



اثرات حلال و وابستگی ثابت‌های تشکیل کمپلکس Cd-PAN به قدرت یونی در محیط میسلی-آبی با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری

مجید محمدحسینی*، مهدی رحیمی^۱، مهدی نکوئی^۱، حسین علی مشایخی^۲

^۱دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

^۲دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تنکابن، گروه شیمی، تنکابن، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۱۰/۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۱/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۱/۱۹

چکیده

در این مقاله به روند تشکیل کمپلکس بین یون‌های کادمیم با لیگاند ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول (PAN) در محیط‌های مختلف الکلی و میسل غیر یونی پرداخته شده است. برای انحلال بیشتر کمپلکس‌های تشکیل شده اثر یک سورفاکتانت غیر یونی (تریتون X-۱۰۰) مورد بررسی قرار گرفته است. پس از ثابت شدن طیف‌های جذبی کمپلکس و لیگاند، کمپلکسی که دارای بالاترین جذب بود با طول موج ۵۵۰ نانومتر برای ادامه کار انتخاب گردید. در همین راستا پس از بهینه‌سازی مقادیر pH، تریتون X-۱۰۰، زمان و غلظت‌های فلز و لیگاند، نسبت استوکیومتری در کمپلکس Cd: PAN با انجام روش‌های جاب و نسبت مولی در قدرت‌های یونی مختلف (۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ مول بر لیتر)، به صورت ۱:۱ حاصل شد. در نهایت مقادیر عددی ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های حاصله در قدرت‌های یونی مختلف محاسبه گردید. با توجه به نتایج حاصل مشخص شد که کمپلکس‌های تشکیل شده از نظر ترمودینامیکی پایدار بوده و استفاده از محیط میسل برای انحلال کمپلکس‌های تشکیل شده جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کادمیم، ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول (PAN)، اسپکتروفوتومتری.

۱. مقدمه

قرار دارد. این عنصر، با عنصرهای روی و جیوه هم‌گروه است [۲]. لیگاند مورد استفاده در این مقاله ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول (PAN) بوده که ساختار آن در شکل ۱ آورده شده است. این لیگاند یکی از عوامل شلاته‌کننده‌ی معمول در اندازه‌گیری‌های کمی برپایه اسپکتروفوتومتری، جذب اتمی و پلاسمای زوج القایی است.

کادمیم عنصری بسیار مهم و مؤثر در زندگی و تجارت محسوب می‌شود. کادمیم عنصری نسبتاً کمیاب، نرم، سفید مایل به آبی، بی‌بو و فلز انتقالی سمی است که به راحتی با چاقو بریده می‌شود. بیشتر خصوصیات این عنصر شبیه روی بوده و در بسیاری از موارد مانند آن عمل می‌کند. این عنصر به‌عنوان محصول فرعی از روی به دست می‌آید. کادمیم و ترکیبات محلول آن بسیار سمی هستند [۱]. کادمیم در گروه IIB و در دوره‌ی پنجم جدول تناوبی

* عهده دار مکاتبات: مجید محمدحسینی

نشانی: شاهرود - دانشگاه آزاد اسلامی - دانشکده علوم - گروه شیمی

تلفن: ۰۹۱۲۳۰۰۷۷۸۲ پست الکترونیکی: majidmohammadhosseini@yahoo.com

۱-۱. اثر قدرت یونی

تعادلهای مربوط به گونه‌های یونی توسط تمام یون‌های حاضر در محلول تحت تأثیر قرار می‌گیرند. مفیدترین معیار غلظت کل یون‌ها در محلول، قدرت یونی (μ) است که به صورت زیر تعریف می‌شود.

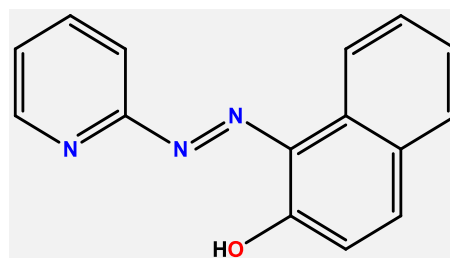
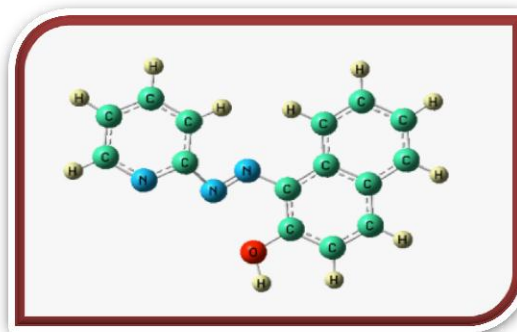
$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

در این معادله C_i غلظت گونه‌ی i و Z_i بار گونه‌ی i است. عمل جمع کردن برای تمام یون‌های موجود در محلول انجام می‌شود. به نظر می‌رسد افزودن هر نمک «بی‌اثر» حلالیت ترکیبات یونی را افزایش می‌دهد.

