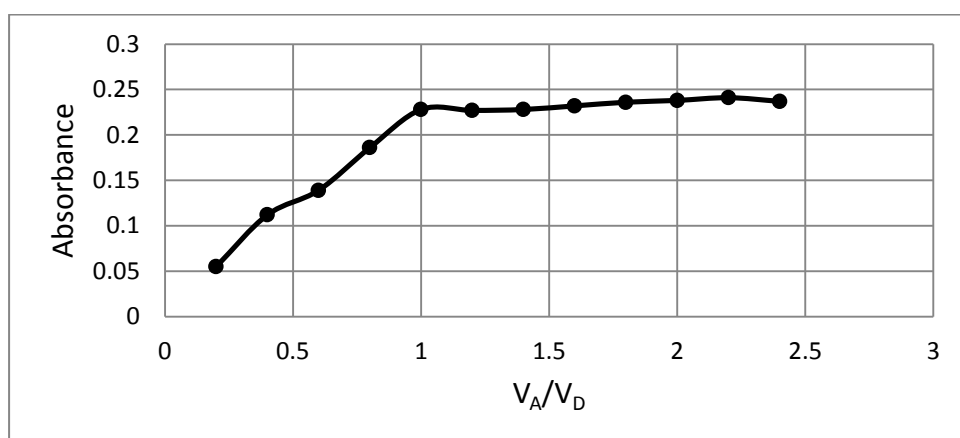
Study of the optimum reaction conditions

14-3 دراسة ظروف التفاعل المثلى

تم دراسة الظروف المثلى للمعقد (4) كما يأتي :-

1-14-3 تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (4)

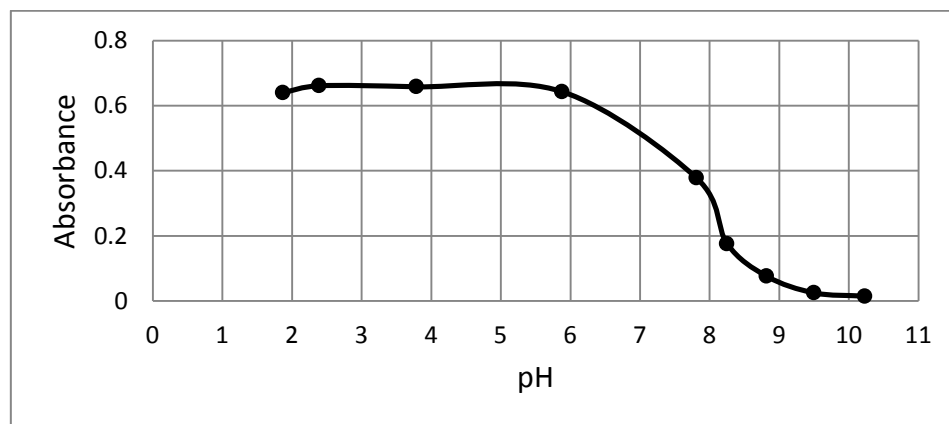
اوضحت الدراسة عند اضافة حجوم مختلفة من محلول DCIAA تتراوح بين (0.2-2.0)ml ذو التركيز $10^{-4}M$ الى حجم ثابت (1.0)ml من محلول PADPA ذو التركيز $1.0 \times 10^{-4}M$ ان افضل حجم للمستقبل هو (1)ml وهذا ما تم اعتماده في التجارب القادمة. الشكل (33-3) يوضح تأثير حجم المستقبل على المعقد .



شكل (33-3) تأثير حجم المستقبل ذي التركيز $10^{-4}M$ على استقرارية المعقد (4)

2-14-3 تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (4)

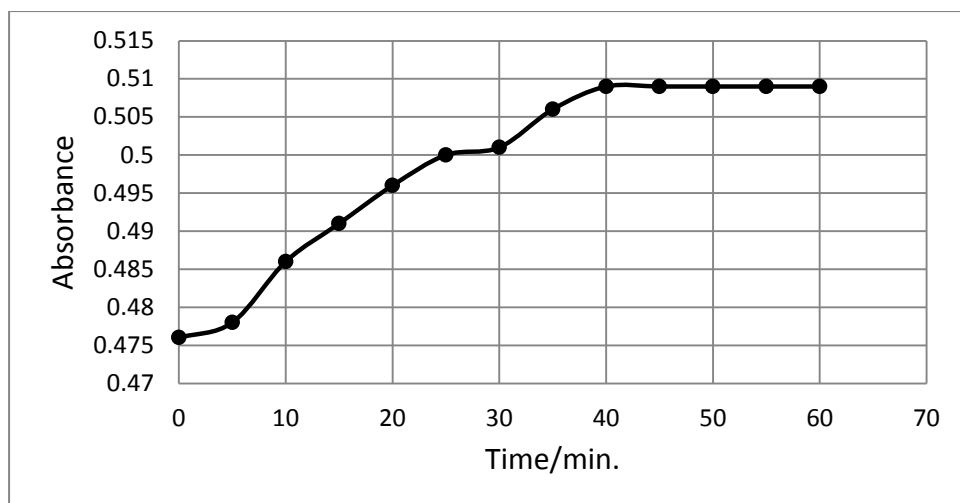
اوضحت دراسة الدالة الحامضية للمعقد (4) عند $\lambda_{max}=578.5nm$ ان المعقد يكون مستقرا في الوسط الحامضي وان افضل امتصاصية له عند $pH=3.5$ ثم لوحظ انخفاض كبير في قيم الامتصاصية بالوسط القاعدي وهذا دلالة على تفكك المعقد بهذا الوسط كما هو موضح في الشكل (34-3).



الشكل (34-3) تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (4)

3-14-3 تأثير الزمن على استقرارية المعقد (4)

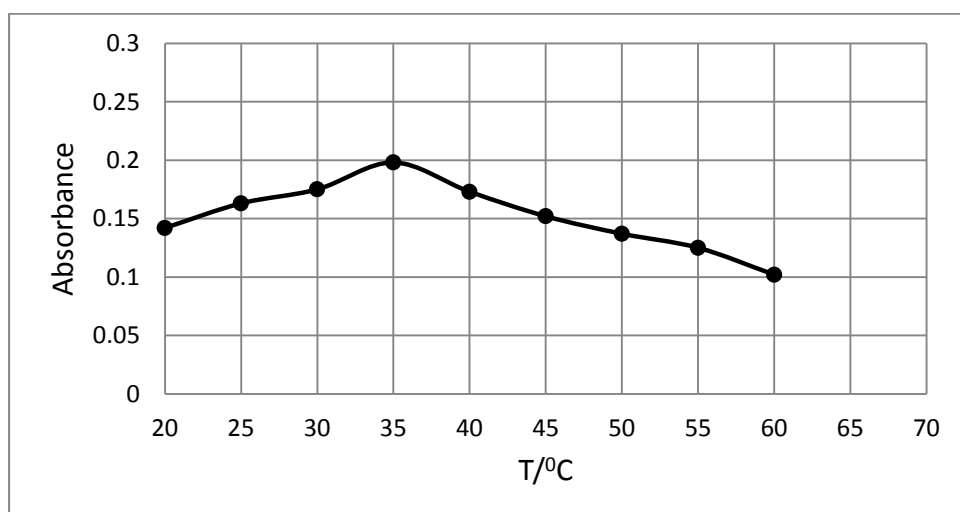
تم دراسة تأثير الزمن على استقرارية المعقد المتكون ولقد اشارت النتائج الى ان 40min. هو الزمن الافضل بسبب ثبات الامتصاصية والذي يعطي اعلى امتصاص للمعقد الملون كما هو موضح في الشكل (35-3).



الشكل (35-3) تأثير الزمن على استقرارية المعقد (4)

4-14-3 تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (4)

عند دراسة تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (4) اوضحت النتائج ان 35°C هي افضل درجة حرارية اعطت اقصى امتصاصية للمعقد الملون المتكون كما هو موضح في الشكل (36-3).



الشكل (36-3) تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (4)

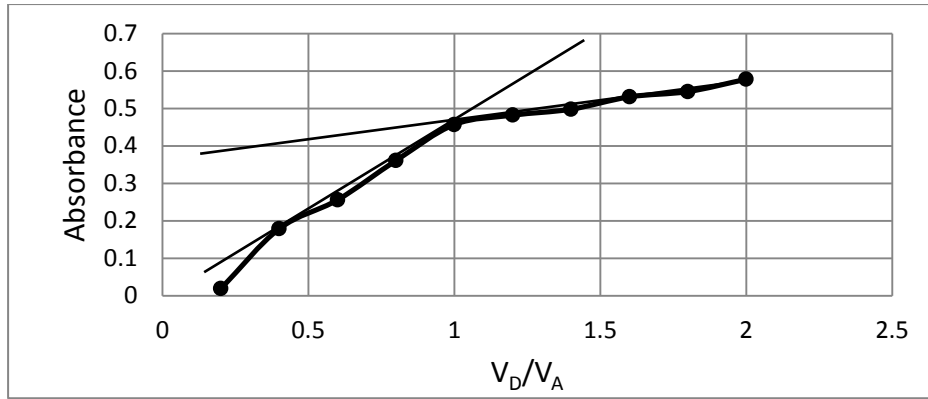
Stoichiometry C.T.C

3-15 تكافؤية معقد انتقال الشحنة (4)

Mole ratio method

3-15-1 طريقة النسب المولية للمعقد (4)

تم دراسة نسبة (الواهب : المستقبل) للمعقد (4) وذلك باخذ حجوم مختلفة من الواهب مع تثبيت حجم المستقبل بحيث يكون تركيز المادة الواهبة اعلى و اقل و مساوي لتركيز المادة المستقبلة وتحت ظروف ثابتة من $\text{pH}=3.5$ و زمن استقرار 40min ودرجة حرارة 35°C يكمل الحجم الى العلامة وتقاس له الامتصاصية عند $\lambda_{\text{max}}=578.5 \text{ nm}$ وقد وجد ان نسبة (الواهب : المستقبل) هي نسبة (1:1) كما موضح في الشكل (37-3).

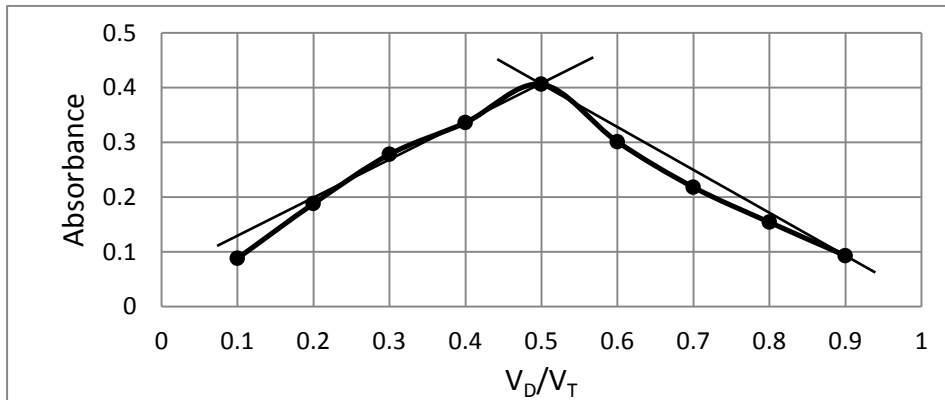


الشكل (37-3) طريقة النسب المولية للمعقد (4)

3-15-2 طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) للمعقد (4)

Continuous variation (Job's) method

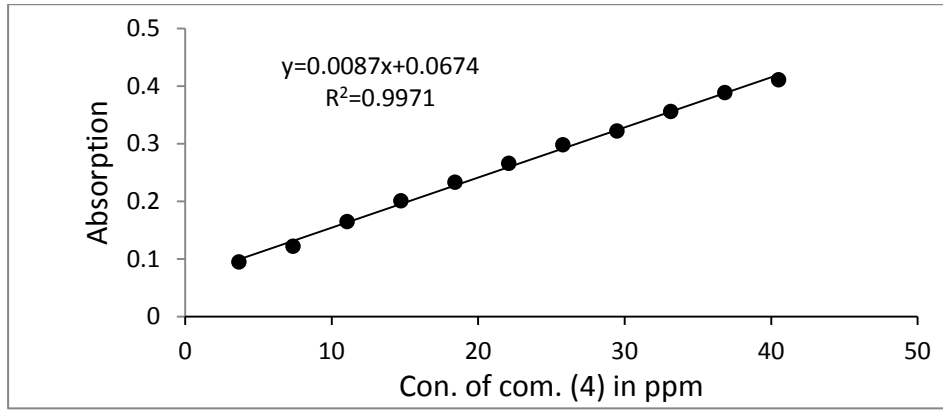
تم استعمال تراكيز متساوية لكل من الواهب والمستقبل ومن ثم تم تحضير سلسلة من المحاليل بحيث يكون الحجم الكلي للواهب والمستقبل ثابتاً وهو (10)ml، وتحت ظروف ثابتة من $\text{pH}=3.5$ ودرجة حرارة 35°C يترك المحلول لمدة 40 min. ثم تقاس له الامتصاصية عند $\lambda_{\text{max}}=578.5 \text{ nm}$ وقد وجد ان نسبة الواهب الى المستقبل هي (1:1) كما هو موضح في الشكل (38-3).



الشكل (38-3) طريقة جوب للمعقد (4)

16-3 اعداد منحني المعايرة للمعقد (4) Construction of Calibration Curve

بعد تثبيت الظروف المثلى للمعقد (4) كما ذكر سابقا تم رسم منحني المعايرة لمديات التراكيز $(3.68-40.53) \text{ mg/L}$ ، $(0.2 \times 10^{-4}-2.2 \times 10^{-4}) \text{ M}$ ، إذ لوحظ ان المعقد يطاوع قانون لامبرت بير وبمعامل ارتباط $(r = 0.9985)$ ومن معادلة الخط المستقيم تم حساب معامل الامتصاص المولاري للمعقد حيث وجد $(\epsilon = 2505.46) \text{ L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ ، إذ ان نوع الانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ وحساسية ساندل تساوي $(0.125) \mu\text{g.cm}^{-2}$ وهذا دلالة واضحة على حساسية الطريقة المتبعة في تحضير المعقد كما هو موضح في الشكل (39-3).



الشكل (39-3) منحني المعايرة للمعقد (4)

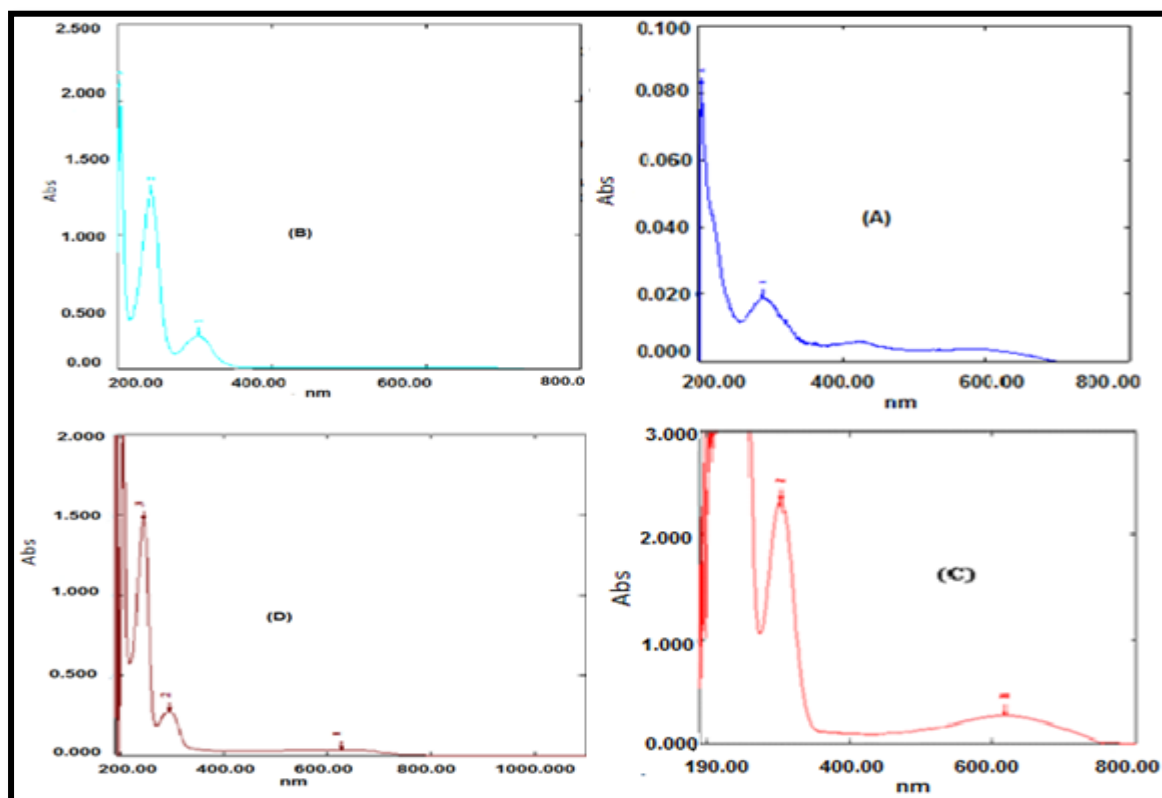
17-3 تشخيص المعقد (5) Characterization of the complexe

(PPDA-DCIAA)

1-17-3 الاطياف الالكترونية للمعقد (5)

تم تشخيص المعقد (5) الناتج من مزج محلول بارا- فنيلين ثنائي امين PPDA مع محلول ثنائي كلورو حامض الخليك (DCIAA) ذي التركيز 10^{-4} M لكل منهما وقد اظهر طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية ظهور قمة جديدة عند الطول الموجي $(622) \text{ nm}$ تعود للمعقد الناتج وعدم وجودها في طيفي الواهب والمستقبل والجدول (6-3) يمثل الطول الموجي الاعظم للمركب الواهب والمستقبل والمعقد المتكون.

كما تم تحضير المعقد (5) بالحالة الصلبة حسب الفقرة (2-11) وتم تشخيصه كما في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية ، و طيف FTIR الشكل (3-40، 3-31، 3-41) على التوالي، والجدوان (3-7) و(3-8) يوضحان ذوبانية ودرجة انصهار المعقد على التوالي . شكل (3-40) يوضح اطياف الامتصاص لكل من المركب الواهب والمستقبل والمعقد الناتج . وطيف المعقد بالحالة الصلبة .

