

تشكيل معقدات Zn(II) , Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) , Co(II)
مع حمض دي (2-اتيل هكسيل) الفوسفور
واستخلاصها بطريقة (سائل - سائل)

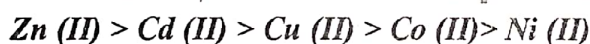
الدكتور أحمد رجب*

(ورد إلى المجلة في 1998/10/27، قبل للنشر في 1999/3/14)

□ الملخص □

تمت دراسة القدرة الاستخلاصية لحمض دي(2-اتيل هكسيل) الفوسفور HDEHP في محل
الدوديكان لعناصر الكوبالت (II) ، والنيكل (II) ، والنحاس (II) ، والكاديوم (II) والتوتياء (II)
في أوساط مائية مختلفة .

وجد تزايد القدرة الاستخلاصية للحمض في وسط مائي $1M(Na, H)NO_3$ حسب الترتيب :

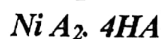
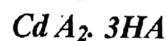
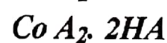
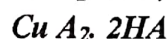
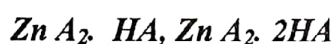


وكان تزايد هذه القدرة في وسط مائي $1M(Na, H)Cl$ وفقاً للترتيب :



بينت طرائق تحليل المنحنيات لعامل التوزيع D بدلالة تركيز الحمض $D=f(\log [HDEHP])$

أن صيغ المركبات المعقدة المتشكلة في الوسط العضوي هي :



يرمز للحمض HDEHP بـ HA إذا كان مونوميري الشكل، وبـ $A_2 H_2$ إذا كان ديميري
الشكل .

Extraction du Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) et Ni(II) par l'acide de (2-ethyl hexyl) phosphorique.

Dr. Ahmad RAJAB*

(Reçu le 27/10/1998, Accepté le 14/3/1999)

□ RÉSUMÉ □

Le pouvoir extractant du di(2-éthylhexyl) phosphorique HDEHP dilué en dodécane a été étudié pour les métaux Co, Ni, Cu, Cd, Zn en différents milieux aqueux.

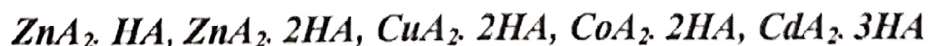
Ce pouvoir en milieu 1M (Na, H)NO₃ croît selon l'ordre:



Et en milieu 1M (Na, H)Cl il croît selon l'ordre:



Les méthodes d'analyses de pentes $D = f(\log[\text{HDEHP}])$ ont montré que les complexes extraites en milieux organiques ont les structures suivantes:



* Maître de Conférences, Département de Chimie, Faculté des sciences, Université de Tichrine Lattaquié - Syrie.

مقدمة :

تأتي أهمية حمض دي (2- اتيل هكسيل) الفوسفور في عمليات استخلاص (سائل - سائل)، لقدرته الاستخلاصية العالية للعديد من العناصر الانتقالية ثنائية الشحنة [1] . يضاف إلى ذلك أن وجوده في أوساطه العضوية (وجوده مع المحل)، يجعله يتمتع بقدرة إشباع كبيرة من شوارد المعادن ثنائية الشحنة، دون أن يؤدي إلى تشكل طور ثالث (3^{em} phase) يعيق عمليات الفصل بين الوسطين المائي والعضوي .

لقد اهتمت الدراسات السابقة باستخلاص وفصل بعض العناصر الانتقالية، وعلى رأسها عناصر الكوبالت (II) والنيكل (II)، ولكن قليلاً ما تم البحث عنه في استخلاص عناصر انتقالية أخرى وكان في حال وجودها قد اقتصر على استخلاص كلٍ منهما على حدة، إضافة إلى شروط تجريبية يصعب مقارنتها ، فقد كان لتغيير طبيعة الوسط المائي أهمية كبيرة في العديد من الدراسات، حيث تم استخلاص العناصر في وسط من الكلوريد [2, 3]، أو الكبريتات [4 - 6]، أو النترات [7] وكذلك الأمر بالنسبة لتغيير طبيعة الوسط العضوي، سواء من ناحية المحلات العضوية للحمض HDEHP ، كاستخدام الدوديكان [8] ، والهكسان ، والسيكلوهكسان، والبنزن [9] ، والكيروسين [4] ، أو من ناحية إدخال بعض الإضافات لهذا الوسط كالتري بوتيل فوسفات [7] ، و2-اتيل هكسانول [10] وايزو ديكانال اوكسيم [11] .