۲-۱. مواد فعال سطح (سورفاکتانت‌ها)

سورفاکتانت‌ها یا عوامل فعال سطح، به موادی گفته می‌شود که برهم کنش‌های سطحی را از طریق افزایش جذب در سطح مشترک بهبود می‌بخشند [۹]. در چنین سیستم‌هایی مرزهای بین فازها، مهم‌ترین فاکتور تعیین‌کننده‌ی ویژگی‌های عملی هستند. براساس تعریف فوق، پنج نوع سطح مشترک وجود دارد که عبارتند از: جامد-گاز، جامد-مایع، جامد-جامد، مایع-گاز و مایع-مایع [۶-۴]. مهم‌ترین اثر سورفاکتانت‌ها روی خواص فیزیکی سیستم، زمانی است که یکی از فازها، مایع باشد. مواد فعال‌کننده‌ی سطحی یکی از مهم‌ترین افزودنی‌های آلی به فاز متحرک هستند که برهم کنش آن‌ها با نمونه‌ی مورد تجزیه، موجب ایجاد تعادلات ثانویه می‌گردد [۱۰-۷].

محلول‌های شامل مواد فعال سطحی، خواص فیزیکی غیرطبیعی از خود نشان می‌دهند. در محلول‌های رقیق، ماده‌ی فعال سطحی مانند یک حل‌شونده‌ی نرمال عمل می‌کند و در حالتی که ماده‌ی فعال سطحی یونی باشد، رفتار الکترولیت‌های نرمال مشاهده می‌شود. اما در غلظت‌های بالا تغییر ناگهانی و قابل توجهی در بعضی از خواص فیزیکی این گونه محلول‌ها مانند حلالیت، فشار اسمزی، مقدار کدورت، هدایت الکتریکی و کشش سطحی، اتفاق می‌افتد. این تغییرات به واسطه‌ی تجمع قابل توجهی است که بین مولکول‌های فعال سطحی اتفاق افتاده است. مک‌باین توانست این رفتار ظاهراً غیر عادی را براساس تجمع منظم یون‌های سطحی یا به عبارتی



شکل ۱- ساختار لیگاند ۱- (۲- پیریدیل آزو) - ۲- نفتول (PAN).

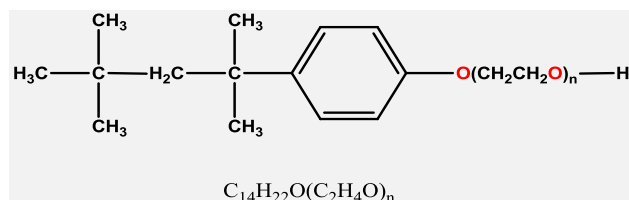
شیمی عناصر واسطه عمدتاً با شیمی ترکیبات کئوردیناسیون ارتباط دارد. امروزه ترکیبات کئوردیناسیون که معمولاً "کمپلکس نامیده می‌شوند، نقش بسیار مهمی در زندگی روزمره‌ی ما ایفا می‌کنند. تعریف کمپلکس به طور معمول دشوار به نظر می‌رسد. در عین حال، یک کمپلکس هنگام ترکیب تعدادی یون و یا مولکول با اتم مرکزی تشکیل می‌شود، تا گونه‌ای دربردارنده‌ی تعداد اتم‌هایی که به طور مستقیم به اتم مرکزی متصل است، افزون بر ظرفیت (حالت اکسایش) عادی آن اتم به وجود آید. کمپلکس‌ها ممکن است خنثی (بدون بار)، کاتیونی (بار مثبت) و یا آنیونی (بار منفی) باشند. گروه‌هایی که با اتم مرکزی پیوند دارند را لیگاند و یا مولکول‌های دهنده‌ی الکترون می‌نامند. در تشکیل یک کمپلکس در اغلب موارد لیگاند‌ها یک جفت الکترون به فلز و یا اتم مرکزی دیگر می‌دهند. بنابراین کمپلکس‌ها، از تشکیل پیوند کووالانس کئوردینانس به وجود می‌آیند [۲].

امروزه این ترکیبات در زمینه‌های مختلف از جمله شیمی تجزیه، سنتز مواد آلی، فرآیندهای کاتالیزوری صنعتی و نیز درک فرآیندهای بیولوژیکی کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند [۳].

فعال سطحی برای حلالیت بیشتر کمپلکس‌های تشکیل شده استفاده شد.

۳-۱. تریتون X-۱۰۰

تریتون X-۱۰۰ یک سورفاکتانت غیر یونی است که ساختار آن در شکل ۲ نشان داده شده است، که در این فرمول تعداد متوسط اتیلن اکساید بین ۹ تا ۱۰ می‌باشد [۶].



شکل ۲- ساختار تریتون X-۱۰۰.

محلول تریتون X-۱۰۰ در بالاتر از CMC می‌تواند مواد آلی غیرمحلول را با ایجاد میسل‌ها حل کند. یعنی در ابتدا تعداد زیادی میسل تشکیل می‌شود. سپس کمپلکس‌های تشکیل شده در این تحقیق که در فاز آلی قرار دارند توسط میسل‌ها جذب می‌شوند. هر قدر تعداد میسل‌ها بیشتر باشد، حلالیت کمپلکس‌ها نیز بیشتر خواهد بود. بدین صورت از رسوب کردن کمپلکس‌ها جلوگیری نموده و باعث حلالیت بیشتر آن‌ها خواهد شد.

