



## وابستگی ثابت‌های تشکیل کمپلکس کادمیم (II)-۴- (۲- پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR) به قدرت یونی در محیط‌های آبی، الکلی و عوامل فعال سطحی غیر یونی به روش اسپکتروفوتومتری

مجید محمدحسینی\*، مهدی نکویی، مهدی رحیمی

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۹/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۱۱/۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱۱/۱۱

### چکیده

این مقاله به روند تشکیل کمپلکس بین یون‌های کادمیم با عامل شلاته‌کننده‌ی توانمند ۴-(۲- پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR) در محیط‌های مختلف آبی، الکلی و میسل غیر یونی اختصاص دارد. پس از ثبت طیف‌های جذبی کمپلکس و لیگاند، کمپلکس دارای بالاترین جذب با طول موج بیشینه‌ی جذب ۵۲۶ نانومتر جهت ادامه‌ی کار انتخاب شد. در همین راستا پس از بهینه‌سازی pH، مقدار تریتون X-۱۰۰، زمان، مقدار اتانول و غلظت‌های فلز و لیگاند، نسبت استوکیومتری در کمپلکس Cd:PAR با اعمال روش‌های جاب و نسبت مولی در حضور انواع مختلف نمک‌های زمینه در قدرت‌های یونی ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ مول بر لیتر، به صورت ۱:۱ حاصل شد. نهایتاً مقادیر عددی ثوابت تشکیل کمپلکس‌های حاصله در قدرت‌های یونی مختلف محاسبه گردید. نتایج دلالت بر پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده از دیدگاه ترمودینامیکی دارد.

واژه‌های کلیدی: کادمیم، ۴-(۲- پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR)، اسپکتروفوتومتری.

### ۱. مقدمه

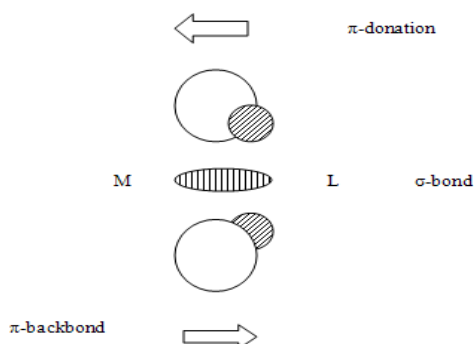
عین حال، یک کمپلکس هنگام ترکیب تعدادی یون و یا مولکول با اتم مرکزی تشکیل می‌شود، تا گونه‌ای دربردارنده‌ی تعداد اتم‌هایی که به طور مستقیم به اتم مرکزی متصل است، افزون بر ظرفیت (حالت اکسایش) عادی آن اتم به وجود آید. کمپلکس‌ها ممکن است خنثی (بدون بار)، کاتیونی (بار مثبت) و یا آنیونی (بار منفی)

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

\* عهده دار مکاتبات: مجید محمدحسینی

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

تلفن: ۰۹۱۲۳۰۰۷۸۲ پست الکترونیک: E-mail: majidmohammadhosseini@yahoo.com



شکل ۲- انواع برهم کنش های فلز- لیگاند در کمپلکس ها.

علاوه بر پایین بودن انرژی برهمکنش پیوند  $\sigma$  لیگاند-فلز، سایر برهمکنش ها ماهیت پیوند  $\pi$  دارند چه در حالتی که تراکم الکترونی روی لیگاند به فلز انتقال یابد (دهنده  $\pi$ ) و چه در حالتی که دانسیته الکترونی اضافی روی فلز که به لیگاند انتقال می یابد (پیوند برگشتی  $\pi$ ). در عمل، مقدار متوسط این سه نوع برهمکنش، تعیین کننده تراکم نهایی الکترونی بر روی لیگاند است [۴].

