اصطناع وتوصيف ودراسة الخواص التحليلية لـ حمض '2،'3 –دي هيدروكسي–'5–نترو–آزوبنزن–4–سلفونيك

عبد القادر الأزرق[1]

تاريخ الإيداع 2014/12/14
قبل للنشر في 2015/02/16

الملخص

اِصطُنع حمض '2، '3 – دي هيدروكسي – '5 – نترو– آزوبنزن –4 – سلفونيك الذي أظهر خواص تحليلية وتطبيقات واسعة في مجال الكيمياء التحليلية، لاستخدامه كاشفاً لتحديد الأيونات المعدنية بالطريقة الطيفية الضوئية، ومشعراً في معايرات التعقيد بواسطة الكاشف EDTA.

يتميز المركب المحضر بأنه عديم اللون في الأوساط الحامضية القوية عند $pH \leq 2.5$ ويتحول لونه إلى الأصفر في مجال الوسط الضعيف الحموضة والمعتدل إذ إنّ pH يرواح بين (7.8–2.8)، ويصبح لونه برتقالياً محمراً عند قيم pH ترواح بين (12–7.8) وينقلب لونه إلى اللون الأحمر القرمزي في الوسط القلوي القوي أي عند $pH \geq 13$؛ لذا فمن الممكن استخدامه كمشعر في معايرات التعديل.

حـدَدت قـيم الـ pKa لهـذا المركـب بطـريقتين (حسـابية وبيانيـة)، وكانـت مسـاوية للقـيم ($pKa_1 = 7.08 \pm 0.06$), ($pKa_2 = 12.25 \pm 0.08$).

دُرس معقد المركب المحضر مع ايونات الرصاص الثنائي بالطرائق الطيفية اللونية عند λ_{max}=430nm، وحدد معامل الامتصاصية الجزيئية للمعقد الناتج من تفاعل حمض '2،'3 – دي هيدروكسي – '5– نترو– آزوبنزن –4 – سلفونيك مع أيونات الرصاص عند طول موجة الامتصاص الأعظمي، وكانت قيمته تساوي إلى ($\varepsilon_{\lambda max}$= 13125±50 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$)، كما حُسب ثابت الاستقرار لهذا المعقد وكان مساوياً إلى (logβ=12.20±0.40)، ويعدُّ هذا المركب مشعراً معدنياً نموذجياً، ويمكن استخدامه في المعايرة بالطريقة الكومبليكسومترية.

الكلمات المفتاحية: حمض '2، '3 - دي هيدروكسي– '5- نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك، مشعرات حمض– أساس، مشعرات معايرات التعقيد بـ EDTA.

[1] أستاذ مساعد، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، **سورية**.

Synthesis and characterization of 2',3'- Dihydroxi – 5'- nitro azobenzene - 4- sulfonic acid and studying its analytical properties

A. Kh. AL- Azrak[(1)]

Received 14/12/2014
Accepted 16/02/2015

ABSTRACT

In This research the compound (2',3'- Dihydroxi – 5'- nitro azobenzene - 4- sulfonic acid) was synthesized, and showed analytical properties, and wide applications in analytical chemistry, as analytical reagent for determination of metal ions by spectrophotometric methods, and as an indicator for metal ions in EDTA titrations.

The synthesized compound has two dissociation constants which attributes to presence phenolic groups. It is colorless in strongly acidic media where pH ≤ 2.5, while in the pH range (2.8 – 7.8) has a yellow color. At pH (7.8 – 12) the indicator has an orange color, while it has a red - purple color in strongly basic media where pH ≥ 13. The pKa values were equal to (pKa_1=7.08 ± 0.06), (pKa_2=12. 25 ± 0.08) respectively.

Complex of this compound with lead II ions was studied by spectrophotometric methods. The molar extinction coefficient for this complex equal to ($\varepsilon_{\lambda max}$ = 13125 ± 50 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$) , and its formation constant was equal to ($\log\beta$ = 12.20 ± 0.40). The study showed that compound is a typical metal ion indicator that is used in the titration with EDTA.

Keywards: 2',3'- Dihydroxi – 5'- nitro azobenzene - 4- sulfonic acid, Indicators for acid / base titrations, Indicators for EDTA titrations.

[(1)] Associate Prof., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

المقدمة

توجد عدة مركبات عضوية مشتقة من 4 - نترو كاتيكول (3,2- دي هيدروكسي -4- نتروالبنزن)، إلا أن القليل منها استخدم في الكيمياء التحليلية. يستخدم مركب 4 - نترو كاتيكول في تحديد الأنزيمات الحاوية على ثنائي الأكسجين وعلى نطاق واسع في المركبات الدوائية [1,2,3]، كما يستخدم أيضاً كمواد حفازة وفي الأصبغة.

يمتلك المركب 4 - نترو كاتيكول خواصّ حمضية – أساسية [4]، كما أنه يستطيع تشكيل معقدات مع بعض الكاتيونات مثل معقد التيتانيوم الرباعي مع 4 - نترو كاتيكول وأملاح التترازوليوم، تترازيول البنفسجي، ويوديد نترو رباعي زيوليوم كلوريد، وفي مرجع آخر دُرست تطبيقات المعقد الثلاثي من التنغستين السداسي مع 4 - نترو كاتيكول والتيازول الأزرق في استخلاص التنغستين من محاليل الكلورفورم، وتعيينه طيفياً عند λ_{max} = 415 nm [5,6]، كما درس المعقد الثلاثي للمولبدينيوم السداسي مع 4 - نترو كاتيكول وكلوريد أزرق تترازوليوم في تحليل منتجات تعدين الحديد بطريقة الاستخلاص وتعيينها بالطريقة الطيفية الضوئية [7]، ودرس الاستخلاص التوازني والتحديد الطيفي الضوئي للفاناديوم الخماسي مع 4 - نترو كاتيكول والزوج الأيوني للكاشف تيوازوليل الأزرق تيترازوليوم [8].