۲. بخش تجربی

۱-۲. مواد و روش‌ها

روش مرسوم برای تشکیل کمپلکس Cd: PAN، مخلوطی از کادمیم نترات، لیگاند PAN، تریتون X-۱۰۰، اتانول، سدیم هیدروکسید، دی سدیم هیدروژن فسفات، سیتریک اسید، پتاسیم کلرید و هیدروکلریک اسید است. روش‌های متداول به کار گرفته شده برای بررسی نسبت استوکیومتری لیگاند: فلز در ساختار کمپلکس‌های یونی عبارت‌اند از:

(۱) روش تغییرات پیوسته (روش جاب)

(۲) روش نسب مولی

(۳) روش نسب شیبی

در بین این روش‌ها، روش جاب و روش نسب مولی از اعتبار به

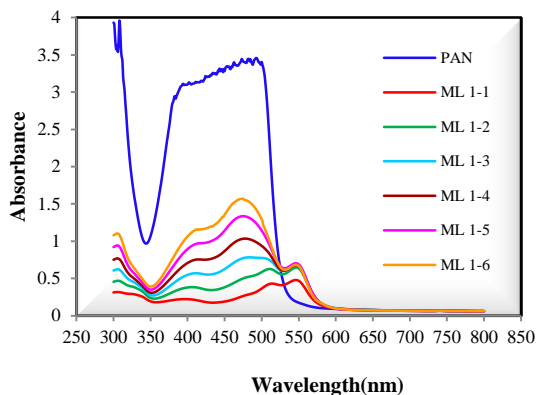
تشکیل میسل‌ها که در آن زنجیر هیدروکربنی آب‌گریز به سمت داخل میسل جهت‌یابی شده و گروه‌های آب‌دوست در تماس با توده‌ی محلول آبی قرار گرفته باشند، توضیح دهد. غلظتی که در مقابل بالاتر از آن میسل تشکیل می‌شود، غلظت بحرانی میسل یا CMC می‌نامند. بنابراین عمل میسلی شدن، مکانیزمی است که به دنبال عمل جذب اتفاق افتاده و در آن انرژی محلول فعال سطحی ممکن است کاهش یابد.

وقتی عمل میسلی شدن از نقطه نظر انرژی بر حسب زنجیرهای هیدروکربنی مولکول‌های فعال سطحی در نظر گرفته می‌شود، فاکتورهای زیر را باید به حساب آورد:

الف) برهم کنش‌های مولکولی بین زنجیره‌های هیدروکربنی در داخل میسل یک موقعیت مطلوب از نظر انرژی را خواهد داشت. در واقع این حالت مطلوب‌تر از هنگامی است که یک مولکول فعال سطحی حل می‌شود و برهم کنش آب-هیدروکربن در میان است.

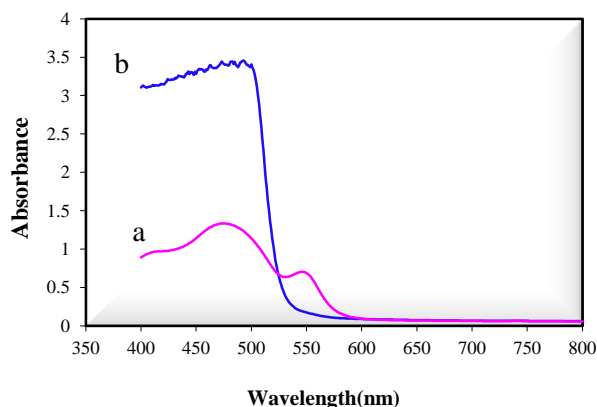
ب) عمل میسلی شدن باعث به وجود آمدن برهم کنش قوی آب-آب (پیوند هیدروژنی) می‌شود، چرا که اگر میسلی شدن اتفاق نیفتد و مولکول فعال سطحی به تنهایی در محلول وجود داشته باشد باعث ایجاد جدایی بین مولکول‌های آب می‌شود. این مهم‌ترین فاکتور در تشکیل میسل و هم‌چنین در فرآیند جذب در سطح مشترک محلول آبی است. چنین اثری را اثر هیدروفوبیک نیز می‌گویند. اطلاع در مورد اندازه و شکل میسل‌ها را می‌توان با استفاده از پخش نور، سانتیفرژ، ویسکوزیته و پخش اشعه‌ی X در زاویه‌ی کم تعیین کرد.

فاکتورهای متعددی در غلظت بحرانی میسل مؤثر می‌باشند. که یکی از فاکتورهای مؤثر در غلظت بحرانی میسل، افزایش قسمت آب‌گریز (هیدروفوبیک) مولکول‌های فعال سطحی است که تشکیل میسل را آسان‌تر می‌سازد. در محلول آبی شامل مواد فعال یونی، غلظت بحرانی میسل تقریباً با اضافه شدن هر گروه CH_2 نصف می‌شود. برای مواد غیر یونی این اثر حتی بیشتر گزارش شده است. معمولاً این روند تا تعداد حدود شانزده کربن C_{16} ادامه و در بالاتر از تعداد C_{18} ، غلظت بحرانی میسل تقریباً ثابت می‌ماند. این مسئله احتمالاً به دلیل کلاف شدن زنجیره‌های هیدروکربنی در فاز آبی می‌باشد [۵]. در این پروژه از تریتون X-۱۰۰ به عنوان ماده‌ی



شکل ۳- طیف‌های جذبی لیگاند و کمپلکس با نسبت‌های مختلف فلز و لیگاند.