## ۲. بخش تجربی

### ۱-۲. مواد و روش ها

روش عمومی برای تشکیل کمپلکس Cd:PAR، مخلوطی از کادمیم نیترات، لیگاند PAR، تریتون X-۱۰۰، اتانول، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، پتاسیم کلرید، استیک اسید و سدیم استات است. در منابع علمی، سه روش متداول به کار گرفته شده برای بررسی نسبت استوکیومتری لیگاند : فلز در ساختار کمپلکس های یونی عبارتند از:

(۱) روش تغییرات پیوسته (روش جاب)

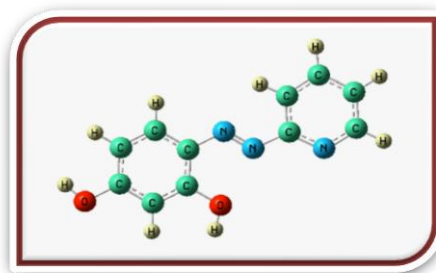
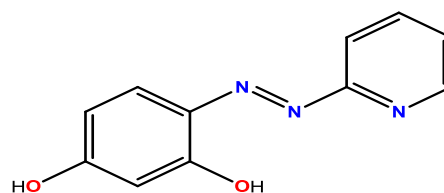
(۲) روش نسب مولی

(۳) روش نسب شیبی

در بین این روش ها، روش جاب و روش نسبت مولی از اعتبار به مراتب بالاتری نسبت به روش نسب شیبی برخوردار هستند. نهایتاً با اعمال روش جاب نسبت استوکیومتری لیگاند به فلز تعیین و با روش نسبت مولی، این نسبت تأیید می شود.

باشند. گروه هایی که با اتم مرکزی پیوند دارند را لیگاند و یا مولکول های دهنده الکترون می نامند. در تشکیل یک کمپلکس در اغلب موارد لیگاندها یک جفت الکترون به فلز و یا اتم مرکزی دیگر می دهد. بنابراین کمپلکس ها، از تشکیل پیوند کووالانس کنوردینانس به وجود می آیند [۱].

امروزه این ترکیبات در زمینه های مختلف از جمله شیمی تجزیه، سنتز مواد آلی، فرآیندهای کاتالیزوری صنعتی و نیز درک فرآیندهای بیولوژیکی کاربردهای زیادی پیدا کرده اند [۲]. کادمیم در گروه IIB و در دوره ی پنجم جدول تناوبی قرار دارد. این عنصر، با عنصرهای روی و جیوه هم گروه است [۳]. لیگاند مورد استفاده در تحقیق اخیر PAR بوده که ساختار آن در (شکل-۱) آورده شده است. این لیگاند یکی از عوامل شلاته کننده ی معمول در اندازه گیری های کمی مبتنی بر اسپکتروفوتومتری، جذب اتمی و پلاسما ی زوج القائی است.



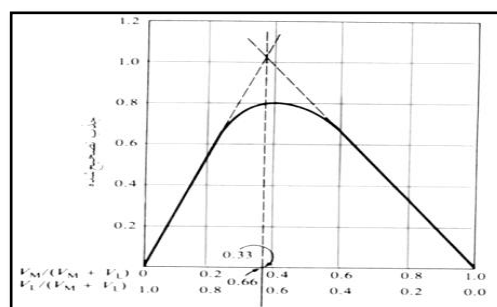
شکل ۱- ساختار لیگاند ۴- (۲- پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR).

### ۱-۱. اثر فلز بر لیگاند

بررسی اولیه ی برهمکنش بین فلز و لیگاند نشان دهنده ی وجود سه نوع برهمکنش پیوندی است که بایستی مورد توجه قرار گیرند (شکل-۲).

## ۱-۱-۲. روش تغییرات پیوسته

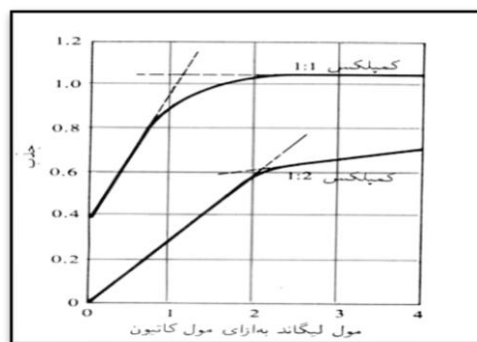
در روش تغییرات پیوسته (شکل-۳)، محلول‌های کاتیون و لیگاند با غلظت‌های تجزیه‌ای یکسان به طریقی مخلوط می‌شوند که کل حجم و کل مول‌های واکنش‌دهنده‌ها در هر مخلوط ثابت بماند، ولی نسبت مولی واکنش‌دهنده‌ها به‌طور سیستماتیک تغییر کند (مثلاً ۱:۹، ۸:۲، ۷:۳ و ...). در این روش از نقطه‌ی تلاقی دو امتداد منحنی، ساختار استوکیومتری کمپلکس قابل تعیین خواهد بود.



شکل ۳- منحنی تغییرات پیوسته.

