The extraction and separation of Copper(II) from its aqueous solutions, by using swelled crown ether (PDB18C6)

كاظم خاف هاشم و سهام توفيق امين و عباس نور الشريفي

جامعة بابل/ مركز بحوث البيئة المحلية *جامعة تكريت/ كلية التربية* *جامعة بابل/كلية العلوم*

(NJC)

(تاريخ الاستلام 2 / 4 /2006) **(تاريخ القبول 15 / 11/ 2006)**

الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة استخلاص وفصل النحاس(II) بواسطة بوليمر الايثر التاجي المـشبع بالمـاء PDB18C6 من محاليلها المائية وقد شملت الجوانب الآتية:

بعد أن تمت دراسة العوامل المؤثرة على عملية استخلاص ايون النحاس لإيجاد الظـروف المثلـى للاستخلاص وجـد أن:

يستخلص النحاس(II) عند (pH=10) إذ تصبح النسبة المئوية للاستخلاص في أعلـى قيمـة (E%=93.5). لوحـظ عـدم إمكانيـة استخـلاص النحـاس مـن الوسـط الحامضـي (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) كما بينت النتائج أن الوسط القاعدي يعد من الأوساط الملائمة لاستخلاص النحاس(II) إذ تم الحصول على أعلـى قيمة للنسبة المئوية للاستخلاص (E%=98) عند تركيـز (0.01) مولاري من محلول KOH. كـذلك تـم إيجاد أفضـل زمـن للتمـاس من خلال التجـارب هو (60 دقيقة) لمعقدات النحـاس. أمـا عنـد إضـافة الايثانول فإن أفضل نسبة استخلاص للنحاس(II) هي (E%=64.2) عندما يكون حجم الايثانول في الطـور المائي (40%V/V) عند درجة حرارة ($20\pm1C^o$).

أظهرت النتائج أن نسبة استخلاص النحاس(II) من الوسط المتعادل ($NaCl$, KCl) تكون منخفضة مقارنة مع الوسـط القاعدي.

درسـت انتقائيـة بوليمـر الايثـر التاجـي الـصلب PDB18C6 المـشبـع بالمـاء اتجـاه اسـ ـ ـ ـتخلاص أيونـ ـ ـ ـات النحـ ـ ـ ـاس(II) بوجـ ـ ـ ـود الأيونـ ـ ـ ـات الموجبـ ـ ـ ـة (Ba^{+2},Sr^{+2},Ca^{+2},Cd^{+2},Ni^{+2},Mg^{+2},Li^{+},Na^{+},K^{+},Rb^{+}) والسالبة (Br^{-},Cl^{-},I^{-},F^{-}).

كما تم دراسة تأثير درجة الحرارة والدوال الثرموديناميكية على عملية اسـتخلاص النحـاس(II) ، وتبين أن تغير انثالبي الاستخلاص ΔHex له قيمة سالبة مما يعني أن عملية الاستخلاص باعثة للحـرارة ، وأظهر تغير الطاقة الحرة للاستخلاص ΔGex قيمة سالبة وتغير انتروبي الاستخلاص ΔSex قيمة موجبة لأيونات النحاس(II) في جميع درجات الحرارة دلالة على تلقائية التفاعل.

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

Abstract

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

It was found that; the copper(II) is extracted when (pH=10), percentage extraction reached (E%=93.5).but Its extraction was impossible from the acidic media (HCl , H_2SO_4 , HNO_3). The results also showed that the alkaline media was suitable for the extraction of copper(II), and the high percentage value for it's equal to (E%=98) was obtained at [0.01M] from KOH. It was found from experiments that the best shaking time was (60) minutes. Adding ethanol to aqueous phase (40%V/V) at $(20\mp1C^\circ)$ temperature gave the best extraction percentage for copper (II) (E%=64.2).

Percentage extraction of copper(II) from the salt media (KCl, NaCl) were low in comparison with the alkaline media. The selectivity of saturated solid polymer towards the extraction of copper(II) ions, in the present of the positive ion $(Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Ca^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2}, Mg^{+2})$ and the negative ions (F^-, Br^-, Cl^-, I^-), was also studied.

The effect of temperature and thermodynamics functions on the process of extraction of copper(II) ions was studied, and it appeared that the extraction enthalpy ΔHex ,has a negative value in the case of copper, which means that the extraction process is exothermic and the free energy for extraction ΔGex showed negative value and the extraction entropy ΔSex showed positive value at all temperatures. Which means that the reaction is instantaneous.

The separation of copper from palladium ions was done on a chromatographic column filled with the substance (PDB18C6), which is treated previously with (2.0M) KOH solution, and by using the same solution as a mobile phase to elute Pd (II) first. The process was done on eight batchs, and in each batch (10ml) was used from the mobile phase, while in the case of other eluted back the copper from column, (1.0M) of HCl was used for five batchs, and in each batch (10ml) was used, and the speed of flow-rate for both ions was 1ml/min.

المقدمة

جرت دراسات عديدة لاستخلاص وفصل النحاس بتقنيات وطرق مختلفة ومن الدراسات الحديثة التي اهتمت بهذا الموضوع، فقد تمكن Timoore وTownson [1] من استخلاص النحاس(II) من المحاليل الغذائية المركزة بواسطة الاستر المحور ACORGA M_5640 بنسبة استخلاص 95%. وتمكن

Beniamin Lenarik [2,3] من استخلاص النحاس(II) مـن محاليـل الكلوريـدات بواسـطة N,N-dialkylpyridine-3-Carboxamides، بحد كشـف $(0.31\times10^{-4}M)$. كذلك تمكن من اسـتخلاص النحاس(II) على شـكل معقد مع كل من (1-butyl to 1-decyl)-4-methyl imidazol بعمليات توزيـع بين طورين مائي وعـضوي، إذ اسـتعملت المـذيبات العـضوية مثـل (Xylene,Toluene, Trichloromethane).

واستطاع Elzbieta وجماعتـه [4,5] دراسـة تأثير طول السلسلة 1-alkyl-1,24-triazoles (عندما يكون جذر الالكيل = مـن butyl إلـى hexadecyl) واستعمال (2-Ethyl-1-1hexanol) كمذيب عضوي. كما توجد دراسات حول المذيبات الرئيـسية المتـوفرة تجارياً والمعروفة بـ (p50) arylaldoxime وقد وجد بأن لهذه المادة كفـاءة اسـتخلاص عاليـة وحركيـات استخلاص أسرع وانتقائية عالية لأيون النحـاس، مـن المذيب الذي يمتلك النوع Ketoxime.