يؤدي ارتباط هذا المركب مع الأصبغة العضوية إلى زيادة حساسية اللون لنواتج هذه التفاعلات وتوسيع تطبيقاتها التحليلية [9,10,11]، من هنا كان هدف هذا البحث اصطناع حمض '2، '3 – دي هيدروكسي – '5 - نترو– آزوبنزن -4 - سلفونيك، بدءاً من تفاعل الديأزة لحمض السلفانيليك وربط ملح الديازونيوم الناتج مع 4 - نترو كاتيكول، بغية الحصول على مركب يحتوي زمرة السلفونيك وزمرتين فينوليتين الذي يشبه –إلى حدٍ ما– مشعر الايرو كروم الأسود T [12]، وقد أظهر المركب الناتج انحلالية تامة في المحاليل المائية وخواص تحليلية جيدة.

هدفُ هذا البحث إلى اصطناع مركب حمض '2،'3 – دي هيدروكسي – '5– نترو– آزوبنز –4–سلفونيك، وتَوصيفه باستخدام مطيافية الـ IR والتحليل العنصري ونقطة الانصهار وتقنية الـ LC-MS. دُرِست الخواص التحليلية لهذا المركب بهدف استخدامه كمشعر لتحديد الأيونات المعدنية طيفياً، وكمشعر في المعايرة الحجمية باستخدام الكاشف EDTA.

مواد البحث وطرائقه

المواد الأولية المستخدمة في عملية اصطناع حمض '2، '3 - دي هيدروكسي– '5- نترو –آزوبنزن -4 - سلفونيك كلّها ذات درجة عالية من النقاوة، من شركة Aldrich، Merck، Sigma، ماء ثنائي التقطير وخلات الرصاص المائية بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة

Riedel – De Haen AG Seelze - Hannover، هيدروكسيد الصوديوم من شركة Avonchem، حمض كلور الماء من SCP.

جهاز FTIR نموذج (Jasco-300E) وجهاز قياس درجة الانصهار Electrothermol من إنتاج شركة stauart الانكليزية، وميزان الكتروني أربعة أرقام عشرية (Sartoriosbasic) وجهاز تحليل عنصري CHNS Euro Elemental Analyser من شركة Agilent وجهاز طيف الكتلة LC–MS نوع Shimadzu من إنتاج شركة Shimadzu اليابانية وجهاز مطيافية ضوئية Spectrophotometer (Jasco-V650)، وجهاز مطيافية Optizen 3220 UV، جهاز قياس الـ bench Meter (pH Mi 180) MARTINI صناعة كورية.

القسم العملي:

اِصطُنع مركب حمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5– نترو–آزوبنزن–4–سلفونيك بالطريقة الموصوفة في [13,14,15].

1–يوضع 200 mg من حمض السلفانيليك في أرلينة زجاجية ويضاف إلى الأرلينة 60 mg من كربونات الصوديوم اللامائية و 2 ml من الماء، يسخن المزيج على سخان كهربائي بلطف حتى تمام انحلال المواد الصلبة، يبرد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة.

2–يضاف 85 mg من نتريت الصوديوم NaONO إلى المحلول السابق، ويحرك المزيج حتى الانحلالية التامة.

3–يوضع المزيج السابق في حمام ثلجي ليبرد إلى درجة حرارة أقل من $5\ C^{\circ}$.

4–يمزج في أنبوب اختبار قرابة 2 g من الثلج مع ست قطرات من محلول حمض كلور الماء المركز، عندما تنخفض درجة حرارة المزيج السابق إلى درجة تراوح بين ($0–5C^{\circ}$).

5–يضاف المزيج الموجود في أنبوب الاختبار إلى المزيج الموجود في الأرلينة، ويحرك المزيج تحريكاً جيداً، سوف يبدأ الملح الديازونيومي يتشكل خلال مدة (2-5) دقيقة على شكل معلق غروي أبيض اللون.

6–يترك الملح الديازونيومي جانباً في الحمام الثلجي ريثما تحضر المادة المراد ربطها به.

7–يحضر محلول 4 - نترو كاتيكول أو (3,2– دي هيدروكسي –4– نتروالبنزن) بإذابة 216 mg منه في 10 ml ماء ثنائي التقطير، ويسخن المحلول على سخان كهربائي حتى تمام الانحلال، ويترك ليبرد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة.

8–يضاف الملح الديازونيومي إلى محلول 4- نترو كاتيكول بلطف، وعلى دفعات مع التحريك المستمر فتتشكّل بلورات إبرية صفراء اللون، يترك المحلول مدة ساعة، ثم يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر الفاتر عدة مرات.

9- يجفَّف الراسب بدرجة حرارة الغرفة مدة يوم واحد، ثم يوضع داخل فرن تجفيف عند درجة حرارة C° 105، حيث تتشكل بلورات إبرية لونها أصفر فاتح، ودرجة انصهارها تساوي C° 147.

10- حُضِرت محاليل من هيدروكسيد الصوديوم وحمض كلور الماء بتراكيز أولية 0.1 M، واستخدمت لتحضير محاليل أكثر تمديداً لضبط قيم الـ pH.

11- حُضِّر محلول أولي من خلات الرصاص المائية $C_4H_6O_4Pb.\ 3H_2O$ تركيزه M 1.10^{-3} بإذابة g 0.37933 في L1 من الماء.