## ۲-۱-۲. روش نسبت مولی

در روش نسبت مولی (شکل-۴)، یک سری از محلول‌هایی تهیه می‌شود که در آن‌ها غلظت تجزیه‌ای یک واکنش‌دهنده (معمولاً کاتیون) ثابت نگه‌داشته می‌شود، در حالی که غلظت دیگری با روند افزایشی تغییر داده می‌شود. در این روش نقطه‌ی شکست نمودار منطبق بر نسبت بهینه‌ی لیگاند به فلز است.



شکل ۴- منحنی نسبت مولی.

## ۳-۱-۲. روش نسب شیبی

این روش به ویژه برای کمپلکس‌های ضعیف مفید است، ولی تنها در سیستم‌هایی کاربرد دارد که در آن‌ها یک کمپلکس تک تشکیل می‌شود. در این روش فرض بر این است که (۱) واکنش تشکیل کمپلکس را می‌تواند توسط مقدار اضافی زیادی از هر یک از واکنش‌دهنده‌ها تکمیل کرد و (۲) در این شرایط از قانون بیر پیروی می‌شود [۵].

## ۲-۲. محلول سازی

محلول ۰/۰۰۱ مولار ۴-۲ (پیریدیل آزو)-رزورسینول (PAR) از حل کردن ۰/۰۲۱۵۲ گرم از آن در اتانول مرک و به حجم رساندن آن با اتانول در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلول ۰/۰۰۱ مولار کادمیم نترات از حل کردن ۰/۰۳۰۸ گرم از آن در آب مقطر و به حجم رساندن آن با آب مقطر در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری به دست می‌آید.

محلول ۰/۰۰۱ مولار کادمیم نترات از حل کردن ۰/۰۳۰۸ گرم از آن در آب مقطر و به حجم رساندن آن با آب مقطر در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری به دست می‌آید.

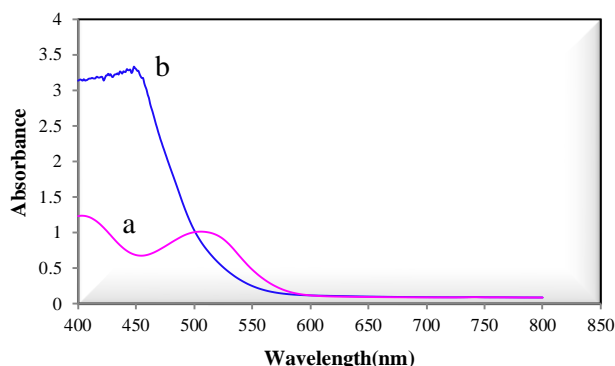
محلول ۲ درصد تریتون ۱۰۰-X از حل کردن ۲ میلی‌لیتر تریتون مرک در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری و به حجم رساندن آن با آب مقطر تهیه شد.

محلول بافر استیک‌اسید- سدیم استات با pH برابر با ۵/۸۹ به روش زیر تهیه شد

محلول شماره (۱): سدیم استات ۰/۲ مولار که از انحلال ۲/۷۲۲ گرم  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  در مقدار کافی آب مقطر و به حجم رساندن آن در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری حاصل می‌شود.

محلول شماره (۲): استیک‌اسید گلاسیال ۰/۲ مولار که از انحلال ۱/۱۶ میلی‌لیتر استیک‌اسید گلاسیال در مقدار کافی آب مقطر و به حجم رساندن آن در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری حاصل می‌شود.

نهایتاً برای تهیه‌ی بافر با  $\text{pH}=5/89$ ، به ترتیب ۹/۵ و ۰/۵ میلی‌لیتر از محلول‌های شماره‌ی ۱ و ۲ به یک بشر اضافه می‌شود [۶].



شکل ۶- طیف جذبی کمپلکس و لیگاند (a) نشان‌دهنده‌ی کمپلکس Cd:PAR و b) لیگاند PAR است.

## ۲-۵. بهینه‌سازی پارامترها در تعیین ثابت‌های تشکیل کمپلکس مربوطه

به منظور دستیابی به بهترین حد تشخیص و حساسیت، لازم است که پارامترهای مختلف غلظتی (از قبیل غلظت حلال، pH و ...) بهینه شوند. روش نیل به شرایط بهینه، روش تک‌عاملی است. بدین صورت که همه‌ی پارامترها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که بایستی بهینه شود تغییر داده شد. کمیت مورد اندازه‌گیری در بهینه کردن فاکتورهای فوق، مقدار جذب نمونه‌ها است.

