أستخلاص وفصل البلاديوم(II) الشبه كمي بواسطة بوليمر الأيثر التاجي "متعدد ثنائي بنزو-18-كراون-6"

كاظم خلف هاشم سهام توفيق امين عباس نور الشريفي

جامعة بابل/ كلية العلوم /قسم الكيمياء جامعةتكريت/ كلية اتربية /قسم الكيمياء جامعة بابل/ كلية العلوم /قسم الكيمياء

(NJC)

(تاريخ الاستلام 2006/11/15) **(تاريخ القبول 2007/11/6)**

الخلاصة:

تضمنت هذه الدراسة استخلاص وفصل البلاديوم(II) بواسطة بـوليمر الايثـر التـاجي المـشبع بالمـاء PDB18C6 من محاليلها المائية وقد شملت الجوانب الآتية:

بعد أن تم دراسة العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص لايـون البلاديـوم لإيجـاد الظـروف المثلـى للاستخلاص وجد أن : يستخلص البلاديوم(II) عند (pH=7)، وتكون أفضل نسبة استخلاص له (E% = 91) عنـد هذه الدالة الحامضية..لوحظ عدم إمكانية استخلاص أيون البلاديوم(II) عند التراكيز العالية (0.5-3.0) مـولاري إلا أنه يعطي نسبة استخلاص مقدارها (E%=63-64) عند التراكيز (0.01) مولاري لنفس الحوامض.

كانت نسـبة اسـتخلاص البلاديوم(II) من الوسـط القاعـدي (KOH , NaOH) منخفضـة جـداً عنـد التراكيز(1.0-3.0) مولاري، لكنها تصبح (E%=51.48) باستعمال تركيز (0.01) مولاري مـن القاعدة. كـذلك تم إيجاد أفضـل زمـن للتمـاس من خلال التجـارب هو (60 دقيقة) لمعقدات البلاديوم. أما عند إضافة الايثـانول فإن أفضل نسبة استخلاص للبلاديوم(II) هي (E%=92) عندما يكون حجم الايثانول في الطور المـائي (40V/V) عند درجة حرارة ($20\pm1C^o$).

أظهرت النتائج أن نسبة استخلاص البلاديوم(II) من الأوسـاط الملحية المتعادلـة (KCl , NaCl) والوسط الملحي (NH_4Cl)، فإن أعلى نسبة استخلاص قيمتها (E%=69)، (E%=80) تكون عند التراكيز (1.5) مـولاري بالنسبة لكلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم على التوالي و (E%=80) عند التركيـز (0.10) مـولاري بالنـسبة لكلوريد الامونيوم.

درسـت انتقائيـة بوليمـر الايثـر التاجـي الصلب PDB18C6 المشبـع بالمـاء اتجاه استخلاص أيون البلاديوم(II) بوجود الأيونات الموجبـة ($Rb^+,K^+,Na^+,Li^+,Mg^{+2},Ni^{+2},Cd^{+2},Ca^{+2},Sr^{+2},Ba^{+2}$) والـسالبة ($F^-,I^-,Cl^-,Br^-$).

كما تم دراسة تأثير درجة الحرارة والدوال الثرموديناميكية على عملية استخلاص البلاديوم(II)، وتبـين أن انثالبي الاستخلاص ΔHex له قيمة موجبة في حالة استخلاص البلاديوم مما يعني أن عملية الاسـتخلاص ماصـة

للحرارة. وأظهرت الطاقة الحرة للاستخلاص ΔGex قيمة سالبة وانتروبي الاستخلاص ΔSex قيمة موجبة لأيون البلاديوم(II) في جميع درجات الحرارة دلالة على تلقائية التفاعل.

كذلك تم فصل أيونات النحاس(II) والبلاديوم(II) على عمود كروماتوغرافي معبـأ بمـادة (PDB18C6) المعامل مسبقاً بمحلول (2.0) مولاري KOH، وباستعمال نفس المحلول كطور متحرك لاسـترداد Pd(II) ولثمـان دفعات، كل دفعة (10) مللتر من الطور المتحرك. ثم أمكن استرداد النحاس باستعمال (1.0) مولاري مـن حـامض HCl ولخمس دفعات، كل دفعة (10) مللتر وبسرعة جريان (1) مللتر/دقيقة لكلا الأيونين.

Abstract:

This study included the extraction and separation of palladium(II) from its aqueous solutions, by using swelled polymer crown ether (PDB18C6), and included the following:

After studying the factors that affect the extraction process for palladium ion in order to find the ideal conditions, it was found that; the palladium ion (II) is extracted when (pH=7), and the extraction percentage reaches its highest value (E%=91). It was noticed that, the extraction of palladium ion was impossible from high concentration [0.5M-3.0M] of the acidic medium (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), but gave extraction percentage (E%=63-64) at the concentration [0.01M] of the same acid. The percentage extraction of palladium from the alkaline medium (KOH , NaOH) was very low at [1.0M-3.0M], and it became (E%=51-48) at the concentration [0.01M]. It was found from experiments that the best shaking time was (60) minutes. It was also found that when adding ethanol, the best extraction percentage for palladium II was (E%=92), when the volume of ethanol in the aqueous phase was (40%V/V) at a temperature $(20\pm1C^o)$

The extraction of palladium from natural medium salts (KCl , NaCl) and medium salt (NH_4Cl) has reached highest (E%-69), (E%=80), at the (1.5M) concentration of both NaCl and KCl, respectively, and (E%=80) at the (0.01M) concentration of NH_4Cl. The selectivity of saturated solid crown ether polymer towards the extraction of palladium(II) ion, in the present of positive ions $(Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Ca^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2}, Mg^{+2})$ and presence negative ions (F^-, Br^-, Cl^-, I^-), was also studied.

The effect of temperature and thermodynamics functions on the process of extraction of palladium(II) ions was studied, and it appeared that the extraction enthalpy ΔHex, has a positive value, which means that the extraction process is endothermic. The free energy for extraction ΔGex showed a negative value while its entropy ΔSex showed a positive value at all temperature degrees, which means that the reaction is instantaneous.

The separation of copper from palladium ions was carried out on a chromatographic column filled with the substance (Polydibenzo-18crown-6), which was treated previously with (2.0M) KOH solution, and using the same solution as a mobile phase to elute Pd (II) first. The process was performed on eight batches, each batch contained (10ml) from the mobile phase, copper was recovered from the column, using (1.0M) HCl in five batches, each (10ml) flow-rate was 1ml/min.

المقدمة:

جرت دراسات عديدة لاستخلاص البلاديوم(II)، فقد تمكن Shmidt وجماعته [1] من استخلاص البلاديوم(II) بواسطة سلسلة قصيرة من Trialky phosphine oxide (TIAPO,TBPO) من محلول حامض النتريك ودراسة عملية الاستخلاص بواسطة الطيف الإلكتروني في المنطقة المرئية وقد وجدوا أن معامل التوزيع للبلاديوم(II) يزداد بوتيرة واحدة مع الزيادة في تركيز الحامض.

استخلص Ouyang [2] البلاديوم(II) مع قواعد شيف (N,N[prime]-bis[1-phenyle-3-methyl-5-hydroxy-pyrazole-4-benzylidenyl]-1,3-proplene diamine]

حيث استعمل مذيبين للطور العضوي (Chloroform أو toluene) وجرى استخلاص البلاديوم(II) من الطور المائي الذي يحتوي على حامض (HNO_3 أو HClO) ودرس كذلك الانثالبي والطاقة الحرة القياسية للاستخلاص.