12- حُضِّر محلول أولي من الكاشف ($C_{12}H_9N_3O_7S$) حمض '2، '3 – دي هيدروكسي – '5 - نترو – آزوبنزن -4 - سلفونيك تركيزه M 1.10^{-3} بإذابة g0.339 في L1 من الماء.

النتائج والمناقشة

توصيف حمض '2 ، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك:

أظهر طيف الـ IR للمركب المحضر عصابات الامتصاص الآتية، كما هو واضح من الشكل (1).

1- عصابة امتصاص في منطقة الاهتزازت التكافؤية (امتطاط) عائدة للرابطة O-H عند العدد الموجي cm^{-1} 3306.

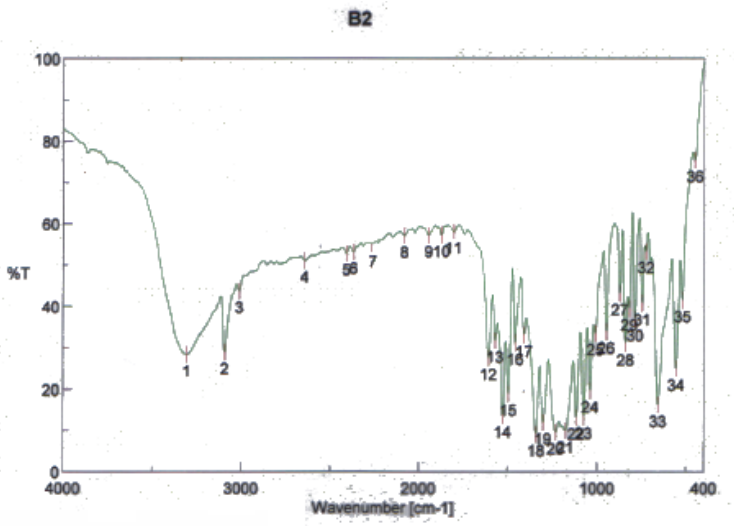
2- عصابة امتصاص في منطقة الاهتزازت التكافؤية (امتطاط) عائدة للراوبط C-H في الحلقة العطرية عند الأعداد الموجية cm^{-1} 3012 – 3093.

3- عصابة امتصاص عند العدد الموجي cm^{-1} 1570 عائدة للروابط C=C في الحلقة العطرية.

4- عصابتا امتصاص مميزتان تعودان لاهتزاز امتطاط روابط زمرة NO_2 المتناظرة وغير المتناظرة عند الأعداد الموجية cm^{-1} 1457 – 1528.

5- عصابتا امتصاص عند الأعداد الموجية cm^{-1} 1140–1250 تعودان للزمرة $R\text{-}SO_3H$

6- عصابتا امتصاص عند الأعداد الموجية cm^{-1} 1400 – 1500 تعودان للزمرة —N=N-



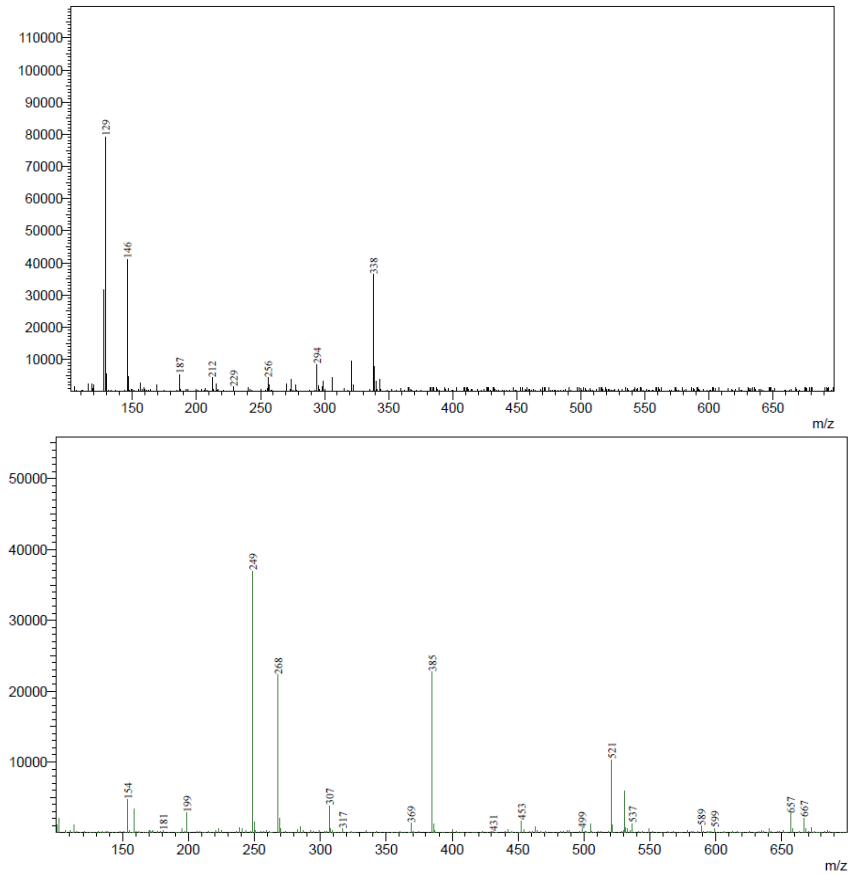
الشكل (1) طيف الـ IR لحمض '2 ، '3 - دي هيدروكسي –'5 - نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك.

وبيّنت نتائج التحليل العنصري التطابق الكبير بين النسب المحسوبة نظرياً، والنسب التي وجدت بالتحليل كما هو واضح في الجدول (1).

الجدول (1) النسب المئوية لنتائج التحليل العنصري للمركب المحضر.

