

استخلاص (سائل - سائل) لعنصري الكوبالت والنيكل بواسطة: حمض الفوسفوريك، حمض الفوسفونيك وحمض الفوسفنيك

* الدكتور أحمد رجب

**الدكتورة حنان نصير

(قبل للنشر في 2005/6/6)

□ الملخص □

تمت دراسة استخلاص عنصري الكوبالت (II) والنيكل (II) بواسطة الأحماض العضوية الالكليبية: حمض الفوسفور ثنائي الالكيل D_2EHPA ، حمض الفوسفونيك (RD577) وحمض الفوسفنيك (CNX) في وسط من الكسيلين.

بيّنت النتائج أن استخلاص عنصر الكوبالت في الأحماض العضوية الثلاث قد تم عند قيم pH أكثر انخفاضاً مقارنة باستخلاص عنصر النيكل، كما أن عامل الفصل α_{Co-Ni} تزايد حسب الترتيب:

حمض الفوسفنيك < حمض الفوسفونيك < حمض الفوسفوريك

أعطت طرائق تحليل ميل المنحنيات لعامل التوزيع (D) صيغاً لمعدّات الكوبالت والنيكل المستخلصة في الوسط العضوي تمثلت بـ $Co(HA_2)_2$ و $(H_2A_2)_x (H_2O)_{2-x}$ $Ni(HA_2)$ على التسلسل، حيث H_2A_2 تمثل جزيئات الحمض العضوي المستخلص بشكله اليمري و $x = 0, 1 \text{ or } 2$.

* أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين، اللاذقية - سوريا.
** مدرسة متفرغة في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين، اللاذقية - سوريا.

The Solvent Extraction of the Cobalt (Ii) and Nickel (Ii) By Phosphoric, Phosphonic and Phosphenic Acids

Dr. Ahmad Rajab*
Dr. Hanan Nsier**

(Accepted 6/6/2005)

□ ABSTRACT □

The Solvent Extraction of Cobalt (II) and Nickel (II) by Xylene Solvations of Organic-Alkylphosphorus Acids: Dialkyl-Phosporic (D₂EHPA), Phosphonic (RD577) and Phosphinic Acids (CNX) have been investigated.

The Results Showed that cobalt is extracted in each organic acid, at lower pH Values have been investigated, compared to extraction of nickel, the cobalt-nickel separation increases in the order:

Phosporoic < Phosphonic < Phospinic acids

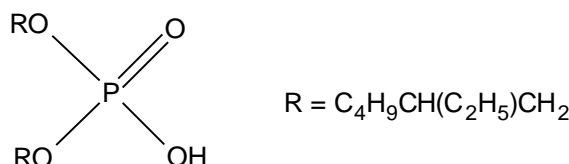
Application of the slope analysis technique indicates Stoichiometries of Co(HA₂)₂ and Ni(HA₂)₂(H₂A₂)_x(H₂O)_{2-x} for the cobalt and nickel complexes, respectively, where H₂A₂ represents the dimerized extractant molecule and x = 0, 1 or 2.

** Prof. Dep. Of Chem., Faculty Of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

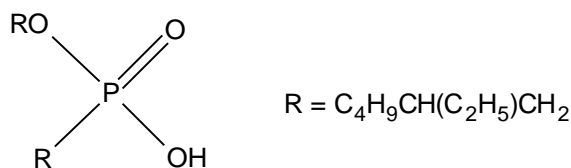
** Lecturer. Dep. Of Chem., Faculty Of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

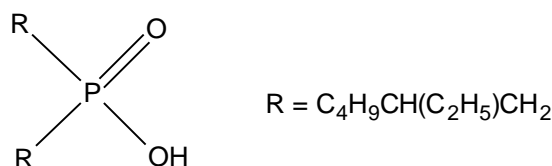
لقد كان لاستعمال الأحماض الألكيلية أهمية كبيرة في السنوات الماضية وذلك فيما يتعلق باستخلاص العديد من العناصر الانتقالية ويأتي على رأسها عنصر الكوبالت والنيكل وفصلها في وسط حمضي ضعيف (حمض الكبريت). قد أجريت أبحاث عديدة في القسم الهندسي التابع لأبحاث المناجم بكندا [1,5] أفضت إلى ظهور نتائج قيمة تتعلق باستخلاص الكوبالت والنيكل في وسط من حمض دي (2-اتيل هكسيل الفوسفور) ذات الصيغة:



كذلك الأمر فقد أجريت دراسات مشابهة في هذا المجال في أفريقيا الجنوبية [6] وفي أماكن أخرى كالولايات المتحدة الأمريكية وفرنسا [7,9] ولكن باستعمال نوع آخر من الحموض الألكيلية وهو حمض الفوسفونيك ذو الصيغة الكيميائية [8]:



وأخيراً فإن مركز الأبحاث الأمريكي سياناميد أعلن عن استخدام حمض الكلبي آخر هو حمض الفوسفنيك [10-15] الذي أظهر نتائج مميزة فيما يتعلق باستخلاص وفصل عنصري الكوبالت والنيكل. تعطى صيغة هذا الحمض بالشكل:



لا بد أن نذكر بوجود أبحاث عديدة تتعلق باستخلاص عنصري الكوبالت والنيكل بواسطة حمض دي (2-اتيل هكسيل) الفوسفور [16-22] ولكن قلما وجدت أبحاث تتعلق باستخلاص العناصر الانتقالية بواسطة حمض الفوسفونيك وحمض الفوسفنيك .