پارامترهایی که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند، عبارتند از: ۱- اثر pH، ۲- مقدار تریتون X-۱۰۰، ۳- اثر زمان، ۴- مقدار اتانول.

برای تنظیم pH، در کلیه‌ی موارد از محلول‌های ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید و سود استفاده شد.

## ۲-۵-۱. بررسی اثر pH

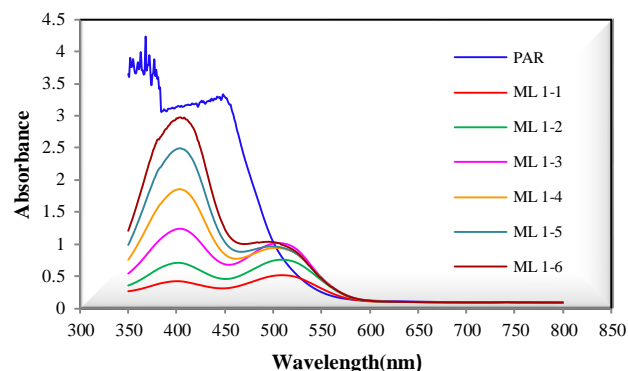
جهت بررسی اثر pH بر جذب کمپلکس کادمیم (II)-۴-۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول، جذب محلول‌های شامل  $4 \times 10^{-4}$  مولار ۴-۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول و  $4 \times 10^{-4}$  مولار  $Cd^{2+}$  بررسی و نتایج به‌دست آمده در (شکل ۷-)، نشان داده شده است. در این مرحله، pH برابر ۵/۸۹ به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد. چرا که در این pH‌های بالاتر رسوب مشاهده می‌شود که منجر به نمود پدیده‌های نامطلوبی مانند پخش و انحراف از قانون بیر-لامبرت

محلول ۲/۰ مولار پتاسیم کلرید از انحلال ۳۷/۲۸ گرم از پتاسیم کلرید در مقدار کافی آب مقطر و سپس به حجم رساندن در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری تهیه می‌شود.

برای نیل به قدرت‌های یونی ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ به ترتیب ۱/۲۵، ۳/۷۵ و ۶/۲۵ میلی‌لیتر از محلول مادر پتاسیم کلرید (۲/۰M) به بالن‌های حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری اضافه شده و نهایتاً به حجم می‌رسد. در تمام مراحل از آب دوبار تقطیر و اتانول ۹۶ درصد استفاده شده است. هم‌چنین تمام اندازه‌گیری‌های جذبی در دمای ثابت ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، انجام شده‌اند.

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

در این مرحله نسبت‌های حجمی مختلفی از فلز و لیگاند ساخته شد. در (شکل ۵-)، طیف‌های جذبی مربوطه با غلظت  $4 \times 10^{-4} M$  از کادمیم و لیگاند PAR، آورده شده است.



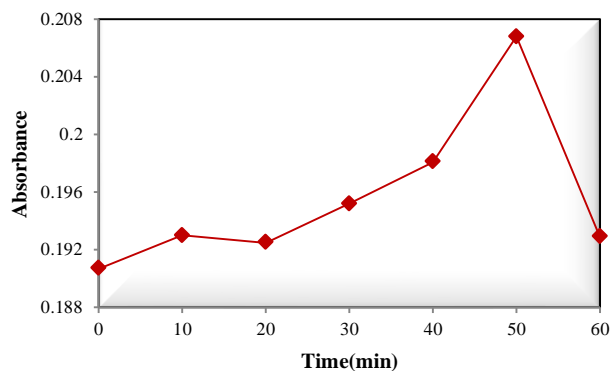
شکل ۵- طیف‌های جذبی لیگاند و کمپلکس با نسبت‌های مختلف فلز و لیگاند.

## ۲-۴. طیف‌های جذبی لیگاند مورد استفاده و کمپلکس انتخاب شده

شواهد تجربی نشان داد که کمپلکس تشکیل شده با نسبت حجمی لیگاند : فلز ۳ به ۱ (شکل ۶-) از سایر کمپلکس‌ها مناسب‌تر بوده و در ادامه طول‌موج ۵۲۶ نانومتر جهت تعیین ثوابت پایداری انتخاب شد.