درس Takahiko وجماعته [3] ميكانيكية استخلاص البلاديوم(II) مع Didodecyl monothio phosphoric acid في (n-heptane)، ووجدوا بأن الاستخلاص يكون أسرع بكثير في حالة استعمال محلول n-hetane بدلاً من toluene.

تمكن Duke وجماعته [4] من استخلاص معقدات اليوديد للبلاديوم(II) بواسطة methyl-isobutyl ketone من محاليل كبريتات النيوبيوم والزركونيوم. كذلك تمكن Forsythe [5] من استخلاص البلاديوم على هيئة Palladium-thiocyanate Complex بوجود البريدين (pyridine).

درس Masuda Satio [6] إمكانية استخلاص البلاديوم(II) بواسطة الايثر التاجي 1,4,8,11- (TTCT) tetrathia cyclotetra dccane في محلول dichloro ethane وكانت نسبة الاستخلاص 12.7%. إن هذه النسبة المنخفضة ناتجة من عدم مطابقة قطر الأيون مع حلقة الايثر التاجي (TTCT).

استطاع Zaker وجماعته [7] من فصل كميات نزرة للبلاديوم(II) في Chloroplatinic acid و Rhodium chloride من وسط حامضي HCl و KSCN، وقد أنجزت عملية الفصل من خلال تكوين معقد المزدوج الأيوني (Palladium thiocyande) $Pd(ScN)_4^{-2}$ كأيون سالب ومعقد البوتاسيوم مع الايثر التاجي dicyclohexyl-18-Crown-6 K(DC18C6) كأيون موجب في الكلوروفورم. كما تم دراسة استخلاص وفصل البلاديوم في مزيج يتكون من Pd(II) و Ag(I) باستعمال Oxathia Crown Ethers ثم شخصت معقدات البلاديوم(II) بواسطة طيف ^{1}H NMR وطيف ^{13}C NMR ووجد أن نسبة العنصر إلى اللاجنة في المعقد هي 1:1 [8].

تمكن Turanov وجماعته [9] من استخلاص البلاديوم(II) بواسطة الايثر التاجي نوع diaza-18Crown-6 المعوض بمجموعة Dipheyl phophinoyl وكان الاستخلاص أكثر كفاءة من الايثر التاجي غير المعوض.

درس Y. Gu lee وجماعته [10] إمكانية فصل Pd(II) وPb(II) باستعمال Methyl- (Allyloxy) Crown Ether كناقل للأيون الموجب عبر أغشية الانتقاء الأيوني، ثم جرت مقارنة انتقائية الايثرات التاجية النواقل

AMDT18C6 وAM18C6 لأيونــات Pd(II) وPb(II) وقد وجدت بأنها أعلــى مــن بقيــة الأيونــات الموجبــة للعناصـــر الانتقاليــة الأخــرى. دراســة معقــدات (Allyloxy) Methyl-Crown Ether مــع الأيونــات الموجبة قد نفذت بطريقة التسحيح الكولومتري والمجراوي.

الأجهزة:

1) مطياف الأشــعة المرئيــة وفــوق البنفــسجية.
Double beam UV-Vis. spectrophotometer, (Centra 5, Astral).

2) جهــــــاز هــــــزاز ميكــــــانيكي.
Shaker, Wrist Action, Burvell Corporation, PA, U.S.A.

3) جهــــاز قيــــاس الدالــــة الحامــــضية.
pH Meter 3320 JENWAY

4) ميــزان حــساس ذو أربعــة مراتــب عــشرية.
Digital balance-Sartoris, (BP 3015-Germany)

5) حمام مائي.
Water Bath, Gesellschaft fur Labortechnik Germany

المواد وطرائق العمل:

1 المواد الكيميائية

ان جميع المواد المستخدمة في هذا البحث كانت بدرجة عالية من النقاوة ومجهــزة من شركــات Fluka و BDH و Riedl- Dehean ، امــا بــوليمر التــاجي (PDB18C6) كانت بنقاوة 97.0% ومجهزة مــن شــركة Fluka .

تم في هذه الدراسة استخلاص وفصل البلاديوم (II) الـشبه كمي بواسطة بوليمر الاثير التاجي ($DB_{18}Co$)عند ظروف مختلفة من درجة حرارة ودالة حامضية وتـأثير الآيونـات المتداخلة على عملية الاستخلاص لغرض معرفـة أفـضل ظروف يتم فيها الفصل والاستخلاص لآيون البلاديوم (II) .

1-1 تحضير المحاليل القياسية

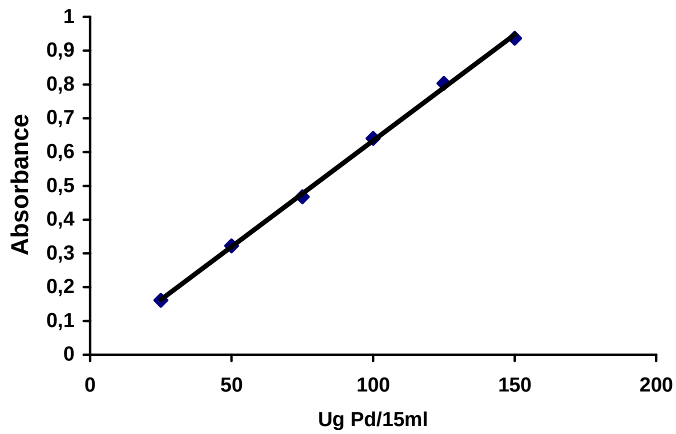
محلول أيون البلاديوم(II) القياسي الخـزين (1mg Pd/ml)

تم تحضير هذا المحلول من إذابة (0.1000g) من فلز البلاديوم في وسط مائي حامضي يتكون من (3ml مـن حـامض HCl المركـز + 1ml مـن حـامض HNO_3 المركز). بخر هذا المحلول إلى قرب الجفاف. بعـد ذلـك أضيف (3) مللتر من حامض HCl المركـز وبخـر إلـى نصف الحجم. ثم أكمل المحلول بالماء المقطر إلى (100) مللتر[11].

2 طرائق العمل لاستخلاص البلاديوم(II)

2-1 بناء منحني المعايرة للبلاديوم(II)

تم تحضير محاليل مائيـة لأيـون البلاديـوم(II) مختلفة التراكيز (250µg pd/15ml – 25µg Pd/15ml) . بعد أن أضيـف لكـل منـها (2) مللتر من HCl (1+1) و(1) مللتر من (1% ascorbic acid) و(4) مللتـر مـن (20% KI) ومن ثم أكمل الحجم النهائي لكافة المحاليل إلى (15)مللتر بإضافة كميات محسوبة من الماء المقطـر. ثـم قيست الامتصاصية عند طول موجي (410 nm) ضد الماء المقطر كمرجع [11]. ثم رسمت العلاقة بين قيم الامتصاصية مقابل التركيز كما في الشكل (1)



شكل (1) منحني المعايرة لتقدير البلاديوم(II) بالطريقة الطيفية

وباستعمال الطرق الاحصائية لمنحني المعـايرة بطريقـة Least Square Method استخرجت المعطيات التالية:

(r) Correlation coefficient = 0.9998

(a) Intercept = 0.00099

(b) Slope = 1.013×10^{4} $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

$(SD_x = 4.49\times10^{-5}, SD_y = 0.455)$ (S) Standard deviation

$$[Pd]\mu g/ml = \frac{[Abs.] - Intercept}{Slope}$$

2-2 تقدير البلاديوم(II) على هيئة $[PdI_4]^{-2}$

في وسط حامـضي (H_2SO_4 وHCl) يحتـوي زيادة من اليوديد، البلاديوم يكون معقد بني محمر على هيئة $[PdI_4]^{-2}$ والذي يمكن تقديره بطريقة طيفية حساسة إلـى حد ما. إن التركيز العالي لحامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك لا يؤثر على اللون. العامل المختزل مثل حامض الاسكوربيك يضاف لاختزال الايـودين المحـرر بواسـطة أوكسجين الهواء. الامتصاصية المولارية لمعقد $[PdI_4]^{-2}$ هي $(1.02\times10^{4})L.mol^{-1}cm^{-1}$ عند $\lambda_{max} = 410nm$ [11].