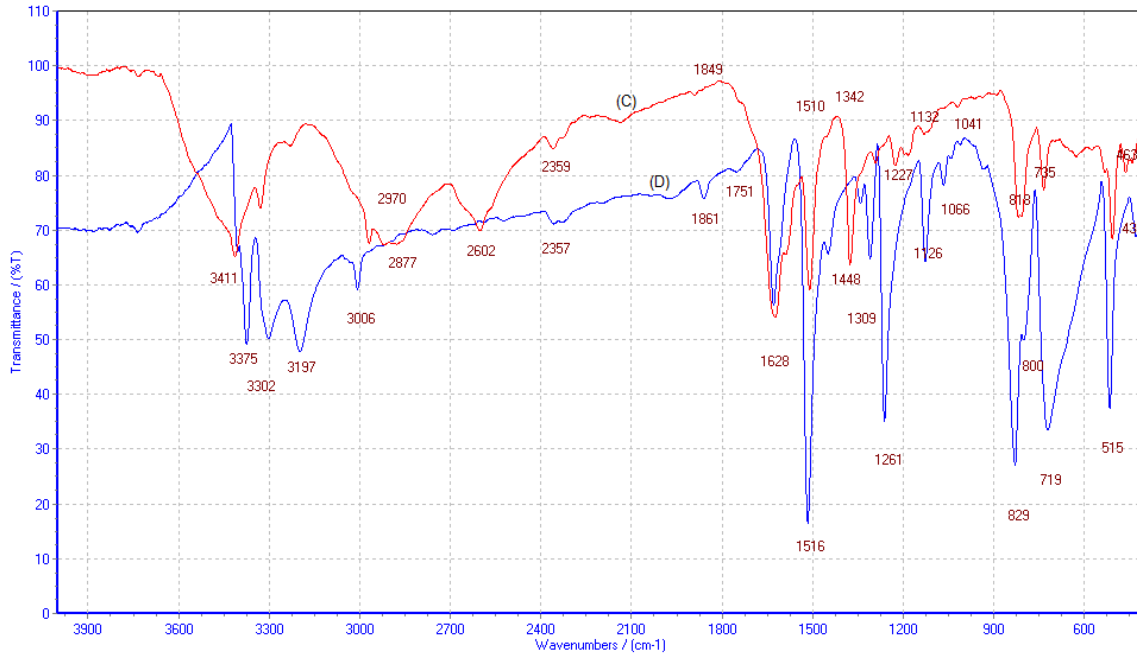


الشكل (3-40) الأطياف الالكترونية للمعقد (5) إذ (A، B، C) تمثل طيف المستقبل والواهب والمعقد بتركيز $M (1.0 \times 10^{-4})$ على التوالي، (D) طيف المعقد الصلب بتركيز 10ppm

2-17-3 طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (5) بالحالة الصلبة

FT-IR spectral of complexe (5)

شخص المعقد المحضر بالحالة الصلبة من خلال متابعة طيف الأشعة تحت الحمراء له ومقارنتها مع طيف المركب الواهب وطيف المركب المستقبل شكل (3-31)، إذ لوحظ انزياح بعض الحزم وظهور حزم جديدة مع ثبوت حزم أخرى .. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المتمثل بالشكل (3-41) تغير حزمي الامتصاص عند $3375-3302) \text{Cm}^{-1}$ التي تعود الى مجموعة الامين في المركب الواهب PPDA وحصول انزياح بالقمتين الى $3411-3329) \text{Cm}^{-1}$ مما يدل على تفاعل المادتين الاولييتين وتكوين المعقد رقم (5). ويوضح الجدول (3-5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ومقارنته بأطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد الأولية المستعملة في تحضيره.



الشكل (3-41) طيف FTIR للمعقد (5) إذ يمثل (C,D) طيف المركب (الواهب ، المعقد) على التوالي

الجدول (3-5) مواقع حزم الامتصاص الرئيسية لاطياف الاشعة تحت الحمراء للواهب والمستقبل والمعقد (5) بوحدة Cm^{-1}

compound	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-H})$ aromatic	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$
DCIAA	3415	-	-	2915	1766	-	-	1419
PPDA	-	3375 3302	3006	-	-	1628	1516	-
PPDA- DCIAA	-	-	-	3411	-	1589	-	-

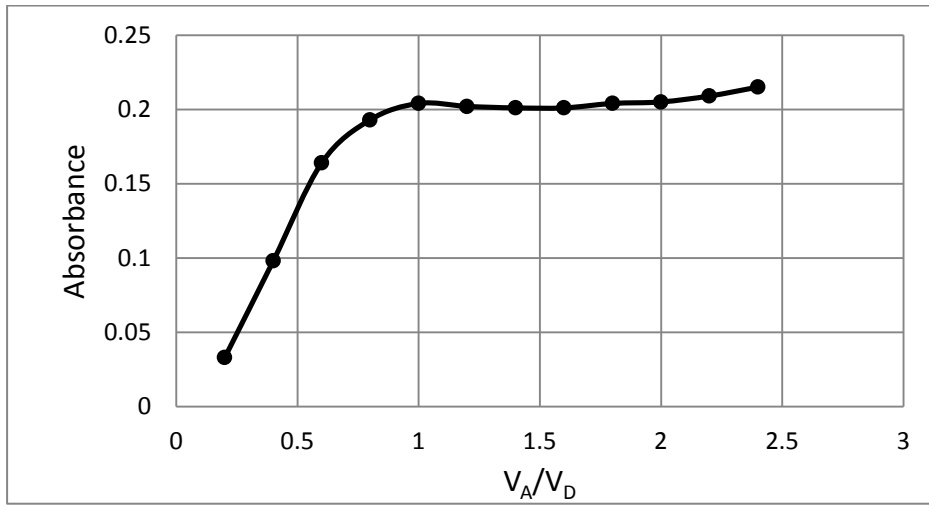
18-3 دراسة ظروف التفاعل المثلى

Study of the optimum reaction conditions

تم دراسة الظروف المثلى للمعقد (5) كما يأتي :-

1-18-3 تأثير حجم المستقبل على استقرارية المعقد (5)

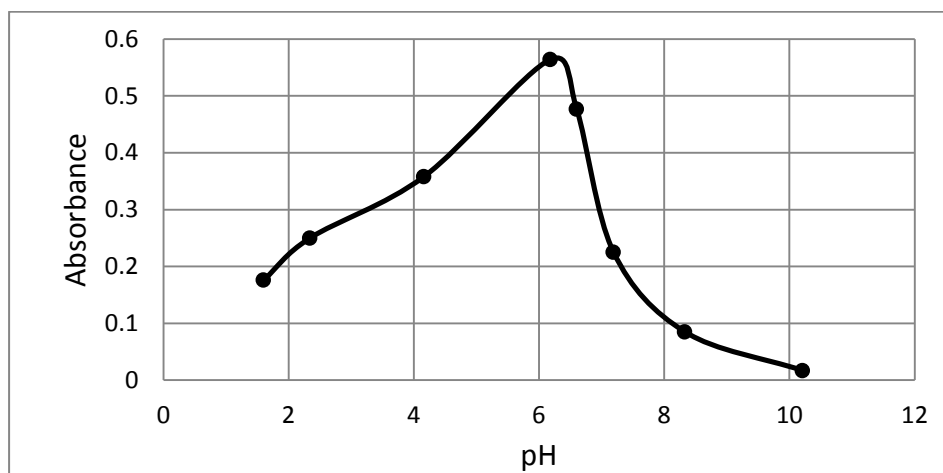
اوضحت الدراسة عند اضافة حجوم مختلفة من محلول DCIAA تتراوح بين (0.2-2.0)ml ذو التركيز $10^{-4}M$ الى حجم ثابت (1.0)ml من محلول PPDA ذي التركيز $1.0 \times 10^{-4}M$ ان افضل حجم للمستقبل هو (1)ml وهذا ما تم اعتماده في التجارب القادمة. الشكل (3-42) يوضح تأثير حجم المستقبل على المعقد .



الشكل (3-42) تأثير حجم المستقبل ذي التركيز $10^{-4}M$ على استقرارية المعقد (5)

2-18-3 تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (5)

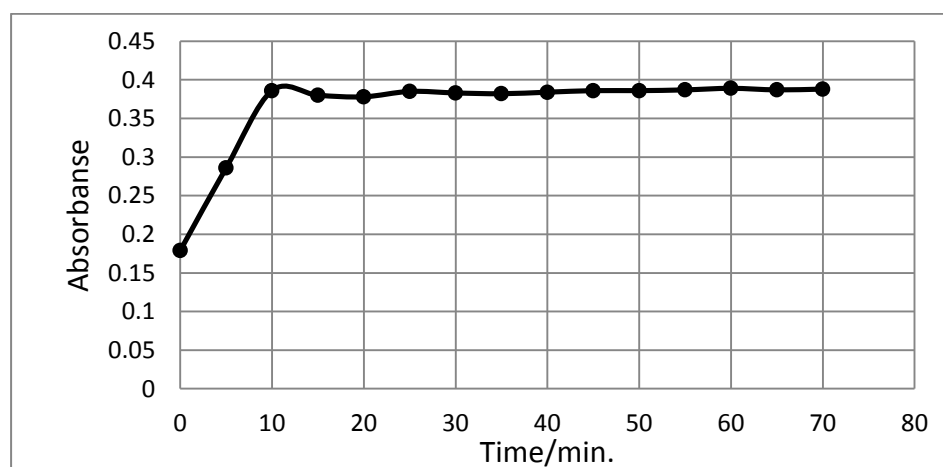
اوضحت الدراسة ان قيم الامتصاصية للمعقد (5) عند $\lambda_{max}=622nm$ تبدأ بالارتفاع في الوسط الحامضي الى ان تصبح $pH=6.18$ إذ نحصل على افضل امتصاصية ثم لوحظ انخفاض كبير في قيم الامتصاصية بالوسط القاعدي وهذا دلالة على تفكك المعقد بهذا الوسط كما هو موضح في الشكل (3-43).



الشكل (3-43) تأثير الدالة الحامضية على استقرارية المعقد (5)

3-18-3 تأثير الزمن على استقرارية المعقد (5)

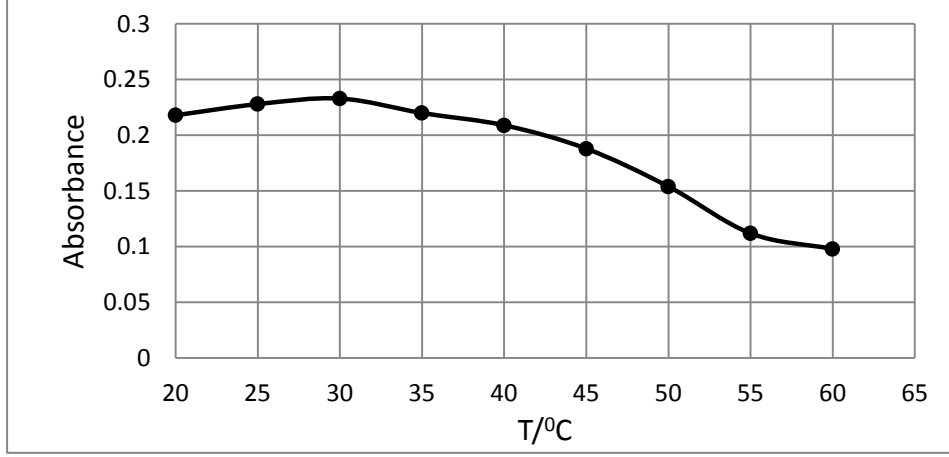
تم دراسة تأثير الزمن على استقرارية المعقد المتكون ولقد اشارت النتائج الى ان 10min. هو الزمن الافضل بسبب ثبات الامتصاصية والذي يعطي اعلى امتصاص للمعقد الملون كما هو موضح في الشكل (3-44).



الشكل (3-44) تأثير الزمن على استقرارية المعقد (5)

4-18-3 تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (5)

عند دراسة تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (5) اوضحت النتائج ان 30°C هي افضل درجة حرارية اعطت اقصى امتصاصية للمعقد الملون المتكون كما هو موضح في الشكل (3-45).



الشكل (3-45) تأثير درجة الحرارة على استقرارية المعقد (5)

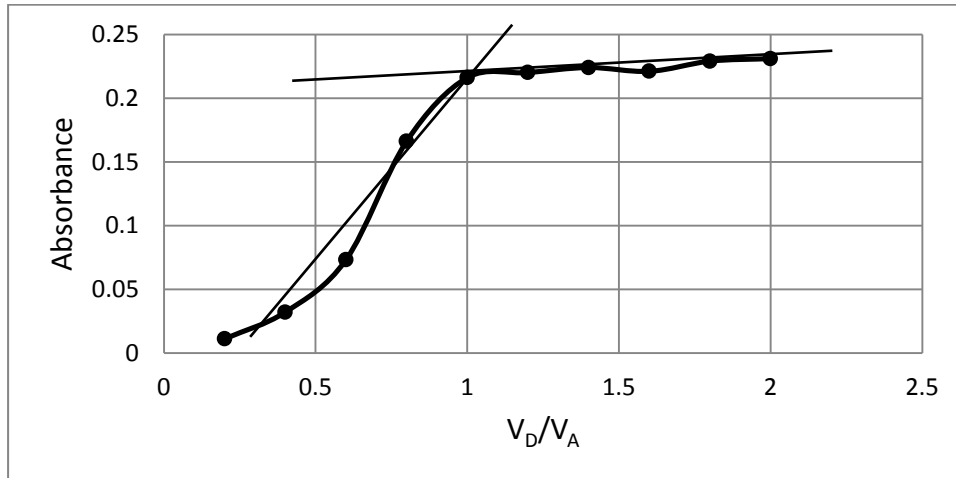
Stoichiometry C.T.C

3-19 تكافؤية معقد انتقال الشحنة (5)

Mole ratio method

3-19-1 طريقة النسب المولية للمعقد (5)

تم دراسة نسبة (الواهب : المستقبل) للمعقد (5) وذلك باخذ بحجوم مختلفة من الواهب مع تثبيت حجم المستقبل بحيث يكون تركيز المادة الواهبة اعلى و اقل و مساوي لتركيز المادة المستقبلة وتحت ظروف ثابتة من $\text{pH}=6.18$ وزمن استقرار 10 min ودرجة حرارة 30°C ثم يكمل الحجم الى العلامة وتقاس له الامتصاصية عند $\lambda_{\text{max}}=622 \text{ nm}$ وقد وجد ان نسبة (الواهب : المستقبل) هي نسبة (1:1) كما موضح في الشكل (3-46).

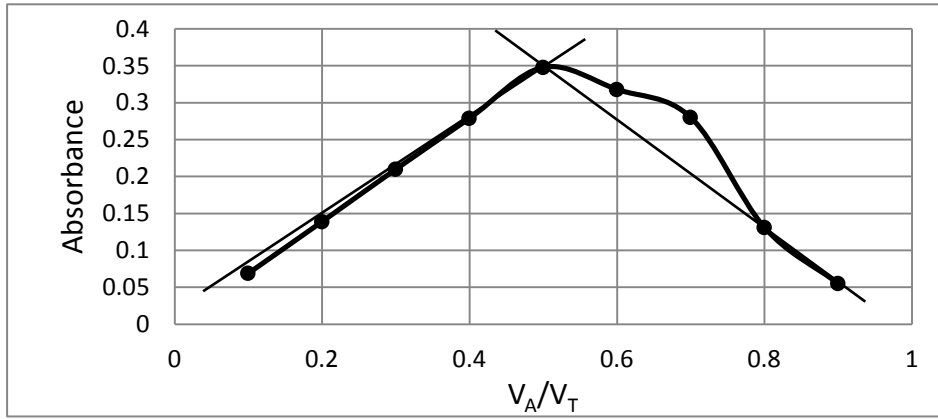


الشكل (3-46) طريقة النسب المولية للمعقد (5)

2-19-3 طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) للمعقد (5)

Continuous variation (Job's) method

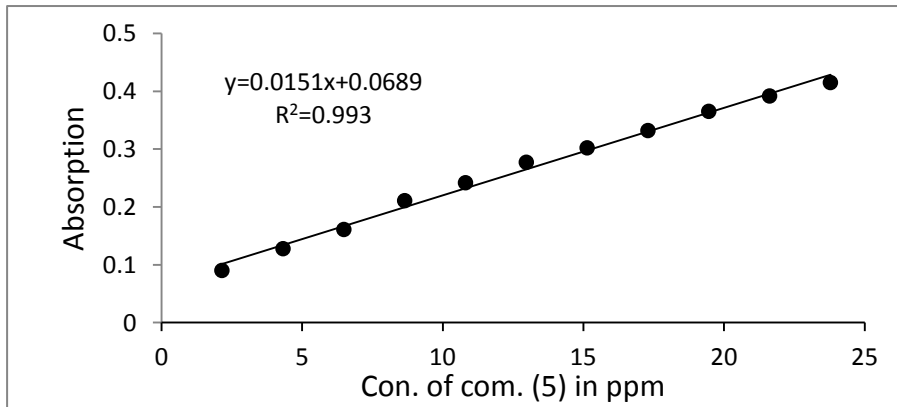
تم استعمال تراكيز متساوية لكل من الواهب والمستقبل ومن ثم تم تحضير سلسلة من المحاليل بحيث يكون الحجم الكلي للواهب والمستقبل ثابت وهو 10ml وتحت ظروف ثابتة من pH=6.18 ودرجة حرارة 30°C، يترك المحلول لمدة 10min. ثم تقاس له الامتصاصية عند $\lambda_{max}=622\text{ nm}$ وقد وجد ان نسبة الواهب الى المستقبل هي (1:1) كما هو موضح في الشكل (3-47).



الشكل (3-47) طريقة جوب للمعقد (5)

20-3 اعداد منحني المعايرة للمعقد (5) Construction of Calibration Curve

بعد تثبيت الظروف المثلى للمعقد (5) كما ذكر سابقا تم رسم منحنى المعايرة لمديات التراكيز $(2.1-23.8)\text{ mg/L}$ ، $(0.2 \times 10^{-4} - 2.2 \times 10^{-4})\text{ M}$ ، إذ لوحظ ان المعقد يطاوع قانون لامبرت بير وبمعامل ارتباط $(r = 0.9965)$ ومن معادلة الخط المستقيم تم حساب معامل الامتصاص المولاري للمعقد حيث وجد $(\epsilon = 3556.26)\text{ L.mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$ ، إذ ان نوع الانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ وحساسية ساندل تساوي $(0.0667)\text{ }\mu\text{g.cm}^{-2}$ وهذا دلالة واضحة على حساسية الطريقة المتبعة في تحضير المعقد كما هو موضح في الشكل (3-48).