۴-۲. طیف‌های جذبی لیگاند مورد استفاده و کمپلکس انتخاب شده در شکل ۴، طیف‌های جذبی کمپلکس شامل ۱ میلی‌لیتر از Cd^{2+} با غلظت $4 \times 10^{-4} M$ و ۵ میلی‌لیتر از PAN با غلظت $10^{-4} M$ و لیگاند که در یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری به حجم رسیده‌اند، آورده شده است. این طیف‌ها دلالت بر این حقیقت دارند که طول موج ۵۵۰ نانومتر جهت تعیین ثابت‌های پایداری گزینه‌ی مناسبی است.



شکل ۴- طیف جذبی کمپلکس و لیگاند (a) نشان‌دهنده‌ی کمپلکس PAN: Cd²⁺ و b لیگاند PAN است.

۵-۲. بهینه‌سازی پارامترها

به منظور دستیابی به بهترین حد تشخیص و حساسیت، لازم است که پارامترهای مختلف غلظتی بهینه شوند. روش رسیدن به شرایط بهینه، روش تک‌عاملی است. بدین صورت که همه‌ی پارامترها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می‌شود. کمیت مورد اندازه‌گیری در بهینه کردن فاکتورهای فوق، مقدار جذب نمونه‌ها است.

مراتب بالاتری نسبت به روش نسبت شیبی برخوردار هستند. در نهایت با انجام دادن روش جاب نسبت استوکیومتری لیگاند به فلز تعیین شده و با استفاده از روش نسبت مولی، این نسبت تأیید می‌شود.

۲-۲. محلول‌سازی

جهت انجام آزمایش، محلول‌های ۰/۰۱ مولار از (۲-پیریدیل-آزو)-۲-نفتول (PAN) و کادمیم نترات به ترتیب از حل کردن ۰/۲۴۹۳ گرم در اتانول و ۰/۳۰۸ گرم در آب مقطر حاصل شدند. هم‌چنین، محلول ۲ درصد تریتون X-۱۰۰ از انحلال ۲ میلی‌لیتر از آن در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و لرم تهیه شد.

روش ساخت محلول بافر دی سدیم هیدروژن فسفات-سیتریک اسید با pH برابر با ۶/۶ عبارت است از تهیه‌ی محلول‌های (۱) و (۲): محلول (۱) دی سدیم هیدروژن فسفات ۰/۲ مولار که از انحلال ۷/۱۶۴ گرم $(Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O)$ در مقدار کافی آب مقطر و محلول (۲) سیتریک اسید ۰/۱ مولار از انحلال ۱/۹۲۱ گرم از آن در مقدار کافی آب مقطر بدست می‌آید.

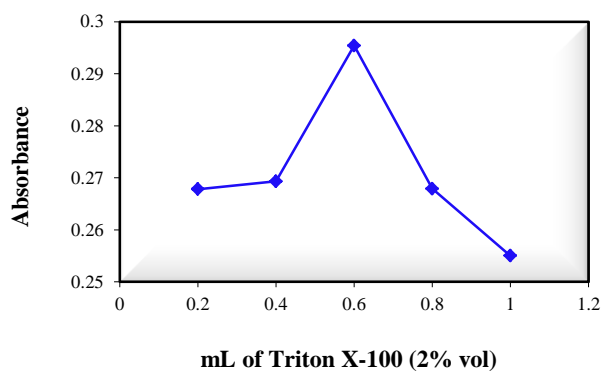
نهایتاً جهت نیل به pH=۶/۶، به ترتیب ۱۴/۵۵ و ۵/۴۵ میلی‌لیتر از محلول‌های ۱ و ۲ به یک بشر اضافه شد.

محلول ۲/۰ مولار پتاسیم کلرید از انحلال ۳۷/۲۸ گرم از پتاسیم کلرید در مقدار کافی آب مقطر تهیه شد.

برای رسیدن به قدرت‌های یونی ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ به ترتیب ۱/۲۵، ۳/۷۵ و ۶/۲۵ میلی‌لیتر از محلول پتاسیم کلرید (۲/۰M) به بالن‌های حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری اضافه شده و نهایتاً به حجم می‌رسد.

۳-۲. طیف‌های جذبی لیگاند مورد استفاده و کمپلکس‌های تشکیل شده.

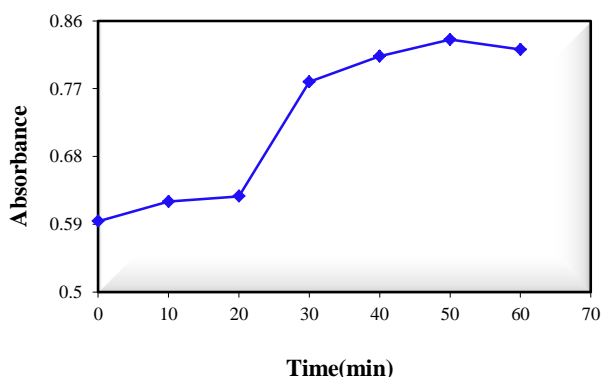
در این مرحله نسبت‌های حجمی مختلفی از فلز و لیگاند (۱) میلی‌لیتر از Cd^{2+} با غلظت $4 \times 10^{-4} M$ و به ترتیب ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ میلی‌لیتر از PAN با غلظت $10^{-4} M$ در یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری ساخته شد. در شکل ۳، طیف‌های جذبی مربوطه با غلظت $4 \times 10^{-4} M$ از کادمیم و لیگاند PAN، آورده شده است.