3-2 طريقة استخلاص البلاديوم(II)

يتم تحضير محاول قياسي لأيـون البلاديـوم(II) بتركيــز $(40\mu g\ Pd/ml)$ باســتعمال محلــول أيــون البلاديوم(II) القياسي الخزين ذو التركيز $(1000\mu g/ml)$ وذلك بتخفيف الحجم المطلوب بالماء المقطـر. ينقـل مـن محلول $(40\mu g\ Pd/ml)$ 5 مللتر إلى دورق مخروطي ثم يكمـل الحجـم إلى (15) مللتر بالماء المقطر ويوصـف هذا الحجم طوراً مائياً، وبعد ذلك يضاف (0.1) غـم مـن بوليمر الايثر التاجي [PDB18C6] المشبع بالماء والـذي يوصف كطور عضوي، ثم يرج الطورين لمدة (60) دقيقة بواسطة جهاز الرج الميكانيكي وبعد الرج يتم فصل الطـور العضوي عن المائي بواسطة عملية الترشيح ويـتم تعيـين تراكيز البلاديوم في الطور المائي أو العـضوي أو كليهمـا بالاعتماد على الطريقة الطيفية المذكورة في الفقرة (2-2).

4-2 تقدير البلاديوم(II)

تم تقدير أيون البلاديوم(II) المتبقي فـي الطـور المائي في عمليات الاستخلاص بالاعتماد على نفس طريقـة القياس المستعملة في الفقرة (2-2) ومن قراءة الامتصاصية

يتم معرفة تركيز البلاديوم المتبقي في الطور المائي بالرجوع إلى منحني المعايرة المعد مسبقاً، أما حسابات تركيز البلاديوم في الطور العضوي الصلب فتتم على مبدأ الانتزاع (Stripping) [12] إذ يرج الطور العضوي الصلب الذي يحتوي على معقد البلاديوم(II) مع حامض الهيدروكلوريك بتركيز (0.10) مولاري ولخمس دفعات وفي كل دفعة يتم استعمال (10) مللتر من الحامض ولمدة (10) دقائق ومن ثم يتم حساب تركيز البلاديوم المنتزع في الطور المائي بنفس الطريقة السابقة ويصبح البلاديوم(II) الذي يتم تقديره بهذه الطريقة مضافاً إليه تركيز البلاديوم الذي يتم تقديره بالطبقة المائية مساوياً لتركيز البلاديوم الكلي تقريباً.

2-5 تعيين قيم معامل التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص

من معرفة تركيز البلاديوم(II) في الطور المائي والطور العضوي بعد عمليات الاستخلاص يمكن حساب قيم معامل التوزيع kd والنسبة المئوية للاستخلاص E% من العلاقات التالية [14,13]:

$$\text{نسبة التوزيع } D = \frac{\text{تركيز آيون pd في كل غرام من الطور العضوي}}{\text{تركيز آيون pd في كل 1 مللتر من الطور المائي}} \quad \ldots\ldots\ (1)$$

وعلى فرض D = kd

$$kd=\frac{C_{org.}}{C_{aq.}}\times\frac{V_{ml}}{W_g} \quad \ldots\ldots\ (2)$$

أما قيمة E% (النسبة المئوية للاستخلاص) فيتم حسابها من العلاقة الآتية:

$$E\% = \frac{C_{org.}}{C_0}\times 100 \quad \ldots\ldots\ (3)$$

إذ أن ($C_{org.}$) تركيز الأيون في الطور العضوي الصلب. ($C_{aq.}$) تركيز الأيون في الطور المائي. (C_0) تركيز الأيون الكلي في المحلول قبل عملية الاستخلاص. (V_{ml}) حجم الطور المائي بالمللتر. (W_g) = وزن الطور العضوي الصلب بالغرام.

النتائج والمناقشة:

يلاحظ من الشكل (2) أن استخلاص أيونات البلاديوم بواسطة بوليمر الايثر التاجي (Polydibenzo-18-crown6) المشبع بالماء وعند دالة حامضية من (1-4) يكون قليل نسبياً والسبب يعود إلى تكون الصنف $[H^+.Lp.Cl^-]$ حيث Lp يمثل اللاجنة. اما عند زيادة قيمة الدالة الحامضية تزداد النسبة المئوية لاستخلاص البلاديوم وهذا يعود إلى إمكانية استخلاص الصنف $[(H^+.Lp)_2.Pd(Cl)_4^{-2}]$ فضلاً عن تكون الصنف $[H^+.Lp.Cl^-]$[114]. والصنف الأخير ينخفض بزيادة قيمة الدالة الحامضية إذ تصبح الدالة الحامضية الملائمة لاستخلاص البلاديوم ضمن مدى (pH=5-9) نتيجة لتكون الأصناف القابلة للاستخلاص $[(H^+.Lp)_2.Pd(Cl)_4^{-2}]$ و$[(K^+.Lp)_2.Pd(Cl)_4^{-2}]$. أما عند زيادة الدالة الحامضية

أكثر من (pH=9) نلاحظ انخفاض في نسبة الاستخلاص ويعتقد أن السبب في ذلك يعود إلى الاستخلاص التنافسي للفصيلة $[K^{+}.Lp.OH^{-}]$ [16,15].

تمت دراسة تأثير زمن الرج على عملية استخلاص تركيز ثابت من البلاديوم(II) في محاليل مائية مختلفة تحتوي على تركيز ثابت أيضاً (1.50) مولاري من محلول KCl إذ أصبح وسط الاستخلاص متعادلاً، وفي أزمان مختلفة تتراوح بين (10-80) دقيقة. إن عملية الرج بشكل عام تزيد من المساحة السطحية الفعلية بين الطورين اللذين يختلفان بالجهد الكيميائي في أول الأمر تبعاً لاختلاف تراكيز المكونات المختلفة بين الطورين وعملية الرج تساعد على التعجيل في الوصول إلى حالة الاتزان مما يؤدي إلى تكوين معقد الزوج الأيوني الذي تتحكم فيه قيم الطاقة الحرة لانتقال الأيونات من الطور المائي إلى الطور العضوي وترابطها الأيوني فيه [17]. كما يلاحظ من الشكل رقم (3) إن زيادة سرعة التفاعل التعقيدي الأمامي تتناسب مع زيادة زمن الرج إلى أن تصبح سرعة التفاعل الأمامي في حالة توازن مع سرعة التفاعل الخلفي بعد مرور (60) دقيقة على الرج كما في المعادلات التالية [12] :

$$K^{+} + Lp_{org.} \Leftrightarrow [K.Lp^{+}]_{org.} \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$

$$2[K.Lp]^{+}_{org.} + PdCl^{-2}_{4aq.} \underset{K-1}{\overset{K}{\Leftrightarrow}} [(K.Lp^{+})_{2}.PdCl_{4}^{-2}]_{org.} \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

من الواضح أن النتائج المستحصلة من الشكل (4) تشير إلى انخفاض قيم معاملات التوزيع kd والنسبة المئوية للاستخلاص E% بزيادة تركيز أيونات البلاديوم(II) في الطور المائي والسبب في ذلك يعود إلى قطبية جزيئات الماء ($\in$=78.39) فاستعماله يكون ذا تأثير سلبي على كفاءة استخلاص الأيونات بواسطة الايثرات التاجية[18]. وذلك لأن وجوده يؤدي إلى تكون أزواج أيونية مفصولة ضعيفة بسبب دخول جزيئة واحدة أو أكثر منه بين الأيون الموجب والسالب[19].