دراسة أخرى قام بهـا Saito وجماعتـه [6] حول استخلاص النحـاس بواسـطة بعـض مركبـات الايثرات التاجية، فمن المعلوم أن الايثرات التاجية تمتلك ألفة تجاه أيونات العناصر القلوية، فهي تميل إلى تكوين معقدات موجبة وهذه بدورها تتفاعل مع أيـون سـالب مناسـب لتكـوين المـزدوج الأيـوني (Ion-pair-association). إن مركبـات thia Crown ethers تكون قواعد لويس مرنة، ولهذا فمن المتوقع أن يكـون لها ميل لحوامض لويس المرنة، مثل عناصر الـصنف ab كذلك الصنف b. فقد اختبرت إمكانية (TTCT) في استخلاص سائل- سائل. حيث استخلص النحاس فقـط من بين عناصر الصنف ab مـع perchlorate عنـد pH>4 وفي مذيبات مختلفة [7,8].

وتمكن Heekim وجماعته [9] من استخلاص النحاس(II) باستعمال hydroxamic acid ذي التصميم المتوافق مـع 15-Crown-5-ether وقد أبدى انتقائية ملحوظة وفعالية يسلكها اتجاه أيـون النحـاس (Cu^{+2}) أكثر من بقية أيونات العناصر الانتقالية. هـذه الميـزة جعلت من الممكن إجراء تطبيقات عملية انتقائية لإزالـة ومعاملة مختلف المخلفات الصناعية الـسامة المحتويـة على أيون النحاس.

واستعمل Komiya وجماعته [10,11] معقدات النحاس المشتقة من كلوريد النحاس والايثرات التاجيـة في الأكسـدة الهوائية للهيدروكاربونـات غير الفعالة، فقد اسـتعمل الايثـر التـاجي 18-Crown-6 مـع $CuCl_2$ وKCl في خليـط من dichloromethane وn-hexane ليعطـي المعقـد $CuCl_2$/18-Crown-6/KCl، وقد شخص تركيبه بأشـعة (X-ray)، وهـذا المعقـد كفـوء جـداً فـي الأكـسدة الهوائيـة لل Cyclohexane وهذا ناتج مـن ارتبـاط KCl مـع 18C6. وهناك معقدات أخرى مشابهة للمعقد المـذكور آنفاً تكون عوامل مساعدة فعالة أيضاً مثل $CuCl_2$/15-Crown-5/NaCl.

ومن الطـرق المـستعملة فـي اسـتخلاص النحاس(II) هي طريقة اسـتعمال الايثـرات التاجيـة المتضمنة ذرات نايتروجين مانحة للإلكترونات [12,13]. وفي هذه الدراسة تم اسـتخدام PDB18C8 بطريقـة استخلاص (سائل – صلب) لاستخلاص ايون النحـاس Cu(II) من محاليلها الحامضية والقاعديـة والمتعادلـة ودراسة الدوال الثرموديناميكية لطريقة الاستخلاص كما تم دراسة امكانية فصل ايونات Cu(II) مـن ايونـات Pd(II) باستخدام عمود معبأ بمادة PDB18C6.

الأجهزة

1) مطياف الأشعة المرئية وفـوق البنفـسجية.
Double beam UV-Vis. spectrophotometer, (Centra 5, Astral).
2) جهـــاز هـــزاز ميكـــانيكي.
Shaker, Wrist Action, Burvell Corporation, PA, U.S.A.
3) جهـاز قيـاس الدالـة الحامـضية.
pH Meter 3320 JENWAY

4) ميـزان حـساس ذو أربعـة مراتـب عـشرية.
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 البحـث كانـت بدرجة عالية من النقاوة ومجهـزة مـن شركـات Fluka و BDH و Riedl- Dehean ، امـا بوليمر الايثر التـاجي (PDB18C6) كانـت بنقـاوة 97.0% ومجهزة من شركة Fluka .

1-1 تحضير المحاليل القياسية

أ- محلول أيون النحاس(II) القياسي الخزين (1mg Cu/ml)

تم تحضـر هذا المحلول من إذابة (0.3928) غم مـن مادة ($CuSO_4.5H_2O$) في المـاء المحتوي (1) مللتر من حامض H_2SO_4 المركز ثم إكمل الحجم بالماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مللتر.

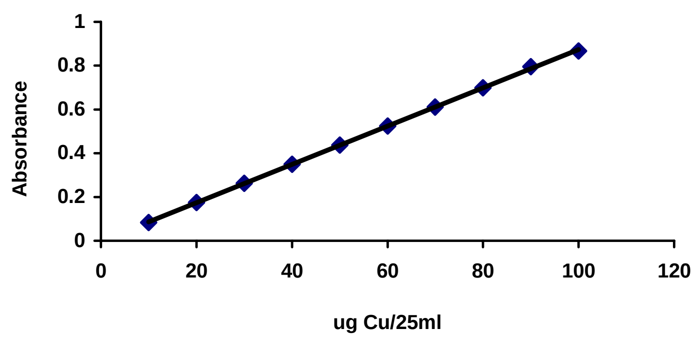
ب- محلول صوديوم ثنائي أثل ثنائي ثايو كارباميت

حُضر بإذابة (0.1000) غم من مـادة (Na-DDTC) في (100) مللتر من الماء المقطر ثم ضـبط pH المحلول عند حدود (8.5) بالأمونيا المخففة.

2 طرائق العمل لاستخلاص النحاس(II)

2-1 بناء منحني المعايرة للنحاس(II)

تم تحضير محاليل مائية لأيون النحـاس(II) مختلفـة التراكيـز ($6.35\times10^{-5}-6.35\times10^{-6}$) مولاري من محلـول النحـاس القياسـي الخـزين أي ($100\mu g-10\mu g$) من أيون النحاس في حجـم كلـي مقداره (25) مللتر، نقلت هـذه المحاليـل إلـى دوارق مخروطية سعة (100) مللتر، وأضيف إلى كل منها (2) مللتر من محلول (0.1) مولاري من مادة (EDTA) و (2) مللتر من محلول (20%) من مادة (Potassium Sodium Tartarate) كعوامـل مـسك للأيونـات المتداخلة ثم ضبط pH المحلول إلى (8.5~) بواسـطة الأمونيا المخففة. أضيف إلى كل دورق (2) مللتر مـن محلول (Na-DDTC) و(10) مللتر من مادة (CCl_4)، ثم نقلت إلى قمع فصل ورج المحلول لمدة دقيقة واحـده ثم فصلت الطبقة العضوية عن الطبقة المائية. وقيـست الامتصاصية للطبقة العضوية عنـد الطـول المـوجي ($\lambda_{max}=436nm$) مقابل (CCl_4) كمرجع، ثم رسمت العلاقة بين قيم الامتصاصية مقابل التركيز كمـا فـي الشكل (1) [14].