أظهرت أيضاً بعض نتائج الدراسات استخلاص بعض العناصر الانتقالية بأوساط عضوية مختلفة الطبيعة، مثل دي بنتيل سلفوكسيد [12] ، وحمض الفوسفونيك والفوسينيك [13,15] ، والكيل كاربونيل فينيل هيدروكسيل أمين [14] . إلا أن استخدام حمض دي(2-اتيل هكسيل) الفوسفور يعتبر مميّزاً من الناحية الاقتصادية ، و لسهولة انحلاله في العديد من المحلات العضوية بدرجة حرارة الغرفة ، و كذلك الحصول عليه بدرجة عالية من النقاوة .

أهمية البحث وأهدافه :

يقدم هذا العمل دراسة لقيم عامل التوزيع (D) ، لعناصر الكوبالت، والنيكل، والتوتياء، والكادميوم، والنحاس في شروط تجريبية متعددة تؤول إلى إيجاد عوامل فصل معتبرة، ويحدد -عندئذ- صيغ المعقدات المستخلصة في الوسط العضوي .

إن تشابه الخواص الفيزيائية والكيميائية للعناصر المدروسة، يجعل من الصعب الحصول عليها بشكل عالي النقاوة. هذا، وإن اهتمنا بهذا البحث يعود لما لهذه العناصر من أهمية من وجهات نظر صناعية مختلفة.

يوجد الحمض HDEHP كسائر الأحماض الاكيلية الفوسفورية بأشكال ديميرية في المحلات اللاقطبية، أمثال الدوديكان، والهكسان، والسيكلوهكسان، والبنزن ... الخ.

نذكر بأن عامل التوزيع (D) لعنصر، هو نسبة تركيز العنصر في الوسط العضوي، مقسوماً على تركيزه في الوسط المائي :

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}}$$

الجزء العملي:

1- تحضير المحاليل المائية :

حلت أملاح كل من كبريتات الكوبالت، والنيكل، والتوتياء، والكاديوم، والنحاس، (Merk) في كمية معينة من الماء ثنائي التقطير، وكانت تراكيزها من رتبة $10^{-4}M$ ، قد ضبطت القوة الشاردية بواسطة نترات أو كلوريد الصوديوم، لتصبح $1M$.

2- تحضير المحاليل العضوية :

تمت تنقية الحمض دي (2- اتيل هكسيل) الفوسفور بالطريقة الموصوفة بالعمل [20]. وقد بلغت نقاوته بحدود 98% .

حضرت محاليل الوسط العضوي بحل الحمض HDEHP في الدوديكان (fluka) ذي النقاوة 99% ، وضبطت التراكيز التالية كما يلي :

0.5 M , 0.4 M , 0.3M , 0.2M , 0.1M .

3- عمليات الاستخلاص :

تجرى عملية الاستخلاص في أوعية زجاجية خاصة ثنائية الجدران، تسمح بمرور تيار مائي بين جداري الوعاء . توصل الأوعية في منظم مائي (ترموستات) لتنظيم درجة الحرارة المطلوبة .

يمزج حجمان من الوسط العضوي بخمسة حجوم من الوسط المائي ، وتتم عملية الخلط بواسطة خلاط كهربائي لمدة ساعة، وبدرجة حرارة $25^{\circ}C$. تضبط حموضة الوسط بإضافة ماءات الصوديوم أثناء عملية الاستخلاص، وتقاس بواسطة pH متر .

تجرى عملية إعادة الاستخلاص للعنصر في الوسط العضوي بواسطة حمض الكبريت ($0.5M$) ، ويتم تحديد التراكيز في كلا الوسطين (المائي والعضوي) بالطريقة الطيفية، باستخدام جهاز طيفي من نوع CARY 17 .

النتائج التجريبية والمناقشة:

1- تغييرات $\log D$ بدلالة $\log (H^+)$:

يبين الشكل (1) تغييرات عامل التوزيع D_{Ni} , D_{Co} , D_{Zn} , D_{Cu} , D_{Cd} بدلالة حموضة الوسط المائي . يتضح من هذا أن القدرة الاستخلاصية لحمض دي (2- اتيل هكسيل) الفوسفور في وسط الدوديكان للعناصر المدروسة تزداد بازدياد PH الوسط عموماً، حيث يكون عامل التوزيع أكبر ما يمكن في حالة التوتياء يليه الكاديوم فالنحاس فالكوبالت، وأضعفها النيكل ، يمكن كتابة العلاقة (4) بالشكل التالي :

$$\log D = Const + npH \quad (7)$$

حيث تسمح لنا التراكيز الضعيفة للعناصر المستخلصة من الوسط المائي ($10^{-4} M/l$) بإهمال الجزء المعقد من الحمض أمام تركيزه الكلي ($0.3 M/l$) ، وافترض أن (HA) ثابت. تعطي هذه العلاقة خطوطاً مستقيمة زوايا ميول مساوية إلى n (شحنة الشاردة) . ووجد تجريبياً من حساب الميل أن $n = 2$.