الشكل (3-48) منحنى المعايرة للمعقد (5)

الجدول (6-3) يمثل الطول الموجي الاعظم للمركب الواهب والمستقبل والمعقد المتكون

complexe	λ_{\max} Donor(nm)	λ_{\max} Acceptor(nm)	λ_{\max} Complexe (nm)
PADPA-I ₂	420.50	530.00	586.00
O-TOL.-I ₂	436.00	530.00	891.50
PPDA-I ₂	305.50	530.00	494.00
PADPA-DCIAA	420.50	296.00	578.50
PPDA-DCIAA	305.50	296.00	622.00

الجدول (7-3) الذوبانية للمعقدات الصلبة المحضرة

complexe	H ₂ O	EthOH	MeOH	DMSO	DMF	CHCl ₃	C ₆ H ₆
PADPA-I ₂	÷	+	÷	+	+	÷	—
O-TOL-I ₂	—	+	+	+	+	÷	÷
PPDA-I ₂	—	+	+	+	+	÷	+
PADPA-DCIAA	—	+	+	+	+	+	+
PPDA-DCIAA	—	+	+	+	+	—	—

+ ذائب — غير ذائب ÷ شحيح الذوبان

الجدول (8-3) درجات الانصهار للمعقدات الصلبة المحضرة والمركبات الواهبة والمستقبلة لها

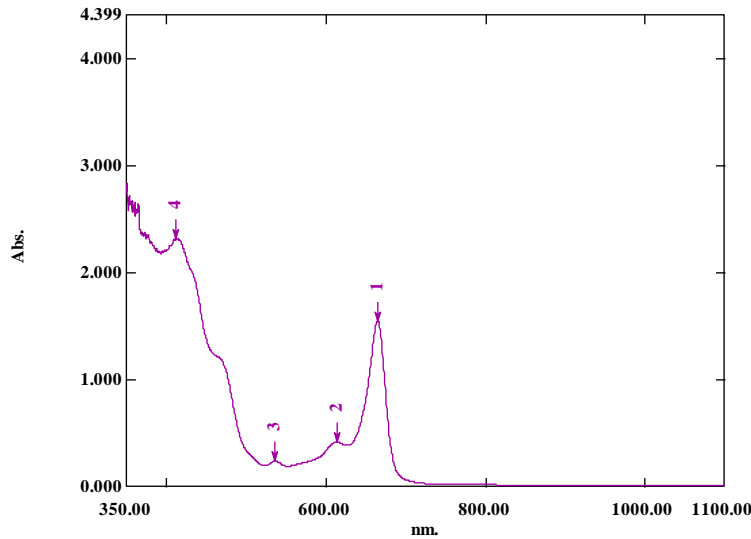
No. of complexe	melting point of donor compound	melting point of acceptor compound	boiling point of acceptor compound	melting point of complexe
PADPA-I ₂	74-68	113,7	-	180-175
O-TOL-I ₂	129	113,7	-	192-190
PPDA-I ₂	147-145	113,7	-	220-210
PADPA-DCIAA	74-68	-	194	115-110
PPDA-DCIAA	147-145	-	194	190-185

Adsorption**21-3 الامتزاز**

تم اختيار المعقد رقم (1) لدراسة ظاهرة الامتزاز وعلى سطحين هما طين البنتونايت ونبات الغاب .

22-3 تشخيص السطوح المازة**Arundo plant****1-22-3 نبات الغاب****1-1-22-3 الاطياف الالكترونية لمستخلص نبات الغاب**

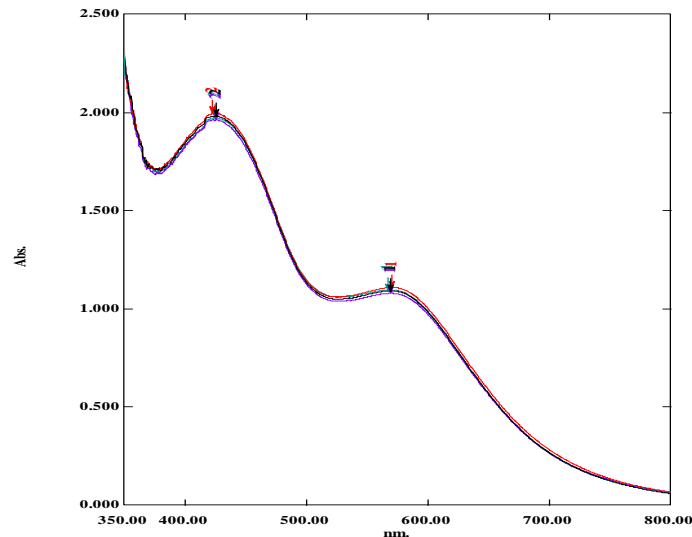
تم تشخيص مستخلص نبات الغاب المحضر حسب الفقرة (2-13) باستعمال مطيافية الاشعة مافوق البنفسجية – المرئية وقد لوحظ وجود عدد من الحزم عند اطوال موجية مختلفة، إذ اعطت قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي $\lambda_{max}=664.5 \text{ nm}$ والتي تعود الى انتقالات من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) ، وتعزى الى وجود حلقات اروماتية ، واخرى لها امتصاصية اقل عند الطول الموجي تقريبا ، اما الحزمة الاخرى فكانت الاطوال الموجية محصورة بين (300-550)nm وهذه $\lambda_{max}=615 \text{ nm}$ يمكن ان تعود الى الانتقالات من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) التي تعود الى المجاميع المعوضة على الحلقة الاروماتية والحاوية على مزدوجات الكترونية [102] كما هو موضح في الشكل (3-49).



الشكل (3-49) الطيف الالكتروني لمستخلص نبات الغاب في الايثانول المطلق

2-1-22-3 الاطياف الالكترونية للمعقد الممتز بوساطة النبات واجزائه

تم تشخيص امتزاز المعقد (1) على اجزاء نبات الغاب (الجذر- الساق – الاوراق) فضلاً عن النبات بشكل كامل و المحضر حسب الفقرة (2-13) باستعمال مطيافية الاشعة ما فوق البنفسجية – المرئية وقد لوحظ ان الامتصاصية كانت متقاربة لجميع الاجزاء فلذلك اختير النبات بشكل كامل لاجراء عملية الامتزاز عليه كما هو موضح في الشكل (3-50).



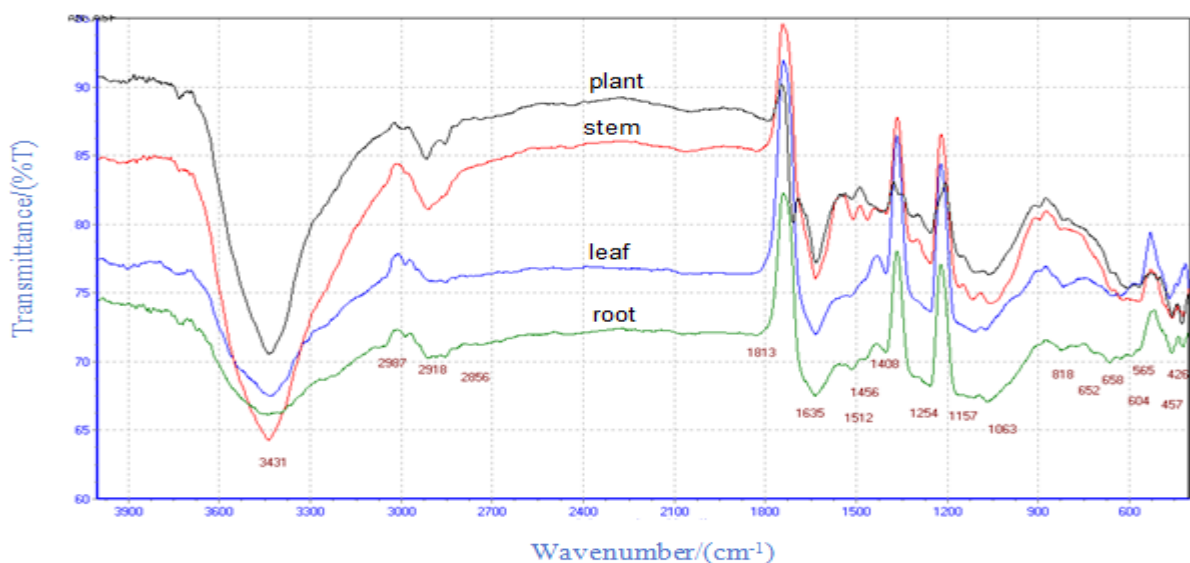
الشكل (3-50) الطيف الالكتروني للمعقد الممتز بوساطة نبات الغاب (الجذر- الساق - الاوراق) فضلاً عن النبات بشكل كامل

3-1-22-3 طيف الاشعة تحت الحمراء لنبات الغاب

FT-IR spectral of Arundo plant

يوضح طيف FTIR شكل (3-51) حزم امتصاص لمكونات النبات بعد الاستخلاص والمتمثلة

بالسيلولوز والهيميسيلولوز واللكتينين إذ تظهر حزم بحدود 3431 cm^{-1} تعود الى الاصرة $\nu_s(\text{O-H})$ بالسيلولوز والهيميسيلولوز واللكتينين إذ تظهر حزم بحدود $2987-2918\text{ cm}^{-1}$ التي تعود الى $\nu_s(\text{C-H})$ التي تعود الى $\nu_{\text{ben}}(\text{O-H})$ التي تعود الى 1635 cm^{-1} ، التي تعود الى $\nu_{\text{glycosidic}}(\text{C-O})$ [103] 1456 cm^{-1} التي تعود الى $\nu_{\text{arom}}(\text{C-H})$ ، التي تعود الى 1157 cm^{-1} ، التي تعود الى 1063



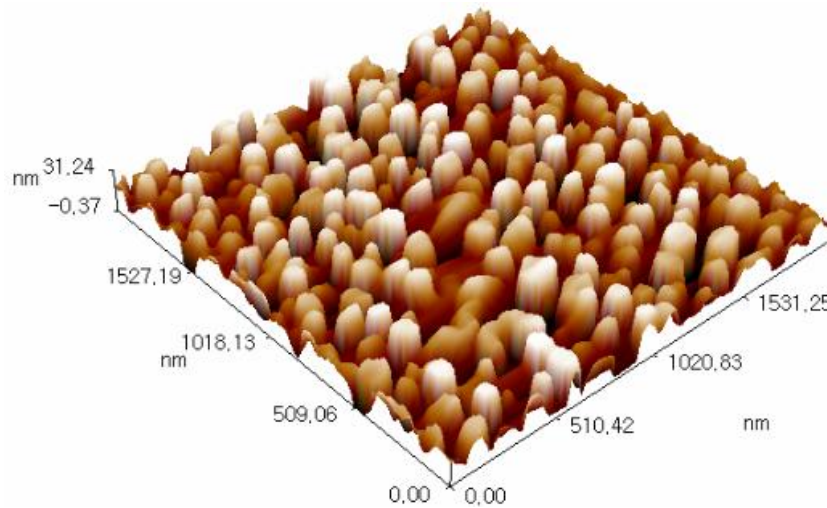
الشكل (3-51) يمثل طيف FTIR لمكونات نبات الغاب

Atomic Force Microscope (AFM)**4-1-22-3 مجهر القوة الذرية**

مجهر القوة الذرية هو اداة قياس قوية لتوصيف السطوح في المستوى المتناهي في الصغر (النانوي) (Nano level) [104] نتيجة لقدرة الجهاز العالية الذي يظهر صوراً نموذجية لسطح العينة بشكل ثنائية وثلاثية الابعاد [105].

1-4-1-22-3 صورة مقياس القوة الذرية لنبات الغاب قبل الامتزاز

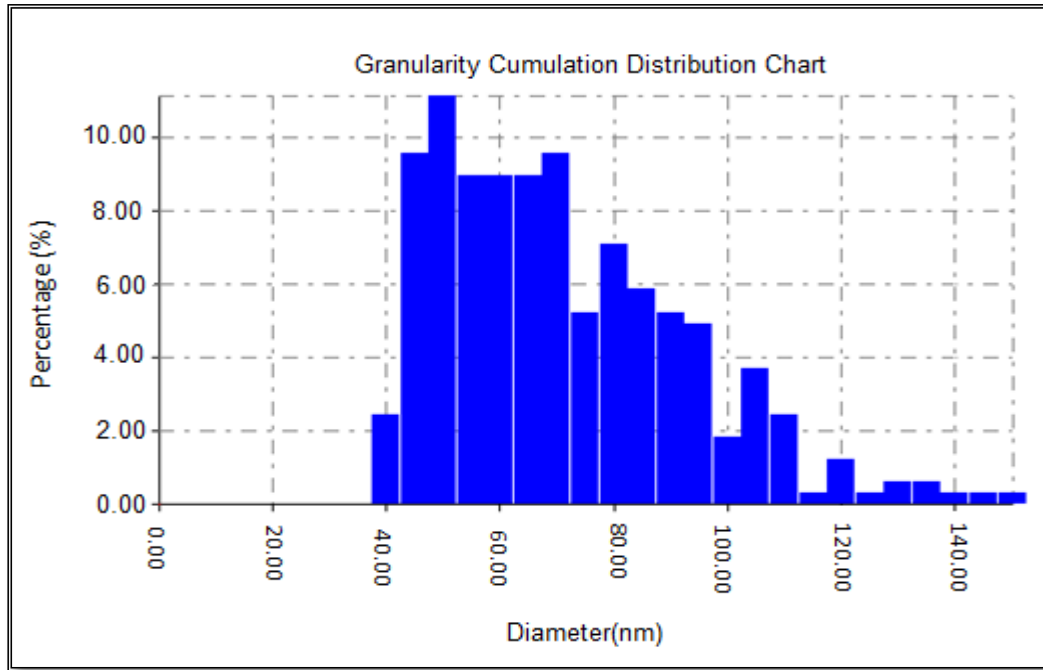
نلاحظ في الشكل (52-3) صورة AFM لدقائق نبات الغاب قبل الامتزاز ان توزيع حجم الدقائق نبات الغاب يتراوح بين (40-150) nm ويمثل توزيع الحجم هذا حد النمو للبلورات المجهرية لنبات الغاب وان اقصى ارتفاع تصله هذه الدقائق عند (31.24)nm كما مبين في الجدول (9-3) والشكل (53-3).



الشكل (52-3) صورة AFM ثلاثية الابعاد لسطح نبات الغاب قبل الامتزاز

الجدول (9-3) قيم الاقطار السائدة لسطح نبات الغاب قبل الامتزاز

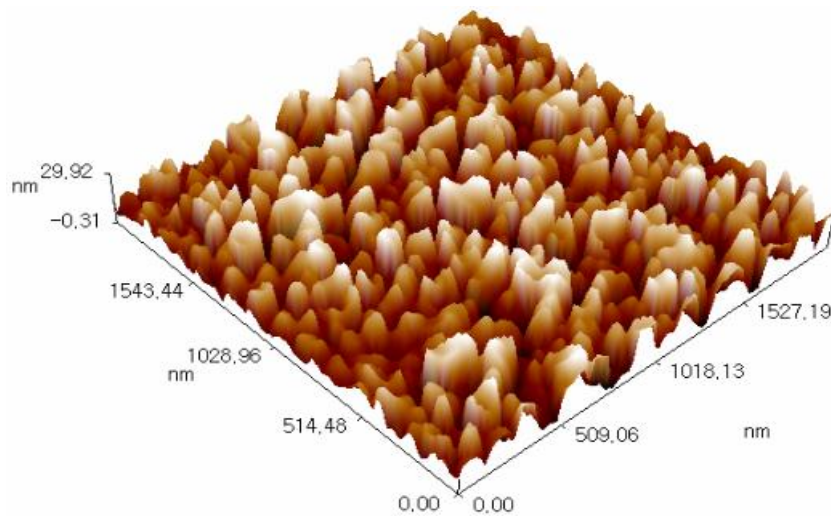
Avg. Diameter:68.83 nm			<=10% Diameter:40.00 nm			<=50% Diameter:65.00 nm			<=90% Diameter:100.00 nm		
Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)	Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)	Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)	Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)
40.00	2.47	2.47	80.00	7.10	71.91	120.00	1.23	97.53			
45.00	9.57	12.04	85.00	5.86	77.78	125.00	0.31	97.84			
50.00	11.11	23.15	90.00	5.25	83.02	130.00	0.62	98.46			
55.00	8.95	32.10	95.00	4.94	87.96	135.00	0.62	99.07			
60.00	8.95	41.05	100.00	1.85	89.81	140.00	0.31	99.38			
65.00	8.95	50.00	105.00	3.70	93.52	145.00	0.31	99.69			
70.00	9.57	59.57	110.00	2.47	95.99	150.00	0.31	100.00			
75.00	5.25	64.81	115.00	0.31	96.30						



الشكل (53-3) المعالجة الاحصائية لسطح نبات الغاب قبل الامتزاز

3-22-1-4-2 صورة مقياس القوة الذرية لنبات الغاب بعد الامتزاز

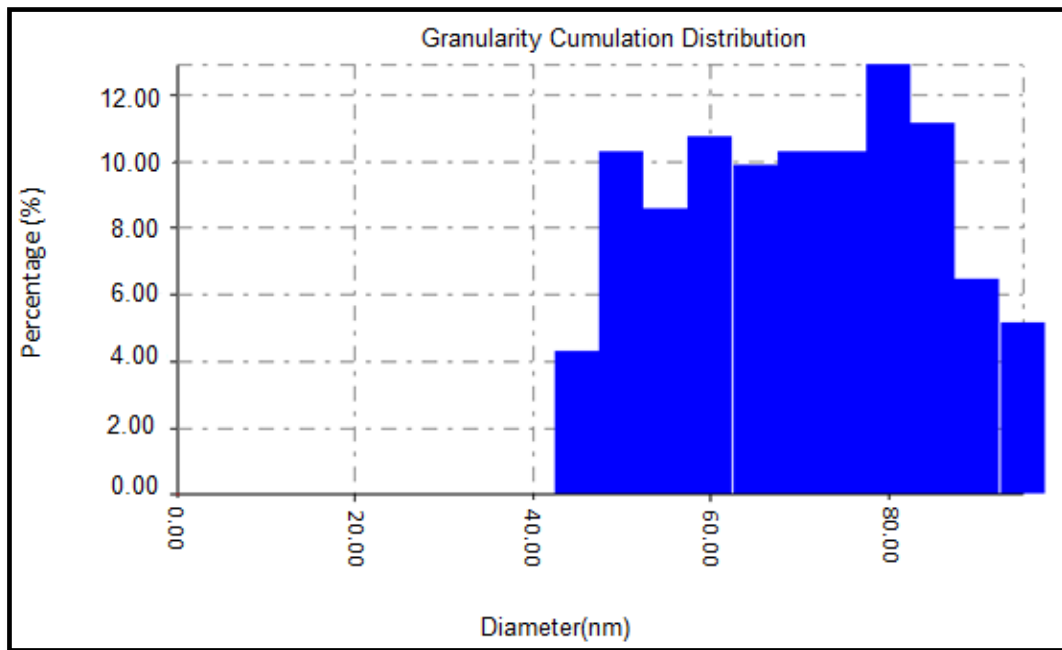
كما نلاحظ في الشكل (54-3) صورة AFM لدقائق نبات الغاب بعد الامتزاز زيادة في التباين بين الجسيمات بعد حصول عملية الامتزاز وبالمقابل قل مدى توزيع حجم دقائق نبات الغاب الذي اصبح يمتد من (45-95)nm وان اقصى ارتفاع وصله هذه الدقائق عند (29.92)nm وهذا دليل على حصول ارتباط بين المعقد وسطح نبات الغاب كما مبين في الجدول (10-3) والشكل (55-3).