تمت دراسة تأثير اختلاف تركيز ونوع الحامض المستعمل على عملية استخلاص البلاديوم(II). ففي حالة الاستخلاص من الوسط الحامضي [HCl] يعتقد أنه يجري وفق المعادلات التالية:

$$H^{+}_{aq.} + Lp_{org.} \Leftrightarrow [H.Lp]^{+}_{org.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

$$Pd^{+2}_{aq.} + 4Cl^{-} \Leftrightarrow PdCl_{4}^{-2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

$$2[H.Lp]^{+}_{org.} + PdCl^{-2}_{4aq.} \Leftrightarrow [(H.Lp^{+})_{2}.PdCl_{4}^{-2}]_{org.} \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

يشير الشكل (5) الى إن الاستخلاص يحدث في تراكيز واطئة ثم تقل كفاءة الاستخلاص عند زيادة تركيز الحامض وذلك بسبب زيادة تركيز أيون (Cl^{-}) مما يؤدي إلى الاستخلاص التنافسي وفق المعادلة الآتية [20]:

$$[(H.Lp^{+})_{2}.PdCl_{4}^{-2}]_{org.} + HCl \Leftrightarrow [H^{+}.Lp.Cl^{-}]_{org.} + PdCl_{4\ aq.}^{-2} + 2H^{+} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

أما بالنسبة لاستخلاص البلاديـوم مـن الوسـط الحامضي $[H_2SO_4]$ فيعتقد أنه يتم بشكل مختلف إذ يمكن تمثيله بالمعادلة التالية:

$$Lp_{org.} + Pd^{+2}_{aq.} + 2H_2SO_4 \Leftrightarrow [Pd.Lp^{+2}.2HSO_4^-]_{org.} + 2H^+_{aq.} \qquad \ldots\ldots\ldots \ (\mathbf{10})$$

إن سبب دخول أيون البلاديوم في فجوة البـوليمر وارتباطه بالشق السالب لكون أيون $[HSO_4^-]$ هو ايون ذو مجال ليكاندي اقوى من $[Cl^-]$ مما يتيح سهوله في تكوين معقد ايون موجب-لاجنه $[Pd.Lp]^{+2}_{org.}$ ، لكن عنـد زيـادة الحامض سيؤدي إلى خفض قيم kd بسبب تكـون أصـناف جديدة مثل الـصف $[H_m.Lp^{+m}.mSO_4^{-2}]$ فـي الطـور العضوي والـذي يكـون أكثـر اسـتقراراً مـن الـصنف $[Pd.Lp^{+2}.2HSO_4^-]$ وحصول الاستخلاص التنافسي [21] حسب المعادلة التالية:

$$mH^+ + Lp_{org.} + mHSO_4^- \overset{Kex}{\Leftrightarrow} [H_m.Lp^{+m}.mHSO_4^-]_{org.} \qquad \ldots\ldots\ldots \ (\mathbf{11})$$

ويمكن تمثيل معادلة عملية استخلاص البلاديوم(II) من الوسط الحامضي $[HNO_3]$ على النحو التالي:

$$Lp_{org.} + Pd^{+2}_{aq.} + 2HNO_3 \Leftrightarrow [Pd.Lp^{+2}.2NO_3^-] + 2H^+ \qquad \ldots\ldots\ldots \ (\mathbf{12})$$

إن زيادة تركيز الحامض تؤدي إلى انخفاض فـي قيم kd ويمكن اعتبـار سـلوك معقـد التـرابط الأيـوني المستخلص في وسط حـامض $[HNO_3]$ مـشابهاً لمعقـد الترابط الأيوني المستخلص في وسط حامض $[H_2SO_4]$. إذ أن الأيون $[NO_3^-]$ هو لاجنه ضاغطة قوية تؤدي إلـى إزاحة البلاديوم وتكـوين الـصنف $[H_m.Lp^{+m}.mNO_3^-]$ والـذي يكـون أكثـر اسـتقراراً مـن الـصنف $[Pd.Lp^{+2}.2NO_3^-]$ فيحدث الاستخلاص التنافسي حـسب المعادلة التالية:

$$[Pd.Lp^{+2}(NO_3^-)_2]_{org.} + HNO_3 \Leftrightarrow [H^+.Lp.NO_3^-] + Pd^{+2} \qquad \ldots\ldots\ldots \ (\mathbf{13})$$

إن معادلات الاستخلاص العامـة لاسـتخلاص البلاديـوم(II) من الوسـط القاعدي هي كالآتي [22]:

$$M^+_{aq} + Lp_{org.} \overset{Kex}{\Leftrightarrow} [M.Lp]^+_{org.} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \ (\mathbf{14})$$

$$Pd^{+2}_{aq} + 4OH^-_{aq} \overset{Kex}{\Leftrightarrow} Pd(OH)^{-2}_{4aq} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \ (\mathbf{15})$$

$$[M.Lp]^+_{org.} + Pd(OH)_4^{-2}{}_{aq} \overset{Kex}{\Leftrightarrow} [(M.Lp^+)_2.Pd(OH)_4^{-2}]_{org.} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \ (\mathbf{16})$$

إذ P تمثل عدد جزيئات PDB18C6 الموجودة على جسم البوليمر و M^+ تمثل K^+ أو Na^+ .

يلاحظ من الشكل (6) أن كفاءة استخلاص البلاديوم في الوسط القاعدي تقل بالنسبة للقاعدتين عند زيادة تركيز القاعدة ويعود السبب في ذلك إلى حدوث ترسيب لأيون البلاديوم على شكل $Pd(OH)_2$ الذي يعطي للمحلول لوناً بنياً محمراً تزداد شدته بازدياد تركيز القاعدة [23]، إضافة إلى ذلك تكون الصنف $[M.Lp^{+}.OH^{-}]$ القابل للاستخلاص مع معقد الترابط الأيوني للبلاديوم مما يؤدي إلى زيادة الاستخلاص التنافسي وفق المعادلات التالية:

$$[(M.Lp^{+})_2.Pd(OH)_4^{-2}] \overset{Kex}{\Leftrightarrow} [M.Lp]_2^{+} + Pd(OH)_4^{-2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (17)$$

$$[M.Lp]_{aq}^{+} + \text{excess}\, OH^{-} \overset{Kex}{\Leftrightarrow} [M.Lp^{+}.OH^{-}] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

يتضح من نتائج استخلاص البلاديوم في الوسط القاعدي [KOH] تكون بصورة عامة أفضل من الوسط القاعدي لـ [NaOH] بسبب موافقة الأيون الموجب (K^{+}) لمبدأ توافق الحجوم أكثر من الأيون الموجب (Na^{+}).