تدل هذه النتيجة على أن العنصر في الوسط المائي، يستخلص في الوسط العضوي، بشكل شوارد ثنائية التكافؤ، مبادلاً الأخير ببروتونين، وخافضاً عندئذ قيمة حموضة الوسط المائي، وبذلك تؤول العلاقة (7) إلى الشكل التالي :

$$\log D = Const + 2pH \quad (8)$$

يلاحظ في الخطوط البيانية الخاصة بالكوبالت والنيكل والنحاس انحناء بسيط عند قيمة pH تتعدى 3 . يعزى ذلك إلى تحول جزء من الحمض إلى الملح الموافق $NaDEHP$ ، نتيجة إضافة كمية معتبرة من ماءات الصوديوم إلى جملة الاستخلاص لبلوغ قيمة pH المطلوبة .

2- تغييرات $\log D$ بدلالة $(HA)_1$:

يبين الشكل (2) تغييرات عامل التوزيع D بدلالة تراكيز الحمض الحر HA ، وقد تم العمل المختبري بتغيير تراكيز الحمض في الوسط العضوي مع بقاء pH الوسط ثابتاً. كما اختيرت تراكيز العناصر في الوسط المائي، بحيث تبقى نسبة تراكيزها بالوسط العضوي إلى تركيز الحمض البدائي أقل من 0.1 . هذه النسبة تسمح بإهمال الجزء المعقد من الحمض بالعنصر المستخلص . يتطلب رسم الخطوط البيانية في الشكل (2) معرفة قيمة x في العلاقة (4) .

باختيار قيمة العامل $\frac{n+x}{s}$ وحساب تراكيز H_2A_2 من العلاقة (5) ، أخذين في الاعتبار ديميرية الحمض في الوسط العضوي ، يمكن رسم الخطوط البيانية من العلاقة :

$$\log D = f [\log (H_2 A_2)_1] + const \quad (9)$$

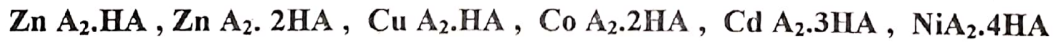
وجد أن العلاقة (4) تتحقق عندما تكون القيمة $\frac{n+x}{s}$ المختارة مساوية لقيمة

ميل المستقيمات (m)، الناتج من العلاقة (9) .

ويبين الجدول التالي قيمة ميل المستقيمات من أجل قيم محددة للعامل

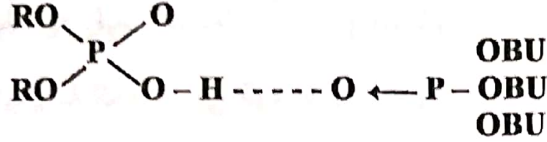
العنصر	$\frac{n+x}{s}$	S	m	x
Co	2	2	2.10	2
Ni	3	2	2.92	4
Zn	1.5	2	1.60	1.5
Cd	2	2	2.08	3
Cu	2	2	1.92	2

تمكننا هذه النتائج، بالاستناد للعلاقة (4) من كتابة صيغ المعقدات الموجودة في المحلول العضوي على الشكل التالي :



3- تغيرات log بدلالة CTBP :

تبين النتائج التجريبية الممثلة بالشكل (3) تأثير وجود التري بوتيل فوسفات في الجملة العضوية بنسبة 5% ، على القدرة الاستخلاصية للحمض دي (2-اتيل هكسيل) الفوسفور. يلاحظ من هذا الشكل، أن تأثير إضافة TBP بالنسبة المئوية المذكورة لجميع العناصر هو تأثير سلبي إلا أن شدته تختلف من عنصر لآخر؛ فهي محدودة بالنسبة لعنصري الكوبالت، والنيكل مقارنة بعنصر النحاس، وتكون أعظم ما يمكن عند عنصري الكاديوم، والتوتياء. يعزى هذا الانخفاض في قيم عامل التوزيع للعناصر المذكورة، إلى وجود تأثيرات (Interactions) كيميائية متبادلة بين الحمض دي(2-اتيل هكسيل) الفوسفور و تري بوتيل الفوسفات [12]. تنتج هذه التأثيرات من وجود الزوج الإلكتروني المتوضع على ذرة الهيدروجين للمجموعة $P = 0$ ، والذي يقوم بتشكيل رابطة مع الحمض HDEHP ، الأمر الذي يؤدي إلى خفض تركيز الحمض الحر في الوسط العضوي، وبالتالي إلى إضعاف القدرة الاستخلاصية للجملة العضوية .