شکل ۶- اثر مقدار تریتون X-100 بر روند تغییرات جذب کمپلکس.

۳-۵-۲. بررسی اثر زمان

در یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری به ترتیب مقدار ۵/۰ میلی‌لیتر از بافر با pH=۶/۶ و ۱ میلی‌لیتر از محلول 4×10^{-4} مولار کادمیم (II) و ۰/۶ میلی‌لیتر از محلول ۲/۰ درصد تریتون X-100 و ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول 4×10^{-4} مولار ۱- (۲- پیریدیل آزو)- نفتول افزوده پس از افزودن آخرین قطره از محلول ۱- (۲- پیریدیل آزو)- نفتول، زمان با کرومومتر اندازه‌گیری شد. سپس محلول با اتانول به حجم رسانده و پس از یکنواخت شدن محلول، مقادیر جذب آن در محدوده‌ی ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد (شکل ۷).



شکل ۷- اثر زمان بر روند تغییرات جذب کمپلکس.

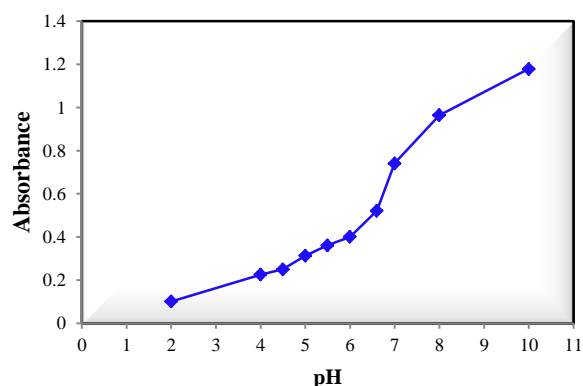
۶-۲. شرایط بهینه

با توجه به نتایج حاصل از بررسی‌های انجام شده، مناسب‌ترین شرایط تجربی برای تعیین ثابت‌های تشکیل کمپلکس کادمیم (II)- ۱- (۲- پیریدیل آزو)- نفتول به صورت زیر انتخاب گردید.

پارامترهایی که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند، عبارتند از: ۱- اثر pH ۲- مقدار تریتون X-100-۳ اثر زمان

۱-۵-۲. بررسی اثر pH

برای بررسی اثر pH بر جذب کمپلکس Cd-PAN، جذب محلول‌های شامل 4×10^{-4} مولار PAN و 4×10^{-4} مولار Cd^{2+} در محدوده‌ی pH ۲ تا ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). با توجه به این نتایج، در کلیه‌ی آزمایش‌ها pH برابر با ۶/۶ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. چرا که در pH های بالاتر ظهور کدورت در محیط عمل منجر به نمود پدیده‌های نامطلوبی مانند پخش و انحراف از قانون بیر-لامبرت می‌شود. هم‌چنین در محیط‌های بسیار اسیدی امکان پروتون‌دار شدن هترواتم‌های دهنده‌ی الکترون وجود داشته که نهایتاً فرآیند تشکیل کمپلکس را مختل می‌کند. بدین ترتیب، pH های نه چندان اسیدی و نه چندان بازی جهت تعیین ثابت‌های پایداری کمپلکس‌ها، مناسب و منطقی به نظر می‌رسند.



شکل ۵- اثر pH بر روند تغییرات جذب کمپلکس.

۲-۵-۲. بررسی اثر مقدار تریتون X-100

در یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری به ترتیب مقدار ۵/۰ میلی‌لیتر از بافر با pH=۶/۶ و ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول 4×10^{-4} مولار کادمیم (II) و مقادیر متفاوتی از محلول ۲/۰ درصد تریتون X-100 افزوده و ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول 4×10^{-4} مولار ۱- (۲- پیریدیل آزو)- نفتول افزوده و با اتانول به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت شدن محلول، جذب آن در محدوده‌ی ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید (شکل ۶). بر اساس نتایج حاصل، مقدار ۰/۶ میلی‌لیتر (از محلول ۲/۰ درصد حجمی- حجمی) تریتون X-100 به عنوان مقدار بهینه، جهت ادامه‌ی کار انتخاب شد.

جدول ۲- داده‌های جذبی روش جاب در مورد کمپلکس کادمیم(II)-۱- (۲)- پیریدیل آزو)-۲- نفتول در قدرت‌های یونی مختلف.

