

اصطناع مركبات فوسفورية عضوية تملك الجسر -P(S)NHP(O)- ودراسة تأثيرها على استخلاص أيون النيكل من محلول الكبريتات بواسطة طريقة الاستخلاص السائل - السائل

الدكتور معين نعمان*

فيصل أحمد**

(تاريخ الإيداع 7 / 5 / 2013. قُبِلَ للنشر في 25 / 6 / 2013)

▽ ملخص ▽

حُضِرَ المركبان اللذان يملكان الصيغة العامة التالية : $(RO)_2-PS-NH-PO-(OPh)_2$ ($RO = C_6H_4, Ph$) - CH_3 التي تدعى μ - إيميدو تيو ثنائي حمض الفوسفور تترا أستر، من أجل الفينيل يصبح μ - إيميدو تيو ثنائي حمض الفوسفور تترا فنيل أستر، يأخذ الاختصار TPhSO، يدعى المركب الثاني μ - إيميدو تيو ثنائي حمض الفوسفور ثنائي فنيل أستر ثنائي أورتو كريسول، يأخذ الاختصار DiPhDio- Kr(SO)، تكون هذه المركبات حموض برونستد وتأخذ الرمز HA، استخدمت هذه المركبات كمواد استخلاص في طريقة الاستخلاص السائل - السائل. إذ حُدِدَت بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لهما. ودرُس توزيع أيون النيكل بين وسط محلول الكبريتات المائية (0.5M) ووسط الاكزالين الحاوي على تراكيز مختلفة من المركبين السابقين. قيمت معلومات التوزع رقمياً وبيانياً، أظهرت النتائج أن الجزئيات المتشكلة في الطور العضوي تملك الصيغة NiA_2 .

الكلمات المفتاحية: استخلاص السائل- السائل، μ - إيميدو تيو ثنائي حمض الفوسفور تترا أستر، أيون النيكل

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** طالب دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Synthesis of Organo-Phosphoric Compounds Having the Bridge-P(S)NHP(O)- and Studying its Effect on Extraction of Nickel Ions from Sulfate Solution By Liquid-Liquid Extraction Method.

Dr. Mouan Nouan*
Feisal Ahmad**

(Received 7 / 5 / 2013. Accepted 25 / 6 / 2013)

▽ ABSTRACT ▽

Two organo-phosphoric compounds having following general form $(RO)_2PS-NH-PO(OR)_2$ were synthesized, which is called μ - imido thiodiphosphoric acid tetra ester ,

$R = (o-CH_3-C_6H_4 \text{ or } Ph)$, for $R=Ph$ become the name of compound μ - imido thio di phosphoric acid tetra phenyl ester . it takes the abbreviation TPhSO and for $R = (o-CH_3-C_6H_4)$ become the name μ - imido thio di phosphoric acid di phenyl ester di ortho cresol , it takes the abbreviation DiPh Dio-Kr(SO). These compounds are Bronsted acids and takes the abbreviation HA . They used as extractants in liquid-liquid extraction Method, Where was identified some of the physical and chemical properties for them and was Studied the distribution of nickel ion between the water sulfate solution (0.5M) and medium xylene containing different concentrations of the former compounds. the distribution data have been analyzed both the graphically and numerically ,the results have shown that the species extracted into the organic phase have the composition NiA_2 .

Key words: liquid-liquid extraction, μ - imido thiodiphosphoric acid tetra ester, Nickel ions.

* Associate Professor , chemical Dep , Faculty of Science , Tishreen university , Latakia , Syria.

** Postgraduate Student at chemical Dep , Faculty of Science , Tishreen university , Latakia , Syria.

مقدمة:

تعد عملية الاستخلاص سائل/سائل من الوسائل العملية الوحيدة لاستخلاص المعادن من فلزاتها وإعادة تجميع وتركيز الأيونات المعدنية من محاليلها ، إذ تستخدم هذه العملية منذ نصف قرن ومازالت تستخدم وخاصة في استخراج المعادن النبيلة وعناصر الأتربة النادرة كما تستخدم هذه العملية في مخابر الكيمياء التحليلية من أجل حل مشاكل خاصة بعملية الفصل والتنظيف [1] وانطلاقاً من ذلك تكمن الأهمية الكبيرة وخاصة أنها الأسهل من إذ التقنيات المستخدمة في عملية استخراج المعادن من فلزاتها الأولية والثانوية [2] ويعود الفضل في استخدامها إلى عدة عوامل منها : فعالية الفصل ، المردود الكبير ، قلة الكلفة الاقتصادية ، صديقة للبيئة [3] . إن النقطة الأساسية في تطوير عملية الاستخلاص هي نوعية اختيار نظام الاستخلاص ، إذ يتطلب من مواد الاستخلاص المستخدمة بعض الشروط ، الفعالية الجيدة في الفصل ، الكلفة الاقتصادية المنخفضة [1 - 2] . إن مواد الاستخلاص المستخدمة عديدة أهمها المركبات الفوسفورية ومن بينها المركبات الفوسفورية العضوية الحاوية على المجموعة μ - إيميدو [4- 5- 6] ، التي تعتبر حمض برونستد HA قادراً على تشكيل معقدات مخلبية (متعددة الأسنان) المعتدلة الشحنة MAN مع الأيونات المعدنية Mn^{+2} القابلة للاستخلاص [7-8-9-10] ، حيث استخلص أيون النيكل بواسطة المركبين (DiPhDio-KrSO ، TPhSO).

أهمية البحث وأهدافه :

اصطناع مركبات فوسفورية عضوية تملك الجسر -P(S)NHP(O)- ودراسة تأثيرها على استخلاص أيون النيكل من محلول الكبريتات بواسطة طريقة الاستخلاص السائل - السائل، لما للنيكل من أهمية اقتصادية كبيرة في صناعة الأجهزة المخبرية والطبية والكيميائية وفي صناعة الخلائط والمضخات والنوابض والصمامات والسخانات الكهربائية.

طرائق البحث ومواده :

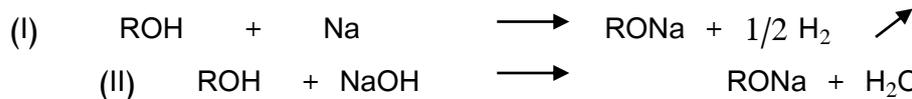
تحضير المركب (OPh) (RO)₂P(S) - NH - P(O) إذ إن (R = (o-C₆H₄-CH₃ , Ph)

أولاً: حُضِرَ مركب ثلاثي كلوريد تيو فوسفوريل PSCl₃ وفقاً للطريقة المشار إليها في المراجع [8-9].

خواص المركب : سهل الحركة ، عديم اللون ، درجة الانصهار $^{\circ}C -35$ ، درجة الغليانه $^{\circ}C 125$ ، قرينة الانكسار عند الدرجة $^{\circ}C 20$ تبلغ 1.5432 ، الكثافة $\rho = 1.67 \text{ g.cm}^{-3}$ ينحل بالأسيتون ولا ينحل في الماء حيث تتم حلمه بسيطة [11] .

ثانياً : تحضير (فينولات ، كريسولات) الصوديوم (RONa) ، (R = (o-CH₃-C₆H₄ , Ph) (أورتو - مثيل - الفنيل أو أورتو الكريسولات)

حسب المعادلتين التالين :



توضع الكميات المطابقة للتفاعلين السابقين في (100ml) من التولوين في حوالة بعنق واحد تغلق بمكثف مرتد ينتهي بأنبوب يحتوي على CaCl₂ لمنع دخول الرطوبة إلى التفاعل يغلى المزيج مع التحريك المستمر حتى

انتهاء انطلاق غاز الهيدروجين فيتشكل راسب أبيض في كلا الحالتين عند استخدام التفاعل الثاني (II) لا بد من استخدام جهاز سكسوليه للتخلص من الماء كي لا يؤثر على سير التفاعل.