العنصر	C %	N %	S %	H %
النسبة المئوية المحسوبة نظرياً	42.363	12.390	9.472	2.878
النسبة المئوية الموجودة بالتحليل	42.353	12.352	9.411	2.921

كما أظهر طيف الكتلة لحمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك أن الوزن الجزيئي هو 339 غراماً/ مول وهو يطابق الوزن الجزيئي المحسوب نظرياً، كما أظهر طيف الكتلة أنّ الوزن الجزيئي للمركب مع الطور الجارف هو 385؛ علماً أنّ الطور الجارف هو حمض الفورميك، وهذا يؤكد أنّ الوزن الجزيئي للمركب هو 339، (الشكل2).

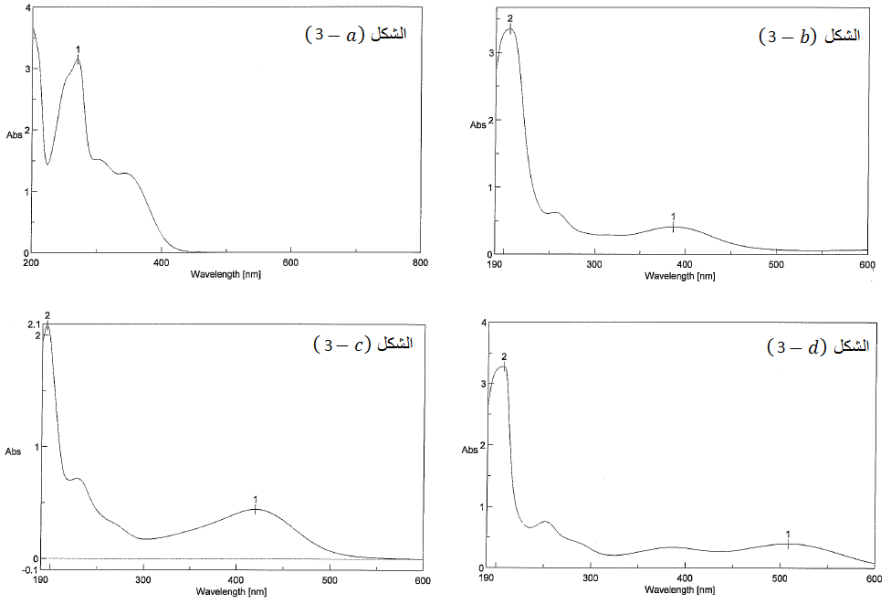


الشكل (2) طيف الـ LC-MS مُبيناً الشظايا الموجبة والسالبة لحمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك.

دراسة الخواص التحليلية لحمض '2، '3 - دي هيدروكسي '5 - نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك:

دُرست الطيوف الالكترونية للمركب في المجالين فوق البنفسجي والمرئي عند قيم مختلفة للـ pH، وأظهر طيف هذا المركب قمة امتصاص أعظمية $pH \leq 2.8$ عند الطول الموجي λ_{max}= 270 nm، كما هو مبيّن في الشكل (3-a)، بينما ظهرت قمة امتصاص أخرى عند مجال للـ pH يراوح بين 7.8 – 2.8 قمة جديدة توافق λ_{max}= 385 nm كما هو واضح من الشكل (3-b)، أمّا في المجال الأعلى لقيم الـ pH الذي يراوح بين 12 – 7.8 فيتوافق وظهور قمة امتصاص جديدة عند λ_{max}= 416 nm كما هو مبين في الشكل (3-c)، في حين أظهر

طيف هذا المركب قمة امتصاص جديدة عند pH > 12.8 توافق λ_{max}= 508 nm، كما هو مبيّن في الشكل (3-d).



الشكل (3) الطيوف الالكترونية لحمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك تركيزه 1.10^{-4} M، المنحنى (3-a) عند pH= 2.8، والمنحنى (3-b) عند pH=7. 8، والمنحنى (3-c) عند pH = 12، والمنحنى (3-d) عند pH = 13.

حُسبت قيم الـ pKa لحمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك في المحاليل المائية بطريقتين بعد أن ضُبطت قيم الـ pH باستخدام محاليل قياسية من HCl و NaOH، وتم التأكد من قيمة الـ pH لكل محلول بعد تحضيره باستخدام جهاز مقياس الحموضة الـ pH meter.

1– الطريقة الحسابية وفيها حُسبتْ قيم ثوابت التأين من العلاقة الآتية:

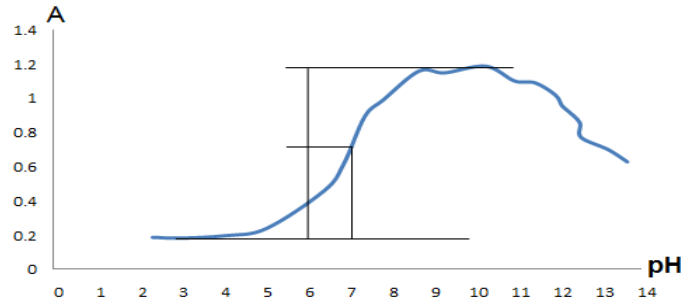
$$K_{HR} = \frac{A_{MIX} - A_{HR}}{A_{R^-} - A_{MIX}} [H^+]$$

إذْ إنَّ K_{HR} تمثل ثابت التأين، وA_{MIX} تمثل الامتصاصية الضوئية للكاشف عند قيم للـ pH يكون عندها لونه مزيجاً بين لوني الشكل الأيوني والجزيئي، A_{R^-} تمثل الامتصاصية الضوئية للكاشف بشكله الأيوني، A_{HR} تمثل الامتصاصية الضوئية للكاشف بشكله الجزيئي، $[H^+]$ تمثل تركيز أيونات الهيدروجين عند كل قياس.