وفي بحثنا هنا سنقوم بدراسة استخلاص عنصري الكوبالت والنيكل باستخدام الأحماض الثلاثة وإجراء مقارنة تتعلق بالقدرة الاستخلاصية لكل منهما في الوسطين المائي والعضوي وكذلك طبيعة المعقدات المتشكلة في الوسط العضوي.

العمل التجريبي:

A - الأوساط العضوية:

- حمض دي (2 - اتيل هكسيل) الفوسفور ماركة Merk.
- حمض الفوسفونيك (RD 557) ماركة ثل الكيميائية.
- حمض الفوسفونيك (CNX) ماركة سياناميد الأمريكية.

تمت معايرة الحموض العضوية (الفوسفوريك - الفوسفونيك - الفوسفونيك) بموجب الطريقة [23] في وسط مائي كحولي باستعمال ماءات الصوديوم العياري . وقد وُجد على أن نسبة الجزيئات المونوميرية لحمض الفوسفوريك هي 99% ولحمض الفوسفونيك هي 96% تقريباً ولحمض الفوسفونيك 99.9%، مع العلم أن الأوزان الجزيئية للحموض هي 232 g , 306 g , 322 g على التسلسل.

تم الحصول على الأوساط العضوية باستعمال الكسيلين (ماركة Merk) كمدد للأحماض العضوية.

B - الأوساط المائية:

حُلّت أملاح كل من نترات الكوبالت والنيكل (ماركة Merk) في كمية معينة من الماء ثنائي التقطير وكانت تراكيزها من رتبة 0.1M وقد ضبطت القوة الشاردية بواسطة نترات الصوديوم .

C - عمليات الاستخلاص:

تُجرى عمليات 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 200 ml من المحلول المائي مع 200ml من الوسط العضوي وتتم عملية الخلط بواسطة خلاط كهربائي لمدة ساعة وبدرجة حرارة 25°C . تضبط حموضة الوسط بواسطة ماءات الأمونيوم ونقاس الحموضة بواسطة pH متر . يتم تحديد تراكيز العناصر (كوبالت - نيكل) في الوسط المائي بالمعايرة الحجمية بواسطة الـ EDTA والمطيافية باستخدام جهاز طيفي Elemer . تُجرى عملية إعادة الاستخلاص للعناصر في الوسط العضوي بواسطة حمض الكبريت (0.5.M).

النتائج والمناقشة:**1- القدرة الاستخلاصية للأحماض الالكيلية :**

تبين الأشكال 1 , 2 , 3 القدرة الاستخلاصية لحمض الفوسفوريك (D2EHPA)، الفوسفونيك (RD577)، والفوسفونيك (CNX) في وسط الكسيلين لكل من عنصري الكوبالت والنيكل لدى استخلاصها من وسط مائي من حمض الكبريت.

يستدل من الأشكال أن استخلاص الكوبالت يتم عند قيم pH أكثر انخفاضاً مقارنة باستخلاص عنصر النيكل وذلك في الأحماض العضوية الثلاث. من جهة أخرى فإن القدرة الاستخلاصية لعنصري الكوبالت والنيكل بواسطة الأحماض العضوية الثلاث تزداد وفق الترتيب التالي:

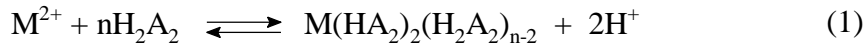
فوسفونيك < فوسفونيك < فوسفوريك

2- تأثير تراكيز الوسط العضوي:

يظهر الشكل (4) النسبة المئوية للعنصر المستخلص (كوبالت - نيكل) في الأوساط العضوية المختلفة (حمض الفوسفوريك، حمض الفوسفونيك وحمض الفوسفونيك) الممددة بالكسيلين بدلالة الـ pH. يدل الشكل على أن نسبة الاستخلاص تزداد بازدياد تراكيز الحموض في الأوساط العضوية.