إن عملية استخلاص أيونات البلاديوم من الوسط المتعادل (كلوريدات الفلزات القلوية Na^{+}، K^{+}) بالإضافة إلى كلوريد الامونيوم (NH_4Cl) يمكن تمثيلها بالعلاقات العامة التالية:

$$mM_{aq}^{+} + Lp_{org.} \overset{Kex}{\Leftrightarrow} [M_m.Lp]_{org.}^{+m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

$$Pd_{aq.}^{+2} + nCl_{aq.}^{-} \overset{Kex}{\Leftrightarrow} PdCl_n^{2-n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (20)$$

$$[M_m.Lp]_{aq.}^{+m} + PdCl_{n.}^{2-n} \overset{Kex}{\Leftrightarrow} [(M_m.Lp^{+m})_{n-2}.PdCl_n^{2-n}]_{org.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

إذ أن M^{+} تمثل $(NH_4^{+}, K^{+}, Na^{+})$.

m : تمثل عدد الأيونات الموجبة، n : تمثل عدد الأيونات السالبة.

عموماً أن الاستخلاص من الأوساط المتعادلة يشابه الاستخلاص من الوسط القاعدي إذ تسير العمليات وفق موديل توافق حجوم الأيونات الفلزية الموجبة وأيون الأمونيوم مع سعة تجويف حلقة الإيثر التاجي.

يبين الشكل (7) أن نسبة التوزيع بوجود كلوريد البوتاسيوم تكون أعلى مقارنة مع كلوريد الصوديوم وهذا يرجع إلى التوافق التام بين الحجم الأيوني للبوتاسيوم ($2.66\,\mathring{A}$) وحجم حلقة البوليمر العضوي ($2.6\,\mathring{A}-3.2\,\mathring{A}$). أما بالنسبة لكلوريد الامونيوم فإنه يعطي أعلى قيمة لنسب التوزيع عند التركيز (0.10) مولاري وقد يعود السبب إلى الحجم المولي الأكبر لأيون الامونيوم مقارنة بأيون البوتاسيوم والصوديوم إذ تزداد نسبة التوزيع بزيادة الحجم المولي بسبب انخفاض قيم الطاقة الحرة للتميؤ [24].

تبين النتائج المشار إليها في الشكل (8) أن تأثير كمية البوليمر العضوي الصلب PDB18C6 على قيم كفاءة الاستخلاص (Q) و E% و kd لاستخلاص البلاديوم تكون مشابهة لتأثير كمية هذا البوليمر على نفس العوامل عند استخلاص النحاس، إذ نجد أن كفاءة الاستخلاص (Q) تتناسب عكسياً مع زيادة كمية الطور العضوي الصلب وهذا ما توضحه المعادلة (3-22)، وقد يعود السبب في ذلك إلى ان احتمالية انتشار البوليمر في الطور المائي تكون أكبر عندما تكون كمية البوليمر صغيرة وهذا يتيح لها اقتناص الأيونات بشكل أفضل وبالتالي تزيد من قيمة معامل التوزيع kd [19].

يلاحظ من الشكل (9) أن نسبة الاستخلاص ومعامل التوزيع تزداد في بادئ الأمر بازدياد حجم الايثانول المضاف لحين الوصول إلى حجم 40% V/V ثم تبدأ بالانخفاض. وهذا يعني أن العلاقة غير خطية دلالة على أنه لا يمكن التحكم فيها عن طريق ثابت العزل للمذيب [25]. إن إضافة الايثانول وبنسب مختلفة إلى وسط المحلول المائي يعمل على خفض طاقة التميؤ للأيونات ويعطيها صفة عضوية مما يجعل المعقد المستخلص مخلبي غير مشحون وهذا يؤدي إلى زيادة الاستخلاص إلى حد معين. ان إضافة الايثانول إلى وسط التفاعل بنسب حجمية مختلفة تعمل على إزالة غلاف التميؤ لأيونات البلاديوم إضافة إلى الأيونات الأخرى القابلة للاستخلاص وهذا يؤدي إلى زيادة تكوين معقد الترابط الأيوني وبالتالي زيادة نسبة الاستخلاص إلا أن زيادة النسبة الحجمية للايثانول أكبر من 40% V/V تعمل على تقليل فعالية جزيئات الماء وانخفاض قيمة ثابت العزل وقطبية الماء وبالتالي انخفاض درجة تشبع البوليمر مما يؤثر سلبا على نسبة الاستخلاص [19].

يمكن ترتيب انتقائية بوليمر الايثر التاجي PDB18C6 للأيونات الموجبة من محاليل كلوريدات العناصر القلوية إضافة إلى كلوريد الامونيوم بالشكل التالي:

$$NH_4^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

وكما مبين في الشكل (10) نجد أن نسب الاستخلاص تسير وفق موديل توافق حجوم الأيونات الفلزية لكلوريدات العناصر القلوية والقلوية الترابية إضافة إلى أيون الامونيوم مع سعة تجويف حلقة الايثر التاجي وهذا يعد الأساس في تحديد درجة الترابط أو التآثر بين الأيون الموجب والحلقة التاجية والصلة بين هذا الترابط والأيون السالب $[PdCl_4^{-2}]$ على الرغم من أن هذا العامل لا يعد العامل الوحيد في تحديد كفاءة الاستخلاص فهناك عوامل أخرى مثل طبيعة الأيون الموجب والشكل الفراغي للايثر التاجي ونوع المذيب المستعمل وهذا ما نلاحظه في نسبة الاستخلاص بوجود أيون الامونيوم تكون أفضل من وجود أيون الربيديوم الذي حجمه ($2.96\overset{\circ}{A}$)، ولأيون الامونيوم ($2.86\overset{\circ}{A}$) وهذا ينطبق مع تجويف حلقة الايثر التاجي ($2.6\overset{\circ}{A}-3.2\overset{\circ}{A}$) والذي يعطي نسبة استخلاص أفضل من أيون البوتاسيوم، إذ كلما قل حجم الأيون زادت قيمة طاقة التميؤ (Hydration Energy) وبالتالي تزداد صعوبة الاستخلاص [19]، لهذا نجد أن أيون الليثيوم يعطي أقل نسبة استخلاص.

وتشير النتائج أيضاً إلى أن هناك تناسب بين القطر الأيوني وحجم فجوة الايثر التاجي إذ أن قيم kd تزداد بزيادة الحجم الأيوني، وتكون انتقائية البوليمر للأيونات المستعملة بالشكل التالي:

$$Ba^{+2} > Sr^{+2} > Ca^{+2} \cong Cd^{+2} > Mg^{+2} > Ni^{+2}$$

وبصورة عامة فإن الاستخلاص من وسط محلول الأيونات القلوية الترابية هو أقل من وسط محلول الأيونات القلوية إذ أن زيادة كثافة الشحنة (Charge Density) والتي تمثل نسبة الشحنة إلى نصف القطر للأيون الموجب z/r مما يؤدي إلى زيادة الطاقة الحرة للتميؤ وبالتالي صعوبة في استخلاص هذه الأيونات إلى الطور العضوي وربما تكون طاقة التغيير الفراغي لـ $[MLp^{+2}.PdCl_4^{-2}]$ هي أكبر من $[(MLp^+)_2.PdCl_4^{-2}]$[26].

إن إضافة الأيونات السالبة لهاليدات عنصر الصوديوم إلى المحلول المائي للبلاديوم تؤدي إلى تكوين معقدات البلاديوم $[PdI_4^{-2}]$، $[PdCl_4^{-2}]$، $[PdBr_4^{-2}]$، $[PdF_4^{-2}]$ وهذه الأصناف تكون قابلة للاستخلاص مع بوليمر الايثر التاجي لكن بنسب توزيع مختلفة تعتمد اعتماداً مباشراً على

حجم الأيون السالب ومن خلال النتائج المبينة في الشكل (11) نلاحظ أن أفضل نسبة توزيع هي لأيون اليود (I^-) والذي يمتلك أكبر حجم أيوني قياساً بأيونات الهاليدات الأخرى [27,24].