وكان متوسط قيم الـ pKa المحسوبة بهذه الطريقة هي (pKa_1 = 7.11 ± 0.13) و (pKa_2 = 12. 35 ± 0.24) .

2- الطريقة البيانية، وفيها رُسمت العلاقة بين الامتصاصية الضوئية وتغيرات قيم الـ pH عند الأطوال الموجية الآتية (λ_{max} 385, 508 nm) كما هو مبيّن في الأشكال (4),(5)، وكانت قيم الـ pK a الناتجة بيانياً بهذه الطريقة هي:

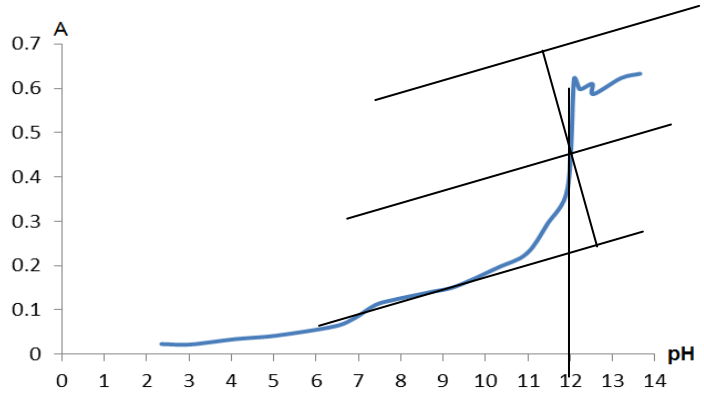
(pKa_1=7.05), (pKa_2=12.15)



الشكل (4) تغيرات الامتصاصية الضوئية لحمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن -4- سلفونيك، تركيزه 1.10^{-4} M في المحاليل المائية بتغير قيم الـ PH عند (λ_{max} = 385 nm).

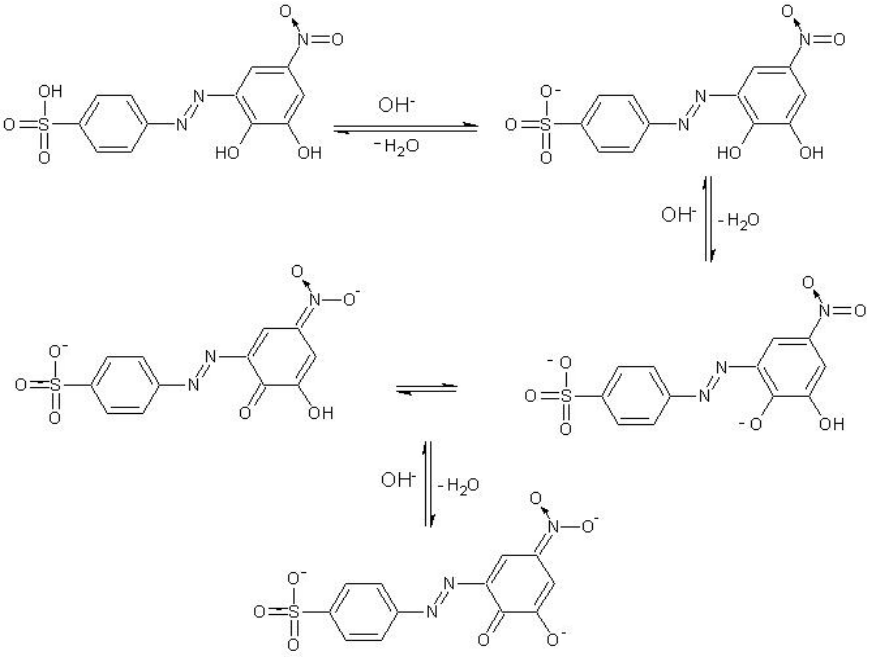
كررت هذه التجارب ثلاث مرات، وحسب الانحراف المعياري لكل ثابت، وكانت قيم pKa:

pKa_1 = 7.08 ± 0.06 pKa_2 = 12.25 ± 0.08



الشكل (5) تغيرات الامتصاصية الضوئية لحمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن -4- سلفونيك، تركيزه 1.10^{-4} M في المحاليل المائية بتغير قيم الـ PH عند (λ_{max} = 508 nm).

يبيّن الشكل (6) آلية التأين المقترحة لحمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو– آزوبنزن -4 - سلفونيك التي تتوافق وآلية التاين لمشعر الايرو كروم الأسود T، بحسب النظرية الأيونية [12,17].



الشكل (6) الصيغة الجزيئية والصيغ الأيونية الموافقة لتغيرات قيم الـ pH لمركب حمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك.

دراسة معقد حمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك مع أيونات الرصاص الثنائي طيفياً:

يتشكل معقد لونه برتقالي ذواب في الماء عند إضافة محلول مائي لأحد أملاح الرصاص الثنائي إلى محلول حمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو– آزوبنزن -4 - سلفونيك. أظهر طيف الامتصاص لهذا المعقد قمة امتصاص أعظمية عند (λ_{max} = 430 nm) وبثابت امتصاصية جزيئية يساوي ($\varepsilon_{\lambda max}$= 13125 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$)، (الشكل7).