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

وباستعمال الطرائق الإحصائية لمنحني المعايرة بطريقة Least Square method استخرجت المعطيات التالية .

(r) correlation Coefficient = 0.9998

(a) Intercept = -0.0007157

(b) Slope = 13775.7 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

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

2-2 طريقة استخلاص النحاس (II)

يتم تحضير محلول قياسي لأيون النحـاس(II) بتركيـز (100µg/ml) باسـتعمال محلـول أيـون النحاس(II) القياسي الخزين وذلـك بتخفيـف الحجـم المطلوب بالماء المقطر. ينقـل من هذا المحلـول (1) مللتر إلى دورق مخروطي ثم يكمل الحجم إلـى (25) مللتر ويوصف هذا الحجم طوراً مائياً، بعد ذلك يضاف الطور العضوي المكون من (0.1)غم من بوليمر الايثر التاجي الصلب [PDB18C6] المشبع بالماء. يـتم رج الطورين لمـدة (60) دقيقـة بواسـطة جهـاز الـرج الميكانيكي، وبعد الرج يتم فصل الطور العضوي عـن المائي بواسطة عملية الترشيح ويـتم تعيـين تراكيـز النحاس في الطـور المـائي أو العـضوي أو كليهمـا بالاعتماد على الطريقة الطيفية المـذكورة فـي الفقـرة السابقة.

3-2 تقدير النحاس(II)

تم تقدير أيون النحاس(II) المتبقي في الطـور المائي في عمليات الاستخلاص بالاعتماد علـى نفـس طريقة القياس المستعملة ومن قراءة الامتصاصية يـتم معرفة تركيز النحاس المتبقي في الطور المائي بالرجوع إلى منحني المعايرة المعد مسـبقاً. أما حسـاب تركيز النحاس في الطور العضـوي الصلب فيـتم بالاعتمـاد على مبدأ الانتزاع (Stripping) [15] حيث يرج الطور العضوي الصلب الذي يحتوي على معقد النحاس(II) مع بوليمر الايثر التاجي مع حامض الهيدروكلوريك (0.1) مولاري لخمس دفعات وفي كل دفعة يتم استعمال (10) مللتر من الحامض ولمدة (10) دقائق ومن ثم يتم حساب تركيز النحاس المنتزع في الطور المائي بنفس الطريقة السابقة أذ يصبح تركيز النحاس(II) الذي يتم تقديره بهذه العملية مضافاً إليه تركيز النحاس الذي تم تقـديره فـي الطبقة المائية مساوياً لتركيز النحاس الكلي تقريباً.

4-2 تعيين قيم معامـل التوزيـع والنـسبة المئويـة للاستخلاص

من معرفة تركيز النحاس(II) في الطـور المـائي والطور العضوي بعد عمليات الاستخلاص يمكن حساب قيم معامل التوزيع kd والنسبة المئويـة للاسـتخلاص E% من العلاقات التالية [16,17]:

نسبة التوزيع D = $\dfrac{\text{تركيز الأيون في كل غرام من الطور العضوي}}{\text{تركيز الأيون في كل 1 مللتر من الطور المائي}}$ …….. (1)

وعلى فرض D = kd

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

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

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

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

النتائج والمناقشة

يلاحظ من الشكل (2) أن استخلاص أيونات النحاس بواسطة (PDB18C6) عند دالة حامضية من (1ـ5) يكون ضعيفاً والسبب يعود إلى تكون الصنف $\left[H^{+}.Lp.Cl^{-}\right]$. إن هذا الصنف يتكون في البوليمر الصلب وذلك لسهولة انتقال أيون (Cl^{-}) من الطور المائي إلى الطور العضوي الصلب لعدم وجود المذيب العضوي الذي يقلل من انتقاله[18]. الا أن النسب المئوية لاستخلاص النحاس تزداد بزيادة الدالة حامضية من (6-12) وذلك بسبب تكون الصنف $\left[(K.LP^{+})_2.Cu(OH)_4^{-2}\right]$ وهذه الزيادة متوقعة وتصل إلى أعلى قيمة لها عند دالة حامضية (pH=10) بسبب زيادة تركيز أيونات البوتاسيوم (K^{+}) التي لها نصف قطر مقارب مع نصف قطر فجوة الايثر التاجي [7]، وفي حالة زيادة pH المحلول أعلى من (10) فإن النسبة المئوية للاستخلاص تنخفض بسبب حصول الاستخلاص التنافسي .

ويشير الشكل (3) إلى تأثير زمن الرج على قيم kd ، E% لاستخلاص النحاس(II)، اذ يتضح أن سرعة التفاعل الأمامي للمعادلة (5) تزداد في البداية إلى أن تصبح في حالة اتزان مع سرعة التفاعل الخلفي K_{-1}، ومن المعتقد أن الانتقال الأول يكون عبر أسر أيونات البوتاسيوم (K^{+}) من قبل فجوة الايثر التاجي PDB18C6 وتكوين الفصيلة $[K^{+}.Lp]$ ومن ثم تفاعل هذه الفصيلة مع أيونات النحاس وأيونات الهيدروكسيد للوصول إلى المعقد المستقر $[(K.Lp^{+})_2.Cu(OH)_4^{-2}]$ عند الدالة الحامضية (pH=10) كما في المعادلتين الآتيتين:

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

$$2\left[K^{+}.Lp\right]_{org.} + Cu^{+2} + 4OH^{-} \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\longleftrightarrow}} \left[(K.Lp^{+})_2Cu(OH)_4^{-2}\right]_{org.} \quad \ldots.(5)$$

أن زمن الوصول إلى حالة الاتزان للمعقد وهي الحالة المستقرة يستغرق (60) دقيقة من الرج ولهذا اعتمد هذا الوقت في بقية التجارب.

اما الشكل (4) فانه يشير الى تأثير تغيير تركيز أيون النحاس(II) على قيم kd و E% من وسط(0.01) KOH مولاري وزمن رج (60) دقيقة. إن نمط تغير قيم kd مع زيادة تركيز أيونات النحاس تعطي علاقة خطية بين $\log kd$ و$\log[Cu]$ ويلاحظ أيضاً أن تأثير زيادة تركيز النحاس في الوسط المائي على معامل التوزيع kd هي علاقة عكسية لوجود المذيب القطبي الذي يؤدي الى تكوين ازواج ايونية مفصولة ضعيفة بسبب دخول جزيئة واحدة او اكثر منه بين الايون الموجب والسالب [18] والذي يؤدي إلى تكون أكثر من صنف واحد للمعقد.