ثالثاً: تحضير ثنائي (فنيل ، أورتو الكريزول) كلورو تيو فوسفات $(RO)_2PSCI$ يوصف التفاعل بالمعادلة التالية :



يبرد محتوى حوجلة تفاعل (فينولات ، كريزولات) الصوديوم المشار إليها في الخطوة السابقة في حوض مثلج ، يضاف ثلاثي كلوريد تيو فوسفوريل دفعة واحدة وفق نسب التفاعل المطابقة مع التحريك الجيد والمستمر لمدة ثلاث ساعات لأن التفاعل ناشر للحرارة ، يرشح كلوريد الصوديوم الناتج عن التفاعل الذي لاينحل في التولوين بواسطة قمع بوخنر، بينما يبقى المركب المطلوب منحلأ فيه ، تقطر الرشاحة في جهاز المبخر الدوراني ، يترسب مركب صلب، أعيدت بلورته من الكحول ، ثم يجفف وتؤخذ درجة انصهاره .

الجدول 1: يبين التحليل العنصري لبعض العناصر التي يتكون منها المركب $(RO)_2PSCI$

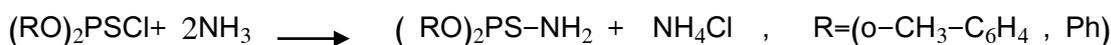
C%		P%		S%		التحليل العنصري للمركب R=(o-CH ₃ -C ₆ H ₄ , Ph)
عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	
49.9	50.5	10.7	11	11	11.4	(PhO) ₂ PSCI
52.8	53.7	9.8	10	9.8	10.3	(o-CH ₃ -C ₆ H ₄ O) ₂ PSCI

الجدول 2 : الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب $(RO)_2PSCI$

الانحلالية	درجة الانصهار (°C)	الوزن الجزيئي g/mol	اللون	المركب R=(o-CH ₃ -C ₆ H ₄ , Ph)
ينحل في المذيبات العضوية (تولوين ، اكلالين) والأسيتون ولايتحلل في الكحولات والماء .	67	284.72	أبيض	(PhO) ₂ PSCI
ينحل في المذيبات العضوية (تولوين ، اكلالين) والأسيتون ولاينحل في الكحولات والماء .	سائل	308.933	أصفر باهت	(o-CH ₃ -C ₆ H ₄ O) ₂ -PSCI

رابعاً: تحضير ثنائي فنيل أميدو تيو فوسفات

يحضر الأמיד من المركب ثنائي فنيل كلورو تيو فوسفات بقرقرة الامونيا فيه بعد حله في مذيب عضوي مثل الكلوروفورم وفق مايلي :



يتشكل لدينا راسب أبيض وهو عبارة عن مزيج (ملح كلوريد الأمونيوم + مركب ثنائي فنيل أميدو تيو الفوسفات)

يضاف (100ml) من الماء المقطر إلى محتوى الحوجلة ، ينحل ملح الأمونيوم بسهولة في الماء ويبقى الأמיד ، يرشح المحتوى للحصول على راسب أبيض ، ينقى بإعادة بلورته من الكحول ، ثم يجفف وتؤخذ درجة انصهاره .

الجدول 3 : يبين التحليل العنصري لبعض العناصر التي يتكون منها المركب $(RO)_2PS-NH_2$

S%		P%		C%		التحليل العنصري للمركب R=(o-CH ₃ -C ₆ H ₄ , Ph)
عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	
11.5	12	11.1	11.7	52.7	54.3	(PhO) ₂ PSNH ₂
10.2	11	10.1	10.6	55.8	57.3	(o-CH ₃ -C ₆ H ₄ O) ₂ -PSNH ₂

الجدول 4: الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب $(RO)_2PS-NH_2$

الانحلالية	درجة الانصهار (°C)	الوزن الجزيئي g/mol	اللون	المركب R=(o-CH ₃ -C ₆ H ₄ ,Ph)
ينحل في المذيبات العضوية (تولوين ، اكلالين) والأسيتون ولاتتحل في الكحولات والماء.	112	249	أبيض	(PhO) ₂ PSNH ₂
ينحل في المذيبات العضوية (تولوين ، اكلالين) والأسيتون ولاتتحل في الكحولات والماء .	63	293	كريمي	(o-CH ₃ - C ₆ H ₄ O) ₂ -PSNH ₂

خامساً: تحضير المركب $(PhO)_2POCl$ ثنائي فنييل كلورو الفوسفات

حُضِر بإضافة (0.5mol) من POCl₃ إلى (1mol) من الفينول النقي في حوجلة مركب عليها مكثف مرتد وفي نهايته قمع يحتوي فيه CaCl₂ (لمنع وصول الرطوبة اليه) وبالتسخين حتى الدرجة (250 °C) ومع التحريك لمدة (12- 15) ساعة حسب المعادلة التالية:



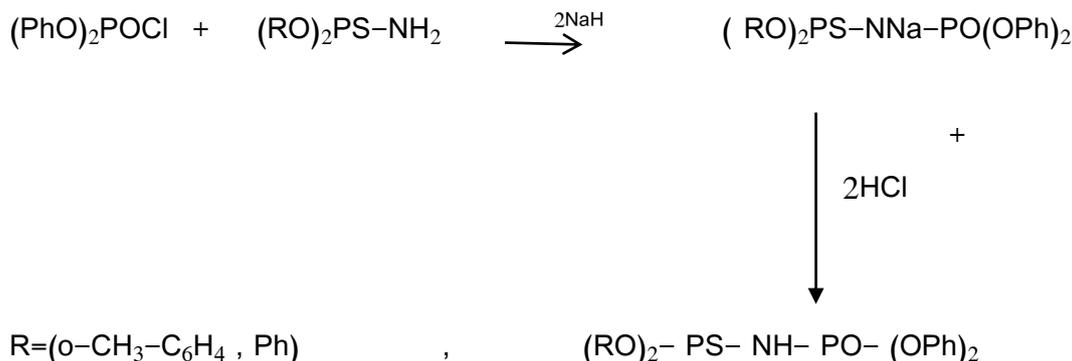
يتشكل مركب سائل لزج شفاف يكون أحياناً مائلاً للاصفرار قليلاً نتيجة وجود HCl ، يذوب في المذيبات العضوية والكحول والأسيتون .

سادساً: تحضير المركب $(PhO)_2-PS-NH-PO-$

R=Ph : تترا إستر μ- ايميدو تيو دي حمض الفوسفور = TPhSO

R=o-CH₃-C₆H₄-O : دي فنييل دي أورثو كرزول μ- ايميدو تيو دي حمض الفوسفور = DiPhDio-KrSO

حسب المعادلة التالية :



أخذت كمية (0.025ml) من (RO)₂P(S)NH₂ في حوجلة بعنقين حجم (500ml) جافة ومخلدة من الهواء ومعبئة بغاز خامل (أرغون) أضيف إليها (150ml) من التلوين النقي والجاف , حيث يذوب المركب بشكل كامل في التلوين بعد ذلك نضيف كمية (0.05ml) من NaH (60%) يرافق ذلك انطلاق الهيدروجين دليل حدوث التفاعل وتشكل الملح الصوديومي مع استمرار التحريك لمدة 4-5 ساعة وتوقف انطلاق غاز الهيدروجين , أضيفت بعد ذلك كمية (0.025ml) من (PhO)₂P(O)Cl منحلّة بـ (50ml) من التلوين النقي من وعاء اسطوانية لها صنبور مغلقة بأنبوب يحوي كلوريد الكالسيوم بالتدريج قطرة قطرة و من الفتحة الثانية لحوجلة التفاعل , إذ يرافق ذلك انطلاق الهيدروجين ثانية وذلك تحت مكثف مرتد مع استمرار التحريك حتى النهاية ثم يسخن المزيج بالتدريج حتى الغليان لمدة ساعتين , يبرد محتوى الحوجلة بعد انتهاء التفاعل , يضاف إليها (5ml) من الميتانول للتخلص من الزيادة في هيدريد الصوديوم , يقطر بعدها مذيب التفاعل بالمبخر الدوار حتى نصف كمية التلوين الموجودة في الحوجلة بعد ذلك يضاف (150ml) من حمض كلور الماء (2M) ويخض جيداً في قمع فصل, يترك محتوى القمع حتى ينفصل الطوران العضوي والمائي , يؤخذ الطور العضوي ويضاف إليه كبريتات الصوديوم اللامائية (لسحب الماء) , يرشح ويقطر وتعاد بلورته ثم يجفف الراسب وتؤخذ درجة انصهاره.