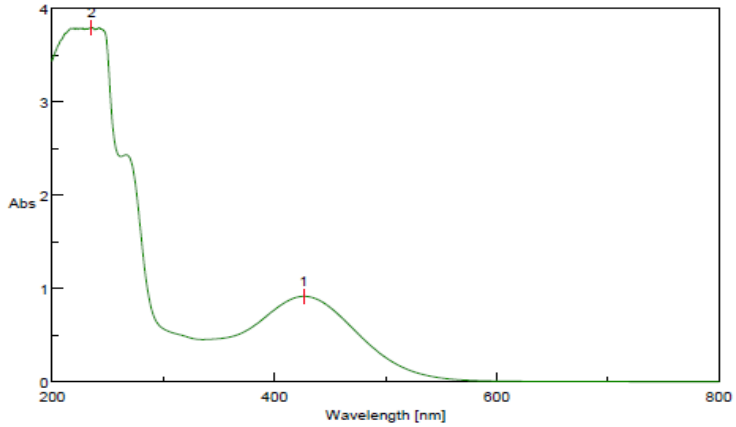
يبيّن الشكل (3-b) أن pH الامتصاصية الأعظمية للكاشف بشكله الحر توافق القيم نفسها من الـ pH المثالية لتشكل المعقد (λ_{max} = 385 nm)، أي حصل انزياح نحو أطوال الأمواج الأطول وقدره (45 nm).

حُدّد مجال الـ pH المثالي الذي عنده يتشكل المعقد من العلاقة الآتية:

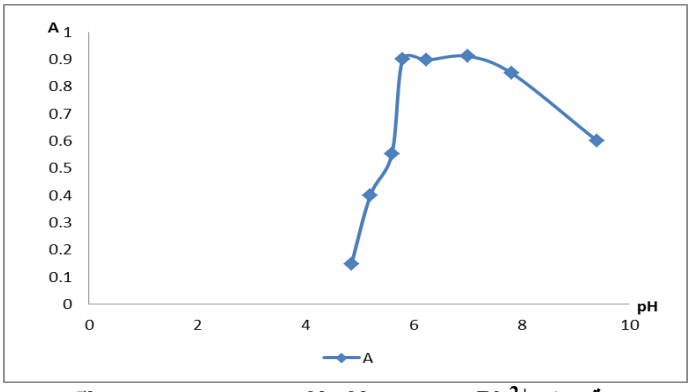
$$A = f(pH)$$

عند (λ_{max} = 430 nm)، إذ إنَّ A تمثل امتصاصية المعقد المحضر من إضافة 3 ml من محلول الكاشف تركيزه 1.10^{-3}M إلى 4.5 ml من محلول أيونات الرصاص تركيزه 1.10^{-3} M وبعد أن ضُبطت قيم الـ pH باستخدام محاليل قياسية من HCl و NaOH وتم التأكد من قيمة الـ pH لكل محلول بعد تحضيره باستخدام جهاز مقياس الحموضة الـ pH meter أكمل الحجم إلى 25 ml. قيست امتصاصية المحاليل المحضرة ورسمت بدلالة قيم pH الموافقة (الشكل 8).

يتضح من الشكل (8) أن المجال المثالي لقيم pH الموافقة للتشكل التام للمعقد يراوح بين القيمتين الآتيتين 7.1–5.8؛ وهذا يؤكد أن تفاعل التعقيد يحدث في مجال من قيم الـ pH حيث يكون الكاشف في شكله غير المتأين بعد، واللون البرتقالي للمحلول مشروط بتشكل المعقد.



الشكل (7) الطيف الالكتروني لمعقد Pb^{2+} مع حمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 – نترو– آزوبنزن –4– سلفونيك تركيزه 5.10^{-5} M، عند pH=6، عند (λ_{max}= 430 nm).



الشكل (8) امتصاصية معقد Pb^{2+} مع حمض '2، '3 – دي هيدروكسي – '5 – نترو–آزوبنزن –4– سلفونيك بدلالة الـ pH، عند (λ_{max}= 430 nm)، $C_{ligand}=12.10^{-5}$ M، $C_{Pb}=18.10^{-5}$ M ،b = 1 cm

حُددت استيكومترية المعقد المتشكل بالطريقتين الآتيتين:

1– طريقة الإشباع وفيها ثبّت تركيز الكاشف، وغُيّر تركيز أيونات الرصاص الثنائي عند pH = 6، إذ ضُبط pH المحلول بمحاليل قياسية من حمض كلور الماء وهدروكسيد الصوديوم وتم التأكد من قيمة الـ pH لكل محلول بعد تحضيره باستخدام جهاز مقياس الحموضة الـ pH meter، (الشكل 9).

2– طريقة التغير المستمر لتركيز كل من الكاشف وأيون الرصاص الثنائي عند pH=6 إذ ضُبط pH المحلول بمحاليل قياسية من حمض كلور الماء وهدروكسيد الصوديوم وتم التأكد من قيمة الـ pH لكل محلول بعد تحضيره باستخدام جهاز مقياس الحموضة الـ pH meter، (الشكل 10).

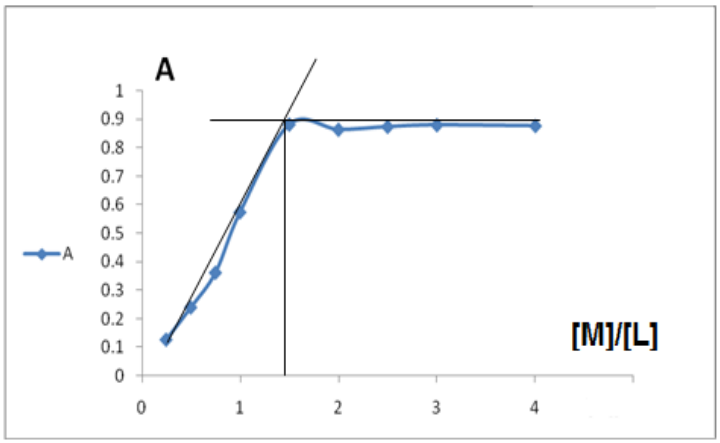
أظهرت الطريقتان السابقتان أن استيكومترية المعقد المتشكل من تفاعل حمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 - نترو–آزوبنزن -4 - سلفونيك مع أيونات الرصاص الثنائي هي (2 : 3) وتوافق الصيغة (Pb_3L_2).