وتم دراسة استخلاص النحاس(II) من أوساط حامضية مختلفة (HCl و H_2SO_4 وHNO_3) ويبين الشكل (5) تأثير تركيز هذه الحوامض على قيم kd و E%. وقد لوحظ أن نسبة الاستخلاص بشكل عام منخفضة وأن هذه القيم تنخفض بشكل تدريجي عند زيادة تركيز الحامض في الطور المائي إذ تكون شبه معدومة في التراكيز العالية. يعتقد تكون الاصناف $[H^{+}.LpCl^{-}]$، $[(H^{+}.Lp)_2CuCl_4^{-2}]$، $[H^{+}.Lp.NO_3^{-}]$، $[(H^{+}.Lp)_2Cu(NO_3)_4^{-2}]$ وهذه الاصناف تكون محبة للماء (hydrophilic) أكثر من الطور العضوي وذلك للقطبية العالية التي يتمتع بها الماء. أضافة الى عدم تطابق فجوة الايثر التاجي $(3.2A^{o} - 2.6A^{o})$ مع ذرة الهيدروجين ذات القطر الصغير جداً $(0.48\mathring{A})$[19] مما يجعل الارتباط قليل بين المعقد والبوليمر حسب المعادلة التالية[20] .

$$Cu^{+2}_{aq} + Lp_{org.} + 4Cl \Leftrightarrow \left[(H^{+}Lp)_2CuCl_4^{-2}\right]_{org.} \quad \ldots.(6)$$

وعند زيادة تركيز حامض [HCl] فإن هذا المعقد سوف يتفكك للأسباب المذكورة أعلاه ويحدث استخلاص لأيون الكلوريد (Cl^-) وفق معادلة الاستخلاص التنافسي الآتية[21]:

$$\left[(H^+.Lp)_2CuCl_4^{-2}\right]_{org.} + HCl \Leftrightarrow \left[H^+LpCl^-\right]_{org.} + CuCl_4^{-2} \quad .... (7)$$

ويمكن اعتبار سلوك معقد الترابط الأيوني المستخلص في وسط حامض [HNO_3] مشابه لمعقد الترابط الأيوني المستخلص في وسط حامض [HCl].

اما عند استعمال [H_2SO_4] فان الاستخلاص يجري حسب المعادلة التالية[22]:

$$Cu_{aq}^{+2} + Lp_{org.} + 2H_2SO_4 \Leftrightarrow \left[Cu.Lp^{+2}.2HSO_4^-\right]_{org.} \quad .... (8)$$

وبزيادة تركيز الحامض تصبح السيادة لمعقد الترابط الأيوني [$H.Lp^+.HSO_4^-$] كما في المعادلة التالية:

$$[Cu.Lp^{+2}.2HSO_4^-]_{org.} + H_2SO_4 \Leftrightarrow [H.Lp^+.HSO_4^-] + CuSO_4 \quad ..... (9)$$

ويمكن تمثيل عمليات استخلاص النحاس(II) من المحيط القاعدي وفق المعادلات العامة التالية:

$$M_{aq}^+ + Lp_{org.} \Leftrightarrow \left[M.Lp^+\right]_{org.} \quad .... (10)$$

$$Cu_{aq}^{+2} + 4OH_{aq}^- \Leftrightarrow Cu(OH)_4^{-2}{}_{org.} \quad .... (11)$$

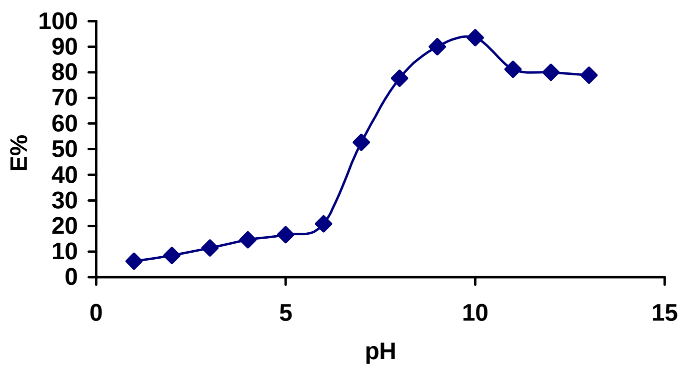
$$[M.Lp^+]_{org.} + Cu(OH)_4^{-2}{}_{aq} \Leftrightarrow [(M.Lp^+)_2Cu(OH)_4^{-2}]_{org.} \quad .... (12)$$

إذ أن M^+ تمثل (K^+, Na^+)

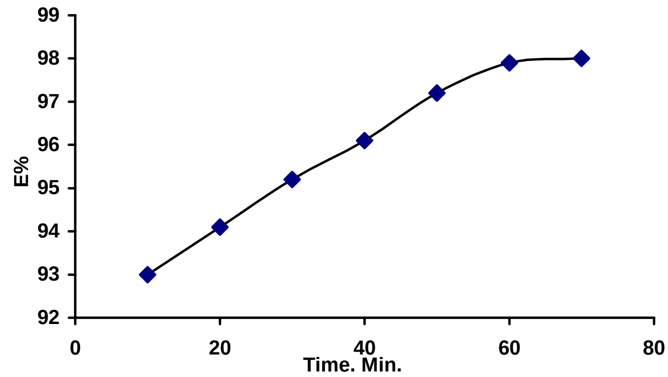
Lp يمثل الايثر التاجي PDB18C6

ويشير الشكل (6) أن الوسط القاعدي يعد من الأوساط الملائمة لاستخلاص النحاس(II) بواسطة PDB18C6 إذ نحصل على قيمة عالية لنسبة التوزيع kd عند تركيز (0.01) مولاري لكلا القاعدتين ويعتقد تكون الصنفين [$(M.Lp^+)_2.Cu(OH)_4^{-2}$] و [$H.Lp^+.OH^-$] حيث تكون السيادة للصنف الأول لكون معقد الصنف الثاني يكون محباً للماء (hydrophilic) وقابلية ذوبانه في الماء أعلى من المعقد الأول بسبب وجود مجموعة الهيدروكسيل وبالتالي ندرة الاستخلاص إلى الطور العضوي [23].