الجدول 5 : يبين التحليل العنصري للمركب (RO)₂- PS- NH- PO- (PhO)₂

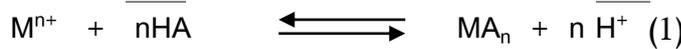
S%		P%		C%		التحليل العنصري للمركب
عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	
10.4	11.6	5.5	6	57	57.4	TPhSO R= Ph
11.2	11.7	5.7	6.1	58	59.4	DiPhDio-KrSO R= o- CH ₃ -C ₆ H ₄

الجدول 6 : يبين الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب $(RO)_2-PS-NH-PO-(PhO)_2$

الانحلالية	درجة الانصهار (°C)	الوزن الجزيئي g/mol	اللون	المركب
ينحل في المذيبات العضوية (تولوين , اكلالين) والأسيتون ولاتتحل في الكحولات والماء .	114	497.4	أبيض	TPhSO R= Ph
ينحل في المذيبات العضوية (تولوين , اكلالين) والأسيتون ولاتتحل في الكحولات والماء .	105	525.5	كريمي	DiPhDio-KrSO R= o- CH ₃ -C ₆ H ₄

آلية الاستخلاص

تمثل المعادلة التالية التفاعل بين أيون المعدن مع المركب الفوسفوري



من المعادلة (1) لدينا ثابت التوازن يعطى بالعلاقة :

$$K_{Ex} = \frac{[MA_n] \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [HA]^n}$$

نعرف عامل التوزع D بالعلاقة :

$$D = \frac{[MA_n]}{[M^{n+}]}$$

نعوض D في K_{EX} نجد مايلي :

$$D = K_{EX} \cdot \left(\frac{[HA]}{[H^+]} \right)^n$$

بأخذ اللوغارتم العشري لطرفي الع

$$\log D = \lg K_{EX} + n \log [HA] - n \log [H^+]$$

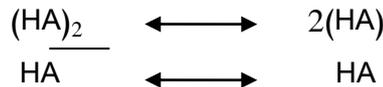
من المعلوم أن : $PH = -\log [H^+]$ بالتعويض نجد :

$$\log D = \log K_{EX} + n \log [HA] + nPH \quad (2)$$

من المعادلة (1) نجد أن :

يمكن أن يوجد المركب الفوسفوري العضوي في المذيبات العضوية بشكله الأحادي أو الثنائي وذلك وفقاً

للمذيب المستخدم حسب المعادلتين التاليتين :



عملية استخلاص ايون النيكل :

A - الوسط العضوي : حمض تتراستر μ- إيميدو ثيو ثنائي الاستر (الفيبول)

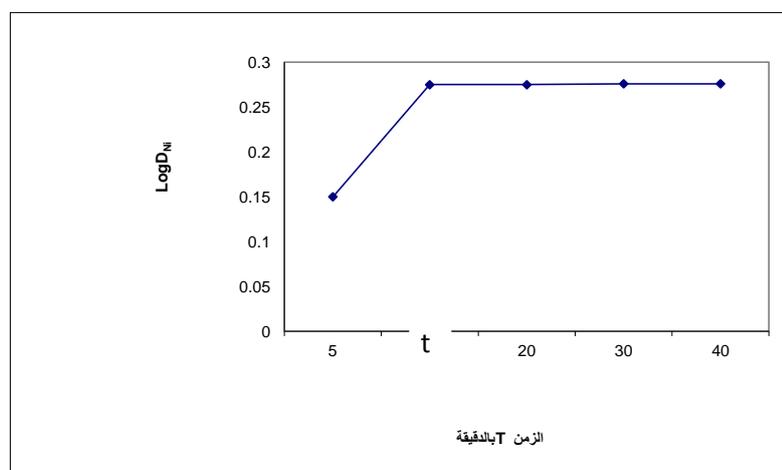
المذيب العضوي هو الاكلالين

تُحضّر من الحمض التراكيز التالية : (0.025، 0.005، 0.05، 0.01 ، 0.1) m/l

علماً أن الوزن الجزيئي للحمض هو (497.42 g)

B - الوسط المائي: أملاح من كبريتات النيكل المائية (14g) في حوجلة 100ml بالماء المقطر ثم أكمل الحجم به إلى العلامة فكانت تركيزها 0.5M .

C - عمليات الاستخلاص : تُجرى عمليات الاستخلاص في أنابيب مدرجة (30ml) مسدودة بإحكام عند درجة حرارة الغرفة وتمت عملية الخلط بواسطة محرك مغناطيسي . يمزج (10ml) من المحلول المائي مع (10ml) من التراكيز السابقة المشار لها في العمل التجريبي الطور العضوي ومزجت لمدة 40 دقيقة مع العلم أن تحقيق التوازن يتم بعد عشر دقائق للتأكد من ذلك أجرينا التجربة التالية:أخذنا عدة أنابيب اختبار مدرجة (10ml) ووضع في كل أنبوب (5ml) من الطور العضوي (الاكزالين + TPhSO) إلى (5ml) من الطور المائي (كبريتات النيكل + ماء) ويتركز ثابت مزجنا الطورين مع بعضهما لفترات زمنية مختلفة وقسنا عامل التوزع D_{Ni} فوجدناه أعظماً بعد المزج لمدة عشر دقائق والشكل (1) يبين ذلك.



الشكل (1) يبين تغير عامل التوزع بدلالة الزمن

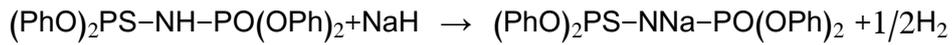
تركت العينات للاستقرار والتوازن مدة 40 دقيقة ، أخذ من الطور المائي (5ml) لحساب تركيز النيكل في الطورين العضوي والمائي علماً بأن تركيز النيكل في الطور المائي محدد مسبقاً نحدد تركيز النيكل في الطور المائي بعد عملية الاستخلاص فيكون تركيزه في الطور العضوي هو الفرق بين تركيز العنصر في الطور المائي قبل عملية الاستخلاص وبعدها . استخدمنا كذلك الأمر طريقة ثانية لمعرفة تركيز النيكل في الطور العضوي بإعادة استرداده بواسطة محلول حمض الكبريت (4M) ثم نحدد التركيز في وسط الحمض الخالي أصلاً من النيكل فكانت قيمة النيكل الموجودة في وسط الحمض مطابقة للقيمة المحسوبة بالفرق بين تركيز النيكل في الطور المائي قبل وبعد عملية الاستخلاص وبالتالي عامل التوزع D_{Ni} حيث يمثل تركيز المعدن في الوسط العضوي مقسوماً على تركيزه في الوسط المائي. تُضبط حموضة الوسط بواسطة محلول موقفي (حمض الخل +ماءات الصوديوم) و تقاس الحموضة بواسطة مقياس pH

(MP225-pHmeter) يتم تحديد تركيز النيكل في الوسط المائي باستخدام جهاز الطيف الضوئي(السبكتروفوتومتري) حيث تم إجراء التجارب في مخبر مصفاة بانياس .