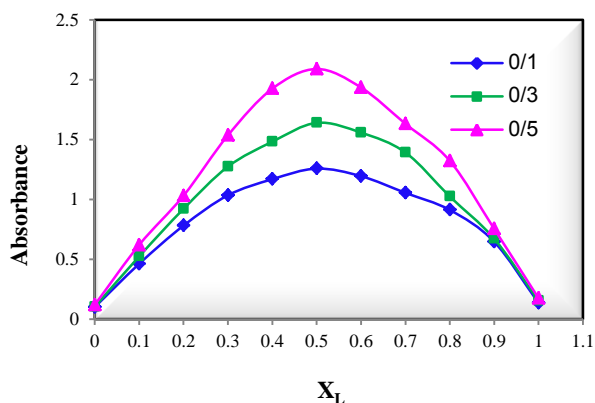
کسر مولی لیگاند	جذب		
	قدرت یونی ۰/۵	قدرت یونی ۰/۳	قدرت یونی ۰/۱
۰	۰/۱۲۱۱	۰/۱۰۴۷	۰/۱۰۲۴
۰/۱	۰/۶۲۱	۰/۵۲۵	۰/۴۶۳۱
۰/۲	۱/۰۳۲	۰/۹۲۲	۰/۷۸۲۲
۰/۳	۱/۵۳۵۷	۱/۲۷۴۳	۱/۰۳۵۱
۰/۴	۱/۹۲۵	۱/۴۸۲۳	۱/۱۶۹۴
۰/۵	۲/۰۸۹۴	۱/۶۳۹۸	۱/۲۵۷۸
۰/۶	۱/۹۳۴۸	۱/۵۵۸۲	۱/۱۹۴۷
۰/۷	۱/۶۳۱۹	۱/۳۹۲۲	۱/۰۵۵۵
۰/۸	۱/۳۲۲۶	۱/۰۲۵	۰/۹۱۲۸
۰/۹	۰/۷۵۴۸	۰/۶۷۲۲	۰/۶۴۷
۱	۰/۱۷۵۹	۰/۱۵۳۷	۰/۱۳۶۳

pH = ۶/۶، ۰/۶ میلی‌لیتر از محلول ۲/۰ درصد حجمی - حجمی تریتون ۱۰۰-X و زمان ۵۰ دقیقه.

۲-۷. تعیین ترکیب کمپلکس در شرایط بهینه

با استفاده از روش تغییرات پیوسته (روش جاب) جذب محلول‌های کمپلکس کادمیم(II)-۱- (۲)- پیریدیل آزو)-۲- نفتول با غلظت کل 4×10^{-4} مولار در ناحیه‌ی مرئی (در طول موج ۵۵۰ نانومتر) تحت شرایط بهینه و در قدرت‌های یونی مختلف ناشی از پتاسیم کلرید اندازه‌گیری شد. ترکیب محلول‌های به کار رفته در روش جاب در جدول ۱ آمده است. نتایج به دست آمده در جدول ۲ و شکل ۸ نشان داده شده است. در نتایج حاصل بیشترین جذب در کسر مولی لیگاند برابر با ۰/۵ دیده می‌شود که نشان دهنده ترکیب کمپلکس با نسبت فلز به لیگاند ۱:۱ است.

جدول ۱- ترکیب بالن‌های روش جاب کمپلکس کادمیم(II)-۱- (۲)- پیریدیل آزو)-۲- نفتول.



شکل ۸- منحنی روش جاب برای کمپلکس در طول موج ۵۵۰ نانومتر و قدرت‌های یونی ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ پتاسیم کلرید.

هم‌چنین با انجام روش نسبت مولی در قدرت یونی ۰/۱ مول بر لیتر از پتاسیم کلرید، ترکیب کمپلکس با نسبت ۱:۱ (فلز:لیگاند) تأیید شده و منحنی آن در (شکل ۹) آمده است.

شماره بالن	کسر مولی لیگاند	لیگاند $4 \times 10^{-4} M$	فلز $4 \times 10^{-4} M$	بافر	تریتون X-۱۰۰
۱	۰	۰	۱۰	۵	۰/۶
۲	۰/۱	۱	۹	۵	۰/۶
۳	۰/۲	۲	۸	۵	۰/۶
۴	۰/۳	۳	۷	۵	۰/۶
۵	۰/۴	۴	۶	۵	۰/۶
۶	۰/۵	۵	۵	۵	۰/۶
۷	۰/۶	۶	۴	۵	۰/۶
۸	۰/۷	۷	۳	۵	۰/۶
۹	۰/۸	۸	۲	۵	۰/۶
۱۰	۰/۹	۹	۱	۵	۰/۶
۱۱	۱	۱۰	۰	۵	۰/۶

$$[C] = A_c / \varepsilon \quad (3)$$

همچنین غلظت‌های تعادلی کادمیم $[Cd^{2+}]$ و لیگاند $[L^-]$ در نقطه‌ی ماکزیمم (شکل ۱۰) با استفاده از معادلات (۴) و (۵) قابل تعیین است:

$$C_M = [Cd^{2+}] + [C] \quad (4)$$

$$C_L = [L] + [C] \quad (5)$$

با قراردادن معادلات (۳)، (۴) و (۵) در معادله‌ی (۲)، مقادیر ثابت‌های تشکیل (β) محاسبه شد و نتایج حاصل در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴- مقادیر ثابت‌های تشکیل کمپلکس در طول موج ۵۵۰ نانومتر و در قدرت‌های یونی مختلف.