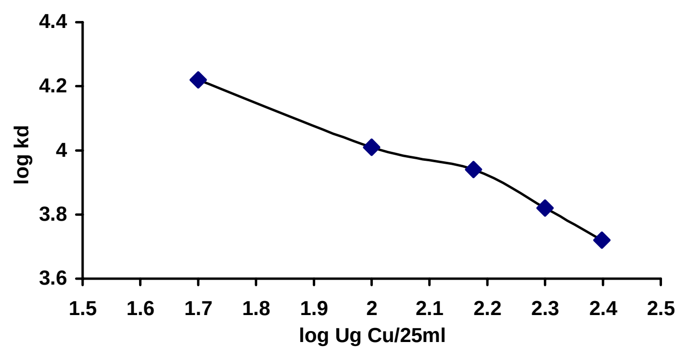
إلا أن زيادة تركيز القاعدة يؤدي إلى انخفاض في قيم معاملات التوزيع نتيجة لحصول الاستخلاص التنافسي لأيونات الهيدروكسيد في المحلول مع معقد الترابط الأيوني المشار إليه في المعادلة (12) .



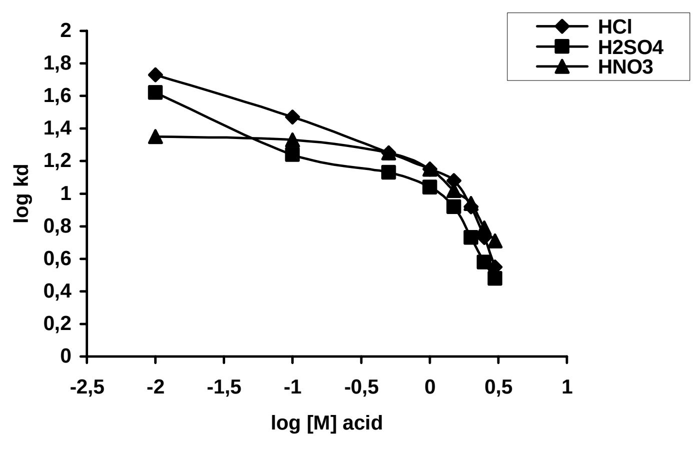
شكل (2) تأثير الدالة الحامضية على النسبة المئوية لاستخلاص النحاس(II)



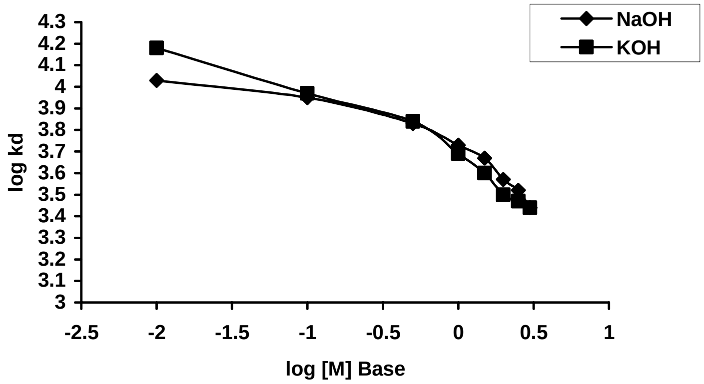
شكل (3) تأثير زمن الرج على النسبة المئوية لاستخلاص النحاس(II)



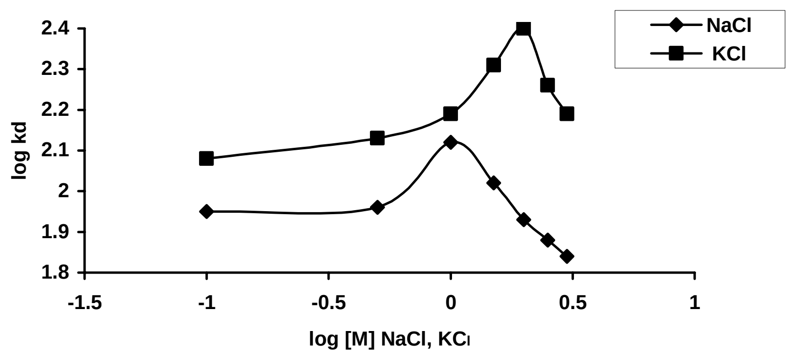
شكل (4) تأثير تغيير تركيز أيون النحاس(II) على قيم Kd



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



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



شكل (7) تأثير تركيز الوسط المتعادل على قيم Kd لاستخلاص النحاس(II)

ويلاحظ من الشكل (7) أن عملية استخلاص النحاس (II) تزداد بازدياد تركيز كلوريدات العناصر القلوية (KCl , NaCl) إذ تزداد قيم معاملات التوزيع بوجود محلول كلوريد الصوديوم بزيادة التركيز من (0.10-1.00) مولاري في حين تزداد بوجود محلول كلوريد البوتاسيوم ضمن المدى (0.10-2.00) مولاري. ويمكن تمثيل معادلة الاستخلاص العامة في الوسط المتعادل كما يلي[24]:

$$MCl_{aq} + L_{org.} \Leftrightarrow \left[M.Lp^{+}\right]_{org.} \quad .... (13)$$

$$[M.Lp^{+}]_{org.} + Cu^{+2} \Leftrightarrow [(M.Lp^{+})_{2}.CuCl_{4}^{-2}]_{org.} \quad .... (14)$$

إذ أن M^{+} تمثل (K^{+}, Na^{+}).

اما بالنسبة لتأثير تركيز ايونات اليوديد على عملية الاستخلاص فيشير الشكل (8) الى زيادة قيم kd بزيادة تركيز محلولي (NaI) و (KI) ضمن المدى (0.01-0.10) مولاري نتيجة لتكون معقد الترابط الأيوني القابل للاستخلاص مع الطور العضوي $[(M.Lp^{+})_{2}.CuI_{4}^{-2}]$ إضافة إلى الصنف $[(M^{+}.Lp.I^{-}]$ ويمكن تمثيل معادلة الاستخلاص كالآتي:

$$MI_{aq} + Lp_{org.} \Leftrightarrow \left[M.Lp^{+}.I^{-}\right]_{org.} \quad .... (15)$$

$$[M.Lp^{+}.I^{-}]_{org.} + Cu_{aq.}^{+2} \Leftrightarrow [(M.Lp^{+})_{2}.CuI_{4}^{-2}] \quad .... (16)$$

أن زيادة تركيز أيونات (I^-) في المحاليـل المائيـة المحتوية على أيون النحاس(II) تكون راسـباً يتجـزأ سريعاً بصورة كمية إلى (CuI_2) واليود وهذه المركبات قليلة الذوبان في الماء إلا أنها تزيد من ذوبانها في الماء بزيادة أيونات اليود[25]. إلا أن مقارنة هذه القيم مع محلولي الكلوريد للصوديوم والبوتاسـيوم نجـد أن الفرق كبير نسبياً لصالح محلول اليوديد (I^-) والـسبب يعود إلى الحجم المولي الكبير لأيون اليود (I^-) مقارنة بالحجم المولي لأيون الكلوريد (Cl^-) مما يؤدي إلـى زيادة نسبة الاستخلاص إذ كلمـا زاد الحجـم المـولي للأيون السالب والأيون الموجـب زادت قيمـة نـسبة التوزيع بسبب انخفاض قيم الطاقة الحرة للتميؤ وزيـادة الطـاقة الحـرة للتمذوب في الطـور العضوي [26].