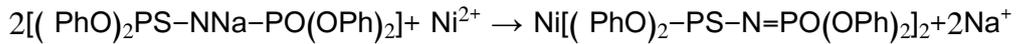
تُجرى عملية إعادة ايون النيكل من معقد الحمض العضوي الفوسفوري من الوسط العضوي بواسطة حمض الكبريت بتركيز أعلى من (4M)، إذ يعود الحمض الفوسفوري العضوي إلى وضعة الحمضي الأولي ويمكن استخدامه مرة أخرى لأنه ثابت تجاه الحموض المعدنية .

معادلة تفاعل ايون النيكل Ni^{2+} مع المركب TPhSO :

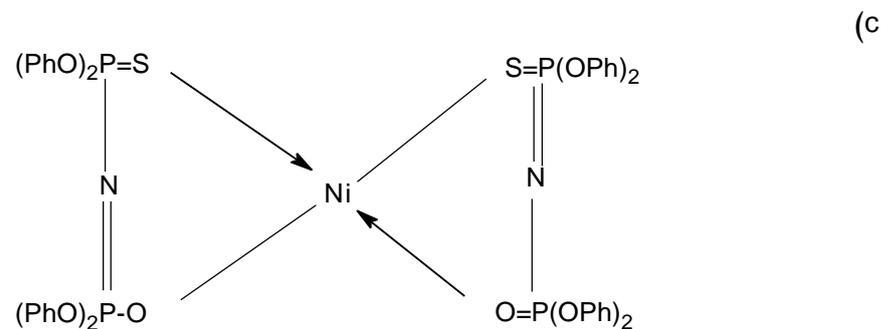
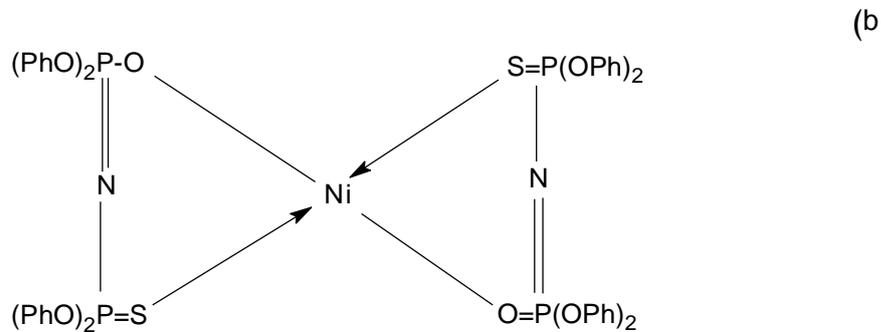
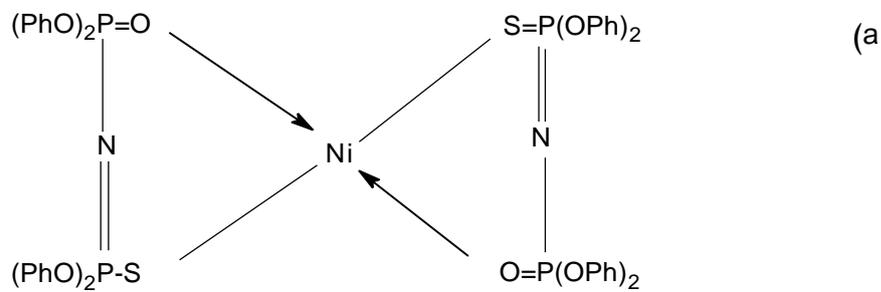
أولاً: نفاعل المركب الفوسفوري العضوي TPhSO مع هيدريد الصوديوم تحت جو خامل مع التحريك لمدة ساعة وفقاً للتفاعل التالي :



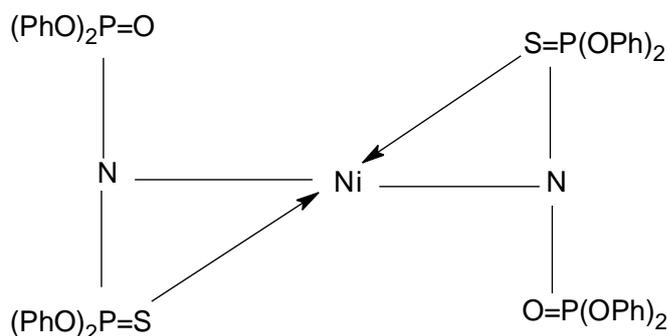
ثانياً: نفاعل الملح الصوديومي مع النيكل حسب التفاعل التالي:



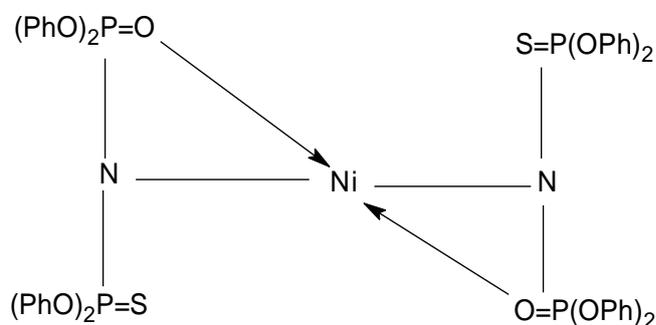
الصيغة الكيميائية المنشورة المقترحة للمعقد الناتج كما يلي :



(d)

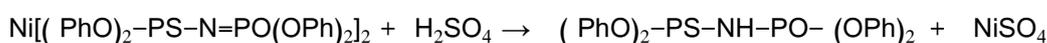


(e)



الصيغة الأكثر احتمالاً هي الصيغة (b,a) لأنها أكثر استقراراً وفقاً لنظرية برونشتد للحموض القاسية واللينة والأسس أيضاً القاسية واللينة ومايقع بينها المرجع [12], حيث يقع النيكل Ni^{2+} على الحدود وبالتالي تشترك ذرتي الكبريت والأوكسجين في التعقيد مع ايون النيكل ويمكن الاستدلال على ذلك من خلال انزياح مواقع عصابة $P=S$ و $P=O$ في طيف IR للمعقد مقارنة مع طيوف الحموض الحرة .

لاسترداد أيون النيكل ثنائية من الطور العضوي وعمل الطور العضوي المحمل بالنيكل مع حمض كبريت ذي تركيز أعلى من المرحلة الأولى في الاستخلاص (4M) فنحصل على نسبة نيكل (4%) وفق المعادلة التالية:

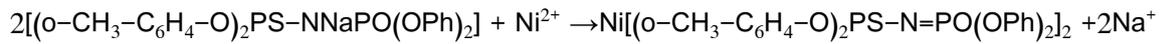


معادلة تفاعل النيكل مع المركب DiDiPho-KrSO :

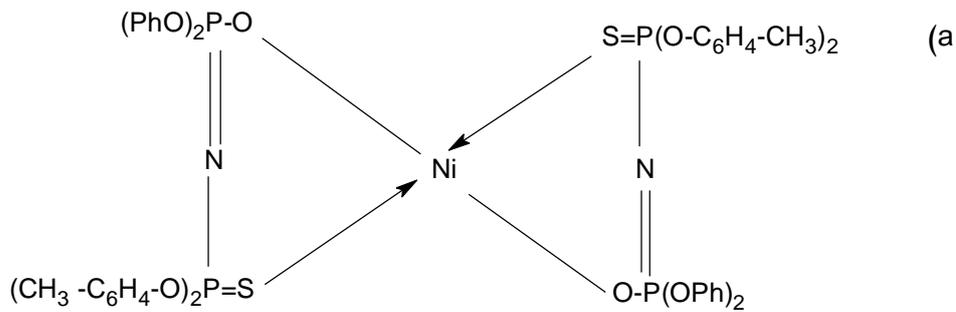
أولاً: نفاعل المركب الفوسفوري العضوي DiDiPho-KrSO مع هيدريد الصوديوم تحت جو حامل مع التحريك لمدة ساعة واحدة وفق التفاعل التالي :