حُسب معامل الامتصاصية الجزيئية بالعلاقة (1)، ومن معطيات الشكلين (9-10)، وبما يتوافق وأمثال التفاعل الحاصل بين الكاشف وأيون الرصاص الثنائي، وكان متوسط قيمته يساوي إلى ($\varepsilon_{\lambda max}$= 13125 ± 50 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$)، [18] .

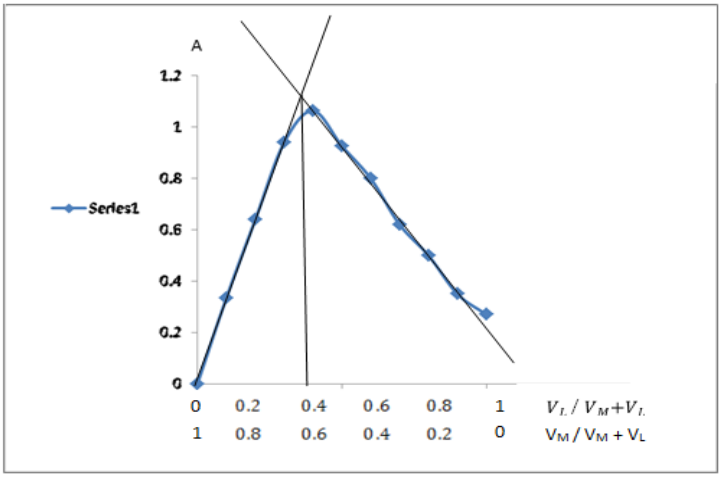
$$xM + yL \Longleftrightarrow MxLy$$

$$\varepsilon = \frac{A.y}{b.C_L} = \frac{A.x}{b.C_M} \qquad (1)$$

إذْ A الامتصاصية الضوئية للمعقد، (x ،y) الأمثال الاستيكومترية للمعقد المتشكل، b سماكة طبقة النفوذ، C_L تركيز الكاشف مول/ لتر، C_M تركيز الأيون المعدني مول/ لتر.



الشكل (9) تعيين استيكومترية معقد الـPb^{2+}مع حمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 – نترو– آزوبنزن-4-سلفونيك بطريقة الإشباع $C_{ligand}=1.10^{-4}$، عند pH=6 و(λ_{max}= 430nm).



الشكل (10) تغير الامتصاصية الضوئية للمعقد Pb^{2+}مع حمض '2، '3 – دي هيدروكسي – '5 – نترو– آزوبنزن –4 – سلفونيك بطريقة التغير المستمر عند pH=6 و(λ_{max} = 430 nm).

حُسبَ ثابت الاستقرار لمعقد Pb^{2+} مع حمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 – نترو– آزوبنزن -4 - سلفونيك بطريقة كومريا باستخدام العلاقات الآتية الموصوفة في[19, 20, 21]:

$$\log \alpha_{Pb} = -0.04$$

$$log\alpha_{Hl^{-2}} = -0.08$$

$$log\beta' = log \frac{C_{complex}}{(C_M - C_{complex})^3 .4}$$

$$log\beta = log\beta' - (-\log \alpha_{Pb} - log\alpha_{Hl^{-2}})$$

$$\varepsilon_{complex} = 13125 \pm 50$$

$$\varepsilon_{ligand} = 2000$$

إذْ إنّ α_{pb} تمثل نسبة تركيز الرصاص الحر عند التوازن إلى التركيز الكلي للرصاص.

إذْ إنّ α_{HL}-2 تمثل نسبة تركيز الكاشف الحر عند التوازن إلى التركيز الكلي للكاشف.

و β' تمثل ثابت الاستقرار الشرطي، و β تمثل ثابت الاستقرار.

بعد إجراء العمليات الحسابية والمعالجة الإحصائية للمعطيات وُضعت النتائج في الجدول (2)

الجدول (2) نتائج حساب ثابت الاستقرار الشرطي لمعقد Pb^{2+} مع حمض '2، '3 – دي هيدروكسي–'5– نترو– آزوبنزن–4–سلفونيك بطريقة كومريا عند H=6.06 و(λ_{max} = 430nm)، $\varepsilon_{complex}$=13125±50، ε_{ligand}=2000، $\log\alpha_{Pb}$=−0.04، $\log\alpha_{Hl^{-z}}$=−0.08 علماً (n = 3 , t = 2.92 ومستوى الثقة90%)

$C_{ligand}.10^{+5}$	$C_M.10^{+5}$	A	$C_{complex}.10^{+5}$	$log\beta'$
4	6	0.175	1.041	12.33
8	`12	0.360	3.069	12.03
16	24	0.875	8.713	11.88

وكان متوسط قيمة ثابت الاستقرار الشرطي $\log \beta'$ للمعقد تساوي إلى: 12.08 ± 0.04

وقيمة ثابت الاستقرار $\log \beta$:

$$log\beta = 12.08 - (-0.04 - 0.08) = 12.20$$

$$log\beta = 12.20 \pm 0.40$$

الخاتمة

1- حُضّر حمض '2، '3 - دي هيدروكسي – '5 – نترو – آزوبنزن -4 - سلفونيك ووُصِّفَ بالطرائق المعتمدة لتوصيف المركبات العضوية.

2- يتمتع المركب بانحلالية كبيرة في الماء؛ ممَّا يجعل له أهمية كبيرة في مجال الكيمياء التحليلية.

3- يمتلك هذا المركب ثابتي تأيّن أحدهما في الوسط المعتدل، والآخر في الوسط الشديد القلوية؛ وهذا يجعل إمكانية استخدامه كمشعر في معايرات التعديل غير مرغوب فيه؛ لأن التغير اللوني للمشعر (عند معايرة حمض قوي بأساس قوي) غير متباين بقوة، (من البرتقالي إلى الأصفر والعكس صحيح).