3- استكمومية الاستخلاص لعنصري الكوبالت والنيكل:

إن معادلة استخلاص عنصر ثنائي الشحنة M^{2+} بواسطة حمض دي (2- اتيل هكسيل) الفوسفور ديميري الجزئية في وسط الكسيلين من وسط مائي تعطى بالمعادلة التالية [23]:



وتجدر الإشارة إلى أن العنصر (الكوبالت أو النيكل) الموجود في الوسط المائي يكون بشكل شاردي ويستخلص في الوسط العضوي بشكل غير شاردي (معقد). تعطى ثابتة الاستخلاص بالعلاقة التالية:

$$K_{ex} = \frac{[M(HA_2)_2(H_2A_2)_{n-2}][H^+]^2}{[M^{2+}][H_2A_2]^n} \quad (2)$$

بما أن عامل التوزيع (D) يعطى بالعلاقة التالية:

$$D = \frac{[M(HA_2)_2(H_2A_2)_{n-2}]}{[M^{2+}]} \quad (3)$$

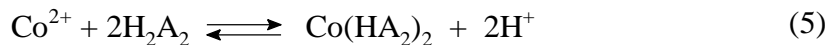
فيمكن كتابة العلاقة (2)، بعد أخذ لوغاريتم العلاقة (2) و (3)، بالشكل التالي:

$$\log D - n \log [H_2A_2] = \log k_{ex} + pH \quad , \quad pH = -\log [H^+] \quad (4)$$

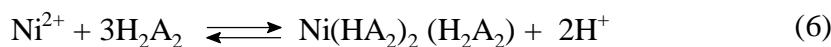
حيث يمثل D تركيز المعدن في الوسط العضوي مقسوماً على تركيزه في الوسط المائي، ويمثل $[H_2A_2]$ تركيز الحمض الحر (غير المعقد) في الوسط العضوي.

تبين المعادلة (4) أن تغيرات $\log D - n \log [H_2A_2]$ بدلالة الـ pH يمثل خطأ مستقيماً ميله يساوي 2. وتبقى هذه النتيجة صحيحة بالنسبة لعنصر الكوبالت عند استبدال حمض دي (2- اتيل هكسيل) الفوسفور بـ حمض الفوسفونيك أو حمض الفوسفونيك في وسط الكسيلين عند الدرجة 25° [الأشكال (5)، (6) و (7)].

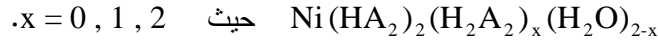
استناداً إلى هذه النتائج المستخلصة من المعادلة (4) يمكن كتابة معادلة استخلاص عنصر الكوبالت من وسطه المائي بواسطة حمض دي (2- اتيل هكسيل) الفوسفور أو حمض الفوسفونيك أو حمض الفوسفونيك حسب التوازن التالي:



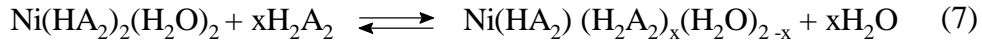
أما فيما يتعلق باستخلاص عنصر النيكل بالأوساط الثلاثة فقد بينت النتائج المستتبطة من الشكل (6) أن معادلة التفاعل هي:



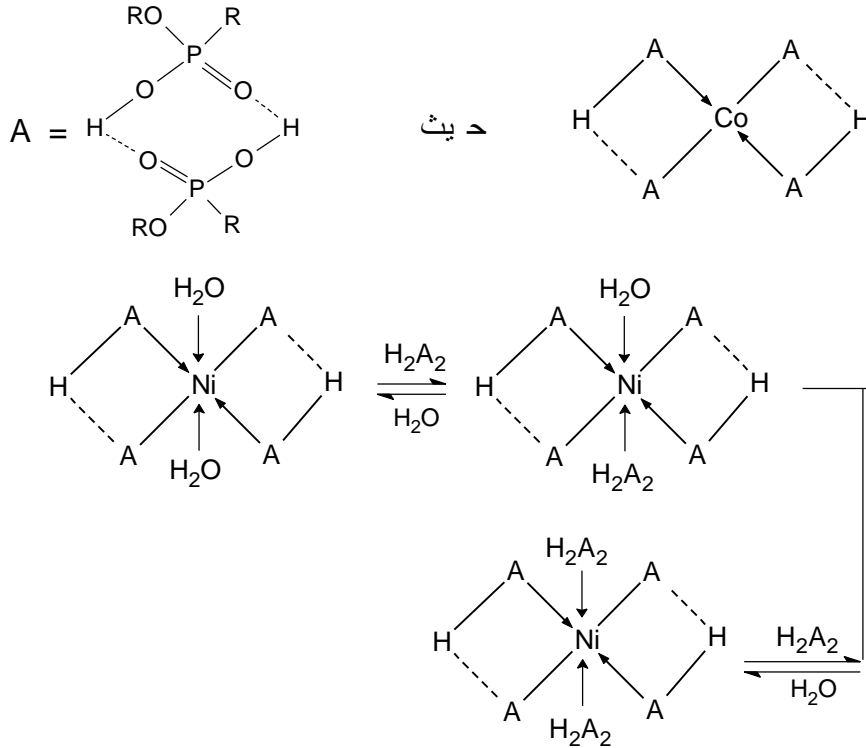
يمكن تصور هذه النتيجة واعتبارها منطقية كنتيجة لوجود عدد كاف من جزيئات (H_2A_2) في الوسط العضوي بالإضافة إلى وجود جزيئات الماء الحرة فيه. وبهذا يمكن تصور تشكل معقدات في الوسط العضوي بشكل $Ni(HA_2)_2(H_2O)_2$ وفي هذه الحالة يكون تركيز الحمض (H_2A_2) ليس كبيراً. وبزيادة تركيز الحمض يمكن الانتقال إلى شكل آخر من أشكال المعقدات لتصبح على النحو التالي: $Ni(HA_2)_2(H_2A_2)(H_2O)$. أما في حال التراكيز العالية من الحمض فإننا نحصل على معقدات خالية من جزيئات الماء أي $Ni(HA_2)_2(H_2A_2)_2$. هذا ويمكن أن نكتب بشكل عام الصيغة المجملة لمعقدات النيكل المستخلصة بواسطة حمض RD 577 بالشكل:



يبين الشكل (8) الطيف الالكتروني لمعقدات النيكل بتراكيز مختلفة من RD 577. وهذا الطيف يبرهن على وجود معقدات مختلفة في الوسط العضوي. أضف إلى ذلك فإن وجود تراكيز كبيرة من الحمض الحر في وسط الاستخلاص يؤدي إلى نزع عدد من جزيئات الماء في المعقد المستخلص ليحل محلها الحمض الحر. أي على النحو التالي:



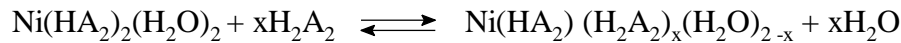
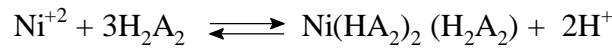
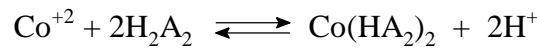
وتبين من جهة أخرى عصابة الامتصاص لمعقدات النيكل أن لها أشكالاً فراغية ثمانية الوجوه. أما معقدات الكوبالت التي يظهرها طيف الامتصاص الالكتروني [شكل (9)] فهي تبدو ذات أشكال فراغية رباعية الوجوه مهما كان تركيز الحمض في الوسط العضوي. يمكن أن توضح الأشكال التالية طبيعة المعقدات المستخلصة في الأوساط العضوية المختلفة.



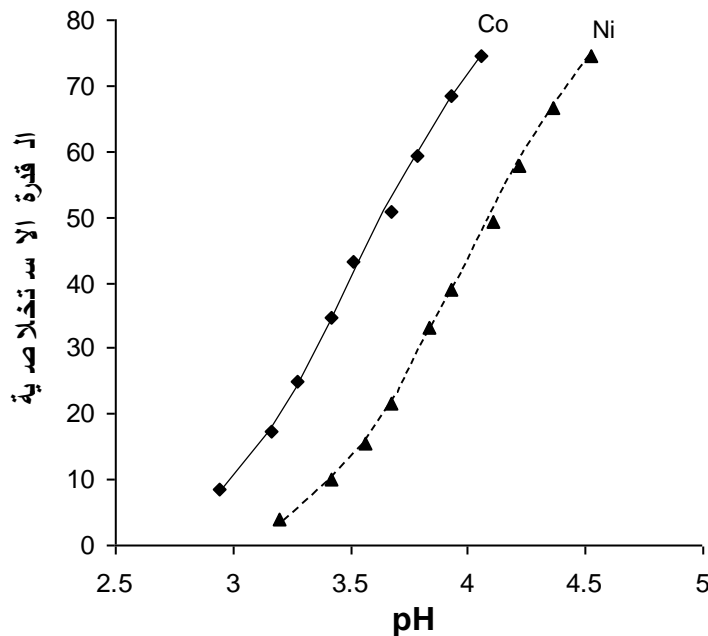
النتيجة:

تبين النتائج أن القدرة الاستخلاصية للأحماض الألكيلية الثلاث في وسط الكسيلين: حمض الفوسفوريك (D_2EHP)، حمض الفوسفونيك ($RD\ 577$) وحمض الفوسفونيك (CNX) هي أكثر فعالية عند استخلاص عنصر الكوبالت مقارنة مع عنصر النيكل. كما أن عامل الفصل α_{Co-Ni} ازداد حسب الترتيب:
 حمض الفوسفونيك < حمض الفوسفونيك < حمض الفوسفوريك
 يوعطي وجود ايزوديكانول بنسبة 25% في حمض الفوسفونيك وحمض الفوسفونيك نتائج أفضل لعامل الفصل (α_{Co-Ni}) .