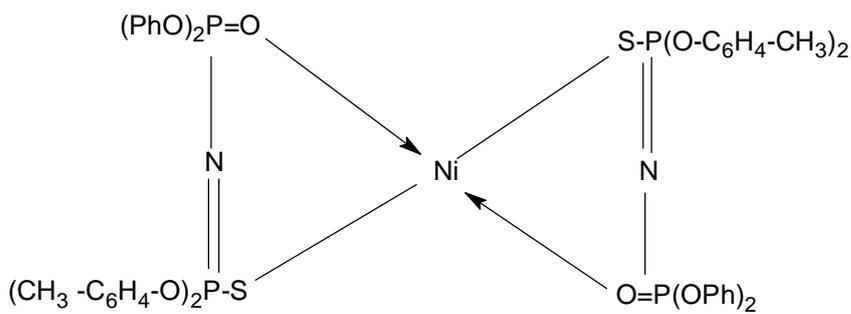
ثانياً: نفاعل الملح الصوديومي مع النيكل وفق التفاعل التالي :



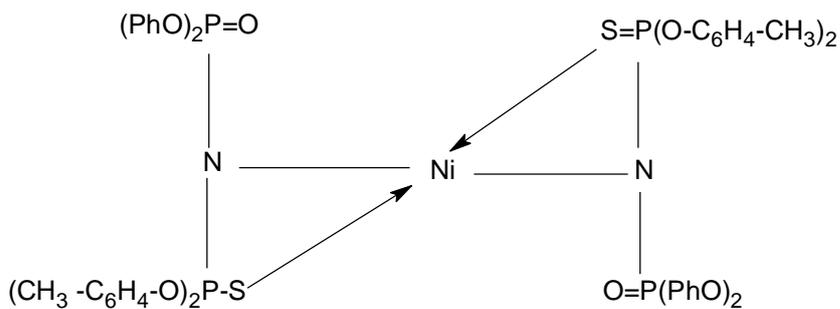
تكون الصيغ الكيميائية المنشورة المقترحة لمعقد النيكل الناتج كمايلي:



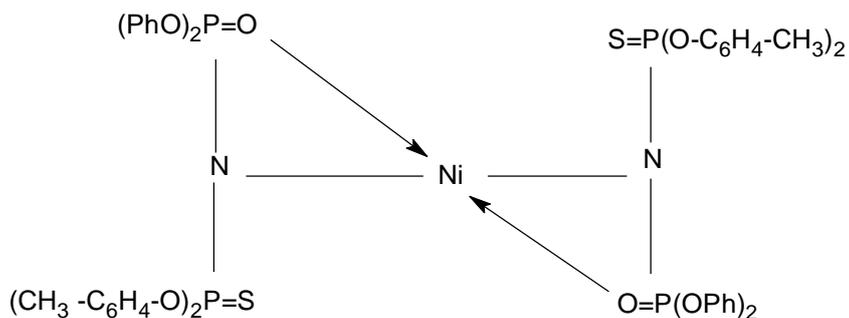
(b)



(c)



(d)



الصيغة الأكثر احتمالاً هي الصيغة (b,a) لأنها أكثر استقراراً وفق نظرية برونشتد للحموض القاسية والليونة والأسس أيضاً القاسية والليونة ومايقع بينها المرجع [14,13,12], حيث يقع النيكل Ni^{2+} على الحدود وبالتالي تشترك ذرتي الكبريت والأوكسجين في التعقيد مع أيون النيكل ويمكن الاستدلال على ذلك من خلال انزياح مواقع عصابة P=O, P=S في طيف IR للمعقد مقارنة مع طيوف الحموض الحرة .

الجدول 7: يبين التحليل العنصري للمركب $Ni[(RO)_2PS-N=PO(PhO)_2]_2$

Ni%		C%		P%		S%		التحليل العنصري
عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	
10.2	10.6	51.7	52	9.8	10.4	5.2	5.8	TPhSO-Ni R=Ph
9.7	10.1	52.8	53.5	9.9	10.2	5.2	5.5	DiDiPho-KrSO R=o-CH ₃ -C ₆ H ₄

الجدول 8: يبين الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب $Ni[(RO)_2PS-N=PO(PhO)_2]_2$

الانحلالية	درجة الانصهار (°c)	الوزن الجزيئي g/mol	اللون	المركب
ينحل في المذيبات العضوية (تولوين، اكرالين) والأسيتون ولا تتحلل في الكحولات والماء.	360	555	أخضر فاتح	TPhSO-Ni
ينحل في المذيبات العضوية (تولوين، اكرالين) والأسيتون ولا تتحلل في الكحولات والماء.	320	583.2	أخضر غامق	DiPhDio-KrSO-Ni

النتائج والمناقشة :

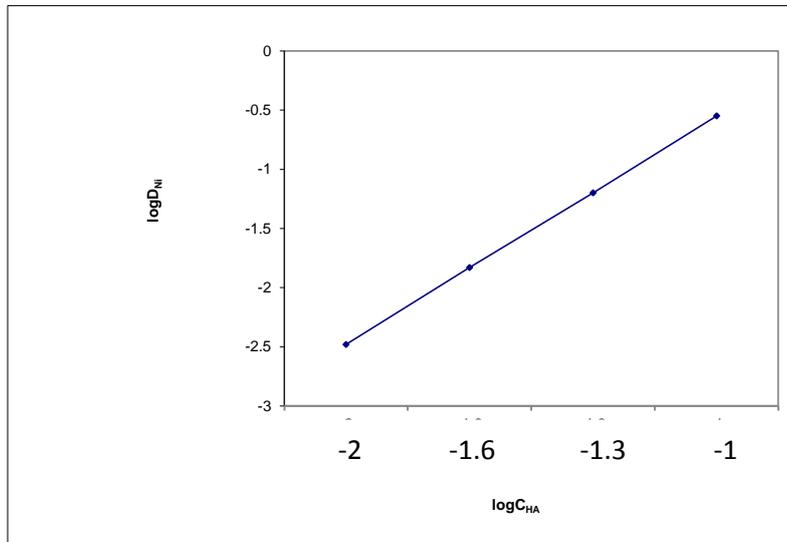
المركب الأول : نترا إستر μ-ايميدو تيود دي حمض الفوسفور TPhSO

أولاً: دراسة تغير عامل توزع النيكل بدلالة تغير تركيز المشكل للمعقد عند قيمة pH=5 وتركيز كبريتات

النيكل 0.5mol/lit:

تبين النتائج الموضحة بالشكل (2) أن تغير عامل توزع النيكل (D_{Ni}) بدلالة تغير تركيز المشكل للمعقد يمثل خطأ مستقيماً ميله يساوي 1.9 أي أن القدرة الاستخلاصية للحمض العضوي الفينولي تزداد بزيادة تركيزه وبالتالي يمكن كتابة المعادلة (2) بالشكل التالي:

$$\log D = \log K_{Ex} + n \log [HA] + n \text{ pH}$$

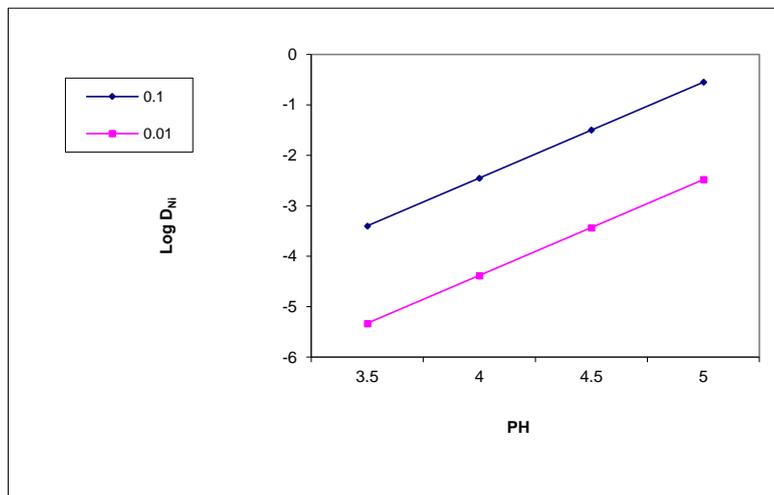


الشكل (2) تأثير تركيز المشكل للمعدن الفينولي على استخلاص النيكل

ثانياً:

دراسة تغير عامل توزع النيكل بدلالة pH مع تركيز ثابت للمشكل المعدن وعند تركيز ثابت لكبريتات النيكل

.0.5M



الشكل (3) تأثير pH على استخلاص النيكل

تبين النتائج الموضحة بالشكل (3) أن القدرة الاستخلاصية للمركب العضوي تزداد كلما زادت قيمة الـ pH تزداد قيمة الاستخلاص للمركب العضوي إلى أن يصل قيمة ثابتة عند pH = 5 مما يعني أن العلاقة بين pH و D_{Ni} تمثل علاقة مستقيم ميله 2 .