4- يمتلك هذا المركب زُمراً وظيفيةً فعّالةً يمكنها الارتباط مع الأيونات المعدنية، وتشكيل معقدات ملونة يمكن دراستها طيفياً في المجال المرئي، ودرس معقده مع أيونات الرصاص الثنائي، ونظراً إلى أن الانزياح في λ_{max} يعادل (45 nm) والكاشف بشكله الحر له امتصاصية عند طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد، لذلك اقتصرت دراسة المعقد المتشكل على تحديد مجال الـ pH المثالي للتشكل ونسبة التشكل ومعامل الامتصاصية الجزيئية وثابت الاستقرار، ولم يُدرس التحديد الكمي لأيونات الرصاص بهذا المركب.

5- نظراً إلى أنّ معقدات هذا المركب مع الأيونات المعدنية مُلوّنة وألوانها مغايرة للون الكاشف بشكله الحر و ثوابت تشكلها أقل من ثوابت تشكل الأيونات مع الـ EDTA؛ لذلك يمكن استخدام هذا المركب كمشعر في تعيين الأيونات المعدنية بطريقة المعايرة بالـ EDTA وتُرك هذا التطبيق إلى دراسات لاحقة.

REFERENCES

1- **Kadiyala, V. and Spain, J. C. (1998). "A two-component monooxygenase catalyzes both the hydroxylation of *p*-nitrophenol and the oxidative release of nitrite from 4-nitrocatechol in *Bacillus sphaericus* JS905". *Appl. Environ. Microbiol.* 64 (7): 2479–2484.**

2- **Kitagawa, W., Kimura, N. and Kamagata, Y. (2004). "A novel *p*-nitrophenol degradation gene cluster from a gram-positive bacterium, Rhodococcus opacus SAO101". J. Bacteriol. 186 (15): 4894–4902.**

3- **Zhang, J.J., Liu, H., Xiao, Y., Zhang, X.E. and Zhou, N. Y. (2009). "Identification and characterization of catabolic para-nitrophenol 4-monooxygenase and para-benzoquinone reductase from Pseudomonas sp. strain WBC-3". J. Bacteriol. 191(8): 2703–2710.**

4- **Bishop, E. (Editor), (1972) *Indicators.* Vol. *1*. Pergamon Press, Oxford.**

5- **Kastova,A.,Dimitrov,A.,Alexandrov, A., (2000). Complexation of Titanium (IV) with 4-Nitrocatechol and Tetrazolium Salts Tetrazolviolet and Iodonitrotetrazolium Chloride. Chem. Papers 54 (2): 66-71.**

6- **Lekova,V.D.,Gavazov,K.B.,Dimitrov,A.N., (2006). Application of a ternary complex of tungsten (VI) with 4-nitrocatechol and thiazolyl blue for extraction-spectrophotometric determination of tungsten. Chemical Papers, 60: 283 – 287.**

7- **Dimitrov, A.N., Lekova,V.D., Gavazov,K.B., B.S.Boyanov. (2007). Ternary complex of molybdenum(VI) with 4-nitrocatechol and tetrazolium blue chloride and its application to extraction-spectrophotometric analysis of ferrous metallurgy products. Journal of Analytical chemistry, 62: 122 – 125.**

8- **Gavazov,K.B., (2010). Extraction equilibria and spectrophotometric determination of vanadium(V) with 4-nitrocatechol and the ion-pair reagent thiazolyl blue tetrazolium, Journal of Analytical chemistry .**

9- **Busev, A. I. and Karyakina, Z. P., *Zh. (1967) Anal. Khim. 22,* 1506.**

10- **Antonovitch, V. P., Vinařova, L. L, Ivanova, E. S., and Stoyanova, I. V., *Zh.* (1989) *Anal. Khim. 49,* 80.**

11-. **Havelkova, L. and Bartušek, M. (1968). *Collect. Czech. Chem.Commun. 33,* 385.**

12- **Douglas, A., Skoog, D. M., west, Holle, F. J., Stanley, R. C. (2004). Fundamentals of analytical chemistry, Eighth Edition, Stanford Universitry, San Jose stste Universitry, Universitry of Kentucky, Michigan state Universitry.**

13- **Gung, B.W., Taylor, R.T.; 2004. *J. Chem. Ed., 81,* 1630.**

14- **Raghavendra[1], KR. Ajay Kumar2, K. (2013). Synthesis and their antifungal, antihelmentic, and dying properties of some novel Azo dyes, International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences.**

15- **Mamdouh, S. Masoud, a. Sawsan, S. Hagagg a, Alaa E. Ali b, Nessma M. Nasr,s (2012). Synthesis and spectroscopic characterization of gallic acid and some of its azo complexes. Journal of Molecular Structure 1014 (2012) 17–25**

16- **Tony, D. J., Marcus, D. P., Seiji Shinkai. (2006). Boronic Acids in saccharide recognition. The royal society of chemistry.**

17- Harvey, D. (2000). Modern Analytical chemistry, Depauw university.

18- Harris, D. C. (2006). Quntitative Chemical Analysis, Eighth Edition, Michelson laboratory, China lake, California.

19- Inczedy, J. (1976). Analytical Applications of complex equilibria. New York: wiley.

20- Calabres, V. T., and Khan, A, C. J. phys.chem. (2000). 104 , 1287.

21- Bulatov, M.I., Kalinkin, I. P., V.(1976). Practicescoe rukovodstvo po fotokolorimetriceskim I spektrofotometriceskim metodom analiza.Izd.4-e, L. Himia. 1976, 375 c.