## ۲-۵-۳. بررسی اثر زمان

در یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری به ترتیب مقدار ۴/۰ میلی‌لیتر از بافر با  $\text{pH} = 5/89$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول  $4 \times 10^{-4}$  مولار کادمیم (II)، ۰/۸ میلی‌لیتر تریتون ۱۰۰-X، ۳/۰ میلی‌لیتر از محلول  $4 \times 10^{-4}$  مولار ۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول افزوده پس از اضافه کردن آخرین قطره از محلول ۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول، زمان با کرومومتر اندازه‌گیری شد. سپس محلول با اتانول به حجم رسانده و پس از یکنواخت شدن محلول، مقادیر جذب آن اندازه‌گیری گردید. بر اساس نتایج حاصل (شکل-۹)، زمان ۵۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه، جهت ادامه‌ی کار انتخاب شد.

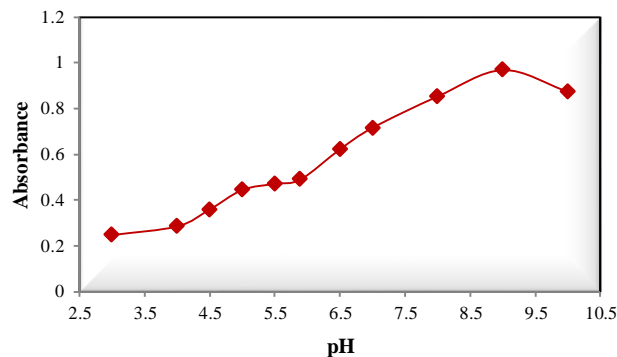


شکل ۹- اثر زمان بر روند تغییرات جذب کمپلکس.

## ۲-۵-۴. بررسی مقدار اتانول

در یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری به ترتیب مقدار ۴/۰ میلی‌لیتر از بافر با  $\text{pH} = 5/89$ ، ۱ میلی‌لیتر از محلول  $4 \times 10^{-4}$  مولار کادمیم (II)، ۰/۸ میلی‌لیتر تریتون ۱۰۰-X، ۳/۰ میلی‌لیتر از محلول  $4 \times 10^{-4}$  مولار ۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول و مقادیر متفاوتی از اتانول افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت شدن هر محلول، جذب آن اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل در (شکل-۱۰) آمده است. بر اساس نتایج حاصل، مقدار ۴ میلی‌لیتر اتانول به عنوان مقدار بهینه، جهت ادامه‌ی کار انتخاب شد.

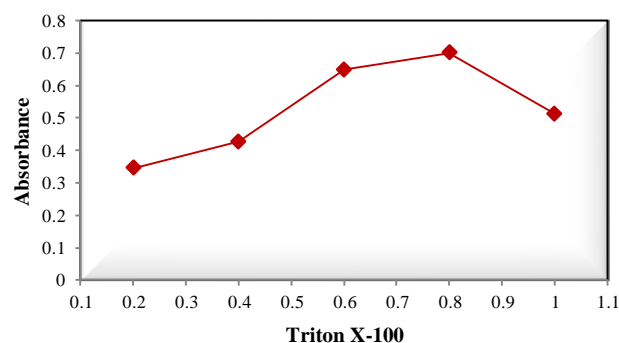
می‌شود. هم‌چنین در محیط‌های بسیار اسیدی امکان پروتون‌دار شدن هترواتم‌های دهنده‌ی الکترون وجود داشته که نهایتاً فرآیند تشکیل کمپلکس رامختل می‌سازد. بدین ترتیب،  $\text{pH}$ ‌های نه چندان اسیدی و نه چندان بازی جهت تعیین ثوابت پایداری کمپلکس‌ها، مناسب و منطقی به نظر می‌رسند.



شکل ۷- اثر pH بر روند تغییرات جذب کمپلکس.