كذلك تم دراسة تأثير كمية الطور العـضوي على قيم kd وقد استعملت العلاقة التالية لتحديد كفـاءة الاستخلاص[27].

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)VL}{wt_{(g)} \text{ of crown ether}} \quad .... (17)$$

إذ C_0 تركيز الأيون الأصلي. C_e تركيز الأيون بعـد الاستخلاص. $wt_{(g)}$ وزن الطور العضوي بالغرام. VL حجم الطور المائي باللتر. Q كفاءة الاستخلاص.

ويلاحظ من الشكل (9) إلى أن كفاءة الفصل تتناسب عكسياً مع كمية الطور العضوي وأن هنـاك انحـداراً كبيراً سببه الفرق في وزن بوليمر الايثر التاجي والذي ربما يعود إلى أن عملية انتشار الطـور الـصلب فـي الوسط المائي تكون أفضل عندما تكون كمية البـوليمر صغيرة إذ كلما زادت عملية الانتـشار زادت احتماليـة اقتناص أيونات العنصر المراد استخلاصه وعند زيـادة كمية الطور العضوي تقل عملية الانتشار وتزداد عوامل الحجب مما يؤدي إلى نقصان في المـساحة الـسطحية لدقائق البوليمر وهذا يؤثر سلباً على كفاءة الاستخلاص. أما بالنسبة لتأثير كمية الطور العضوي على قيم معامل التوزيع نلاحظ أن أفضل كمية هي عندما يكـون وزن البوليمر (0.1)غـرام إذ تـصبح سـعة المبـادل لـ PDB18C6 عند وسط (0.01) مولاري KOH هـي (0.981mg/lg of PDB18C6) .

ولوحظ من الشكل (10) إلى زيادة قـيم معـاملات التوزيع kd بزيادة النسبة المئوية الحجمية من الايثانول المضافة إلى الطور المائي حتى تكون أعلى قيمـة لهـا عند (40% V/V) لزيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب المستعمل وبالتالي زيادة قـيم الطاقـة الحـرة لانتقـال الأيونات من الطور المـائي إلـى الطـور العـضوي وترابطها الأيوني فيه. إضافة إلى ذلك يمكن القـول أن وجود الايثانول يقلل عمومـاً مـن فعاليـة (activity) جزيئات الماء وزيادة تركيزه تسبب انخفاض قطبية الماء مما يؤدي إلى نقصان في النسبة المئوية للاسـتخلاص نتيجة لانخفاض ذوبانية ملح النحاس وانخفاض درجـة تشبع البوليمر بالماء كذلك انخفاض تفكك هيدروكـسيد البوتاسيوم[28].

وجرى دراسة تأثير حجم الايونات الموجبـة على قيم kd ووجد أن الصنف المتوقع للاسـتخلاص يمكن توضيحه بالمعادلات التاليـة [21,29]:

$$mM^{+}_{aq} + Lp_{org.} \Leftrightarrow [M_m.Lp^{+m}]_{org.} \quad .... (18)$$

$$[M_m.Lp^{+m}]_{org.} + mCuCl^{-2}_{4\ aq} \Leftrightarrow [M_m.Lp^{+m}.m(CuCl)^{-2}_{4}]_{org.} \quad .... (19)$$

حيث M^+ يمثل الأيونات الموجبة الأحادية والثنائية. mتمثل عدد الأيونات الموجبة.

وقد بين الشكل (11) أن زيادة نسبة الاسـتخلاص للأيونات الموجبة الأحادية يتم وفـق الترتيـب التـالي $Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ والسبب في ذلك يعود إلى أن كفاءة الاستخلاص تزداد بزيـادة الحجـم الأيوني للفلز المسبب للشق الموجب[30].

إن زيادة نسبة الاستخلاص للأيونات الموجبة الثنائيـــة تكـــون وفـــق الترتيـــب التـــالي $Ba^{+2} > Sr^{+2} > Ca^{+2} > Cd^{+} > Ni^{+} < Mg^{+2}$ إلا

أنه وبشكل عام وعند مقارنة قيم معاملات التوزيع لاستخلاص النحاس(II) بوجود هذه الأيونات مع قيم معامل التوزيع عند عدم وجودها نلاحظ أنها تسبب انخفاضاً طفيفاً في نسب الاستخلاص ويعتقد أن السبب هنا يعود إلى الاستخلاص التنافسي الذي يحدث بين أيوني $[Cl^-]$ و $[CuCl_4^{-2}]$ الموجودين في محلول الطور المائي إذ أن التفاعل يكون شديداً بين أفراد القسم الواحد وضعيفاً بين أفراد قسمين مختلفين [31]، وكما موضح بالمعادلة التالية:

$$[M_m.Lp^{+m}]_{org.} + mCl^{-}_{4aq} \Leftrightarrow [M_m.Lp^{+m}.mCl^{-}_{4aq}]_{org.} \quad .... (20)$$

كذلك نجد أن النسبة المئوية لاستخلاص النحاس(II) تكون أعلى ما يمكن عند استعمال أيون الباريوم وذلك لتوافق موديل الحجوم التام بين أيون الباريوم (Ba^{+2}) الذي قطره $[2.7\,\mathring{A}]$ وفجوة الايثر التاجي قطرها $[2.66\,\mathring{A}]$ وفق القاعدة التالية [32]:

$$\frac{\text{I.D of Ions}}{\text{I.D of cavity}} = \frac{2.7\,\mathring{A}}{2.66\,\mathring{A}} = 0.9$$

اما بالنسبة للايونات السالبة فقد اشار الشكل (12) إلى انخفاض نسبة الاستخلاص بشكل عام عما هي عليه في حالة عدم وجود هذه الأيونات وتحت نفس الظروف. والسبب في ذلك يعود إلى تكون أصناف جديدة قابلة للاستخلاص تنافس الأيون المراد استخلاصه حسب المعادلة التالية[24]:

$$[(M.Lp^{+})_2.Cu(OH)_4^{-2}]_{org.} + mX^{-}_{aq.} \Leftrightarrow [M.Lp^{+}.X^{-}]_{org.} + CuX_2 + H_2O \quad .... (21)$$

إذ M يمثل Na^+ . X^- يمثل الأيونات I^-, F^-, Cl^-, Br^- . m عدد الأيونات السالبة.