وهذا ينطبق على بقية الأيونات السالبة إذ يكون ترتيب هذه الأيونات حسب الزيادة في نسبة الاستخلاص كالآتي $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

إن استخلاص البلاديوم بوجود الأيونات السالبة يحدث وفق المعادلات التالية:

$$NaX_{aq.} + Lp_{org.} \Leftrightarrow [Na.Lp]^+_{org.} + X^-_{aq.} \qquad \ldots\ldots\ldots \ \mathbf{(22)}$$

$$Pd^{+2}_{aq.} + 4X^-_{aq.} \Leftrightarrow PdX^{-2}_{4aq.} \qquad \ldots\ldots\ldots \ \mathbf{(23)}$$

$$[Na.Lp^+]_{org.} + PdX^{-2}_{4aq.} \Leftrightarrow [(Na.Lp^+)_2.PdX_4^{-2}]_{org.} \qquad \ldots\ldots\ldots \ \mathbf{(24)}$$

إذ X^- تمثل الأيونات Br^-, Cl^-, F^-, I^-

إلا أن زيادة تركيز هذه الأيونات في المحلول تؤدي إلى حصول الاستخلاص التنافسي وفق المعادلة التالية:

$$[(Na.Lp^+)_2.PdX_4^{-2}] + \text{excess } X^- \Leftrightarrow [Na.Lp^+.X^-] + PdX_4^{-2} \qquad \ldots\ldots\ldots \ \mathbf{(25)}$$

يظهر من النتائج المبينه في الشكل (12) أن قيم ΔHex موجبة دلالة على أن التفاعل ماص للحرارة (Endothermic)، وهذا ينشأ من التأثير الإيجابي لدرجة الحرارة على التآثر بين أيون الهيدروجين وبوليمر الايثر التاجي PDB18C6. كذلك تأثير درجة الحرارة على أغلفة التميؤ حول أيون Pd(II) الذي لا يتفكك بسهولة نظراً لصغر حجم هذا الأيون وتركز الشحنة عليه [28]. وتظهر قيم الطاقة الحرة للاستخلاص (ΔGex) سالبة مما يدل على تلقائية التفاعل وهي كذلك مؤشر لسهولة أو صعوبة التفاعل فالأكثر قيمة سالبة هو الأكثر سهولة وتلقائية. أيضاً نجد أن (ΔGex) تتناسباً طردياً مع ارتفاع درجة الحرارة ولجميع القراءات وهذا ناشئ من فرق الجهد الكيميائي بين الطورين العضوي والمائي مع زيادة درجة الحرارة [29].

بالاعتماد على المعادلات الثرموديناميكية يمكن إيجاد قيم انتروبي الاستخلاص ΔSex وقد ظهرت قيم الانتروبي موجبة مما يؤكد تلقائية التفاعلات أيضاً، يقابلها قيمة موجبة لانثالبي الاستخلاص ΔHex وهذا يؤكد تلقائية أكثر للتفاعل في درجات الحرارة العالية وكما هو معروف أن قيمة الانتروبي لنظام معين هي صفة عامة لهذا النظام مهما كانت المكونات الداخلة في تركيبه متعددة ولكن القيم التي يمكن حسابها عملياً هي محصلة كل التغيرات الحاصلة في هذا النظام، وليس بالضرورة أن يكون تأثير ارتفاع درجة الحرارة إيجابياً على قيم الانتروبي لهذا النظام.

دراسة فصل أيونات النحاس (II) والبلاديوم (II) بواسطة كروماتوغرافيا العمود المعبأ بمادة PDB18C6

الشكل (13) يوضح فصل أيونات البلاديوم(II) والنحاس(II) بواسطة كروماتوغرافيا العمود المعبأ ب PDB18C6 resin.

- **الأنموذج Sample**
  $200\mu g Pd/ml + 100\mu g Cu/ml$.
- **العمود PDB18C6 Column معامل بمحلول (2.0M KOH) أبعاد العمود (2cm*1cm)**
- **الطور المتحرك Mobile Phase استرداد تعاقبي stepwise**

1. (2.00) مولاري KOH محلول استرداد Pd.
2. (1.00) مولاري HCl محلول استرداد Cu.

- **سرعة الطور المتحرك Flow rate 1ml/min**

.... **(23)**

وبالتعويض عن قيم kd في المعادلة (1-30) فان :

إذ أن kd_{Pd} و kd_{Cu} هي معاملات التوزيع لايوني Pd^{+2} و Cu^{+} على التوالي عند استعمال محلول KOH بتركيـز (2.00) مولاري . بملاحظة قيمة كفاءة الفصل يتبـين انـه بالأمكان إجراء الفصل الكروماتوغرافي للأيونين. وبرسـم كمية الأيون النازلة في كل دفعة مقابل حجم الطور المتحرك (10ml) تم الحصول علـى منحنـي التـدفق (Elution Curve) المبين في الشكل (13) وظهرت منه المعلومـات الآتية:

تظهر نتائج الدراسة في الـشكل (13) إمكانيـة فـصل البلاديوم عن النحاس بواسطة عمود معبأ بمادة بوليمر الايثر التاجي (1g swelled PDB18C6) وذلك بحساب كفـاءة الفصل (α) كما في المعادلة الاتية:

$$\alpha = \frac{kd_{Pd}}{kd_{Cu}}$$

$$\alpha = \frac{19.5}{93.2} = 0.2$$

الحزمة الأولى لأيون البلاديوم

$V_{max} = 40ml \qquad C_{max} = 42.5\mu g\ Pd/15ml \qquad W/2 = 13ml \qquad L = 2cm$

إذ W = Width of Elution Peak.

N = Effective Plate Number.

H = High Equivalent to theoretical plate.

L = Length of Column .

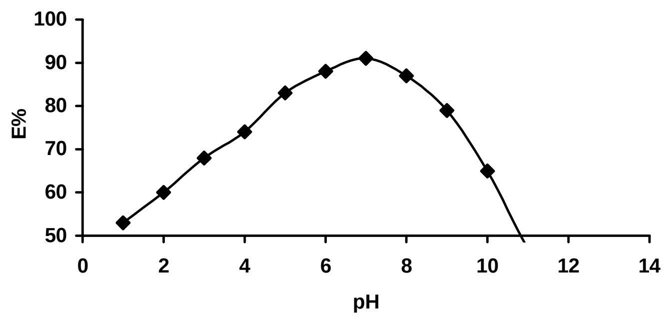
الحزمة الثانية للنحاس

$V_{max} = 15ml \qquad C_{max} = 43.5\mu g Cu/25ml \qquad W/2 = 10ml \qquad L = 2cm$

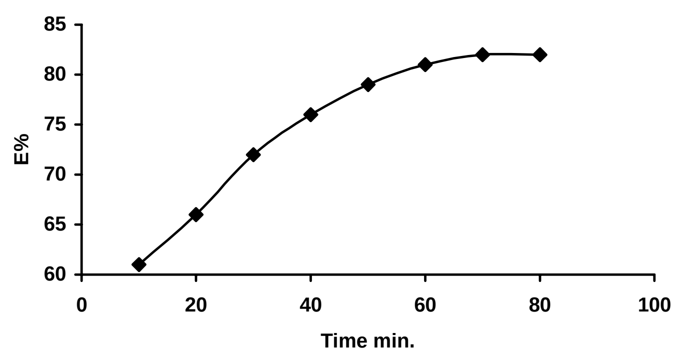
كذلك تم حساب عدد الصفائح النظرية (N) من منحني التدفق بإتباع العلاقة التالية [30]:

على ضوء النتـائج المستحـصلة والـشكل (13) نلاحظ إن امرار الطور المتحرك الأول (2M KOH) مـن أعلى العمود يؤدي إلى إخلال التوازن في معقـد التـرابط الأيوني وإزاحة أيونات البلاديوم(II) من جـسم البـوليمر (الطور الثابت) قبل أيونات النحـاس(II). وقـد أنجـز الفصل التام بزمن (80) دقيقة.