الشكل (54-3) صورة AFM ثلاثية الابعاد لسطح نبات الغاب بعد الامتزاز

الجدول (10-3) قيم الاقطار السائدة لسطح نبات الغاب بعد الامتزاز

Avg. Diameter:67.56 nm			<=10% Diameter:45.00 nm			<=50% Diameter:65.00 nm			<=90% Diameter:85.00 nm		
Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)	Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)	Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)	Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)
45.00	4.29	4.29	65.00	9.87	43.78	85.00	11.16	88.41			
50.00	10.30	14.59	70.00	10.30	54.08	90.00	6.44	94.85			
55.00	8.58	23.18	75.00	10.30	64.38	95.00	5.15	100.00			
60.00	10.73	33.91	80.00	12.88	77.25						



الشكل (3-55) المعالجة الاحصائية لسطح نبات الغاب بعد الامتزاز

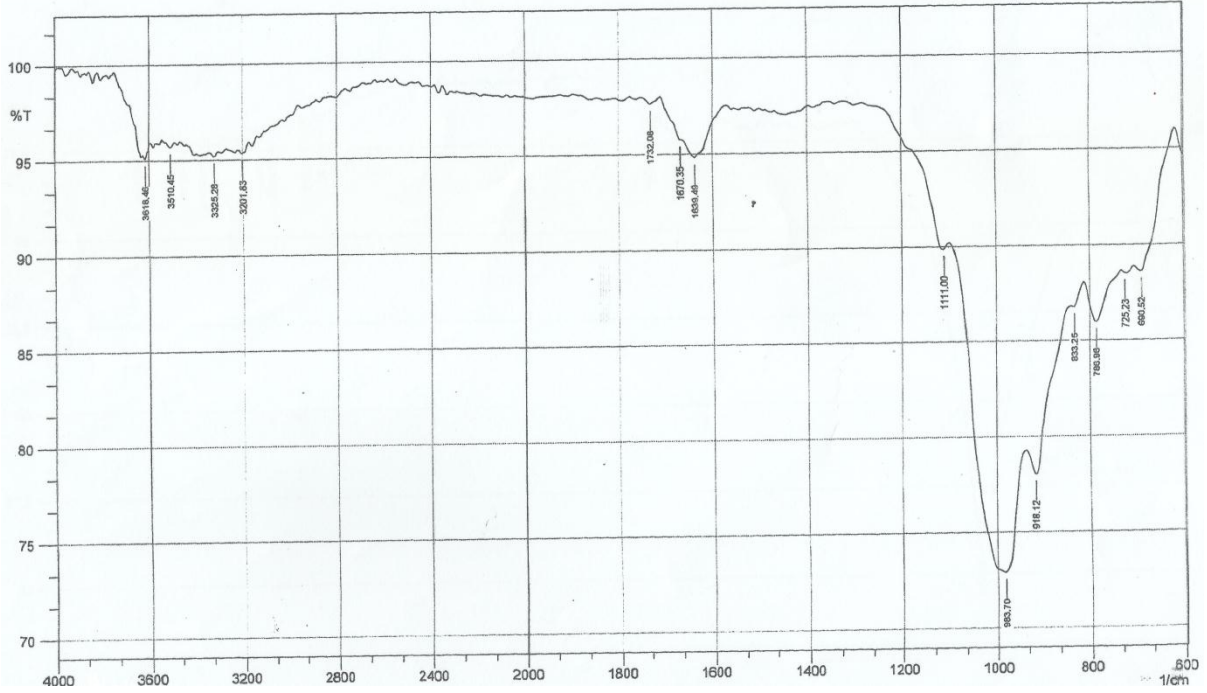
Bentonite clay

2-22-3 طين البنتونايت

1-2-22-3 طيف الاشعة تحت الحمراء لطين البنتونايت

FT-IR spectral of Bentonite clay

يوضح طيف FTIR شكل (3-56) حزم امتصاص لمكونات طين البنتونايت إذ تظهر حزم بحدود 3618.46 cm^{-1} و 918.12 cm^{-1} تعزى الى تمدد الاصرة Al-OH-Al وانحناء الاصرة Al-OH-Al على التوالي، 3510.45 cm^{-1} و 1639.49 cm^{-1} تعود الى تمدد وانحناء الاصرة H-O-H على التوالي، الحزمة القوية عند 983.70 cm^{-1} تعود الى تمدد الاصرة Si-O-Si. لوحظ ان حزمة الكوارتز وهو المعدن المرتبط بالبنتونايت كانت حزمة ضعيفه عند 690.52 cm^{-1} [106].

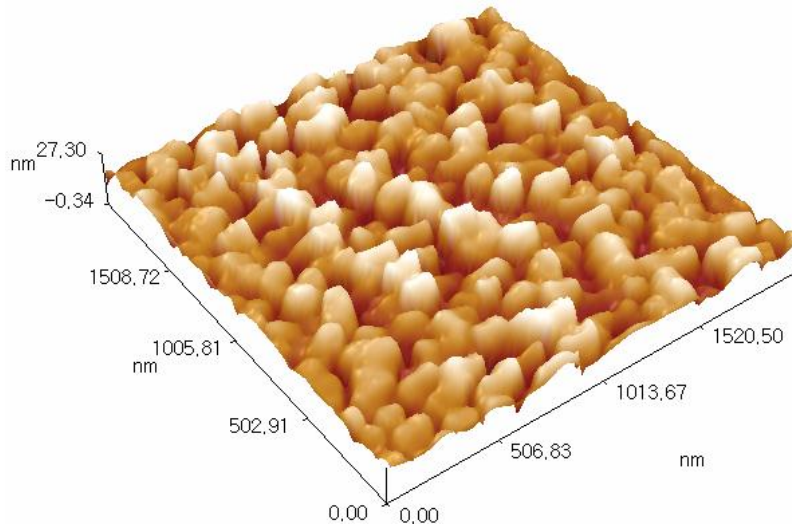


الشكل (56-3) طيف FTIR لطين البنتونايت

3-22-2-2 صورة مقياس القوة الذرية لطين البنتونايت قبل وبعد عملية الامتزاز

يبين الشكل (57-3) صورة AFM للبنتونايت قبل الامتزاز ان توزيع حجم الدقائق لطين البنتونايت يتراوح بين (70-160) nm ويمثل توزيع الحجم هذا حد النمو للبلورات المجهرية لطين البنتونايت وان اقصى ارتفاع تصله هذه الدقائق عند (27.30)nm كما مبين في الجدول (3-11) والشكل (58-3) .

كما نلاحظ في الشكل (59-3) صورة AFM لدقائق البنتونايت بعد الامتزاز نقصان في التباين بين الجسيمات بعد حصول عملية الامتزاز وبالمقابل زاد مدى توزيع حجم دقائق البنتونايت الذي اصبح يمتد من (60-230)nm وان اقصى ارتفاع تصله هذه الدقائق عند (19.58)nm وهذا دليل على حصول ارتباط بين المعقد و سطح طين البنتونايت كما مبين في الجدول (3-12) والشكل (60-3).

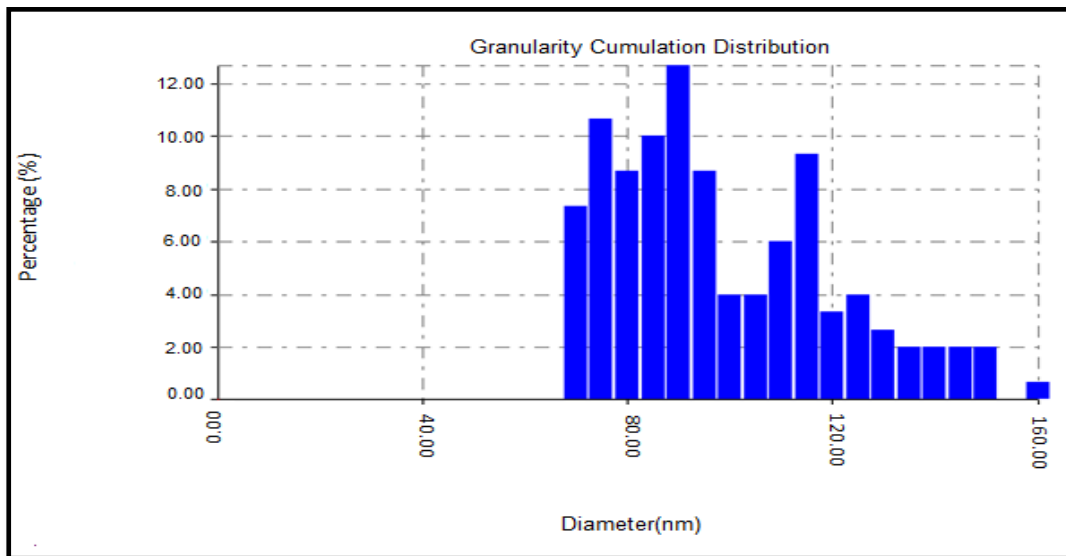


الشكل (57-3) صورة AFM ثلاثية الابعاد لسطح البنتونايت قبل الامتزاز

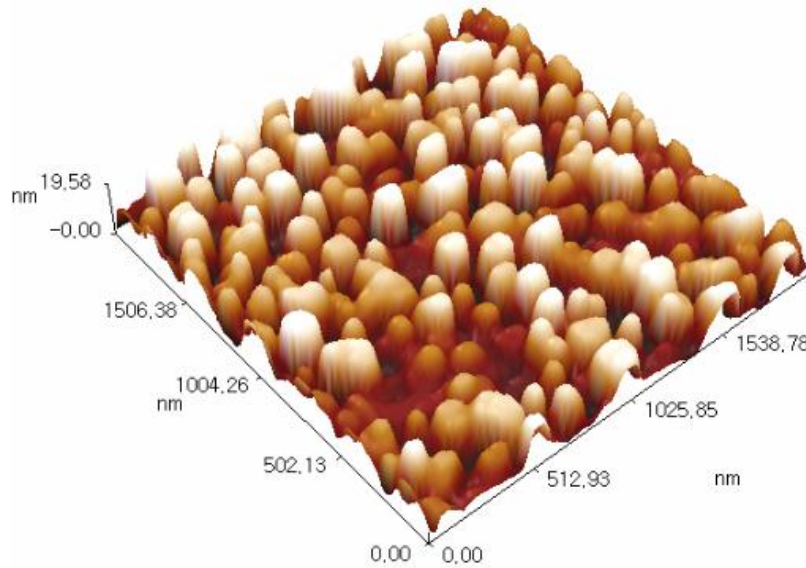
الجدول (11-3) قيم الاقطار السائدة لسطح البنتونايت قبل الامتزاز

Avg. Diameter:96.17 nm	<=10% Diameter:70.00 nm
<=50% Diameter:90.00 nm	<=90% Diameter:125.00 nm

Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)	Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)	Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)
70.00	7.33	7.33	100.00	4.00	62.00	130.00	2.67	91.33
75.00	10.67	18.00	105.00	4.00	66.00	135.00	2.00	93.33
80.00	8.67	26.67	110.00	6.00	72.00	140.00	2.00	95.33
85.00	10.00	36.67	115.00	9.33	81.33	145.00	2.00	97.33
90.00	12.67	49.33	120.00	3.33	84.67	150.00	2.00	99.33
95.00	8.67	58.00	125.00	4.00	88.67	160.00	0.67	100.00



الشكل (58-3) المعالجة الاحصائية لسطح البنتونايت قبل الامتزاز

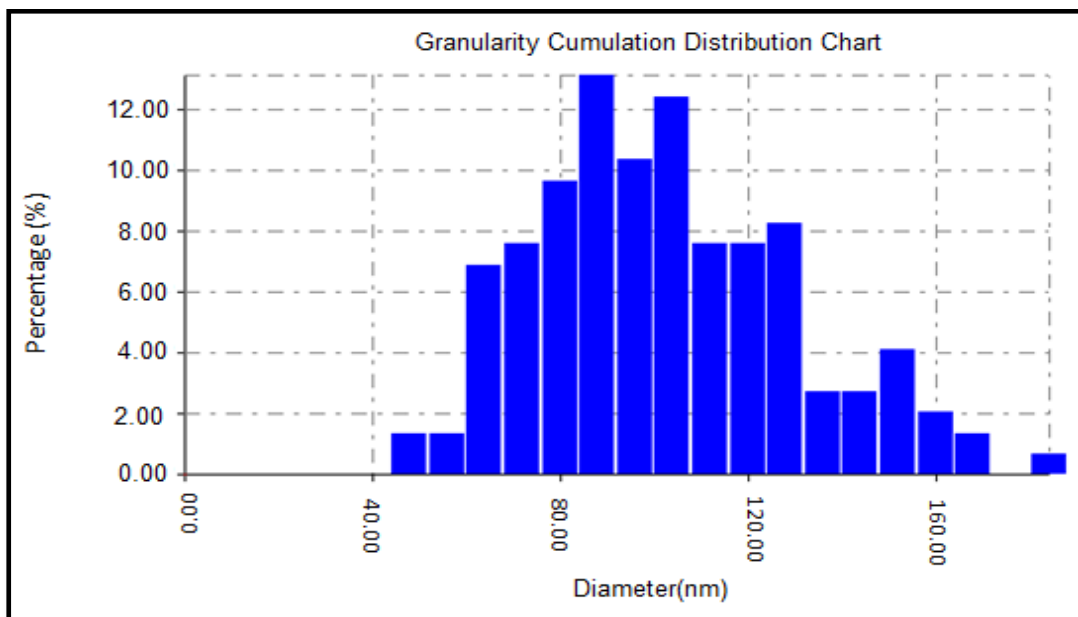


الشكل (3-59) صورة AFM ثلاثية الابعاد لسطح البنتونايت بعد الامتزاز

الجدول (3-12) قيم الاقطار السائدة لسطح البنتونايت بعد الامتزاز

Avg. Diameter:122.87 nm	<=10% Diameter:80.00 nm
<=50% Diameter:110.00 nm	<=90% Diameter:170.00 nm

Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)	Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)	Diameter (nm)<	Volum e(%)	Cumulati on(%)
60.00	1.38	1.38	120.00	10.34	50.34	180.00	2.76	91.72
70.00	1.38	2.76	130.00	12.41	62.76	190.00	4.14	95.86
80.00	6.90	9.66	140.00	7.59	70.34	200.00	2.07	97.93
90.00	7.59	17.24	150.00	7.59	77.93	210.00	1.38	99.31
100.00	9.66	26.90	160.00	8.28	86.21	230.00	0.69	100.00
110.00	13.10	40.00	170.00	2.76	88.97			



الشكل (3-60) المعالجة الاحصائية لسطح البنتونايت بعد الامتزاز

3-23 دراسة العوامل المؤثرة على امتزاز المعقد (1)

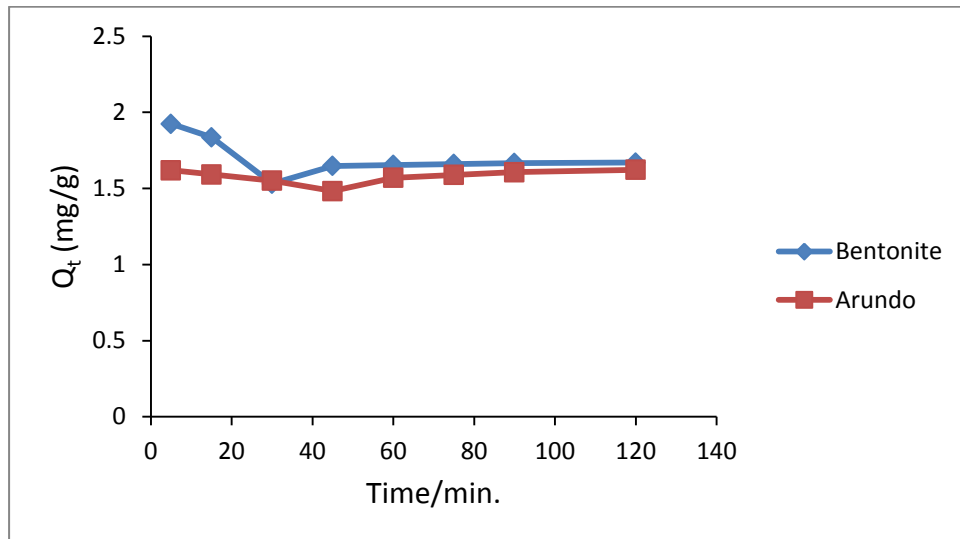
3-23-1 زمن اتزان لأنظمة الامتزاز

Equilibrium Time of Adsorption Systems

دُرس الزمن اللازم للوصول الى حالة اتزان في عملية امتزاز المعقد (1) على سطح البنتونايت ونبات الغاب في مدد زمنية مختلفة يتراوح مداها (5-120)min عند درجة حرارة C (25) وتركيـز ثابت للمعقد (1) mg/L (110.544) وباستعمال حجم دقائق المادة المازة μm (75). ولقد استعمل وزن ثابت من الطين والنبات g (0.1) ونتائج الدراسة مبينة في الجدول (3-13) والشكل (3-61). اظهرت النتائج ان الزمن اللازم للوصول الى الاتزان وكذلك النسبة المئوية لازالة ايونات المعقد في الطين والنبات هو (60,45) min على التوالي . وقد اعتمدت هذه القيم كأزمان اتزان لأنظمة الامتزاز في عموم البحث.

الجدول (3-13) تغيير قيم التركيز عند الاتزان مع الزمن على سطحي البنتونايت ونبات الغاب.

Adsorbate	التركيز الابتدائي C_0 (mg/L)	الزمن Time (minute)	تركيز الاتزان C_e (mg/L)	النسبة المئوية لإزالة الايونات Removal % of the Ions	زمن الاتزان Equilibrium Time (minute)
Bentonite	110.544	5	52.811	52.223	45
		15	55.453	49.836	
		30	64.604	41.940	
		45	61.113	44.716	
		60	60.925	44.886	
		75	60.736	45.057	
		90	60.547	45.228	
		120	60.453	45.313	
Arundo	110.544	5	70.075	36.609	60
		15	70.736	36.011	
		30	71.774	35.072	
		45	73.472	33.536	
		60	71.302	35.499	
		75	70.830	35.926	
		90	70.358	36.353	
		120	69.981	36.694	



الشكل (3-61) زمن الاتزان للمعد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب

يلاحظ من منحنيات زمن الاتزان ان كمية المادة الممتزة تنخفض بسرعة خلال الدقائق الاولى من العملية وبعدها عند دقيقة 45 في حالة البنتونايت والدقيقة 60 في حالة النبات نصل الى قيمة مستقرة تقريبا لكمية المادة الممتزة [107].