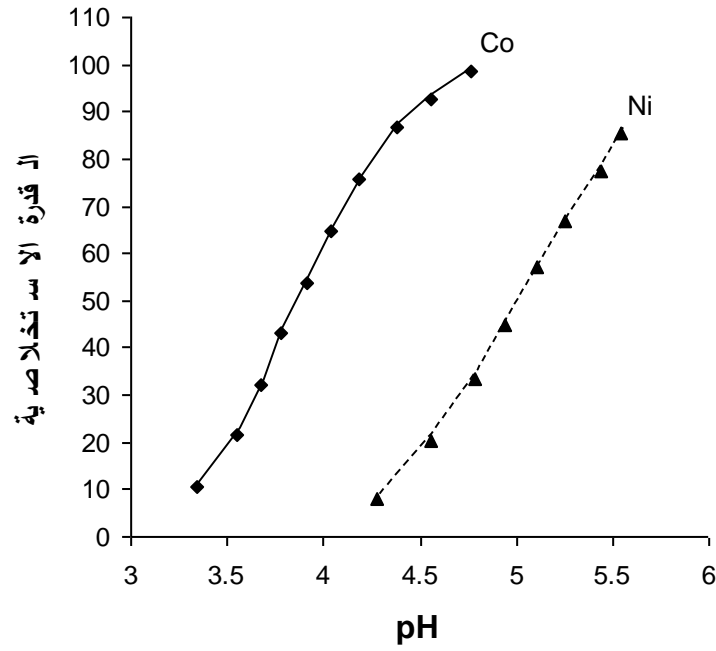
ويتم تشكل معقدات الكوبالت والنيكل مع الأحماض الألكيلية حسب المعادلات التالية:



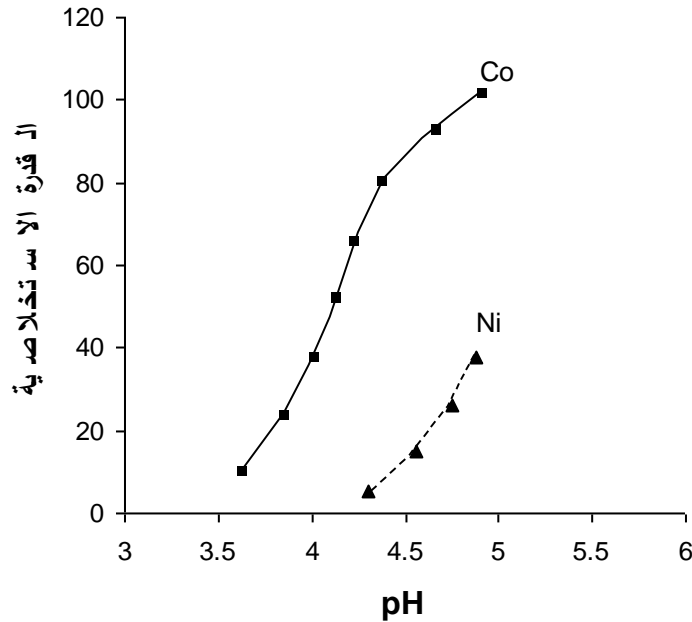
وتتضمن معقدات النيكل جزيئات حرة (HA) من الأحماض الألكيلية عندما تكون تركيز الأخيرة مرتفعة في الوسط العضوي، بينما يكون تركيز جزيئات الحرة أقل منها بكثير في معقدات الكوبالت. ودلت نتائج الأطياف الإلكترونية للأوساط العضوية على أن البنية الفراغية لمعقدات الكوبالت هي رباعية الوجوه، في حين أنها لمعقدات النيكل ثمانية الوجوه.



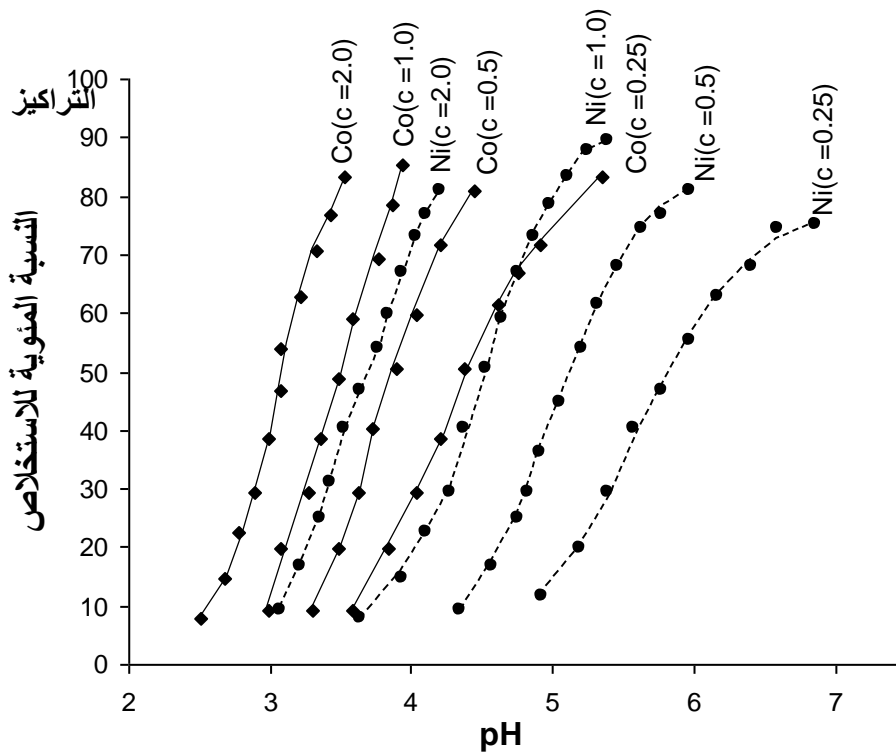
الشكل (1): استخلاص الكوبالت والنيكل بواسطة حمض الفوسفوريك. الأوساط العضوية 0.10M من حمض D_2EHP في الكسيلين). الأوساط المائية: (0.10M من نترات المعدن في 1.00M من (NH_4NO_3))