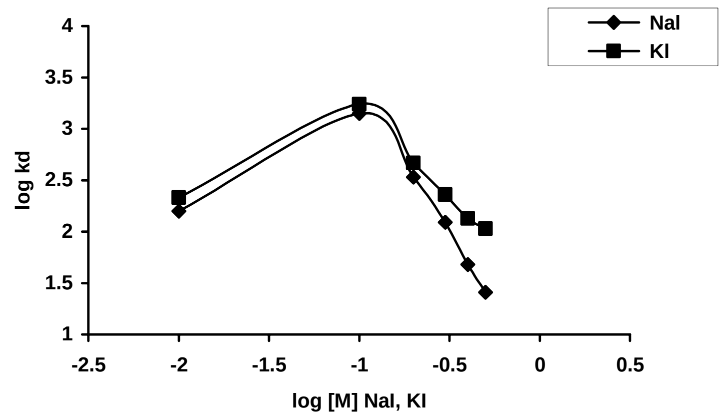
ويعتقد أن الأيونات التي تتكون وتكون قابلة للاستخلاص هي $[(Na.Lp^+)_2.CuF_4^2]$، $[(Na.Lp^+)_2.CuCl_4^{-2}]$، $[(Na.Lp^+)_2.CuBr_4^{-2}]$، $[(Na.Lp^+)_2.CuI_4^{-2}]$. وإن زيادة نسبة الاستخلاص تكون وفق الترتيب التالي للأيونات السالبة $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ إذ كلما زاد الحجم المولي للأيون السالب زادت قيمة نسبة التوزيع بسبب انخفاض قيم الطاقة الحرة للتميؤ وبالتالي زيادة استقرارية المعقد [26].

وتمت دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الاستخلاص لاستخراج المعطيات الثرموديناميكية $\Delta Hex = (-9.2427)$، $\Delta Gex = (-21.819) to (-21.341)$، $\Delta S^o ex = (41.817) to (34.273)$ من خلال درجات حرارة مختلفة تتراوح بين $(353K^O - 288K^O)$ اعتماداً على علاقة فانت هوف (Vant-Hoff) [33].

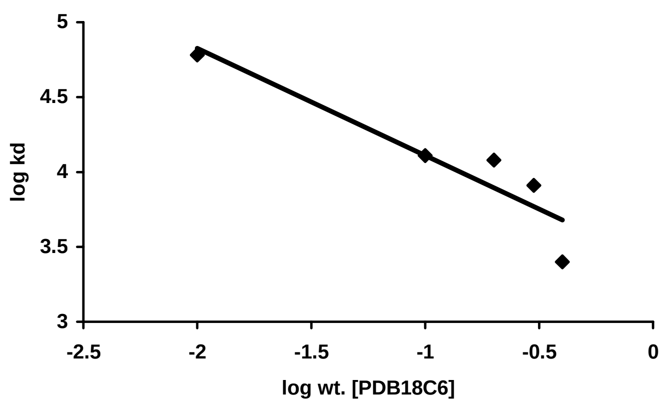
$$\log Kex = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + \text{constant} \quad .... (22)$$

وذلك برسم قيم $(\log Kex)$ مقابل $(1/T(K^O))$ إذ يكون انحدار الخط المستقيم الناتج مساوياً إلى المقدار $\frac{-\Delta H}{2.303RT}$ ومن خلال هذه العلاقة تحسب قيمة (ΔHex).

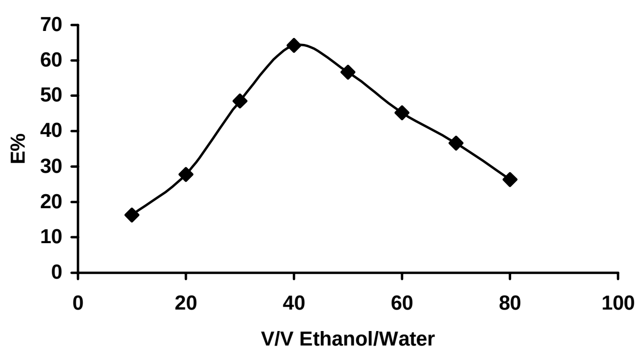
ويتضح من النتائج المبينة في الشكل (13) أن قيمة ΔHex تكون سالبة وهذه تدل على أن عملية الاستخلاص هي عملية باعثة للحرارة (Exothermic). كذلك تظهر قيمة ΔGex سالبة وانخفاضها بازدياد درجة الحرارة تؤدي إلى استقراريه أكثر للمعقد المتكون، فالقيمة السالبة العالية تسهل كسر الأواصر بين الأيون الفلزي – ماء اللاجنه - ماء بواسطة تكون آصرة فلز- لاجنه في الطبقة المائية ثم تستخلص إلى الطور العضوي بهيأة أزواج أيونية مع الايثر التاجي[34].



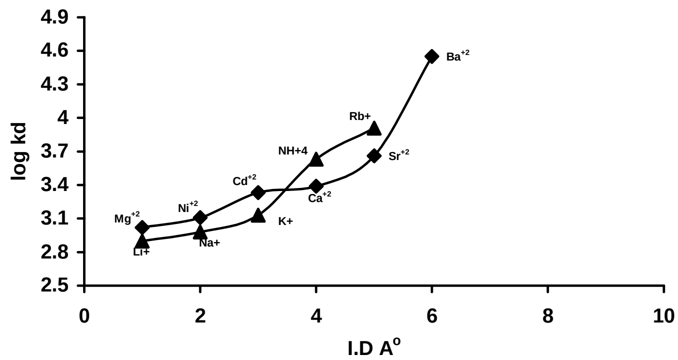
شكل (8) تأثير تركيز ملحي (NaI) و (KI) على قيم Kd لاستخلاص النحاس(II)