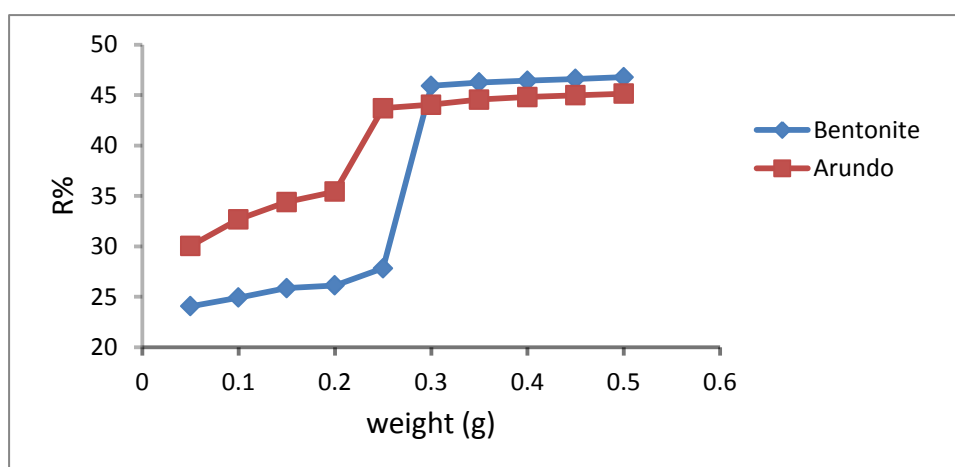
Effect of Adsorbent Weight

2-23-3 تأثير وزن المادة المازة

درس تأثير وزن المادة المازة على عملية الامتزاز باستعمال تركيز (110.544)mg/L من محلول المعد وأوزان مختلفة تتراوح بين (0.5-0.05)g من المادة المازة (البنتونايت ، النبات) عند درجة حرارة (25°C) وحجم دقائق المادة المازة (75) μm جدول (3-14)، والشكل (3-62) يوضحان تأثير تغير وزن المادة المازة مع نسبة الازالة لكل من الطين والنبات .

الجدول (3-14) يوضح تأثير تغير وزن المادة المازة مع نسبة الازالة لكل من الطين والبنات

Adsorbent Weight (g)	Bentonite		Arundo	
	C _e (mg/L)	%Removal	C _e (mg/L)	%Removal
0.05	83.943	24.064	77.340	30.037
0.1	83.000	24.917	74.415	32.683
0.15	81.962	25.856	72.528	34.390
0.2	81.679	26.112	71.396	35.414
0.25	79.792	27.819	62.245	43.692
0.3	59.792	45.911	61.868	44.033
0.35	59.415	46.252	61.302	44.545
0.4	59.226	46.423	61.019	44.801
0.45	59.038	46.593	60.830	44.972
0.5	58.849	46.764	60.642	45.142



الشكل (3-62) تأثير تغير وزن المادة المازة مع نسبة الازالة لكل من طين البنوناييت وبنات الغاب

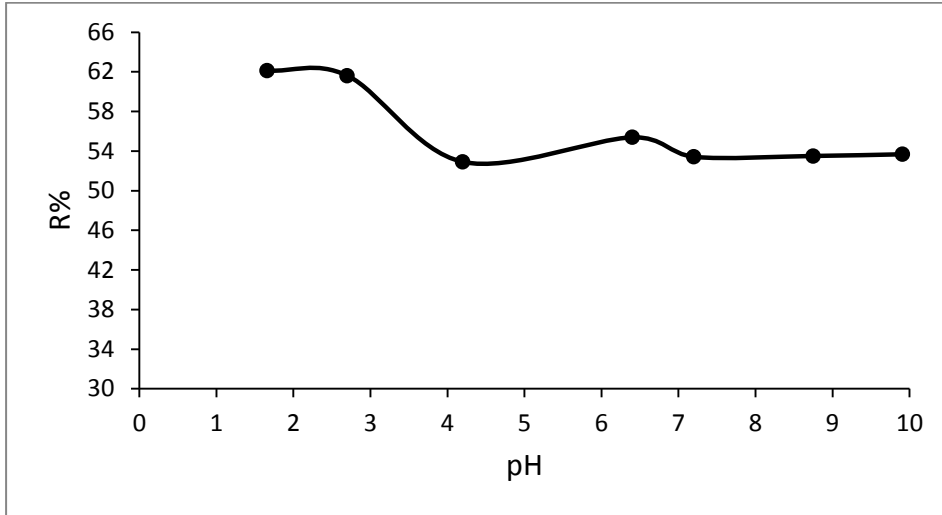
في حالة البنوناييت نلاحظ ان تأثير زيادة كمية المادة الممتزة على عملية الامتزاز يكون طبقياً عندما يكون الوزن المستعمل من المادة الممتزة اقل من 0.3 g) ضمن ظروف التجربة المذكورة ثم يحصل ارتفاع ملحوظ في كمية المادة الممتزة بعد هذا الوزن ولم يلاحظ بعد ذلك تغير ملحوظ في قيم الازاله R% [107] لذلك يمكن الاستنتاج ان الوزن الامثل لعملية الامتزاز هو (0.3 و 0.25) للبنوناييت وبنات الغاب على التوالي.

Effect of pH**3-23-3 تأثير الدالة الحامضية**

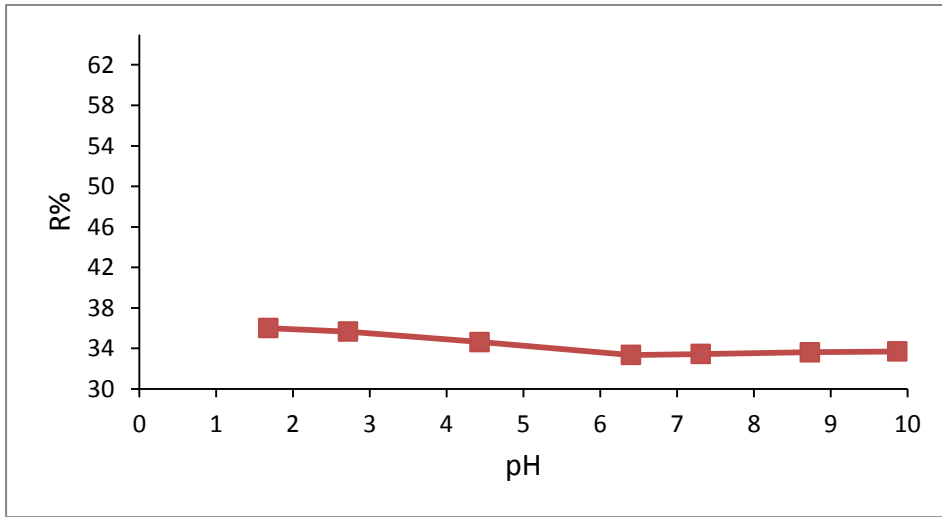
تم دراسة امتزاز المعقد الاول على سطحي البنتونايت ونبات الغاب في دوال حامضية مختلفة و عند تركيز ثابت (110.544)mg/L ودرجة حرارة (25°C) وحجم الدقائق (75) μm وبزمن ازالة (45)min في حالة البنتونايت و (60)min في حالة نبات الغاب وكما مبين في الجدول (3-15) والشكلين (3-63) و (3-64)

الجدول (3-15) يوضح تأثير تغير الدالة الحامضية مع نسبة الازالة لكل من الطين والنبات

Adsorbent	pH	C _e (mg/L)	%Removal
Bentonite	1.66	41.868	62.125
	2.70	42.434	61.613
	4.20	44.321	59.9.6
	6.40	49.321	55.383
	7.20	51.491	53.420
	8.75	51.396	53.506
	9.91	51.208	53.676
Arundo	1.68	70.736	36.011
	2.72	71.113	35.670
	4.43	72.245	34.646
	6.40	73.660	33.366
	7.31	73.566	33.451
	8.73	73.377	33.622
	9.87	73.283	33.707



الشكل (3-63) تأثير الدالة الحامضية في امتزاز المعقد (1) على سطح البنتونايت



الشكل (3-64) تأثير الدالة الحامضية في امتزاز المعقد (1) على سطح نبات الغاب

نلاحظ في البنتونايت ان %R عند قيم pH الحامضية تكون عالية وهذا يرجع الى الشحنة على سطح المادة الممتزة وكذلك يحتوي البنتونايت على شحنة سالبة ومن الواضح ان هذا يعمل على زيادة الفعالية الممتزة نحوه وعند زيادة الدالة الحامضية نلاحظ نقصان كمية المادة الممتزة الى ان نصل الى كمية ثابتة تقريبا بعد $pH=7$ [108]. اما في النبات فنلاحظ تناقص قيمة %R بزيادة pH في المدى من (2-6.5) وبعدها تحصل زيادة طفيفة اشبه بالاستقرار في الوسط القاعدي $pH=10$ إذ ان المعقد المستخدم يحتوي على مجاميع دافعة للالكترونات التي لها تأثير في كمية الامتزاز ، والسطح المستخدم يحتوي على سليولوز مشحون بشحنة سطحية سالبة وأخرى موجبة اذ تنشأ عن هذا السطح

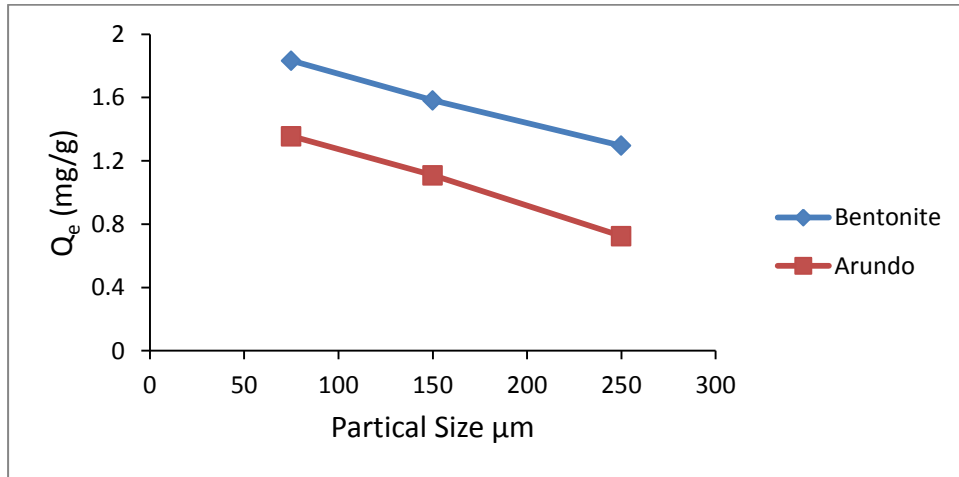
قوى فيزيائية مختلفة منها التاصر الهيدروجيني الذي يحدث بين المجاميع الوظيفية الفعالة في المركب المتميز ومجاميع الهيدروكسيل الموجودة على السطح فضلا عن قوى التجاذب الالكتروستاتيكي [109].

4-23-3 تأثير حجم دقائق المادة المازة Effect of partical size

لدراسة تأثير حجم دقائق المادة المازة على عملية الامتزاز باستعمال تركيز (110.544)mg/L من محلول المعقد (1)، ووزن المادة المازة للبتونايت ونبات الغاب (0.25, 0.3) g على التوالي مع اختلاف حجم دقائق المادة المازة. و يبين الجدول (3-16)، والشكل (3-65) تأثير حجم دقائق المادة المازة في كمية الامتزاز في سطح الطين والنبات.

الجدول (3-16) تأثير حجم دقائق المادة المازة في كمية الامتزاز على سطحي البنتونايت ونبات الغاب

Partical Size (µm)	Bentonite		Arundo	
	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)
75	55.547	1.833	76.680	1.355
150	63.094	1.582	82.811	1.109
250	71.679	1.296	92.434	0.724



الشكل (3-65) تأثير حجم دقائق المادة المازة في امتزاز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب

نلاحظ ان العلاقة بين كمية الامتزاز وحجم دقائق المادة المازة هي علاقة عكسية اي يتضاعف الامتزاز بزيادة الحجم الحبيبي حيث يحدث نقصان في كمية الامتزاز بزيادة حجم الدقائق ويعزى ذلك

الى انه تزداد المساحة السطحية للسطح الماز بنقصان الحجم الحبيبي لدقائقه بسبب توافر مواقع اكثر للامتزاز لكل من البنتونايت والنبات [110] .

3-23-5 ايزوثيرمات الامتزاز للمعقد (1)

The Adsorption Isotherms of complexe(1)

أجريت دراسة امتزاز للمعقد (1) من محلوله على سطحي البنتونايت و نبات الغاب بدرجات حرارية مختلفة هي (10,25,37.5,50 °C)، بوساطة وزن g (0.25,0.3) و pH(7.20,6.40) من البنتونايت ونبات الغاب على التوالي وحجم دقائق المادة المازة (75 μm) . حسب السعة الوزنية للمادة الممتزة (Q_e) من العلاقة الاتية [61] .

$$Q_e = \frac{V_{Sol} \cdot (C_o - C_e)}{m} \quad \dots\dots (1) \quad \text{إذ أن:}$$

Q_e: السعة الوزنية للمادة الممتزة (mg/g)

C_o: التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة (mg/L)

C_e: التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزة (mg/L)

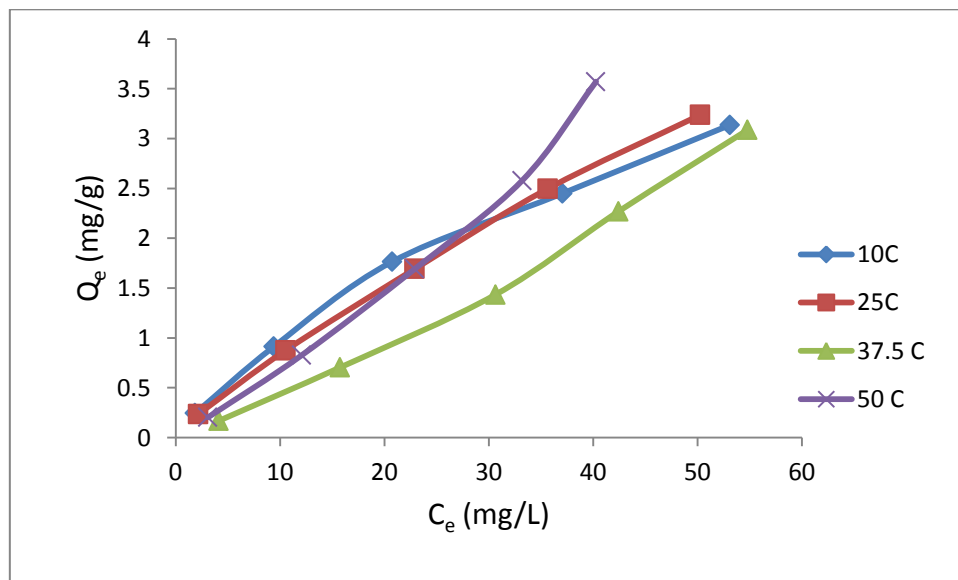
V: الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L)

m: وزن المادة المازة (g)

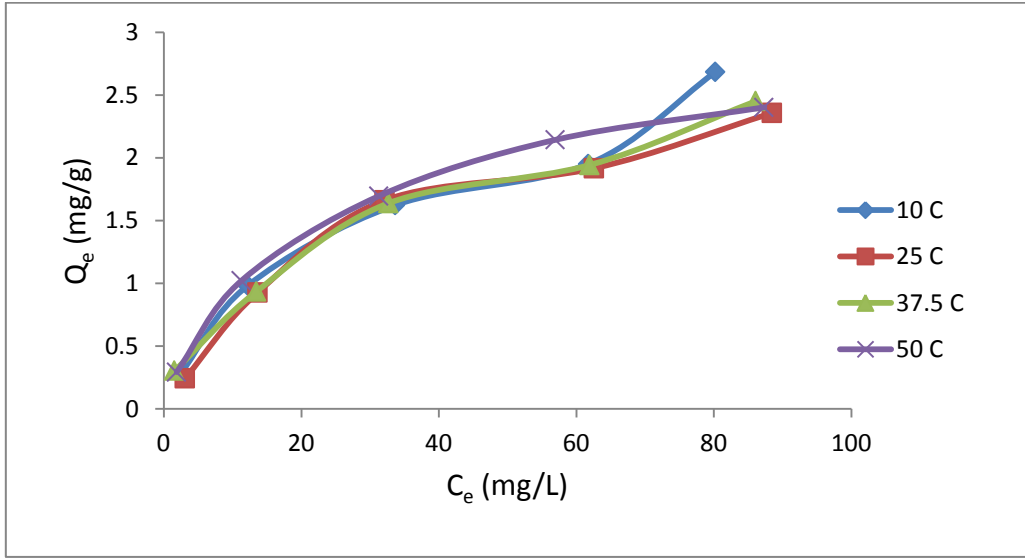
نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (3-17). إن رسم علاقة السعة الوزنية للمادة الممتزة مع التركيز عند الاتزان يعطي الشكل العام لايزوثيرمات الامتزاز وكما مبين في الشكلين (3-66)، و(3-67)

الجدول (3-17) القيم الخاصة بامتزاز المعقد (1) على سطح البنتوناييت ونبات الغاب في درجات حرارية مختلفة

Adsorbate	C _o (mg/L)	10°C		25°C		37.5°C		50°C	
		C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)
Clay	9.212	1.868	0.245	2.151	0.235	4.132	0.169	3.094	0.204
	36.848	9.415	0.914	10.547	0.877	15.736	0.704	12.057	0.826
	73.692	20.736	1.765	22.906	1.693	30.692	1.435	22.906	1.693
	110.544	37.057	2.450	35.642	2.497	42.434	2.270	33.189	2.579
	147.392	53.094	3.143	50.264	3.238	54.792	3.087	40.264	3.571
Plant	9.212	2.340	0.274	3.094	0.245	1.585	0.305	1.868	0.294
	36.848	12.245	0.984	13.660	0.928	13.472	0.935	11.302	1.022
	73.692	33.694	1.600	32.151	1.662	32.717	1.639	31.302	1.696
	110.544	61.774	1.951	62.623	1.917	61.962	1.943	56.962	2.143
	147.392	80.264	2.685	88.471	2.357	86.113	2.451	87.34	2.402



الشكل (3-66) ايزوثيرمات الامتزاز للمعقد (1) على سطح البنتوناييت



الشكل (67-3) ايزوثيرمات الامتزاز للمعقد (1) على سطح نبات الغاب

نلاحظ عند امتزاز معقد رقم (1) على سطح البنتونايت انه يطاوع النمط L_1 في درجات الحرارة $10, 25$ °C حسب تصنيف (Giles) مما يعني انه يميل الى الامتزاز بشكل طبقي مكوناً طبقة واحدة ولا يتم اكمال تكوينها اي لا تصل الى تشبع السطح [111].