## ۲-۵-۲. بررسی اثر مقدار تریتون ۱۰۰-X

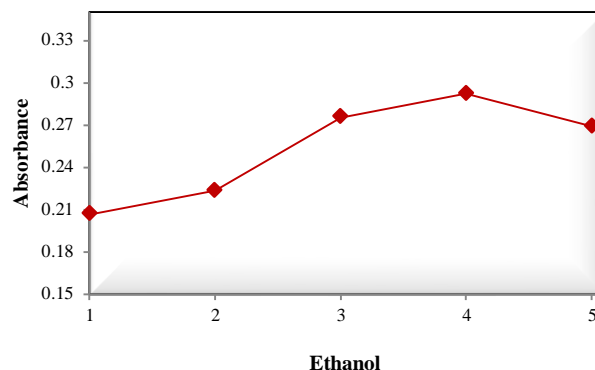
در یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری به ترتیب مقدار ۴/۰ میلی‌لیتر از بافر با  $\text{pH} = 5/89$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول  $4 \times 10^{-4}$  مولار کادمیم (II)، ۳/۰ میلی‌لیتر از محلول  $4 \times 10^{-4}$  مولار ۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول و مقادیر متفاوتی از تریتون ۱۰۰-X افزوده اضافه و با اتانول به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت شدن محلول، جذب آن اندازه‌گیری شد. نتایج در (شکل-۸)، نمایش داده شده است. بر اساس نتایج حاصل، مقدار ۰/۸ میلی‌لیتر از تریتون ۱۰۰-X به عنوان مقدار بهینه، جهت ادامه‌ی کار انتخاب شد.



شکل ۸- اثر مقدار تریتون ۱۰۰-X بر روند تغییرات جذب کمپلکس.

جدول ۱- ترکیب بالن‌های روش جاب کمپلکس کادمیم(II)-۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول.

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	۴	۰/۸
۲	۰/۱	۱	۹	۴	۰/۸
۳	۰/۲	۲	۸	۴	۰/۸
۴	۰/۳	۳	۷	۴	۰/۸
۵	۰/۴	۴	۶	۴	۰/۸
۶	۰/۵	۵	۵	۴	۰/۸
۷	۰/۶	۶	۴	۴	۰/۸
۸	۰/۷	۷	۳	۴	۰/۸
۹	۰/۸	۸	۲	۴	۰/۸
۱۰	۰/۹	۹	۱	۴	۰/۸
۱۱	۱	۱۰	۰	۴	۰/۸



شکل ۱۰- اثر مقدار اتانول 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)-۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول به صورت زیر انتخاب گردید.  $pH = 5/89$ ، ۴ میلی‌لیتر اتانول، ۰/۸ میلی‌لیتر از محلول ۲/۰ درصد حجمی - حجمی تریتون X-۱۰۰ و زمان ۵۰ دقیقه

### ۷-۲. تعیین ترکیب کمپلکس در شرایط بهینه

پس از به کارگیری روش تغییرات پیوسته (روش جاب)، جذب محلول‌های کمپلکس کادمیم(II)-۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول با غلظت اولیه  $4 \times 10^{-4} M$  و PAR در طول موج ۵۲۶ نانومتر تحت شرایط بهینه و در قدرت‌های یونی مختلف ناشی از پتاسیم کلرید اندازه‌گیری شد. ترکیب بالن‌ها و نتایج به دست آمده از ترکیب محلول‌های به کار رفته در روش جاب به ترتیب در (جداول ۱- و ۲) و (شکل ۱۱- نشان داده شده است. در نتایج حاصل بیشترین جذب در کسر مولی لیگاند برابر با ۰/۵ دیده می‌شود که نشان دهنده‌ی ترکیب کمپلکس با نسبت فلز به لیگاند ۱:۱ است.

جدول ۲- داده‌های جذبی روش جاب در مورد کمپلکس کادمیم(II)-۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول در قدرت‌های یونی مختلف.

کسر مولی لیگاند	جذب	
	قدرت یونی ۰/۵	قدرت یونی ۰/۳
۰	۰/۰۷۶۶۱	۰/۰۸۹۵
۰/۱	۰/۱۷۶۴	۰/۱۹۸۴
۰/۲	۰/۲۵۸۶	۰/۲۹۷۱
۰/۳	۰/۳۰۱۴	۰/۳۷۲۹
۰/۴	۰/۳۴۰۳	۰/۴۳۳۴
۰/۵	۰/۳۷۵۲	۰/۴۷۲۵
۰/۶	۰/۳۳۹۸	۰/۴۱۶۳
۰/۷	۰/۲۷۱۸	۰/۳۳۶۹
۰/۸	۰/۲۱۲۳	۰/۲۵۴۷
۰/۹	۰/۱۵۵۱	۰/۱۸۲۴
۱	۰/۰۹۷۹	۰/۱۰۵۷