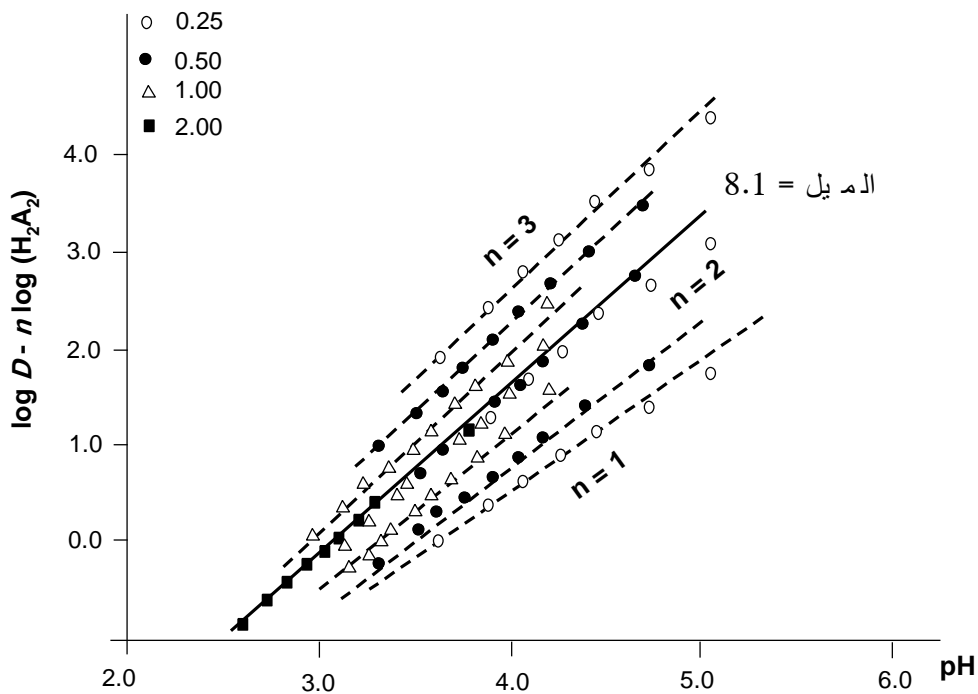
الشكل (2): استخلاص الكوبالت والنيكل بواسطة حمض الفوسفونيك (RD577). الأوساط العضوية 0.10M من حمض RD577 في الكسيلين). الأوساط المائية: (0.10M من نترات المعدن في 1.00M من (NH_4NO_3)



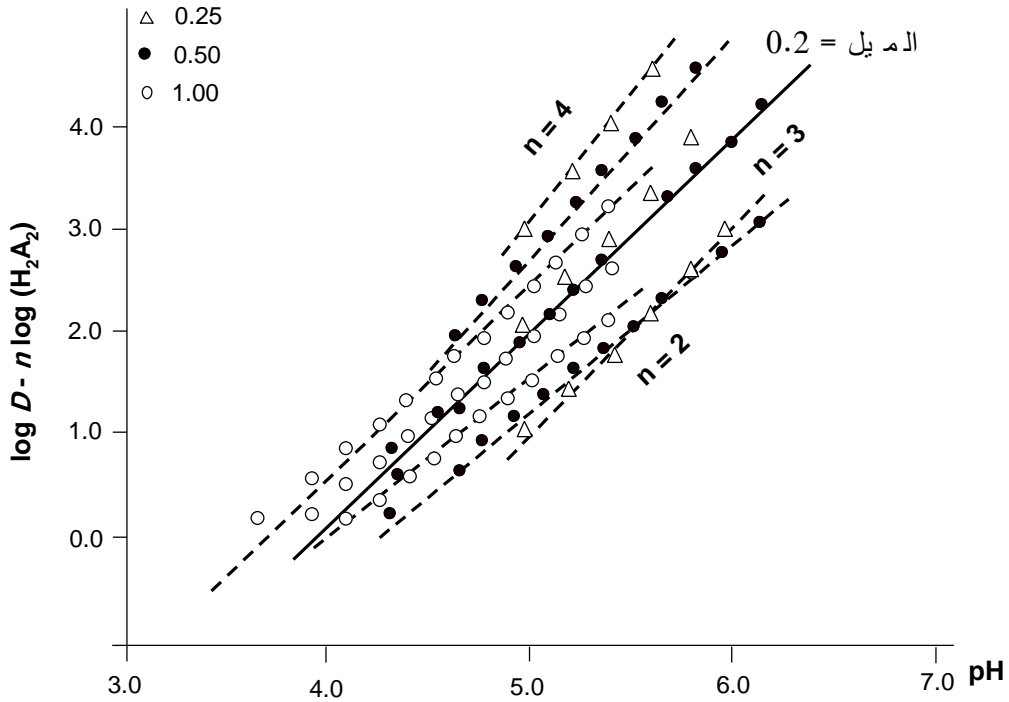
الشكل (3): استخلاص الكوبالت والنيكل بواسطة حمض الفوسفونيك (CNX). الأوساط العضوية 0.10M من حمض CNX في الكسيلين - 25% إيزوديكانول). الأوساط المائية: (0.10M من نترات المعدن في 1.00M من (NH_4NO_3)