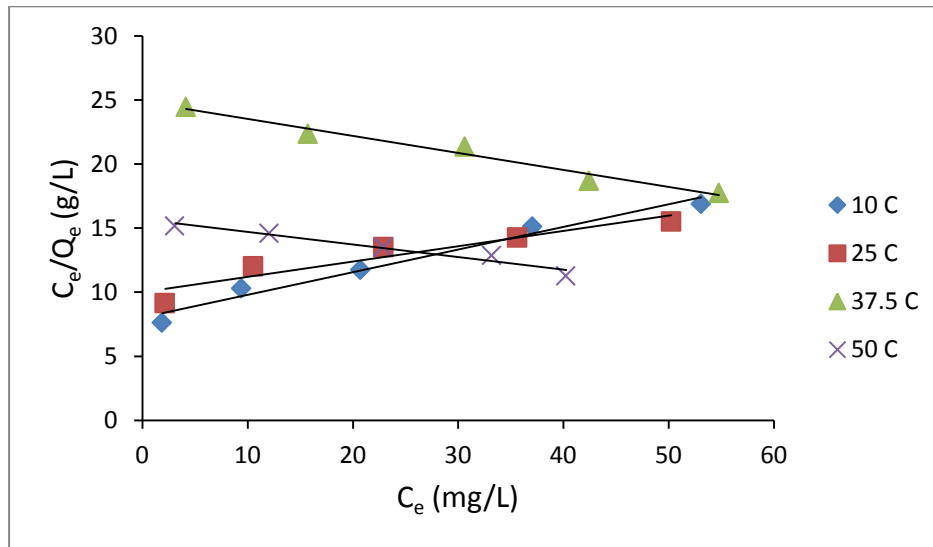
بزيادة درجة الحرارة عند $37.5, 50$ °C يتحول نمط الامتزاز الى النمط S_1 إذ يعاد توزيع الجزيئات الممتزة المنتشرة على السطح على شكل عناقيد وان نمو هذه العناقيد يتبع النمط الاسي بذلك نأخذ الشكل S_1 في الامتزاز. نلاحظ عند درجات الحرارة القليلة عدم حصول تغيير كبير في كمية سعة وشدة الامتزاز بين درجتي حرارة $10, 25$ °C لكن عند الانتقال الى درجة حرارة 37.5 °C يحصل تناقص في كمية المادة الممتزة مع انقلاب نمط الامتزاز. بعد ذلك تعاود سعة الامتزاز الى الارتفاع مع المحافظة على نمط S_1 المكتسب بزيادة درجة الحرارة الى 50 °C.

اما في النبات فيكون امتزاز المعقد مطاوعاً للنمط L_1 بدرجة حرارة 10 °C فيميل الامتزاز الى اكثر من طبقة (او اكثر من موقع)، عند 37.5 °C يظهر موقع امتزاز ثاني. عموماً الايزوثيرمات اقرب الى L_1 ما عدا في درجة حرارة 10 °C هناك تحول من L_1 الى L_2 .

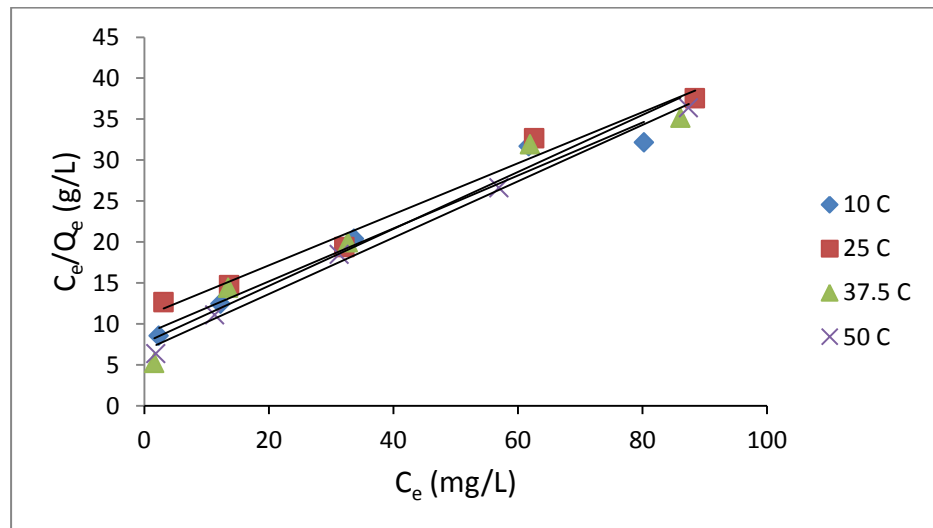
Langmuir Isotherm

1-5-23-3 ايزوثرم لانكماير

معادلة ايزوثرم لانكماير تم تطبيقها لامتنزاز المعقد (1) على سطحي البنتونايت و نبات الغاب في درجات حرارية مختلفة كما هو موضح في الشكلين (3-68) و (3-69) ، وقد تم استخراج ثوابت لانكماير من خلال الرسم بين C_e مقابل C_e/Q_e وكما هو مبين في الجدول (3-18).



الشكل (3-68) ايزوثرم لانكماير لامتنزاز المعقد (1) على سطح البنتونايت



الشكل (3-69) ايزوثرم لانكماير لامتنزاز المعقد (1) على سطح نبات الغاب

الجدول (3-18) قيم ثوابت لانكماير ومعامل الارتباط لامتماز المعقد (1) على سطح البنتونايت و سطح نبات الغاب

Adsorbate	Temperature (°C)	Q _{max} (mg/g)	K _L	R ²
Clay	10.0	5.672	0.022	0.973
	25.0	8.348	0.012	0.8887
	37.5	-7.537	-0.005	0.9724
	50.0	-10.159	-0.006	0.9498
Plant	10.0	3.094	0.037	0.964
	25.0	3.206	0.028	0.982
	37.5	2.877	0.045	0.9552
	50.0	2.904	0.051	0.9959

في البنتونايت يكون معالجة الايزوثرم حسب نموذج لانكماير للامتزاز إذ يكون النموذج ناجح في تفسير النتائج عند درجة حرارة °C (10,25) اي لانماط الامتزاز التي اخذت النمط L₁ حسب تصنيف (Giles) اما عند انقلاب نمط الامتزاز الى S₁ عند درجات الحرارة الاعلى نجد ان نموذج لانكماير لا يعطي وصفا ناجحا لعملية الامتزاز إذ تكون ثوابت لانكماير عند درجات الحرارة هذه غير معتمدة بسبب انها تاخذ قيماً سالبة. ان هذه الحالة مذكورة في الادبيات على انها حالات الامتزاز المضادة للانكماير anti Langmuir [112].

يقبل ثابت لانكماير للامتزاز K_L عند درجة حرارة °C (10,25) اي عند الانتقال من 10°C الى 25°C ومن الخطأ ان نطبق نموذج لانكماير على هذا النظام .

اما في حالة النبات تبين ايزوثرمات الامتزاز عند درجات الحرارة المدروسة مطاوعة جيدة لنموذج لانكماير للامتزاز مع قيمة عالية للـ R² وقيم ميل وتقاطع موجبة لجميع الايزوثرمات الذي يعني انها تعطي تقديرات واقعية لثابت عملية الامتزاز K_L وقيمة Q_{max} .

ومن قيم Q_{max} المستحصلة من ايزوثرم لانكماير نجد ان القيمة تكون اكبر عند درجات الحرارة الواطنة °C (10,37.5) إذ تتكون طبقة جديدة للامتزاز الا انه عند زيادة درجة الحرارة لم يعد تكوين هذه الطبقة مستقراً كما هو واضح في الايزوثرمات لذلك فان السعة القصوى للامتزاز تستقر عند حد اشباع الطبقة الاولية وكمحصلة للعملية ككل فانه لا يحصل تغيير يذكر في سعة الامتزاز Q_{max} بتغيير درجة الحرارة [113].

Freundlich Isotherm

3-23-5-2 ايزوثرم فرندلش

تم تطبيق معادلة ايزوثرم فرندلش لامتزاز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب عند درجات حرارية مختلفة كما في الشكل (3-70) و (3-71) ، وتم الحصول على ثوابت فرندلش من المعادلة (2). والجدول (3-19) يوضح قيم $\text{Log} C_e$ و $\text{Log} Q_e$ لامتزاز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب اما الجدول (3-20) ثوابت فرندلش بدرجات حرارية مختلفة.

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \dots\dots (2)$$

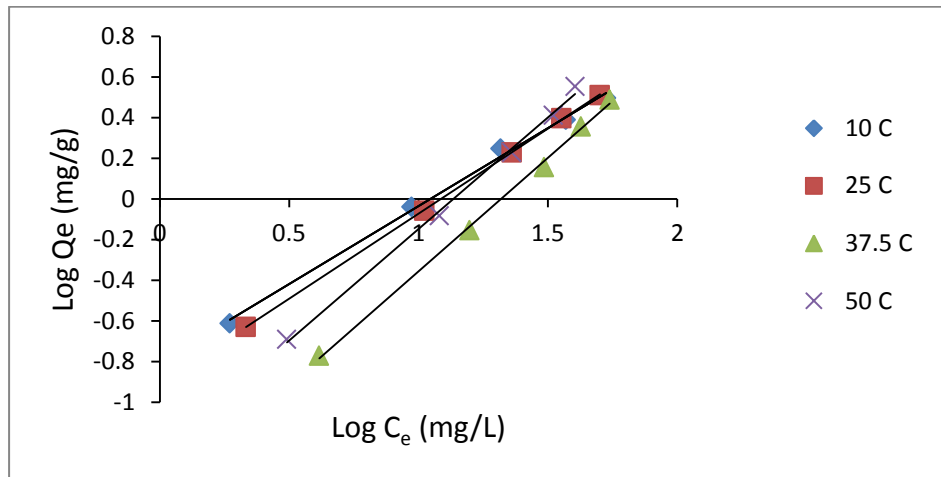
إذ ان

K_f : هو مقياس لسعة الامتزاز

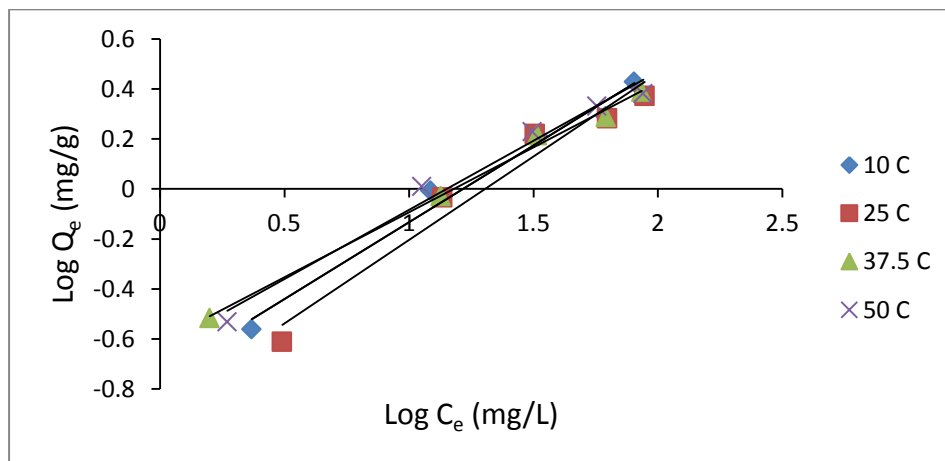
n : هو مقياس لشدة الامتزاز

الجدول (3-19) قيم $\text{Log} C_e$ و $\text{Log} Q_e$ لامتزاز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب في درجات حرارية مختلفة

Adsorbate	10°C		25°C		37.5°C		50°C	
	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe	Log Ce	Log Qe
Bentonite	0.271	-0.611	0.333	-0.629	0.616	-0.771	0.491	-0.690
	0.974	-0.039	1.023	-0.057	1.197	-0.153	1.081	-0.083
	1.317	0.247	1.360	0.229	1.486	0.157	1.360	0.229
	1.569	0.389	1.552	0.397	1.628	0.356	1.521	0.411
	1.725	0.497	1.701	0.510	1.739	0.489	1.605	0.553
Arundo	0.369	-0.561	0.491	-0.611	0.200	-0.516	0.271	-0.532
	1.088	-0.007	1.135	-0.033	1.129	-0.029	1.053	0.0095
	1.520	0.21	1.507	0.220	1.515	0.215	1.496	0.229
	1.791	0.290	1.797	0.283	1.792	0.288	1.756	0.331
	1.905	0.429	1.947	0.372	1.935	0.389	1.941	0.381



الشكل (70-3) ايزوثيرم فرنديش لامتماز المعقد (1) على سطح البنتونايت



الشكل (71-3) ايزوثيرم فرنديش لامتماز المعقد (1) على سطح نبات الغاب

الجدول (20-3) قيم ثوابت فرنديش التجريبية وقيم معامل الارتباط لامتماز المعقد (1) على سطحي

البنتونايت ونبات الغاب

Adsorbate	T°C	K_f (mg/g)	n	R^2
Bentonite	10	0.449	1.305	0.9964
	25	0.403	1.195	0.9999
	37.5	0.230	0.896	0.9981
	50	0.288	0.912	0.9972
Arundo plant	10	0.473	1.629	0.981
	25	0.418	1.497	0.9629
	37.5	0.542	1.925	0.995
	50	0.528	1.808	0.980

لسطح البنتونايت عند تمثيل البيانات السابقة حسب ايزوثرم فرندلش للامتزاز كما مبين في الشكل (3-70) نجد ان معظم الايزوثرمات تبدو مطاوعة ممتازة لايوثرم فرندلش ولكن بقيم ساعات امتزاز واطئة جدا وهذا يؤيد ماتطرقنا اليه سابقا من اشكال الايزوثرم في ان نمو كميات المادة الممتازة التي اخذت الانماط L_1 و S_1 عند درجات حرارة مختلفة لم تصل الى حد اشباع السطح وهذا يعود الى التركيز القليل نسبيا من المادة الممتازة المستعملة في هذه الدراسة . إذ يمكن وكدراسة مستقبلية استعمال تراكيز اعلى من المادة الممتازة [114]. اما قيم n شدة الامتزاز المحسوبة حسب ايزوثرم فرندلش تعطي دلالة الى حاله من النمو السريع لكمية المادة الممتازة على السطح الماز .

أما نبات الغاب فمن قيم معامل الارتباط يلاحظ ان ايزوثرمات الامتزاز تطوع بصورة جيدة نموذج فرندلش وتعطي دلالات مشابهة لما حصلنا عليه من معادلة لانكماير فمثلا قيمة ثابت فرندلش (n) شدة الامتزاز السلوك العام له يعطي تذبذب مع زيادة درجة الحرارة ولكن حصيلة التذبذب العامة تكون متقاربة [115] اما سعة الامتزاز K_f حسب نموذج فرندلش فتشير الى زيادة سعة الامتزاز بزيادة درجة الحرارة عدا حالة الهبوط عند درجة حرارة 25°C التي نوهنا اليه سابقا [116].

3-23-6 الديناميكا الحرارية لعملية الامتزاز

Thermodynamics of Adsorption Process

تتمثل الدراسات الديناميكية الحرارية دورًا مهمًا في فهم طبيعة الامتزاز. ترتبط المعلمات الحرارية لامتزاز المعقد (1) ، مثل تغيير دالة جيبس للطاقة الحرة ΔG° ، والمحتوى الحراري ΔH° وتغيير الإنتروبي ΔS° [117]. ويمكن ايجاد قيم المعلمات الديناميكية الحرارية من المعادلات الآتية

$$\Delta G = -RT \ln K_{ads} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\ln K_{ads} = (-\Delta H / RT) + \text{constant} \quad \dots\dots (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \dots\dots\dots (5)$$

إذ ان :

R: هو ثابت العام للغازات (8.314 J / mol.deg)

K_{ads} : هو ثابت الاتزان الذي يحسب في كل درجة حرارة والتي يمكن حسابها من المعادلة الآتية

$$K_{ads} = \frac{Q_{e \max} \times 800}{C_{e \max}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

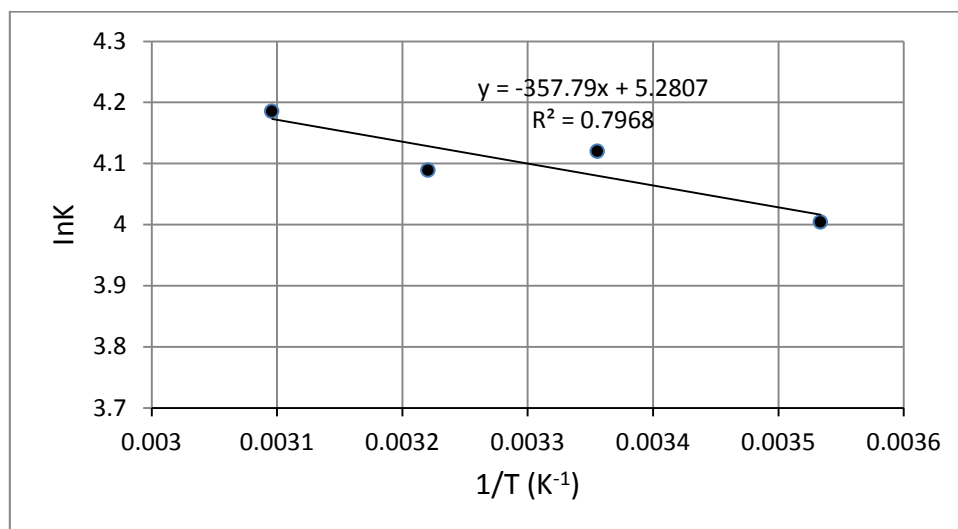
800 : كثافة الايثانول (g/L)

يتم تحديد قيم ΔH° من ميل وتقاطع العلاقة الخطية لـ $(\ln K_{ads})$ مقابل $(1/T)$ إذ يتم الحصول

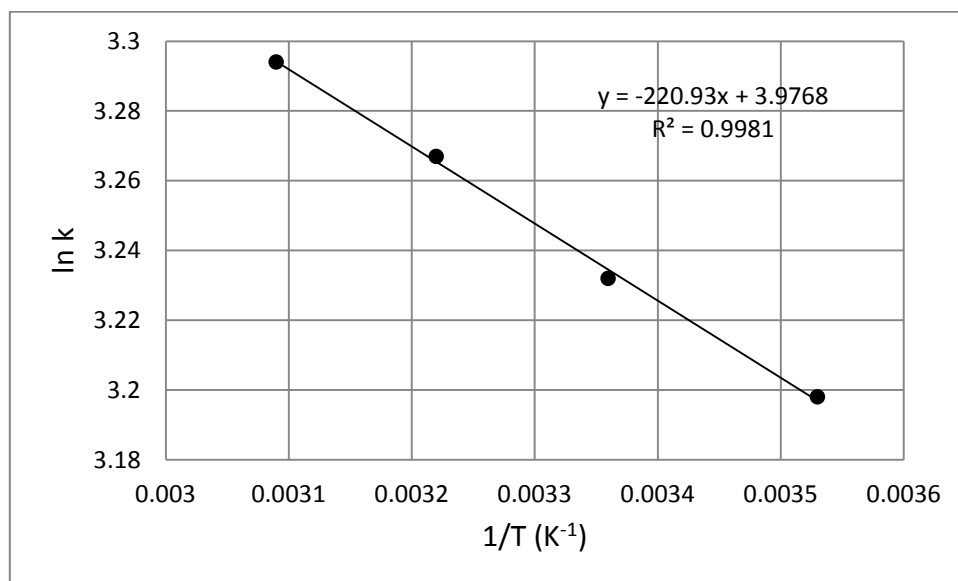
على علاقة خطية ميلها $(\frac{-\Delta H}{R})$ وتقاطعها ثابت حسب معادلة رقم (4). وكما هو مبين في الجدول (21-3)، والشكل (72-3) و (73-3) لطين البنتونايت ونبات الغاب على التوالي والجدول (22-3) يوضح قيم ΔG° و ΔS° و ΔH° المستحصلة من المعادلات اعلاه.