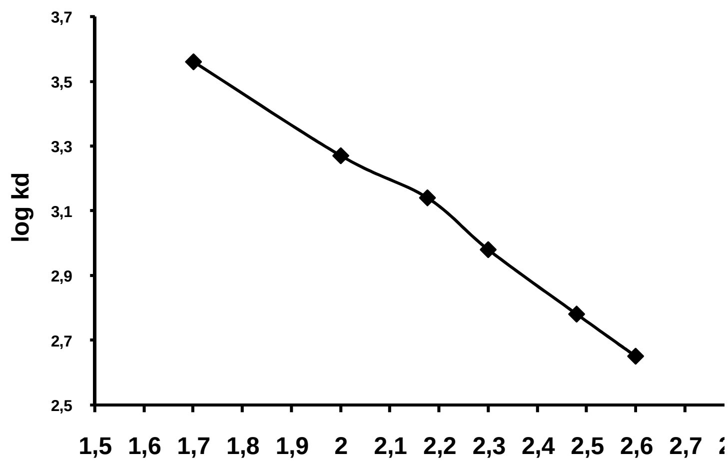
الاشكال البيانية:



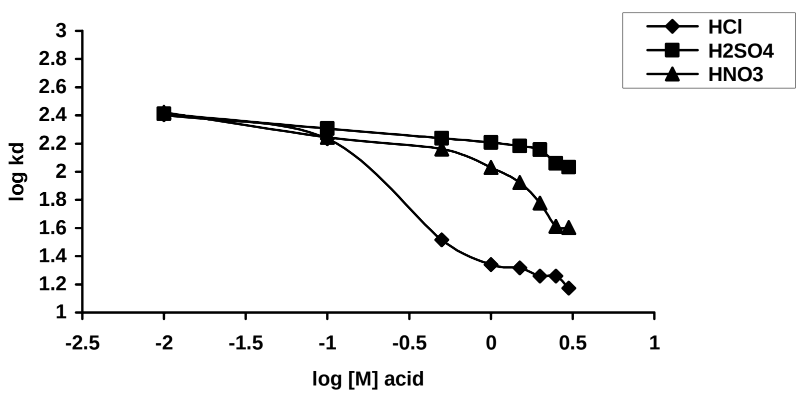
شكل (2) تأثير الدالة الحامضية على النسبة المئوية لاستخلاص البلاديوم(II)



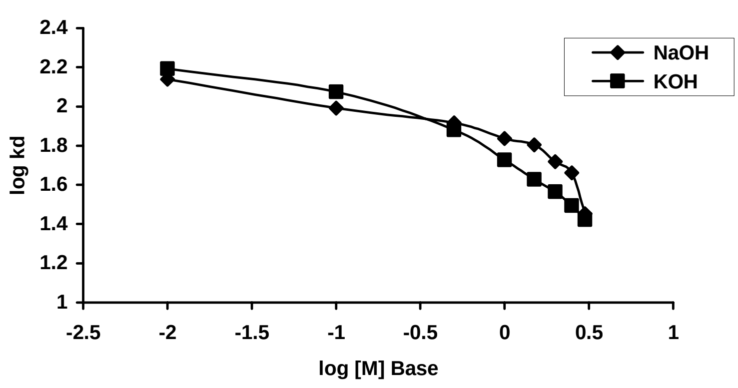
شكل (3) تأثير زمن الرج على النسبة المئوية لاستخلاص البلاديوم(II)



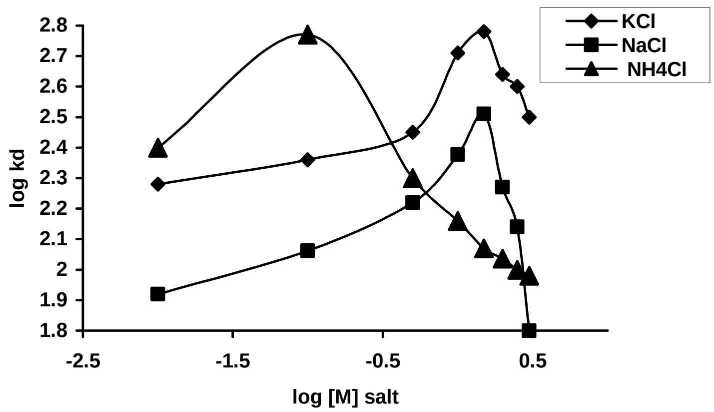
شكل (4) تأثير تغيير تركيز أيون البلاديوم(II) على قيم Kd



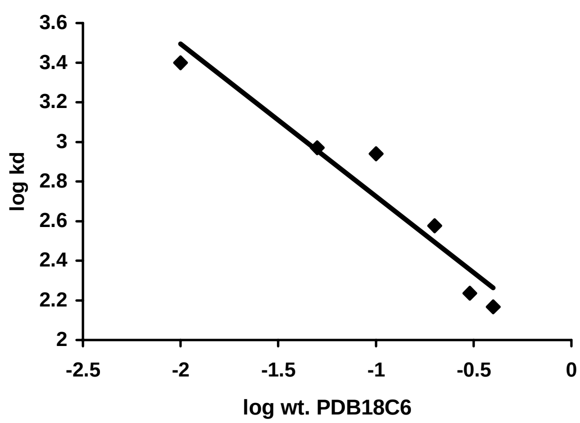
شكل (5) تأثير تركيز الوسط الحامضي على قيم Kd لاستخلاص البلاديوم(II)



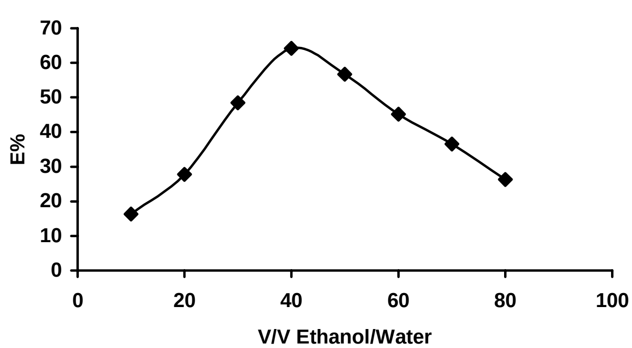
شكل (6) تأثير تركيز الوسط القاعدي على قيم Kd لاستخلاص البلاديوم(II)



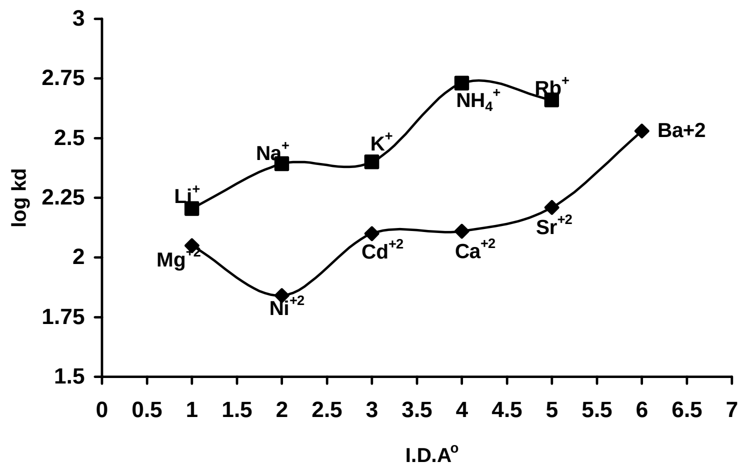
شكل (7) تأثير تركيز الاوساط المتعادلة على قيم Kd لاستخلاص البلاديوم(II)