إن وجود ثلاثي بوتيل الفوسفات مع حمض دي(2-اتيل هكسيل) الفوسفور، يعطي جملة عضوية لها طبيعة استخلاصية تختلف عن تلك الخالية من TBP ، وتتميز بقدرة استخلاصية تختلف من عنصر لآخر قد تساعد في إيجاد عامل فصل مهم للعناصر الانتقالية ذات الصفات الفيزيائية والكيميائية المتقاربة .

4- تغيرات log D بدلالة [Cl]

تبين النتائج التجريبية الممثلة بالشكل (4) تأثير شوارد الكلور في القدرة الاستخلاصية للجملة العضوية ، يلاحظ من هذا الشكل التأثير الواضح لشوارد الكلور في عامل توزيع عنصر الكاديوم في الوسط المائي 1M(Na , H)Cl مقارنة بالوسط 1M (Na, H)NO₃ . هذا التأثير يبدو ضعيفاً عند عناصر التوتياء، والنحاس، والكوبالت، والنيكل، وهذا يعزى إلى ثبات معقدات تلك العناصر في وسطي الكلور والنترات.

يمكن أن نشير، على ضوء هذه النتائج، إلى أن وسط الكلوريد قد يكون أكثر فعالية في إيجاد عامل فصل معتبر للعناصر المدروسة .

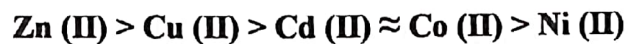
النتيجة:

(1) تستخلص المعادن الانتقالية المدروسة بشكل شوارد ثنائية الشحنة Ni²⁺ , Co²⁺ , Zn²⁺ , Cd²⁺ Cu²⁺

(2) حددت القدرة الاستخلاصية لحمض دي(2-اتيل هكسيل) الفوسفور وقد وجد أن تزايد هذه القدرة في وسط مائي 1M(Na , H)NO₃ لهذه العناصر يتم على الشكل التالي :



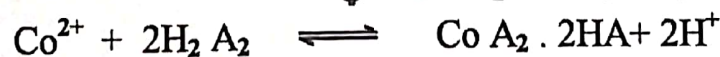
(3) حددت القدرة الاستخلاصية لحمض دي(2-اتيل هكسيل) الفوسفور وقد وجد أن تزايد هذه القدرة في وسط مائي 1M(Na , H)Cl يتم وفق الترتيب التالي :

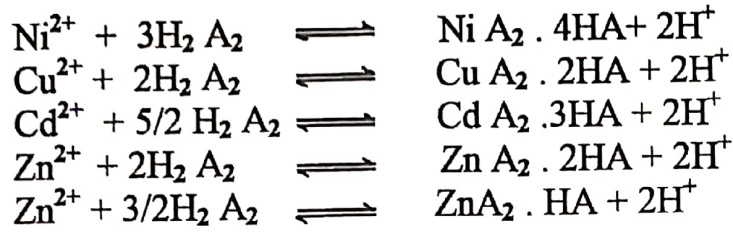


(4) تمت دراسة القدرة الاستخلاصية لعنصري الكاديوم والنحاس لأول مرة وقد أوجدت صيغ معقداتهما في الجملة الاستخلاصية .