الجدول (21-3) تأثير درجة الحرارة في ثابت الاتزان الترموديناميكي لامتماز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب

Adsorbent	T(°C)	T(K)	1/T (K ⁻¹)	Equilibrium constant (K)	ln K
Bentonite	10.0	283.0	0.003534	54.815	4.004
	25.0	298.0	0.003356	61.544	4.120
	37.5	310.5	0.003221	59.719	4.089
	50.0	323.0	0.003096	65.689	4.185
Arundo	10.0	283.0	0.003534	24.489	3.198
	25.0	298.0	0.003356	25.332	3.232
	37.5	310.5	0.003221	26.232	3.267
	50.0	323.0	0.003096	26.942	3.294



الشكل (72-3) قيم $\ln K$ مقابل $1/T$ لامتماز المعقد (1) على سطح البنتونايت



الشكل (73-3) قيم $\ln K$ مقابل $1/T$ لامتماز المعقد (1) على سطح نبات الغاب

الجدول (22-3) الدوال الترموديناميكية لامتماز المعقد (1) على سطحي البنتونايت ونبات الغاب

Bentonite				Arundo		
T(K)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
283.0	-9.4208	+2.9739	43.797	-7.5244	+1.8366	33.077
298.0	-10.2075		44.232	-8.0075		33.033
310.5	-10.5557		43.573	-8.4337		33.076
323.0	-11.2384		44.001	-8.8457		33.072

من القيم المذكورة في الجدول (22-3) نلاحظ ان قيمة حرارة الامتماز (ΔH°) للمعقد (1) سواء على سطح البنتونايت ام سطح نبات الغاب المقاسه عند تركيز الاتزان تكون قيمتها موجبة وهذا يدل على ان عملية الامتماز ماصة للحرارة حيث يزداد الامتماز بزيادة درجة الحرارة، اما الطاقة الحرة (ΔG°) فقيمة التغير فيها سالبة وهذا يشير الى ان عملية الامتماز هي عملية تلقائية وتزداد التلقائية بزيادة درجة الحرارة ، نلاحظ ايضاً ان الانتروبي (ΔS°) تكون موجبة اي لا يحصل تغير في العشوائية مع زيادة درجة الحرارة [118].

الاستنتاجات

Conclusion

- 1- المركبات الامينية الاروماتية المستعملة في تحضير معقدات انتقال الشحنة تعد مركبات واهبة جيدة وان نسبة تكوين هذه المعقدات (1:1) (واهب : مستقبل) .
- 2- نوع الانتقال الالكتروني في المعقدات الخمسة المحضرة هي من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) لكون قيم الامتصاصية المولارية المحسوبة اكثر من $1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
- 3- اثبات تكوين معقدات انتقال الشحنة عند تحضيرها بهيأة صلبة وذلك من خلال التغير الواضح في درجات انصهارها ، الذوبانية ، تشخيص الاطياف الالكترونية واطياف الاشعة تحت الحمراء للمواد الواهبة والمستقبلة والمعقدات المحضرة.
- 4- يمكن استعمال النبات كاملا في امتزاز المعقدات بسبب تشابه اطياف الاشعة مافوق البنفسجية – المرئية للنبات واجزائه والمتمثلة بالساق والاوراق والجذر بعد اجراء المعالجة لهم للحصول على سطوح مازة جديده .
- 5- يتوافق ايزوثرم الامتزاز لسطح البنتونايت مع نموذج فرنديش اكثر من توافقه مع نموذج لانكماير ، بينما يتوافق سطح نبات الغاب مع نموذج لانكماير اكثر من نموذج فرنديش.
- 6- تتخذ ايزوثرمات الامتزاز على سطح البنتونايت حسب تصنيف (Giles) نمط (L_1) عند الدرجات الحرارية المنخفضه بينما تتخذ نمط (S_1) عند ارتفاع درجات الحرارة ، اما في نبات الغاب فانها تتخذ نمط (L_1) عند الدرجات الحرارية كافه.
- 7- ان قيم حرارة الامتزاز (ΔH°) المحسوبة عند التركيز الاعظم لسطحي طين البنتونايت ونبات الغاب تكون موجبة اي ان عملية الامتزاز ماصة للحرارة ، وان قيم (ΔG°) تكون سالبة وهذا دلالة على ان عملية الامتزاز تلقائية ، في حين قيم (ΔS°) تكون موجبة اي لايحصل تغير في عشوائية النظام.

Recommendations**التوصيات**

نظرا لاهمية المركبات الامينية الاروماتية وتكوينها لمعدات انتقال الشحنة مع مستقبلات متعددة

نوصي :

- 1- دراسة اطياف الرنين النووي المغناطيسي (NMR) ، و طيف الكتلة (GC-mass) لمعدات انتقال الشحنة في مذيبات قطبية مختلفة ومذيبات غير قطبية.
- 2- اجراء مقارنة بين المذيبات المختلفة على المركبات الامينية الاروماتية الواهبة المستعملة في هذا البحث لمعرفة مدى تأثير تغيير قطبية المذيب في حزمة الامتصاص.
- 3- دراسة مستفيضة للمعدات المحضرة بدراسة التوصيل الكهربائي لها ومعامل الانكسار لمحاليل المعدات في مذيبات ودرجات حرارية مختلفة.
- 4- دراسة معدات انتقال الشحنة للمركبات الحياتية مع المستقبلات العضوية وغير العضوية.
- 5- دراسة امتزاز المعدات الاربعه المتبقية على سطحي البنتونايت ونبات الغاب لغرض استقصاء امكانية فصل وعزل هذه المركبات من محاليلها المائية.
- 6- دراسة الامتزاز للمعدات المحضرة على سطوح مازة جديدة.

المصادر

References

References

- 1- Waleed khalefa Dalaf AL–Halboosi, (2016). Determination of non steroidal pharmaceutied compounds by charge transfer complexes , Derivative of spectra and Multi concentration calibration curves , **M.CS Thesis**, College of Education, University of Samarra.
- 2- Kokubo T., Iwatsuki S., Yamashita Y.,(1970). Studies on Charge-Transfer Complex and Polymerization. XX . Terpolymerizations with the Anethole-Maleic Anhydride Alternating Copolymerization Systyem, **Macromolecules**, 3(5), 518 –523.
- 3- Palaniyappan M., Vijayagopal V., Viswanathan R., Viruthagiri T., (2009). Statistical optimization of substrate, carbon and nitrogen source by response surface methodology for pectinase production using *Aspergillus fumigatus* MTCC 870 in submerged fermentation, **African Journal of Biotechnology**, 8(22).
- 4- Deward M.J., Thompson C.C., (1965) Ground state of conjugated molecules IV estimation of chemical reactivity, **J. Am. Chem. Soc.**, 87(20), 4414-4423.
- 5- Arstan M., Masnovi J., Krafcik R., (2007). Charge transfer complex formation between p-chloranil and1, n-dicarbazolylalkanes, **Spectrochimica Acta Part A**, 66(3-4), 1063-1067.
- 6- وليد خايفة دلف الحلبوسي، (2016). تقدير بعض المركبات الدوائية غير الستيرويدية باستخدام معقدات انتقال الشحنة والمشتقة الطيفية والمنحنيات المتعددة متغايرة التركيز، 9-10 .
- 7- Feng W.Y.، Lifshitz C., (1995). Influence of Multiple Hydrogen Bonding on Reactivity: Ion/Molecule Reactions of Proton-Bound 12-Crown-4 Ether and Its Mixed Clusters with Ammonia and Methanol, **J. Am., Chem. Soc.**, 117 (46) ، 11548-11554 .
- 8- عمر عبد الله، (2010). دراسة طيفية وثرموداينميكية لبعض معقدات انتقال الشحنة الجديدة المشتقة من الاوكسادايازولات مع بعض المستقبلات الالكترونية. كلية التربية، جامعة تكريت ، 28- 31
- 9- Katritzky A. R.، Manzo R. H.، (1981). Kinetics and mechanism of the reactions of primary amines with pyrylium cations, **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, 2 (3), 571-575.

- 10- Moyer B.A. , Bonnesen P.V. , Cutelcean R., Delmau L.H., Hay B.P., (2005). Strategies for Using Host-Guest Chemistry in the Extractive Separations of Ionic Guests, **Kem. Ind.**, 54, 65-87.
- 11- Bozođlan B. K., Tunç S., Duman O., (2014). Investigation of neohesperidin dihydrochalcone binding to human serum albumin by spectroscopic methods , **J. Lumin.**, 155, 198-204.
- 12- Saravanabhavan M., Sathya K., Puranik V. G., Sekar M., (2014). Synthesis, spectroscopic characterization and structural investigations of new adduct compound of carbazole with picric acid: DNA binding and antimicrobial studies, **Spectrochim. Acta A**, 118, 399–406 .
- 13- Ola R.Shehab, Haitham AlRabiah, Hatem A.Abdel-Aziz, Gamal A.E.Mostafa,(2018). Charge-transfer complexes of cefpodoxime proxetil with chloranilic acid and 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone: Experimental and theoretical studies, **Journal of Molecular Liquids**, 257,42-51.
- 14- Masoumeh Hasani, and Masoud Shariati-Rad, (2015). Kinetic and Thermodynamic Studies of Charge-Transfer Complex Formation between Imipramine and 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) in Acetonitrile and Dichloromethane Solutions, **S. Afr. J. Chem.**, 68, 208–214.
- 15- Kruglova O., Mendes E., Yildirim Z., bbenhorst M.W., Mulder F.M., Stride J. A., Picken S. J., Kearley G. J., (2007). Structure and Dynamics of a Discotic Liquid-Crystalline Charge-Transfer Complex , **Chem Phys. Chem.**, 8(9), 1338 –1344.
- 16- AL-Thib A. T., Khudhair N.A., (2016). Spectroscopic study of some aromatic hydrazones derivated from aromatic substituted benzophenones and benzaldehydes, **Physical Chemistry An Indian Journal**, 11(1), 24-34.
- 17- Khan I .M., Ahmad A., (2010). Synthesis, spectral investigations, antimicrobial activity and DNA-binding studies of novel charge transfer complex of 1,10-phenanthroline as an electron donor with π -acceptor p-Nitrophenol, **J. Mol. Struct.**, 977(1-3), 189– 196.

- 18- Mandal R., Lahiri S. C., (1999). Interactions of L-amino acids with metronidazole and tinidazole, **J. Indian Chem. Soc.**, 76(7) , 347 –349.
- 19- Ungurenasu C., Airinei A., (2000). Highly Stable C60/ Poly(vinylpyrrolidone) Charge - Transfer Complexes Afford New Predictions for Biological Applications of Underivatized Fullerenes, **J. Med. Chem.**, 43(16), 3186 –3188.
- 20- Flores V.C., Keyzer H., Varkey-Johnson C., Young K.L., (1994). *Org. Conduct. Appl. Phys.*, p. 691.
- 21- Wypych G., (2015). *Handbook of UV Degradation and Stabilization*, 2nd ed., Chem. Tec. Publishing, Toronto.
- 22- Vikesh Kumar, M.R. Tripathi, Manish Kumar, Gopal Shukla, (2009). Photosensitization Studies in Selected Dyestuffs, **E-Journal of Chemistry**, 6(3), 659 –664.
- 23- Andreas Petr, Di Wei, Carita Kvarnstrom, Ari Ivaska, Lothar Dunsch, (2007). π -Dimer of an Aniline Dimer: An ESR–UV–Vis Spectroelectrochemical Study, **J. Phys. Chem. B**, 111(43), 12395– 12398.
- 24- Petr A., Dunsch L..(1996), Kinetics of the p-Aminodiphenylamine Radical in Organic Solution: An Electrochemical and Electron Spin Resonance, **J. Phys. Chem.**, 100,4867-4872.
- 25- Bochkarev V.V., Soroka L.S., Bashkin J.K. , (2016). Resource-efficient technology to produce 4 - aminodiphenylamine † **Resource - Efficient Technologies**, 2(4), 215–224.
- 26- Erhan K., Hatice K. C., Bozkaya U., Ozaiak N. P. , (2016). Charge- Transfer Complex of p-Aminodiphenylamine with Maleic Anhydride : Spectroscopic, Electrochemical, and Physical Properties, **ChemPhysChem**, 17(1), 1 – 11.
- 27- Record of ortho-Tolidin in the GESTIS Substance Data base of the Institute for Occupational Safety and Health, accessed on 6.6.2008.
- 28- Hunger K., Herbst W., (2012). "*Pigments Organic*" in *Ullmann' Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, doi :10.1002/ 14356007 . a 20 _ 371.

- 29- Gangadhar G., (1996). Human health perspectives on environmental exposure to benzidine: A review, **Chemoshere**, 32 (2) 267-291.
- 30- Ali M. Ali, Ayman H. Ahmed, Tarek A. Mohamed, Bassem H. Mohamed, (2007). Geometrical Studies on Iron(III), Palladium(II) and Platinum(IV) Complexes of Bis- Schiff Bases Derived from Aromatic Diammine and Corrosion Inhibitions of Ligands, **Journal of Applied Sciences Research**, 3(2): 109-118.
- 31- Hideaki K., Shun-ichiro N., (1965). Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of the Solid States of Aromatic Amine Complexes with Iodine, **J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.** (Nippon Kagaku Zasshi), 85,241.
- 32- Hemamalini Naik, S.V. Subramanyam, (1986). Non - ohmic conduction and electrical switching under pressure of the charge transfer complex o-tolidine-iodine **pramana –J.Phys.**, 26(1), 61-66.
- 33- Moamen S. Refat, Sadeek A. Sadeek, Hana M. Khater, (2006). Electronic, infrared, and ¹HNMR spectral studies of the novel charge-transfer complexes of o- tolidine and p-toluidine with alternation π -acceptors (3,5-dinitro benzoic acid 2,6-dichloroquinone-4-chloroimide) in CHCl₃ solvent, **Spectrochimica Acta Part A**, 64(3), 778–788.
- 34- Moamen S. Refat, Hosam A. Saad, Abdel Majid A. Adam, (2011). Intermolecular hydrogen bond complexes by in situ charge transfer complexation of o- tolidine with picric and chloranilic acids, **Spectrochimica Acta Part A**, 79(3), 672–679.
- 35- Merck Sharp, Dohme Corp.,(2013). *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 15 Edition.
- 36- Pot L.M., Scheitza S.M., Coenraads P.J., Blömeke B., (2013). Penetration and haptention of p-phenylenediamine. **Contact Dermatitis**, 68(4),193-207.
- 37- Scientific Committee on Consumer Products (SCCP), (2006). *Opinion on P-phenylenediamine, Public Health and Risk Assessment*, 9th plenary meeting, Brussels, Belgium 10(10).

- 38- Kind F., Scherer K., Bircher A.J., (2012). Contact dermatitis to para-phenylenediamine in hair dye following sensitization to black henna tattoos-an ongoing problem, **J. Dtsch Dermatol Ges**, 10(8), 572-578.
- 39- Lepoittevin P., LeCoz C.J., (2007). *Paraphenylene-diamine*. In: *Dictionary of Contact Allergens*, 1 Edition: Springer, Berlin, Germany, 194-196.
- 40- Lee J.Y., Kim C.W., Kim S.S., (2015). Analysis of the results from the patch test to para-phenylenediamine in the true test in patients with a hair dye contact allergy, **Ann Dermatol**, 27(2), 171-177.
- 41- Khan I. M., Ahmad.A., (2010). Synthesis, spectrophotometric, structural and thermal studies of the charge transfer complex of p-phenylenediamine, as an electron donor with π - acceptor 3,5-dinitrobenzoic acid, **Spectrochimica Acta Part A**, 76(3-4), 315–321.
- 42- Tabrizi M. A., Ebrahimi L., (2014). The electrochemical copolymerization of diphenylamine and p-phenylenediamine and its use as a modified electrode for amperometric determination of iodate , **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 724, 8–14.
- 43- Latha Saranya CH, Gurupadayya BM, Kinnera K and Thejaswini JC, (2014) Spectrophotometric Determination of p-Phenylenediamine in Hair Dyes Turk, **J. Pharm Sci.**, 11(3), 295-306.
- 44- Thomas L. Diepgen, Luigi Naldi, Magnus Bruze, Simone Cazzaniga, Marie-Louise Schuttelaar, Peter Elsner, Margarida Goncalo , Robert Ofenloch and Ake Svensson, (2016). Prevalence of Contact Allergy to p-Phenylenediamine in the European General Population, **Journal of Investigative Dermatology**, 136(2), 409- 415.
- 45- Ju Hee Han, Hyun Ji Lee, Chul Hwan Bang, Ji Hyun Lee, Young Min Park, Jun Young Lee, (2018). P-Phenylenediamine Hair Dye Allergy and It Clinical Characteristics , **Ann Dermatol** , 30(3), 316-321.
- 46- Benoy B. Bhowmik and Sankar P. Chattopadhyay, (1980). Charge transfer complexes of iodine with aromatic hydrocarbons, **Spectrochimica Acta**, 37, 135 - 139.