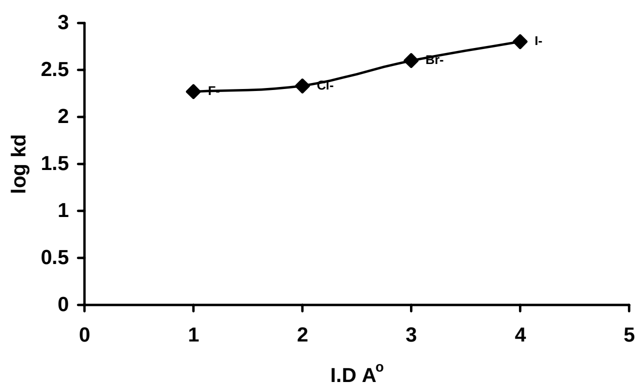
شكل (8) تأثير اختلاف كمية الطور العضوي على قيم kd لاستخلاص البلاديوم(II)



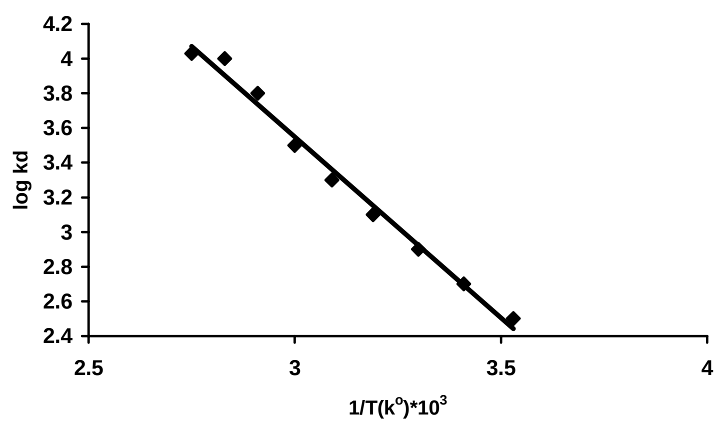
شكل (9) تأثير إضافة الايثانول على قيم E% لاستخلاص البلاديوم(II)



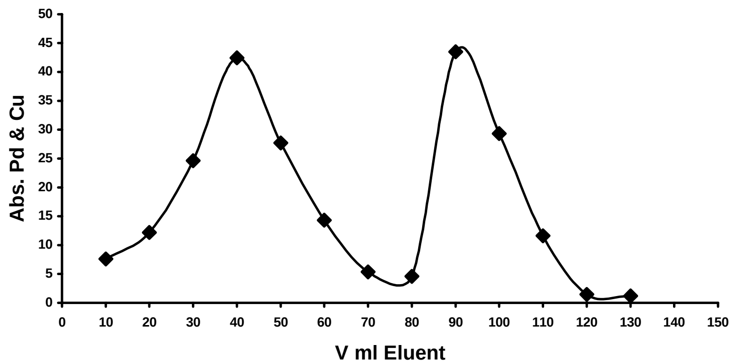
شكل (10) تأثير حجم الأيونات الموجبة على قيم Kd لاستخلاص البلاديوم(II)



شكل (11) تأثير حجم الأيونات السالبة على قيم kd لاستخلاص البلاديوم(II)



شكل (12) تاثير درجة الحرارة على قيم kd لاستخلاص البلاديوم(II)



الشكل (13) فصل أيونات البلاديوم(II) والنحاس(II) بواسطة كروماتوغرافيا العمود المعبأ بمادة (PDB18C6 resin)

المصادر:

1.V.S. Shmidt ;Palladium-Solvent Extraction; 1983, **25(2)** ,107-202.

2. J.M. Ouyang; Solvent Extraction and Ion Exchange; J.A.; ISSUE: 5; PBD, 1999,**17**.

3. K. Takahiko, Kazuo, Solvent Extraction and Ion Exchange. Kyusha Univ. Vol ISSUE.; 1993, 11(4) .

4. J.F. Duke and W. Stawpert, ***Analyst***.; 1960, **85**, 671.

5. J. Forsythe, R. Magee, and C. Wilson, ***Talanta*** .;1950,**3**, 324.

6.K. Saito, Y. Masuda. ***Analytica chimia Acta***.; 1983,**151**, 447-455.

7.K. Zaker Hossain, T. Honjo, ***Analytical and Bioanalytical Chem***.; 2000, **367**,141-145.

8.A. Holzberger, H. Holdt, E. Kleinpeter, ***org. Biomol. Chem***.; 2004,**2(12)**, 1691-1697.

9.A.N. Turanov, A.V. Kharitonov., Institute of Solid-state Physics. Russian Academy of Sciences.; 1999, 331.

10.Y. Gu lee, H. Sungcho, Kangwon University. ***Journal of the Korean Chemical Society.;*** 1997, **41(9)**,128.

11.Z. Marcozenko, "Separation and Spectrophotometric Determination of Elements", John Wiley and Sons. Inc., 1976.

12.A.N.M. Al-Sharify, Ph.D, Thesis, College of Education University of Baghdad, (1996).

13.D.J. Gram and J.M. Cram. Container Molecules and Their Guests, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997.

14.F. Vogtle. Supramolecular Chemistry, Wilry, Chichester ,1991.

15.C.O. Quicksall, and T.G. Spiro,; I***norg. Chem***.; 1966, **5** , 2232.

16. Chemical Society Special Publication No. 17 Stability Constants of Metal-Ion complexes" London, 1964 .

17.S.W. Radi. PhD, Thesis, Baghdad University ,1999.

18. Yu.A. Zolotov, Lonov, V.P.; Vestn. Mosk. ***Univ. Anal. Khim***.; 1982, **37**, 1543.

19.M. Hiroaka "Studies Inorganic Chemistry-Crown Compounds their Characteristic and Application", Kodansha Ltd., Tokyo, 1982.

20.M. Mashkoor. MSc.,Thesis College of Science University of Babylon .; 1998.

21.S.K. Jawad, M.Sc. Thesis, Baghdad University, 1989.

22.J.M. Lehn, Structure and Bonding. 16, Springer Verlag .;1973, 1.

23.F.A. Cotton & G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey and Sons, Inc., New York, 1976.

24.V.NECK and Basil Kanellakopulos, Postfach 3640, D.7500 Karlsruhe Federal Republic of Germany. ***Radio Chemical Acta*** .; 1987, **42**,135-137.

25.M.A. Luma, MSc., Thesis, College of Science, University of Babylon, 2002.

26.M. Ghazi. MSc., Thesis, College of Education University of Tikrit .; 2003.

27. س.ع.عيواص ، وف .أ.عبيد ، الاستخلاص بالمـذيب في الكيمياء التحليلية ، جامعة الموصل .؛ 1991، 82-87

28.I.M. Kolthoff, and M.L. Chantoni, ***Anal. Chem .;*** 1980, **52**,1039.

29.P.W. Atkine, Physical Chemistry, 5th Edition, Oxford University, Press, UK.;1994, 109.

30.A.A. Al-Nahal, M.Sc. Thesis Baghdad University, 2000.