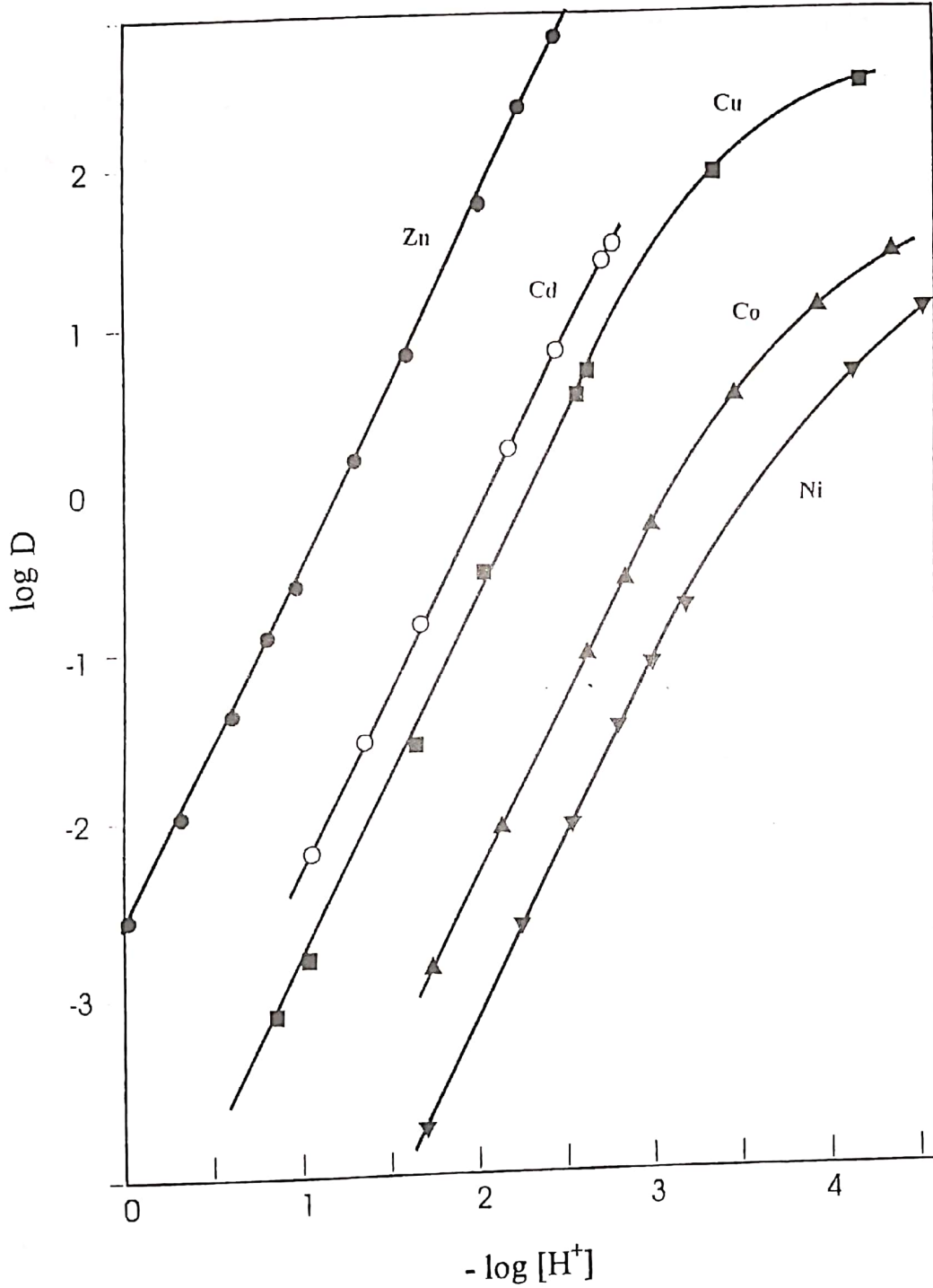


(5) وضعت آليات استخلاص العناصر المدروسة على النحو التالي .





(6) تأتي أهمية تغيير طبيعة الوسط المائي في جملة الاستخلاص في إيجاد عامل فصل معتبر للعناصر المدروسة.