- 47- Mizyed S. A., Ashram M., Riyadh S., Deeb M., (2005). A Thermodynamic Study of the Charge Transfer Complexes of Iodine with Different tert-Butylcalix [4]crowns, **Z. Naturforsch.**, 60b, 1133 – 1137.
- 48- Hasani M., Rezaei A., (2006). Spectrophotometric study of the charge-transfer complexes of iodine with antipyrine in organic solvents, **Spectrochimica Acta Part A**, 65(5), 1093–1097.
- 49- El-Sayed M.Y., Refat M. S., (2014). The Intermolecular Charge-Transfer Complexes of the First Generation of poly(propylene amine) Dendrimers with σ and π Acceptors, **Int. J. Electrochem. Sci.**, 9(11), 6608 – 6626.
- 50- Nina Alizadeh; Zahra Amani Tavani, (2018). Spectroscopic Study of Charge Transfer Complexes of Dibenzo-24-crown-8 (DB24C8) with Iodine in Three Chlorinated Solvents, Iran, **J. Chem. Chem. Eng.**, 37(5).
- 51- Maryadele J. O’Neil, Patricia E. Heckelman, Cherie B. Koch, Kristin J. Roman, (2007). The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 14th ed., **J. Am. Chem. Soc.**, 129(7), 2197.
- 52- Koenig G, Lohmar E, Rupprich N, (2011). *Chloroacetic Acids. In: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York: VCH Publishers.
- 53- Gennaro AR., (2000). Remington: *The Science and Practice of Pharmacy*, 20th Edition. Baltimore, MD: Lippincott Williams & Wilkins.
- 54- Watson L, Dallwitz MJ., (2008). The grass genera of the world: descriptions, illustrations, identification, and information retrieval; including synonyms, morphology, anatomy, physiology, phytochemistry, cytology, classification, pathogens, world and local distribution, and references. **The Grass Genera of the World. Retrieved**, 08-19.
- 55- 99 د. إبراهيم بدران، (2000). موسوعة نباتات العالم عمان ، ص 99
- 56- 497 سندس اسامة، (2018). نبات القيصوب نبات عربي يكافح تلوث المياه
- 57- Grim, R. E., (1968). *Clay Mineralogy*, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 31.
- 58- Laidler K. J. and Meiser J. H., (1995). *Physical Chemistry* 2nd ed, Houghton Mifflin Company, Boston, 854-857.

- 59- Nora K. Foley, (2008). *Environmental Characteristics of Clays and Clay Mineral Deposits* usgs.gov. Archived from the original on 8 December.
- 60- García-Sánchez, A.; Álvarez-Ayuso, E.; Rodríguez-Martín, F., (2002). Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals Application to its immobilization in two polluted mining soils, **Clay Minerals**, 37 (1): 187– 194.
- 61- Churchman, G. J.; Gates, W. P.; Theng, B. K. G.; Yuan, G. Faiza Bergaya, Benny K. G. Theng and Gerhard Lagaly (ed.), (2006). Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control, **Developments in Clay Science. Handbook of Clay Science. Elsevier**, 1, 625–675.
- 62- Jean Pierre Temga, Jacques Richard Mache, Achille Balo Madi, Jean Pierre Nguetnkam, Dieudonné Lucien Bitom, (2019). Ceramics applications of clay in Lake Chad Basin, Central Africa, **Applied Clay Science**, 171,118-132.
- 63- Ahmed S. Mohammed, (2018). Electrical resistivity and rheological properties of sensing bentonite drilling muds modified with lightweight polymer, **Egyptian Journal of Petroleum**, 27(1), 55-63.
- 64- Kheira Chinoune , Kahina Bentaleb , Zohra Boubberka , Abdelouahab Nadim , Ulrich Maschke, (2016). Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite, **Applied Clay Science**, 123, 64-75.
- 65- R.K.Rowe, (2001). *Geotechnical and geo-environmental engineering*, Hand Book, Kluwer, Academic Publishers, p:693.
- 66- YA. Gerasimov, (1974). *physical Chemistry*, Moscow, 514.
- 67- Hooman Bahmanpour, Sara Awhadi, Javad Enjili, Seyed Mohammad Hosseini, Hamid Raeisi Vanani, Saeid Eslamian, Kaveh Ostad-Ali-Askari, (2017). Optimizing Absorbent Bentonite and Evaluation of Contaminants Removal from Petrochemical Industries Wastewater, **International Journal of Constructive Research in Civil Engineering (IJCRCE)**, 3(2),34-42.
- 68- Udie, A. C., Nwakaudu, S. M. and Abu C., (2016). Evaluation of Available Clay in Nigeria for Suitability as Oil Well Drilling Fluid, **FUTO Journal of Research in Engineering and Technology**, 2(2), 2476 - 8456.

- 69- yan Li, Guangyan Tian, Gongyue Dong, Shansong Bai, Xiaoyu Han, Jinsheng Liang, Junping Meng, Hong Zhang, (2018). Research progress on the raw and modified montmorillonites as adsorbents for mycotoxins: A review, **Applied Clay Science**, 163, 299-311.
- 70- Adel Sharif Hamadi, Riyadh M. Noaman, Thamera Kidher, Ghassan Rokan, Maan Ali, Quraish abass, Dina Naumat, Hamsa Ahmed, (2015). Beneficiation Pretreatment and Chemical Activation Method For Preparation and Characterization of Nano Structure Bentonite, **Eng. &Tech.Journal**, 33Part (B)(9), 1683-1692.
- 71- Djamila Bouazza , Hafida Miloudi, Mehdi Adjdir, Abdelkader Tayeb, Anne Boos, (2018). Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction, **Applied Clay Science**, 151, 118-123.
- 72- Lotfi Sellaoui, Felycia Edi Soetaredjo, Suryadi Ismadji , Yacine Benguerba, Guilherme L. Dotto, Adrián Bonilla Petriciolet, Alírio E. Rodrigues, Abdelmottaleb Ben Lamine, Alessandro Erto, (2018). Equilibrium study of single and binary adsorption of lead and mercury on bentonite- alginate composite: Experiments and application of two theoretical approaches, **Journal of Molecular Liquids**, 253, 160-168.
- 73- Wang Kexin, Ma Hui, Pu Shengyan, Yan Chun, Wang Miaoting, Yu Jing, Wang Xiaoke, Chu Wei, Zinchenko Anatoly, (2019). Hybrid porous magnetic bentonite-chitosan beads for selective removal of radioactive cesium in water, **Journal of Hazardous Materials**, 362, 160-169 .
- 74- P. Mavros, A.C. Daniilidou, N.K. Lazaridis, L. Stergiou, (1994). Color removal from aqueous-solutions. Flotation, **Environ. Technol**, 15, 601–616.
- 75- Enenebeaku K. Conrad , Okorochoa J. Nnaemeka , Enenebeaku E.Uchechi , Anukam Basil , Onyeocha O. Veronica¹, Ogukwe E. Cynthia , Oguzie E. Emeka , (2016). Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution Using Agricultural Waste, **IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)**, 9(9), 39-51.

- 76- Alaa R. Omran , Maysam A. Baiee , Sarab A. Juda , Jasim M. Salman , Ayad F. AlKaim, (2016). Removal of Congo red dye from aqueous solution using a new adsorbent surface developed from aquatic plant (*Phragmites australis*), **International Journal of ChemTech Research CODEN (USA)**, 9(04), 334-342.
- 77- CHE ani Y.B. (2004). Adsorption studies of Dyes Using Clay – Based and Activated carbon adsorbents, **M.CS Thesis** , Universiti Sains Malaysia.
- 78- Suriyaraj S. P., Vijayaraghavan T., Biji P., Selvakumar R., (2014). Adsorption of fluoride from aqueous solution using different phases of microbially synthesized TiO₂ nanoparticles, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2(1), 444-454.
- 79- Bajpai D.N., (2010). *Advanced physical chemistry*, A text book for B.Sc. part III and Hons., 2nd ed., India, 712-724.
- 80- Atkins P., De Paula J., (2013). *Elements of physical chemistry*, Oxford University Press, USA.
- 81- Kannan N. Veemaraj T. (2010). Detoxification of toxic metal ions by sorption onto activated carbon from hevea brasiliensis bark – a comparative study, **Global NEST J.**, 12(2), 197-205.
- 82- J.M. Saleh (1980). *surface Chemistry*, 1st edition, Baghdad University press, Baghdad.
- 83- Rokayia S. Al-Khalisy , Abdul Muhsen A. Al-Haidary & Ammar H. Al-Dujaili (2010). Aqueous Phase Adsorption of Cephalexin onto Bentonite and Activated Carbon , **Separation Science and Technology**, 45(9), 1286-1294.
- 84- T.O. Jimoh, Y.A. Iyaka, M.M. Nubaye (2012). Sorption Study of Co (II), Cu(II) and Pb(II) ions Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Flamboyant Flower (*Delonix regia*), **Amer. J. of Chem.**, 2(3), 165- 170.
- 85- S.A. Anjorin, (2011). Measurement of adsorption capacity of ammonia on some calcium chloride composites, **J. of Industrial Research and Technology**, 3(1), 39-52.

- 86- K.L. Kapoor, (1994). *A text Book of physical Chemistry*, Macmillan India Limited, India, 449-481.
- 87- Hesas R.H., Arami-Niya A., Wandaud W.M.A., Sahu J.N., (2013). Preparation and Characterization of Activated Carbon from Apple Waste by Microwave – Assisted Phosphoric Acid Activation : Application Methylene Blue Adsorption, **BioResources**, 8(2), 2950-2966.
- 88- Yahya S.Al-Degs, Musa I.El-Barghouthi, Amjad H.El-Sheikh, Gavin M.Walker, (2008). Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, **Elsevier, Dyes and Pigment**, 77(1), 16-23.
- 89- صالح ، جلال محمد ، (2004). نضائد الرصاص الحامضية ماضيا وحاضرا ومستقبلا مجلة المجمع العلمي ، الجزء الثاني ، بغداد
- 90- Z.G. Szabo and D. Kallo, (1976). *Contact Catalysis*, Elsevier Scientific publishing Comp., Cobnhagen, 1, 134.
- 91- Bharat Bhushan, (2013). *Introduction to Tribology*, 2nd Edition, A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, book science, Ohio State University.
- 92- C. H. Giles, T. H. Macewan, S. N. Nakhwa, and D. Smith., (1960), Studies in adsorption, part XI: A system of classification of solution adsorption isotherm mechanism and in measurement of specific surface area of solids, **journal Chemical society**, 786, 3973 -3993..
- 93- D. Basmadjian, (1996). *The little Adsorption Book*, London University, London, 366-372.
- 94- Barrow J.M. (1988). *Physical Chemistry*, 5th edition, Me Graw-Hill, New York.
- 95- O'Brien M. N., Radha B., Brown K. A., Jones M. R., Mirkin C. A., (2014). Langmuir Analysis of Nanoparticle Polyvalency in DNA-Mediated Adsorption, **Angewandte Chemie International Edition**, 53(36), 9532-9538.
- 96- Baraka A.M., El-tayieb M.M., Shafai M. El, Mohamed N.Y., (2012). Sorptive removal of phosphate from wastewater using activated red mud, **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, 6(10), 500-510.

- 97- Goel, A. (2006). *Surface Chemistry*. 1st ed. Discovery publishing House. India.
- 98- Yunus Önal, (2006). Kinetics of Adsorption of Dyes from Aqueous Solution Using Activated Carbon Prepared from Waste Apricot, **J. Hazard. Mater.**, 137(3), 1719-1728.
- 99- Gunter Gauglitz, David S. Moore (2014). *Handbook of Spectroscopy*, 2nd Edition, Enlarged . Volume 1.
- 100-Ram Adhar Singh and Vinod Kumar Singh,(1997). Mixed conduction in charge transfer materials based on aromatic diamines and iodine having different mole ratios, *Bull. Mater. Sci*, 20(3), 305-315.
- 101-Skoog A.; Holler F., Crouch S.,(2007). *Principles of instrumental Analysis*, 6 Edition, 336-8, 371-4.
- 102-Chrysanthemum رقية عمران كريم ، (2016). تأثير مستخلصات نبات الداوودي
Culex quinquefasciatus cinerariaefoliu في بعض جوانب الاداء الحياتي لبعوض
(Diptera :Culicidae) . كلية العلوم ، جامعة القادسية ، 69.
- 103-Dong Shen Tong, Cheng Wen Wu, Moses O. Adebajo, Gui Chen Jin, Wei Hua Yu, Sheng Fu Ji and Chun Hui Zhou, (2018). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose derived carbon/montmorillonite nano composites, **Applied Clay Science**, 161, 256–264.
- 104-J.Muthanna, Ahmed, (2017). Adsorption of non –steroidal anti-inflammatory drug from aqueous solution using activated carbons Review, **Journal of Environmental Management**, 190, 274-282.
- 105-B.Rajesh Kumar, T. Subba Rao, (2011). Effect of substrate temperature on structural properties of nanostructured zinc oxide thin film prepared by reactive DC magnetron sputtering, **Digest Journal of Nanomaterials and Bio structures**, 6(3),1281-1287.
- 106-Tarmizi Taher, Risfidian Mohadi, Dedi Rohendi, Aldes Lesbani, (2017). Kinetic and Thermodynamic Adsorption Studies of Congo Red On Bentonite, **AIP Conference Proceedings**, 1823(1), 020028.

- 107-Shilpi Agarwal, Inderjeet Tyagi, Vinod Kumar Gupta, Nahid Ghasemi, Mahdi Shahivand, Maryam Ghasemi, (2016). Kinetics, equilibrium studies and thermodynamics of methylene blue adsorption on ephedra strobilacea saw dust and modified using phosphoric acid and zinc chloride, **Journal of Molecular Liquids**, 218, 208-218.
- 108-O ̇zer Go ̇k, A. Safa O ̇zcan, Adnan O ̇zcan, (2010). Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, *Applied Surface Science*, 256, 5439-5443.
- 109-حنين فاضل عباس، (2016). دراسة حركية وثرموديناميكية لامتزاز بعض الالصبغ باستخدام اوراق الكالبتوز العراقية وجسيمات الفضة النانوية المحضرة منها. كلية العلوم للبنات، جامعة بغداد، 72.
- 110-Y.Gao, R.Wahi,T.A.Kan, C.J.Falkner, L.V.Colvinand, M.B.Tomson, (2004). Adsorption of Cadmium on Anatase Nano Particles- Effect of Crystal size and pH, **Langmuir - American Chemical Society**, 20(22), 9585-9593.
- 111-J. H ̇ari, P. Poly ̇ak¹, D. Mester¹, M. Mi ̇u ̇s ̇ik, M. Omastov ̇a, M. K ̇allay, B Puk ̇anszky, (2016). Adsorption of an active molecule on the surface of halloysite for controlled release application: interaction, orientation, consequences, **Appl. Clay Sci.**,132,167-174.
- 112-Sadiq Al-Kaisy, (2015). *Model Calibration and Optimization of a Protein Purification Process*, Department of Chemical Engineering Lund University, 4.
- 113- M. Lasheen, N. Ammar, and H. Ibrahim, (2012). Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: equilibrium and kinetic studies, **Solid State Sciences**, 14(2), 202–210.
- 114- Alia Salman Kindeel, Ibtisam Jameel Dawood, Manhel Remon Aziz, (2013). Synthesis and Characterization of some Mixed Ligand Complexes Containing (8-hydroxyquinoline) and (2-picoline) with some Metal Ions, **J. Baghdad for Sci.**, 10(2), 396-404.
- 115-B. Dhir and R. Kumar, (2010). Adsorption of heavy metals by Salvinia biomass and agricultural residues, **International Journal of Environmental Research**, 4, (3), 427–432.

- 116-L. Tofan, R. Wenkert, C. Paduraru, P. Carmen, (2014). Natural and waste materials as green sorbents for Cd(II) removal from aqueous effluents, **Environmental Engineering and Management Journal**, 15(5), 1049–1058.
- 117- زهراء اسماعيل حسن، (2017)، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، جامعة القادسية كلية العلوم - قسم الكيمياء - المجلد 6 ، العدد (3)
- 118-K.L.Kapoor, (1994). *A text Book of physical chemistry*, Macmillan India Limited , 449-481.

Summary

Summary

In this research, five charge transfer complexes were prepared by reacting of some donor aromatic compounds of electrons such as *p*-aminodiphenylamine (PADPA), *O*-tolidine (*O*-TOL.) and *p*-phenylenediamine (PPDA) with iodine and dichloroacetic acid (DClAA) as electrons acceptor using absolute ethanol as a solvent at 25°C.

The variables such as acceptor volume, temperature, time and pH which can effect on the stability of complex compounds were studied by using UV-Vis technique.

Charge transfer of these five compounds was studied using Job method and mole ratio (donor ratio: acceptor ratio 1:1), and molar absorptivity coefficient (ϵ_{CT}) was calculated and found to be with the range of (2505.46- 4643.32) L.mol⁻¹.cm⁻¹. This indicated that type of transfer is ($\pi \rightarrow \pi^*$). Sandell sensitivity was also measured and found to be from 0.0667 to 0.1428 $\mu\text{g.cm}^{-2}$.

These five complex compounds were also prepared as a solid state using 1:1 for each donor and acceptor, and their molecular structures were identified by determination of melting point, solubility, infrared spectra and U.V- Visible spectral.

Finally, the adsorption of *p*-aminodiphenylamine complex with iodine was studied on two surfaces which are locally available bentonite clay and arundo plant which were collected from Tigris river (Adhamiya zone). Several treatments for these samples were done in order to obtain surface that has good selectivity and activity to use it as a absorbent surface for this complex. This complex is one of the causes of water pollution that produced from manufacture of pigments and other hospital waste. The surface of the bentonite and the arundo plant were identified before and after adsorption using different

Summary

techniques such as UV-Vis spectroscopy, FTIR and atomic force microscopy (AFM).

UV-Vis spectroscopy technique was used to determine the amount of adsorbate for the first complex (PADPA – I₂) on the clay and plant surfaces under different conditions such as equilibrium time, weight of the adsorbent material (0.1-0.5 g), temperature (10,25,37.5,50)° C, pH (1.68-9.87), and partical size (75,150,250) μm.

The results of this study indicated that the isotherms of complex adsorption (1) on clay and plant surfaces and using Frondlich and Lankmeyer equations is L₁ according to Giles classify at low temperature degrees and then they converted to S₁ shape at high temperatures. While, in general the type of adsorption isotherms is L₁ when using the arundo plant as a surface of the complex (1).

The thermodynamic functions such as enthalpy (ΔH°), entropy (ΔS°) and Gibbs free energy (ΔG°) were estimated to explain the results of complex adsorption (1). The obtained results showed that reaction is endothermic and the processing is spontaneous.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
&Scientific Research
University of Baghdad
College of Education for Pure
Science / Ibn AL-Haitham
Department of Chemistry



**Spectroscopic and Adsorption studies of charge
transfer complexes of some amino aromatic
Donors with some acceptors**

A Thesis

**Submitted to collage of Education for pure sciences Ibn
Al-Haitham, University of Baghdad in partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master of science in
Chemistry**

BY
Zainab Raad Mamdoh

**B. Sci. in Chemistry / College of Education Ibn
Al-Haytham - University of Baghdad 2005**

Supervised by
Asst.Prof.Dr.Sahira S.Abd-Ulrazzaq

1440A.H

2019A.C