## ۹-۲. محاسبات ثابت‌های تشکیل

رویکرد محاسبه‌ی ثوابت تشکیل مشابه روش پیشنهادی توسط فرخ قریب و همکاران در مقالات متعدد مربوطه است [۷ تا ۱۶]. با توجه به این که کادمیم (II) با ۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول، 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:

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

در نقطه‌ی ماکزیمم (شکل-۱۱) غلظت کمپلکس ( $[\text{CdL}_2]$  یا  $[\text{C}]$ ) از معادله‌ی (۳) به دست می‌آید:

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

هم‌چنین غلظت‌های تعادلی کادمیم  $[\text{Cd}^{2+}]$  و لیگاند  $[\text{L}^{-}]$  در نقطه‌ی ماکزیمم (شکل-۱۱) با استفاده از (معادلات (۴) و (۵)) قابل تعیین است:

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

$$C_L = [\text{L}^{-}] + [\text{C}] \quad (5)$$

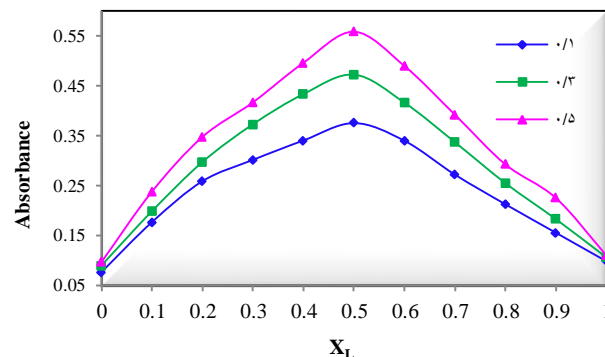
با قراردادن معادلات (۳)، (۴) و (۵) در معادله‌ی (۲)، مقادیر ثابت‌های تشکیل ( $\beta$ ) محاسبه شد و نتایج حاصل در (جدول-۴) نشان داده شده است.

جدول ۴- مقادیر ثابت‌های تشکیل کمپلکس در طول موج ۵۲۶ نانومتر و در قدرت‌های یونی مختلف.

قدرت یونی	نسبت فلز-لیگاند L/M	ضریب جذب مولی (ε) λ=۵۲۶ nm
۰/۱	۱:۱	۸۶۳/۶۷
۰/۳	۱:۱	۸۷۷/۹۱
۰/۵	۱:۱	۹۲۳/۸۵

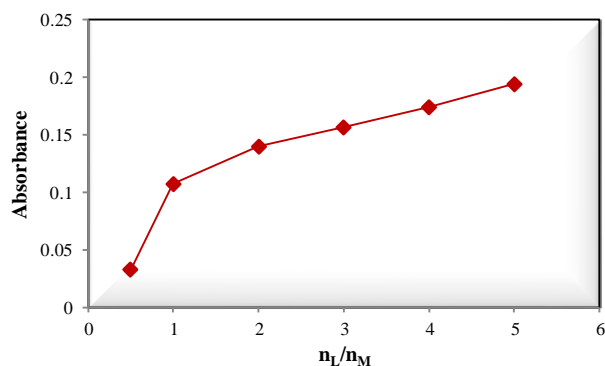
## ۹-۲-۱. وابستگی ثابت‌های تشکیل کمپلکس به قدرت یونی

با تعیین ضرایب جذب مولی و ترکیب کمپلکس، با استناد به اطلاعات جذبی به دست آمده از انجام روش تغییرات پیوسته



شکل ۱۱- منحنی روش جاب برای کمپلکس در طول موج ۵۲۶ 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-۱۲) آمده است.



شکل ۱۲- منحنی روش نسبت مولی برای کمپلکس در طول موج ۵۲۶ نانومتر.

## ۸-۲. 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) درج شده‌اند.

جدول ۳- ضرایب جذب مولی کمپلکس کادمیم (II) ۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول در طول موج ۵۲۶ نانومتر و در قدرت‌های یونی مختلف.