وبالتالي يمكن كتابة المعادلة (2) بالشكل التالي :

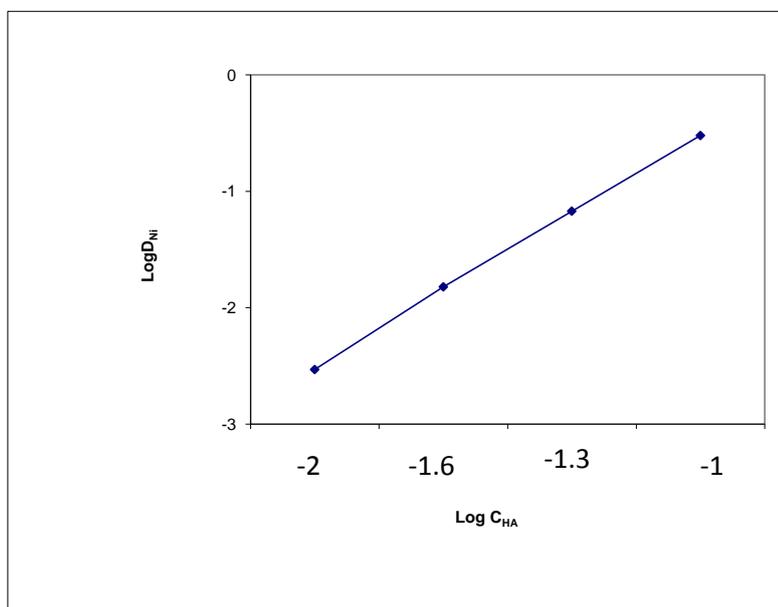
$$\log D = \log K_{EX} + 2\log [HA] + 2pH$$

المركب الثاني : ثنائي أورثو كريزول، ثنائي فنييل μ - ثيوثنائي حمض الفوسفور DiPhDio-KrSO

اتبعت نفس الطريقة لدراسة تأثير كل من تركيز المشكل للمعدن الكريزولي و pH المحلول على عملية استخلاص النيكل .

أولاً :

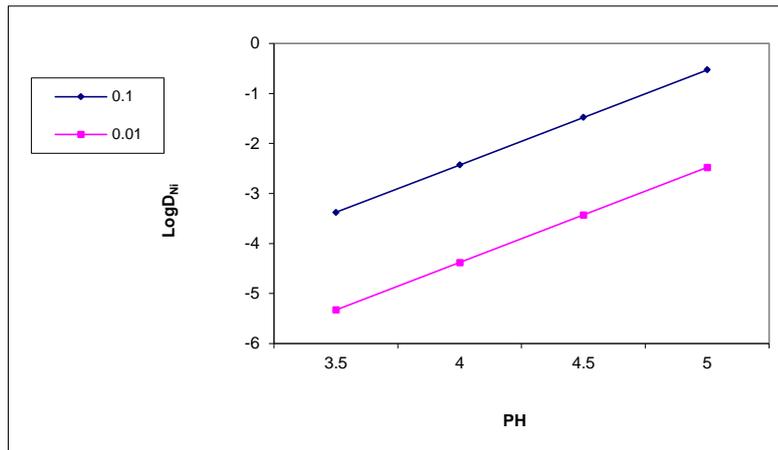
دراسة تغير عامل توزع النيكل بدلالة تغير تركيز المشكل للمعدن عند قيمة pH=5 وتركيز النيكل 0.5mol/lit :
نلاحظ من الشكل (4) أن تغير عامل توزع النيكل (D_{Ni}) بدلالة تغير تركيز المشكل للمعدن يمثل خطأ مستقيماً ميله يساوي أيضاً (2) . كذلك تبين النتائج أن القدرة الاستخلاصية للحمض العضوي الكريزولي تزداد بزيادة تركيزه .



الشكل (4) تأثير تركيز المشكل للمعدن الكريزولي على عملية استخلاص النيكل

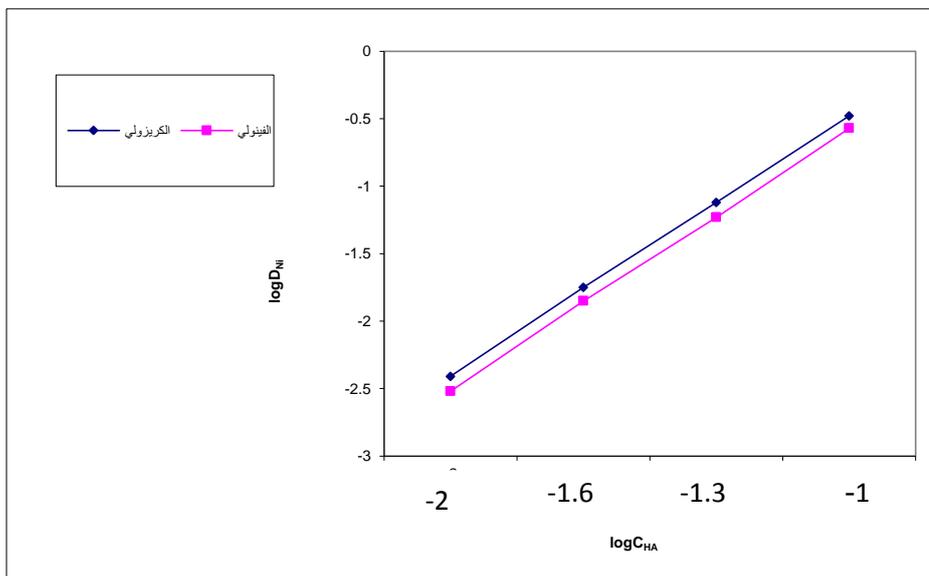
ثانياً :

دراسة تغير عامل توزع النيكل D_{Ni} بدلالة تغير pH عند تركيز ثابت لمشكل المعدن الكريزولي هو 0.5 mol/lit (0.01, 0.1) وعند تركيز ثابت لكبريتات النيكل هو 0.5M .



الشكل (5) تأثير pH على عملية استخلاص النيكل

تبين النتائج أن القدرة الاستخلاصية للمركب العضوي تزداد كلما زادت قيمة pH إلى أن تصل إلى قيمة ثابتة عند pH=5 مما يعني أن العلاقة بين pH و D_{Ni} تمثل علاقة خطية مستقيم ميله 2 مبين بالشكل (5). بالمقارنة بين نتائج عامل التوزيع المشكل للمعقدين الفينولي والكريزولي في عملية استخلاص النيكل نجد أن قيم عامل التوزيع المشكل للمعقد الثاني هي الأكبر وبالتالي فإن القدرة الاستخلاصية في استخلاص النيكل كما هو موضح بالشكل (6).