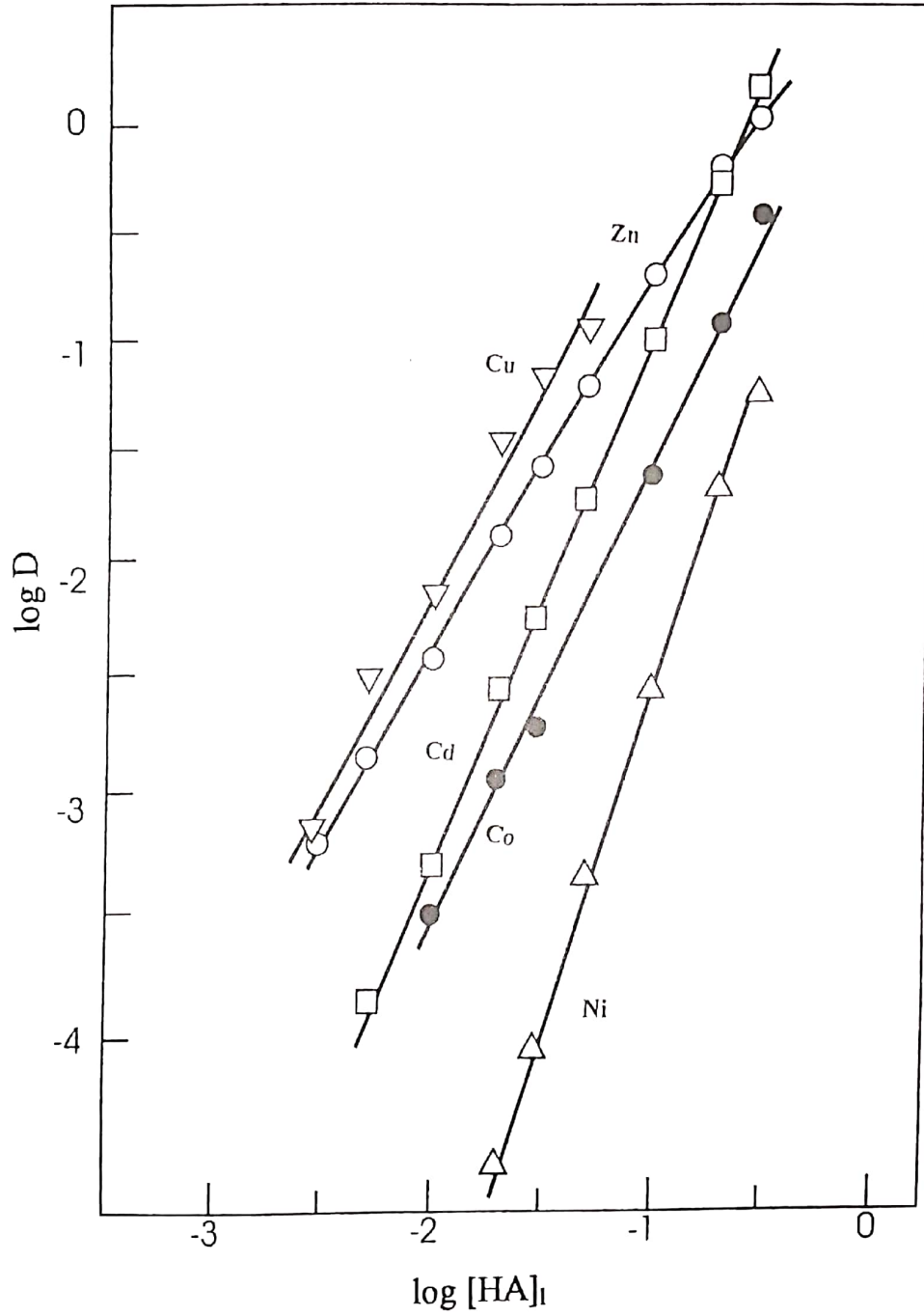


شكل (1) : تغيير عامل التوزيع (D) بدلالة تراكيز $[H^+]$

$[HA] = 0.3M/l$

$M^{2+} [Zn, Cd, Cu, Ni, Co] = 10^{-4} M/l$

$\theta = 25^\circ C$

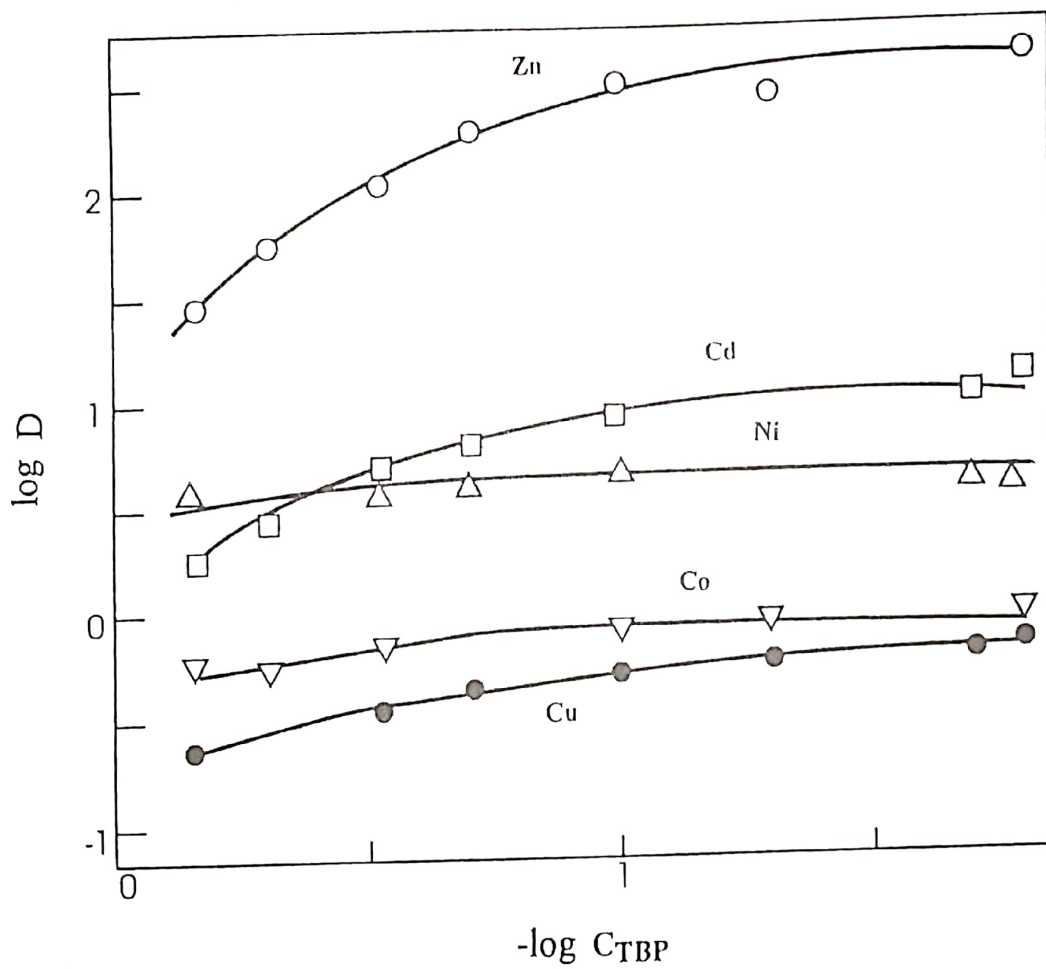


شكل (2) : تغيير عامل التوزيع (D) بدلالة تراكيز $[HA]_I$

$[HA] = 0.1 - 0.5 \text{ M/l}$

$M^{2+} [Zn, Cd, Cu, Ni, Co] = 10^{-4} \text{ M/l}$

$\theta = 25^\circ \text{C}$

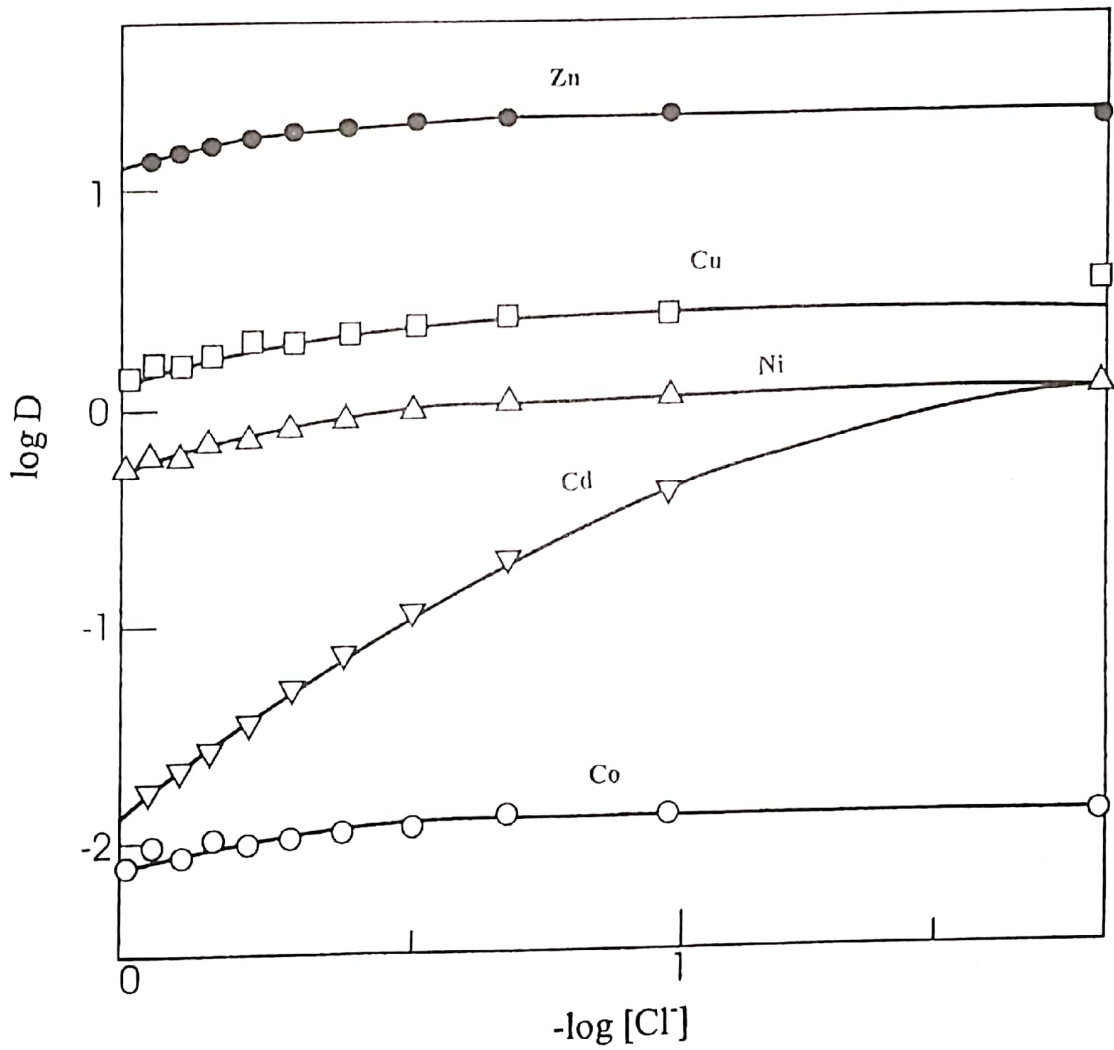


شكل (3) : تغيير عامل التوزيع (D) بدلالة تراكيز [TBP] في الوسط العضوي

$$[HA] = 0.3 \text{ M/l}$$

$$M^{2+} [Zn, Cd, Cu, Ni, Co] = 10^{-4} \text{ M/l}$$

$$\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$



شكل (4) : تغيير عامل التوزيع (D) بدلالة تراكيز $[Cl^-]$ في الوسط المائي

$$[HA] = 0.3 \text{ M/l}$$

$$M^{2+} [Zn, Cd, Cu, Ni, Co] = 10^{-4} \text{ M/l}$$

$$\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

REFERENCES

المراجع

- 1- BRISK M. L. and NCMANAMEY W. J. 1969 J. Apple. Chem. vol. 19 p 103