قدرت یونی	ضریب جذب مولی (ε) λ=۵۲۶ nm
۰/۱	۴۳۹۰/۶۸
۰/۳	۵۴۷۱/۲۸
۰/۵	۶۲۶۰/۵۱

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

پارامتر	قدرت یونی		
	۰/۵	۰/۳	۰/۱
$\epsilon_{\text{corr}}$	۵۵۷۴/۲۶	۴۸۱۰/۶۵	۳۷۷۸/۸۰
$\beta_{\text{corr}}$	۹۴۲/۴۹	۸۹۱/۷۵	۸۷۷/۵۴
$\log \beta_{\text{corr}}$	۲/۹۷۴۳	۲/۹۵۰۲	۲/۹۴۳۳

### ۳. نتیجه گیری

تریتون  $X-100$  با درصد حجمی - حجمی بهینه می‌تواند به نحو مؤثری باعث افزایش انحلال کمپلکس‌های کم محلول 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) - ۴ - (۲) پیریدیل آزو- رزورسینول نسبت استوکیومتری فلز: لیگاند ۱ به ۱ را تأیید می‌نماید. در شرایط بهینه غلظت، pH، مقدار تریتون  $X-100$ ، اتانول، دما و زمان با تغییر قدرت یونی، تغییری در نسبت استوکیومتری فلز: لیگاند در کمپلکس‌های تشکیل شده به وجود نمی‌آید و فقط ثوابت تشکیل آن‌ها افزایش می‌یابد. بالا بودن ثابت تشکیل مهر تأییدی بر پایداری ترمودینامیکی کمپلکس‌های مربوطه است.

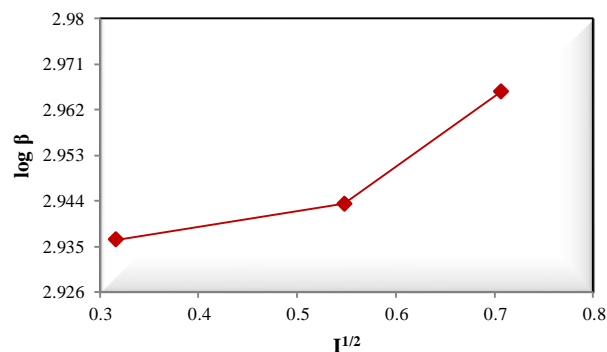
### ۴. مراجع

- [۱] م. اسدی، کمپلکس‌ها و عناصر واسطه‌ی ردیف اول، انتشارات دانشگاه شیراز، ایران، (۱۳۷۶).
- [2] M. Kooti, *Shahid Chamran, Iran, Uni.* 1 (1996) 106.
- [۳] ف. آ. کاتن، ج. ویلکینسون، شیمی معدنی پیشرفته، جلد سوم، مرکز نشر دانشگاهی، ایران، (۱۳۷۳).
- [۴] ر. آ. هندرسون، مکانیسم واکنش‌های معدنی عناصر واسطه، انتشارات دانشگاه زنجان، ایران، (۱۳۸۲).
- [5] D. Skoog and D. West, *Ins. of Analy. Chem.*, (1991).
- [۶] ط. تقویان، آزمایشگاه شیمی تجزیه، ایران، (۱۳۷۹).
- [7] F. Gharib and M. Mollaie, *J. Chem. Eng. Data.*, 44 (1999) 77.

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) - ۴ - (۲) پیریدیل آزو- رزورسینول با توجه به (شکل-۱۳) با افزایش قدرت یونی از  $0.1 \text{ moldm}^{-3}$  تا  $0.5$  ثابت‌های تشکیل افزایش می‌یابد.

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

قدرت یونی	ثابت تشکیل ( $\log \beta$ ) $\lambda=526 \text{ nm}$
۰/۱	۲/۹۳۶۳
۰/۳	۲/۹۴۳۴
۰/۵	۲/۹۶۵۶



شکل ۱۳- 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 ثوابت 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.



- [13] F. Gharib, *J. Chem. Eng. Data.*, 50 (2005) 196.
- [14] F. Gharib and K. Zara, *J. Chem. Eng. Data.*, 46 (2001) 1140.
- [15] F. Gharib and L. Afrazehe Dogaheh, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 999.
- [16] K. Majlesi and K. Zara, *J. Chem. Eng. Data.*, 48 (2003) 680.
- [8] F. Gharib, K. Zare and K. Majlesi, *J. Chem. Eng. Data.*, 45 (2000) 833.
- [9] F. Gharib, K. Zare and Khorrami, *J. Chem. Eng. Data.*, 40 (2002) 186.
- [10] F. Gharib, *J. Chem. Eng. Data.*, 49 (2004) 271.
- [11] F. Gharib, *J. Chem. Eng. Data.*, 41 (1996) 1322.
- [12] F. Gharib, *J. Chem. Eng. Data.*, 45 (2000) 210.