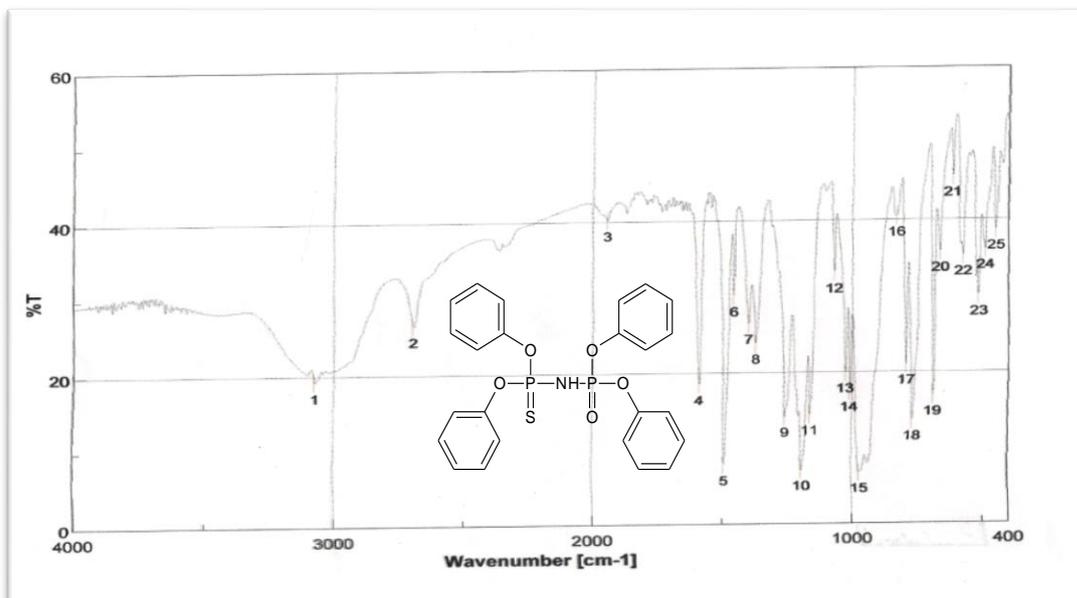


الشكل (6) يوضح الفرق بين المشكل للمعقدين الكريزولي والفينولي في عملية الاستخلاص

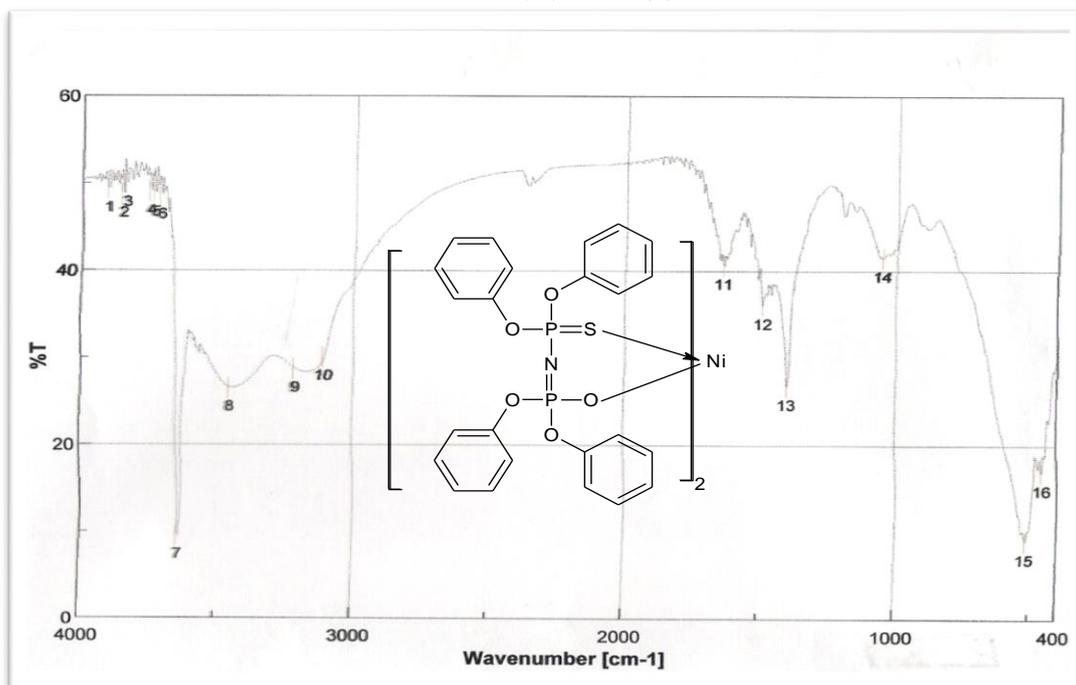
طيوف (IR) للمركبين TPhSO و DiPhDio-KrSO قبل وبعد التعقيد

أظهر طيف (IR) للمركب TPhSO كما في الشكل (7) امتصاصاً واضحاً لبعض القمم منها :
 القمة رقم: (1، 2) ذرى امتصاص قوية ($3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$) للمجموعة -NH_2 .
 القمة رقم: (8) ذروة امتصاص قوية (1200 cm^{-1}) تعود لمجموعة الفينول.

القمة رقم: (4، 5) ذرى امتصاص قوية ($1600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) الروابط المزدوجة للحلقة العطرية (C=C).