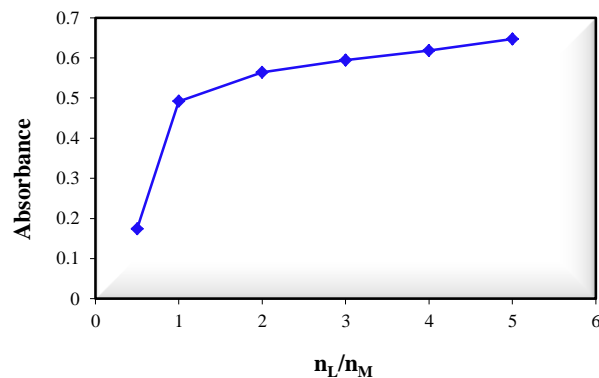
قدرت یونی	نسبت فلز- لیگاند L/M	ضریب جذب مولی (ε) λ=۵۵۰ nm
۰/۱	۱:۱	۸۰۳/۹۵
۰/۳	۱:۱	۸۳۶/۵۴
۰/۵	۱:۱	۸۷۷/۶۲

۹-۲-۱. وابستگی ثابت‌های تشکیل کمپلکس به قدرت یونی

با تعیین ضرایب جذب مولی و ترکیب کمپلکس، با استناد به اطلاعات جذبی به‌دست آمده از انجام روش تغییرات پیوسته (روش جاب) در قدرت‌های یونی مختلف، ثابت‌های تشکیل کمپلکس مورد محاسبه قرار گرفت. با استفاده از این نتایج، مقادیر لگاریتمی ثابت‌های تشکیل (جدول ۵) محاسبه شد و نمودارهای وابستگی لگاریتم ثابت‌های تشکیل بر حسب ریشه‌ی دوم قدرت یونی رسم گردید. برای کمپلکس کادمیم (II) - ۱ - (۲) پیریدیل آزو- ۲ - نفتول با توجه به (شکل ۱۰) با افزایش قدرت یونی از 0.1 moldm^{-3} تا 0.5 ثابت‌های تشکیل افزایش می‌یابد.

جدول ۵- مقادیر لگاریتم ثابت‌های تشکیل کمپلکس در قدرت‌های یونی مختلف.

قدرت یونی	ثابت تشکیل (logβ) λ=۵۵۰ nm
۰/۱	۲/۹۰۵۲۳
۰/۳	۲/۹۲۲۴۹
۰/۵	۲/۹۴۳۳۱



شکل ۹- منحنی روش نسبت مولی برای کمپلکس در طول موج ۵۵۰ نانومتر.

۹-۲-۲. ضرایب جذب مولی کمپلکس در قدرت‌های یونی مختلف

مقادیر ضریب جذب مولی کمپلکس در قدرت‌های یونی مختلف، از قسمت خطی نمودارهای روش جاب در کسر مولی بالای لیگاند، جایی که تقریباً تمام یون‌های فلز به شکل کمپلکس درآمده‌اند، تعیین شده و نتایج مربوطه در جدول ۳ آورده شده‌اند.

جدول ۳- ضرایب جذب مولی کمپلکس کادمیم (II) - ۱ - (۲) پیریدیل آزو- ۲ - نفتول در طول موج ۵۵۰ نانومتر و در قدرت‌های یونی مختلف.

قدرت یونی	ضریب جذب مولی (ε) λ=۵۵۰ nm
۰/۱	۱۵۴۲۶/۳۳۹
۰/۳	۱۹۵۹۲/۶۱۵
۰/۵	۲۴۱۹۹/۱۴۴

۹-۲-۳. محاسبات ثابت‌های تشکیل

رویکرد محاسبه‌ی ثابت‌های تشکیل مشابه روش پیشنهادی توسط فرخ قریب و همکاران در مقالات متعدد مربوطه است [۱۱] تا [۲۰]. با توجه به این که کادمیم (II) با ۱ - (۲) پیریدیل آزو- ۲ - نفتول، کمپلکس پایدار با نسبت استوکیومتری فلز:لیگاند، ۱ به ۱ را تشکیل می‌دهد، واکنش تشکیل کمپلکس به صورت معادله‌ی (۱) قابل نمایش است:



ثابت‌های تشکیل کمپلکس از معادله‌ی (۲) به دست می‌آید:

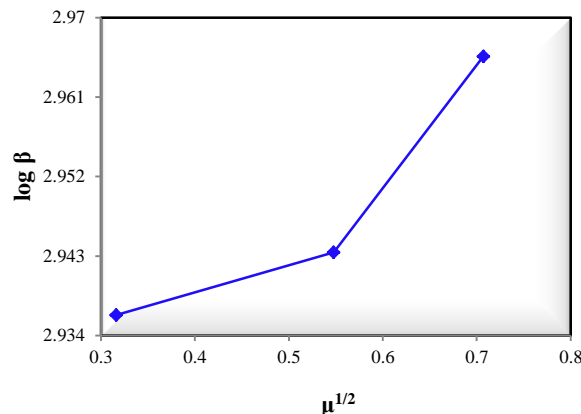
$$\beta = [CdL^+] / [Cd^{2+}][L^-] \quad (2)$$

در نقطه‌ی ماکزیمم (شکل ۱۱) غلظت کمپلکس (CdL_2) یا $[C]$ از معادله‌ی (۳) به دست می‌آید:

در شرایط بهینه‌ی غلظت، pH، مقدار تریتون X-100 و زمان با تغییر قدرت یونی، تغییری در نسبت استوکیومتری فلز:لیگاند در کمپلکس‌های تشکیل شده به وجود نمی‌آید و فقط ثابت‌های تشکیل آن‌ها افزایش می‌یابد. بالا بودن ثابت تشکیل مهر تأییدی بر پایداری ترمودینامیکی کمپلکس‌های مربوطه است.