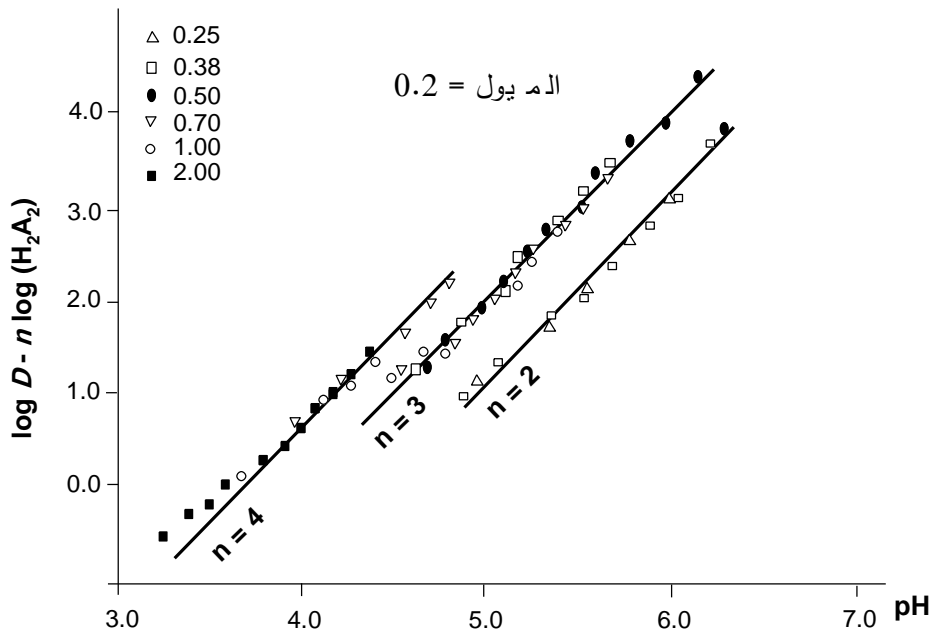
الشكل (4): استخلاص الكوبالت والنيكل بواسطة حمض الفوسفونيك (RD577). الأوساط العضوية 0.25 - 2.00 M من حمض RD577 في الكسيلين). الأوساط المائية: (0.10M من نترات المعدن في 1.00M من NH_4NO_3)



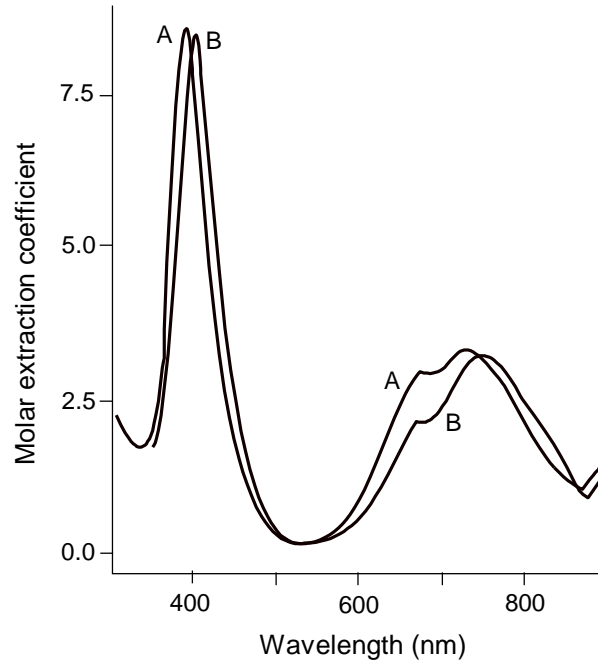
الشكل (5): استخلاص الكوبالت بواسطة حمض الفوسفونيك (RD577). الأوساط العضوية 0.25 - 2.00 M من حمض RD577 في الكسيلين). الأوساط المائية: ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ من 0.10M في 1.00M من NH_4NO_3)