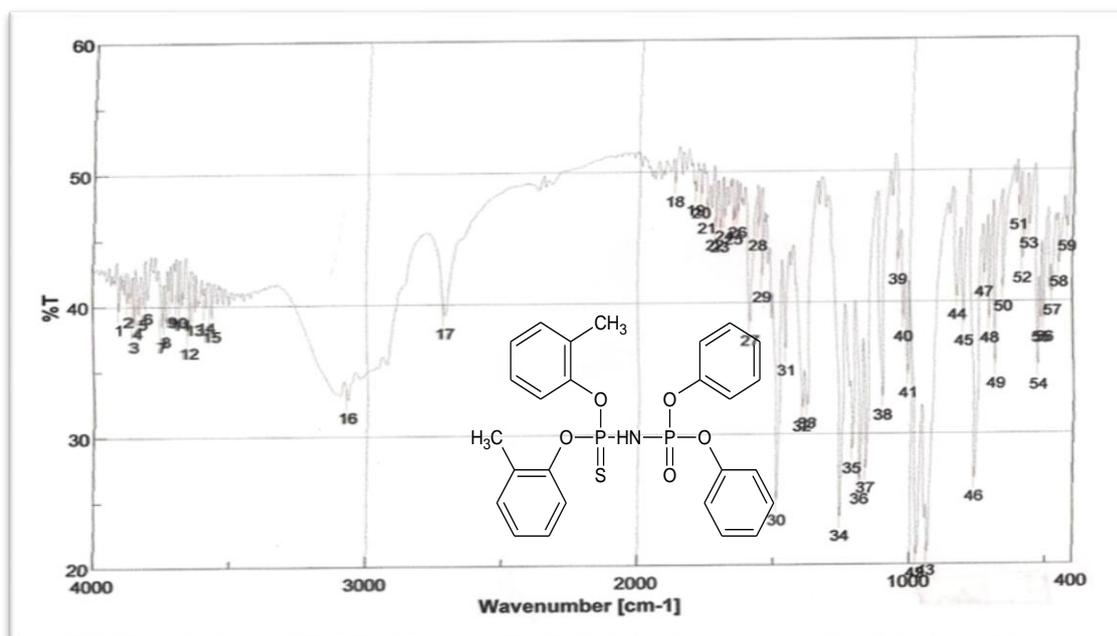


الشكل (7) مطيافية (IR) للمركب TPhSO



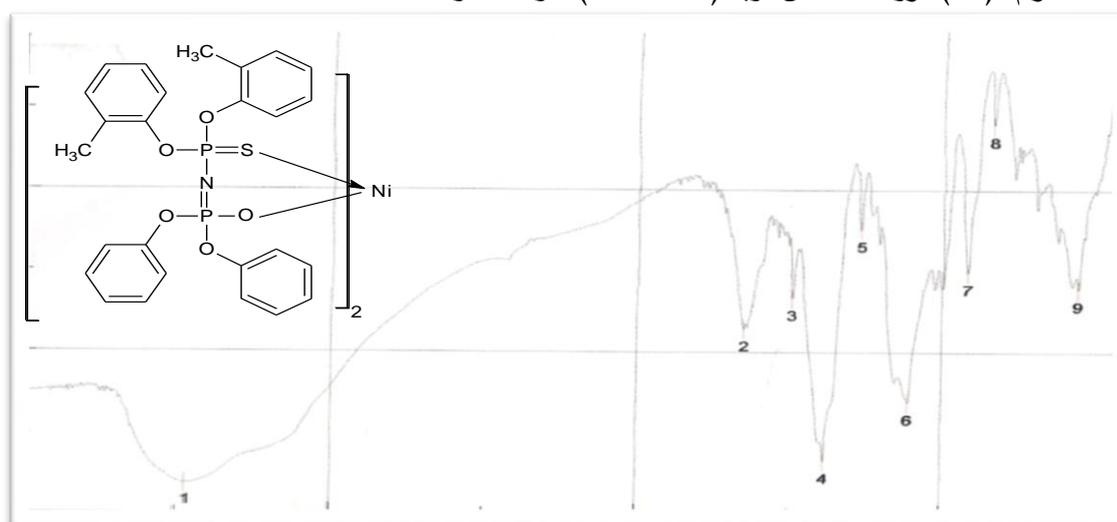
الشكل (8) مطيافية (IR) للمركب $[(\text{PhO})_2\text{PS-N=PO(OPh)}_2]_2\text{Ni}$

تمت مقارنة طيف (IR) للشكل (8) مع طيف (IR) للشكل (7) بعد التعقيد إذ أظهرت انزياح للعصابة رقم (13) العائدة للمجموعة (P=O) إلى (1350 cm^{-1}) والعصابة رقم (14) العائدة للمجموعة (P=S) إلى (1050 cm^{-1}) هذا يعني أن التعقيد تم بين ذرتي الكبريت والأكسجين مع ذرة النيكل .



الشكل (9) مطيافية (IR) للمركب DiPhDio-KrSO

أظهر طيف (IR) للمركب DiPhDio-KrSO الشكل (9) امتصاصاً واضحاً لبعض القمم منها:
 القمة رقم: (16) ذروة امتصاص قوية ($>3000\text{ cm}^{-1}$) للمجموعة -NH- .
 القمة رقم: (30، 31) ذرى امتصاص قوية ($1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$) الروابط المزدوجة للحلقة العطرية (C=C).
 القمة رقم: (28) ذروة امتصاص قوية (1360 cm^{-1}) تعود لمجموعة (-CH₃).
 القمة رقم: (34) ذروة امتصاص قوية (1210 cm^{-1}) تعود لمجموعة P=O.
 القمة رقم: (46) ذروة امتصاص قوية (745 cm^{-1}) تعود لمجموعة P=S.

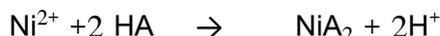


الشكل (10) مطيافية (IR) للمركب $[(o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O})_2\text{PS-N=PO(OPh)}_2]_2\text{Ni}$

تمت مقارنة طيف (IR) للشكل (10) مع طيف (IR) للشكل (9) بعد التعقيد إذ أظهرت انزياحاً للعصابة رقم (4) العائدة للمجموعة (P=O) إلى (1350Cm⁻¹) والعصابة رقم (6) العائدة للمجموعة (P=S) إلى (1070Cm⁻¹) هذا يعني أن التعقيد تم بين ذرتي الكبريت والأكسجين مع ذرة النيكل .

الاستنتاجات والتوصيات :

تم تحضير المركب الأول TPhSO وفق المرجع [9-10-11] ، هذا المركب معروف ولكنه غير مستخدم مسبقاً في عملية استخلاص أيون النيكل أما المركب الثاني (DiPhDio-KrSO) جديد وغير معروف ويستخدم لأول مرة في استخلاص أيون النيكل حيث دلت نتائج الدراسات وفق التقنيات المتاحة (IR) ، تحليل عنصري ، درجة الانصهار ، التحليل الطيفي الضوئي (السبكتروفوتومتري)) أن المركبات المحضرة هي المركبات المطلوبة ، كما أظهرت المخططات المرسومة لدراسة تغير عامل التوزع بدلالة تغير تركيز الحمض أن عامل التوزع يزداد بازدياد تركيز الحمض وأن ميل الخطوط المستقيمة في هذه المخططات قريب من (2) هذا يدل على أن التفاعل الاستخلاص يتم وفق المعادلة التالية:



الصيغة الأكثر احتمالاً هي الصيغة (b,a) لأنها أكثر استقراراً وفقاً لنظرية برونشند للحموض القاسية واللينة والأسس أيضاً القاسية واللينة ومايقع بينها المرجع [12]، حيث يقع النيكل Ni²⁺ على الحدود وبالتالي تشترك ذرتي الكبريت والأكسجين في التعقيد مع ايون النيكل ويمكن الاستدلال على ذلك من خلال انزياح مواقع عصابة P=S ، P=O، في طيف IR للمعقد مقارنة مع طيوف الحموض الحرة . يستدل من ميل الخطوط البيانية لتجارب الاستخلاص القريبة من الرقم 2 أن المركبين المستخدمين يتوضعان في المذيب العضوي (اكزالين) بشكل أحادي ويمكن أن تتوضع بشكل توتوميري (إمكانية وجود المركب بأكثر من حالة وفق توضع ذرة الهيدروجين على الكبريت أو الأكسجين أو الأزوت) .

المراجع:

- 1- P.Mühl , K, Gloe, Chem. Techn. 41 . Jg, Heft,.,November (457-462)1989 .
- 2- F . Dictze ,K. Gloe, R.Jacobi, P. Mühl ,J. Beger. M. Petrich, L. Beyer u.E. Hoyer Solvent Extr.Ion Exch. 7 (1989)223 .
- 3- H. Stephan, A. Männel, K.Gloe , u.P.Mühl ;Vortrag Jahrestagung Extraktion Freiberg(75-150) (1988).
- 4- E.Herrmann , O. Navrátil Hoang be nany ,J. Smola, J. Friedrich, J. Přihoda, R. Dreyer, V .A . Chalkin, S.Kulpe, Collect. Czech. Chem. Commun . 55,367 (1990) .
- 5- E.Herrmann, O.Navrátil , M.Nouaman, J. Smola,P.Sládek "ISEC"93 9-15 September University of York (England) programme of the conference P.25 paper No.P5.16(1982).
- 6- O. Navrátil , E.Herrmann , G.Grassmann,J.Tep y,colleet .Czeh . Commun 55,364 (1990).
- 7- O.Navrátil,E.Herrmann, Nguen thi thu Chau, T.Channy, J. Smola , collect . Czech . Commun 58,798 (1993).
- 8- L.Meznik , A. Mareček , Z. Chem 21, 294 (1981) .
- 9- M. Nouaman . Thesis Martin Luther University , Halle (Germany)(190-205) 1992 .

- 10- E. Herrmann . O.Narràtil, M. Nouaman, P.Slàdek, "ISEC 96 - Melbourne (Australia) the University of Melourne programme of the conference (P.353 -358)1984.
- 11- Reaktionsverhalten und Synthesepinzipien VEB Deutscher Verlag Grundstoffindustrie, arbeitsbuch, leipzig (162-163)1976.
- 12- Elektrolyt- gleichgewichte und Elektro chemie, Lehrbuchs , VEB Deutscher rerlag für ,Grunds to ffindustrie leipig(50- 122) 1984.
- 13 - Separation and Recovery of Nickel from Waste Electroless Nickel - Phosphorous Plating Solution. Tokie Ookubo, Syouhei Nishihama and Kazuhara Yoshizuka. Japan,Vol. 20,149-157 (2013).
- 14 - Extraction Properties of Nickel (II)with Pdymeric Particles with Interconected Spherical Pores Impregnating with LIX 84-I. Japan ,Vol .20,137-147(2013).