۴. مراجع

- [۱] ف.آ. کاتن، ج. ویلکینسون، شیمی معدنی پیشرفته، جلد سوم، مرکز نشر دانشگاهی، ایران، (۱۳۷۳).
- [۲] م. اسدی، کمپلکس‌ها و عناصر واسطه‌ی ردیف اول، انتشارات دانشگاه شیراز، ایران، (۱۳۷۶).
- [۳] ر. راهنماکوزانی، استخراج کاتیون‌های فلزی (نیکل، کبالت و منگنز) به وسیله‌ی فاز جامد و اندازه‌گیری آن‌ها با روش‌های دستگاهی، پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، دانشکده‌ی شیمی، (۱۳۸۳).
- [۴] ط. تقویان، آزمایشگاه شیمی تجزیه، ایران، (۱۳۷۹).
- [۵] ع. صلابت، شیمی سطح، مفاهیم و کاربردها: با نگرشی بر کاتالیزورهای ناهمگن، انتشارات دانشگاه اراک، (۱۳۸۰).
- [6] <http://www.Chemistrystore.com / Triton X-100. htm-29k>.
- [7] <http://chemfsm.blogspot.com>
- [8] M. Kooti, Shahid Chamran, Iran, Uni. 1 (1996) 106.
- [9] D. Myers, Surfactant Science and Technology, VCH publishers (1998).
- [10] <http://teacherlearner.persianblog.ir/post/40>
- [11] F. Gharib and M. Mollaie, *J. Chem. Eng. Data.*, 44 (1999) 77.
- [12] F. Gharib, K. Zare and K. Majlesi, *J. Chem. Eng. Data.*, 45 (2000) 833.
- [13] F. Gharib, K. Zare and Khorrami, *J. Chem. Eng. Data.*, 40 (2002) 186.
- [14] F. Gharib, *J. Chem. Eng. Data.*, 49 (2004) 271.
- [15] F. Gharib, *J. Chem. Eng. Data.*, 41 (1996) 1322.
- [16] F. Gharib, *J. Chem. Eng. Data.*, 45 (2000) 210.
- [17] F. Gharib, *J. Chem. Eng. Data.*, 50 (2005) 196.
- [18] F. Gharib and K. Zare, *J. Chem. Eng. Data.*, 46 (2001) 1140.
- [19] F. Gharib and L. Afrazeheh, *J. Chem. Eng. Data.*, 48 (2003) 999.
- [20] K. Majlesi and K. Zare, *J. Chem. Eng. Data.*, 48 (2003) 680.



شکل ۱۰- لگاریتم ثابت‌های تشکیل کمپلکس بر حسب ریشه‌ی دوم قدرت یونی.

۲-۹-۲. تعیین ضرائب جذب مولی، ثابت تشکیل و لگاریتم ثابت تشکیل تصحیح شده

با توجه به جذب ناچیز لیگاند (به صورت خالص) جهت نیل به صحیح‌ترین نتایج ثابت‌های تشکیل، شایسته است که جذب آن از جذب کمپلکس در کسرهای مولی مورد نظر در روش جاب کسر شده و محاسبات عیناً تکرار شود. با لحاظ کردن جذب لیگاند، مقادیر تصحیح شده‌ی ضرائب جذب مولی، ثابت تشکیل و لگاریتم ثابت تشکیل در جدول ۶ آورده شده است.

جدول ۶- ثابت‌های تشکیل تصحیح شده در قدرت‌های یونی مختلف برای کمپلکس.

پارامتر	قدرت یونی		
	۰/۵	۰/۳	۰/۱
E_{corr}	۲۳۰۹۹/۷۷	۱۸۶۳۱/۹۹	۱۴۵۷۴/۴۶
β_{corr}	۸۸۲/۳۹	۸۳۹/۴۵	۸۰۵/۲۹
$\log \beta_{corr}$	۲/۹۴۶	۲/۹۲۴	۲/۹۰۶

۳. نتیجه گیری

تریتون X-100 با درصد حجمی- حجمی بهینه می‌تواند به نحو قابل توجهی باعث افزایش انحلال کمپلکس‌های تشکیل شده در محیط آبی شود و این عامل فعال سطحی غیر یونی به دلیل عدم سمی بودن، فراوانی و شفافیت نوری جایگزین مناسبی برای مخلوط حلال‌های آلی است. روش‌های جاب و نسبت مولی، در شرایط بهینه برای کمپلکس کادمیم (II) - ۱ - (۲- پیریدیل آزو) - ۲ - نفتول نسبت استوکیومتری فلز: لیگاند ۱ به ۱ را تأیید می‌نماید.