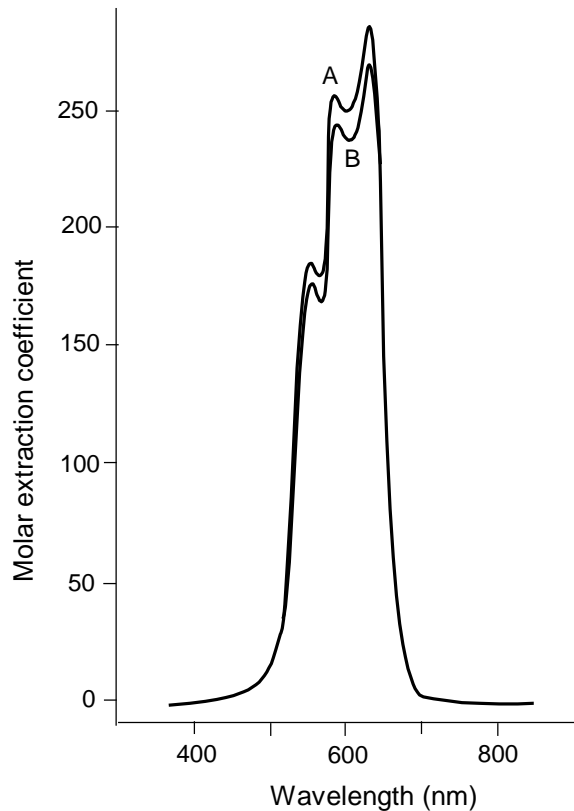
الشكل (6): استخلاص النيكل بواسطة حمض الفوسفونيك (RD577) الأوساط العضوية 0.25 - 2.00M من حمض RD577 في الكسيلين). الأوساط المائية: 0.10M من $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ في 1.00M من (NH_4NO_3)



الشكل (7): استخلاص النيكل بواسطة حمض الفوسفونيك (RD577). الأوساط العضوية 0.25 - 2.00M من حمض RD577 في الكسيلين). الأوساط المائية: 0.10M من $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ في 1.00M من (NH_4NO_3)



الشكل (8): الطيف الإلكتروني لاستخلاص النيكل بحمض الفوسفونيك (RD577) في الكسيلين، المنحني A: 0.04 M من النيكل في 0.10 M من RD577. المنحني B: 0.04 M من النيكل في 2.00 M من RD577.



الشكل (9): الطيف الإلكتروني لاستخلاص الكوبالت بحمض الفوسفونيك (RD577) في الكسيلين، المنحني A: 0.01 M من النيكل في 0.25 M من RD577. المنحني B: 0.01 M من النيكل في 2.00 M من RD577.

المراجع:

1. **Baker. T, and Baes C. F. Jr. , 1962-** J. Inorg. NUCL. Chem.. vol. 24, P. 1277.
2. **Baes C. F. , Zingaro R. A. , Coeman C. F. , 1980.** J. Phps. Chem. Vol 64, P. 129.
3. **Crabtree H.E. et Rice N. M. , 1975 –** Adv. Inorg. Chem. P. 791.
4. **Ferraro J. R. , Mason G. W. and Peppard D. F. , 1961** J. Inorg. NUCL. Chem. Vol. 22, P. 285.
5. **Gill N. S. and Nyhlom R. S. , 1959 –** J. Chem SOC. P. 3977.
6. **Neirinexs R. D. , 1971 –** Analytica. Chem. Acta. Vol 54, P.357.
7. **Peppard D. F. , Ferraro J. R. and Mason G. W. , J. Inorg. NUCL. Chem. Vol. 26, P. 2271.**
8. **Paridge and Jensen R. C. , 1969 –** J. Inorg. NUCL. Chem. Vol. 31, P. 2587.
9. **Liem C. H. , Acta Chem. Second 26, P. 191 (1972).**
10. **Grimm R. and Kolarik Z. , J. Inorg. NUCL. Chem. 36, P. 189 (1974).**
11. **Brisk M. L. and Mc Manamy W. J. , J. Appl. Chem. 19, P. 103 (1969).**
12. **Kojima I. , Fukuta J. and Tanaka M. , J. Inorg. NUCL. Chem. 31, P. 1815 (1969).**
13. **Madigan D. C. , AUST, J. Chem. 13, P.58 (1960).**
14. **Partridge J. A. and Jensen R. C., J. Inorg NUCL. Chem. 31, P. 2587 (1969).**
15. **Bhattacharya K. , Anal. Chim. Acta. 71 , P. 107 (1974).**
16. **Dyrssen D. , Acta Chem. Second. 11, P. 1771 (1957). 14, P. 1091 (1960).**
17. **Ulyanov V. S. and Sviridova R. A., Radio Khimiya 12, P. 47 (1970).**
18. **Mc Dowell W. J., J. Inorg. NUCL. Chem. 33, P. 1067 (1971).**
19. **Ringbom A., Cited from Tanaka M., Yobaichusyutsu no Kagakv, P. 144. Kyoritsusyuppan (1977).**
20. **Dalton R.F., Hauxwell F. and Tumilty J. A., Chem. Ind. March 6, P. 181 (1976).**
21. **Hummelstedt L., CIM Special Volume 21, P. 86 (1979).**
22. **Van der Zeeuw A. J. and Kok R., Ibid 21, P. 210 (1979).**
23. **Komosawa I., Otake T. and Yamada A., J. Chem. Engng. Japan 13, P. 130 (1980).**