- 2- SATO.Taichi.UEDA. MASAHIRO. 1974 Proc. Inst. Solvent extr. conf. Vol. 1 P 871-981.
- 3- M. L. GOOD AND S. E. BRYAN. 1961 J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 20 P 140 - 146.
- 4- SATO. TAICHIKAWAMURU. MANASORI. 1978 J. Appl. Chem. Biotechnol. Vol. 28 P 85 - 97 .
- 5- SATO TAICHI and NAKAMURA TAKATO. 1972 J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 34 P 3721 - 3730 .
- 6- L. F. Cook and W. W. SZMOKALUK. 1978 Service Photographique Vol. 11 P 451 - 462 .
- 7- J. S. PRESTON. 1982 Council for Mineral Technology, Randburg. (south Africa) Hydrometallurgy. Vol. 9 P115 - 133 .
- 8- Z. KOLARIK and R. GRIMM J. Inorg. Nucl. Chem. 1976 Vol. 38 P 1721- 1727.
- 9- J. R. FERRARO and D. F. PEPPARD 1963 Nucl. Sc. Engineering. Vol. 16 P. 389 - 400 .
- 10- R. GRIMM and Z. KOLARIK. 1976 J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 38 P 1493 - 1500 .
- 11- J. S. PRESTON. 1983 Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. Vol. 83 (6) P126 - 132 .
- 12- A. S. REEDY. Y. S. SAYI. 1977 Separation Science. Vol. 12 P 665 - 668 .
- 13- KOMASAWA. T. OTAKE and Y. HIGAKI. 1981 J. Inorg. Nucl. chem. Vol. 43 P 3351 - 3356 .
- 14- FUJII , KIYOSHI ; OKUDA YAYOI . 1995 Tomako mai Natl . Coll Technol. Japan Vol. 30 P 57 - 60 .
- 15- CHIARIZIA , R. ; HERLINGER A. W. 1997 Sol. Extr. Ion exch. ; Vol 15 (3) , P 417 - 431 .
- 16- FERRARAO J.R. MASON G.W. and PEPPARD D.F., 1961 J. Inorg. Nucle. Chem. vol. 22 P 285.
- 17- NEIRINEXS R.D., 1971 Analytica
- 18- PARIDGE and JENSEN R.C., 1969 J. Inorg Nucl. Chem. Vol. 13 P2587
- 19- PEPPARD D.F., FERRARO J. R. and MASON G.W., 1971 J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 12 P 60.
- 20- PEPPARD D.F., FERRARO J. R. and MASON G.W., 1964 J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 26 P2271.
- 21- ROBBINS , LANNY A 1997 (Dow chem USA) Handb Sep. Tech . Chem. 1/419 - 1/447 (Eng) .