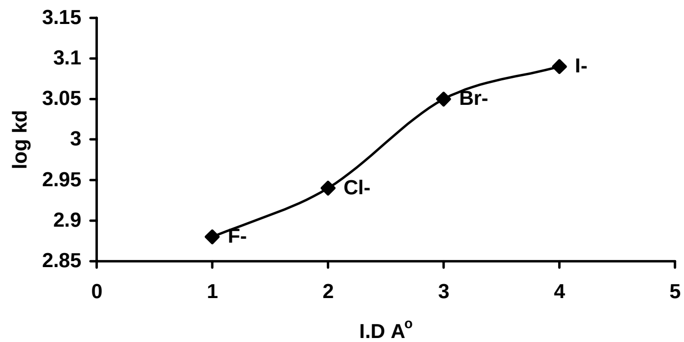
شكل (9) تأثير اختلاف كمية الطور العضوي على قيم kd لاستخلاص النحاس(II)



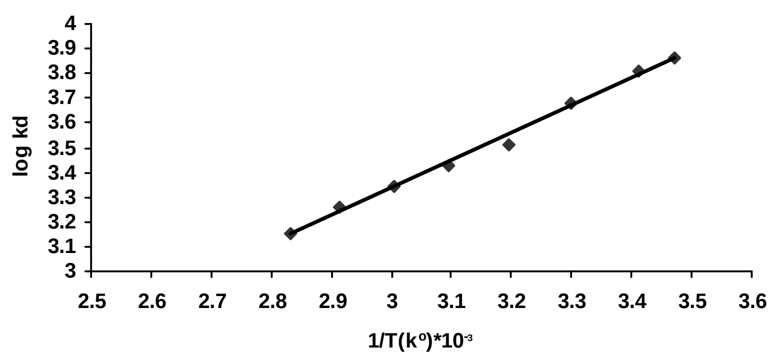
شكل (10) تأثير إضافة الايثانول على قيم E% لاستخلاص النحاس(II)



شكل (11) تأثير حجم الأيونات الموجبة على قيم Kd لاستخلاص النحاس(II)



شكل (12) تأثير حجم الأيونات السالبة على قيم kd لاستخلاص النحاس(II)



شكل (13) تاثير درجة الحرارة على قيم kd لاستخلاص النحاس(II)

دراسة فصل أيونات النحاس (II) والبلاديـوم (II) بواسطة كروماتوغرافيا العمـود المعبـأ بمادة PDB18C6

الشكل (14) يوضـح فـصل أيونـات البلاديـوم(II) والنحاس(II) بواسطة كروماتوغرافيا العمود المعبـا ب PDB18C6 resin.

- الأنمـ- - - - - - - - - - - - - - - - -ـوذج Sample $200\mu g Pd/ml + 100\mu g Cu/ml$.
- العمـود PDB18C6 Column معامـل بمحلـول (2.0M KOH) أبعاد العمود (2cm*1cm)
- الطور المتحرك Mobile Phase استرداد تعـاقبي stepwise

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

- سرعة الطور المتحرك Flow rate 1ml/min

تظهر نتائج الدراسة في الشكل (14) إمكانيـة فصل البلاديوم عن النحاس بواسطة عمود معبأ بمـادة بوليمر الايثـر التـاجي (1g swelled PDB18C6) وذلك بحساب كفاءة الفصل (α) كما في المعادلة الاتية:

$$\alpha = \frac{kd_{Pd}}{kd_{Cu}} \quad ...... \quad (23)$$

وبالتعويض عن قيم kd في المعادلة (2) فان :

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

إذ أن kd_{Pd} و kd_{Cu} هـــي معـــاملات التوزيـــع لايوني Pd^{+2} و Cu^{+} على التـوالي عنـد اسـتعمال محلول KOH بتركيز (2.00) مـولاري . بملاحظـة قيمة كفاءة الفصل يتبين انه بالأمكان إجـراء الفـصل الكروماتوغرافي للأيونين. وبرسم كمية الأيون النازلـة في كل دفعة مقابل حجم الطور المتحرك (10ml) تـم الحصول على منحني التدفق (Elution Curve) المبين في الشكل (14) وظهرت منه المعلومات الآتية:

الحزمة الأولى لأيون البلاديوم

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

إذ Width of Elution Peak = W.

Effective Plate Number = N.

High of theoretical plate = H.

Length of Column = L .

الحزمة الثانية للنحاس

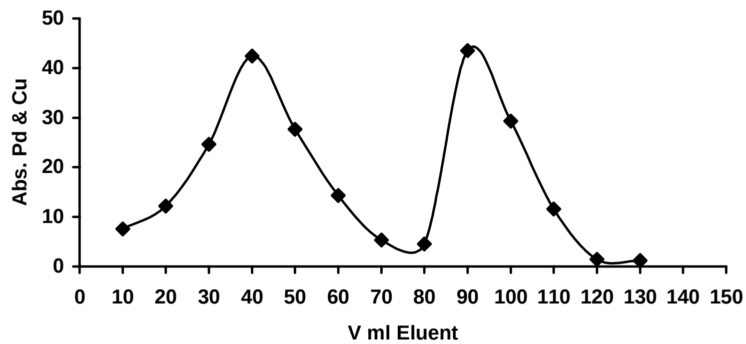
$V_{max} = 15ml \qquad C_{max} = 43.5\mu g Cu/25ml \qquad W/2 = 10ml \qquad L = 2cm$

كذلك تم حساب عدد الصفائح النظرية (N) من منحني التدفق بإتباع العلاقة التالية [134]:

$N = 5.54\left[\frac{V_{max}}{W/2}\right]^2$	$N = 5.54\left[\frac{V_{max}}{W/2}\right]^2$
$N_{Cu} = 5.54\left[\frac{15}{10}\right]^2$	$N_{Pd} = 5.54\left[\frac{40}{13}\right]^2$
$N_{Cu} = 12.465$	$N_{Pd} = 52.45$

$H = L/N = \frac{2}{12.465} = 0.16cm$	$H = L/N = \frac{2}{52.45} = 0.038cm$

على ضوء النتائج المستحصلة والـشكل (14) نلاحظ إن امرار الطور المتحرك الأول (2M KOH) من أعلى العمود يؤدي إلى إخلال التوازن فـي معقـد الترابط الأيوني وإزاحة أيونات البلاديوم(II) من جـسم البوليمر (الطور الثابت) قبل أيونات النحاس(II). وقـد أنجز الفصل التام بزمن (80) دقيقة.



الشكل (14) فصل أيونات البلاديوم(II) والنحاس(II) بواسطة كروماتوغرافيا العمود المعبأ بمادة (PDB18C6 resin)

References

1-M. Tony, Brian T., Solvent Extraction of Copper from Concentrated feed Solutions ALTA Copper 1999.

2-http://www.x vll ars separatoria-Borwno, Poland 2002.

3-http://www.x vll ars separatoria-Borwno, Poland 2001.

4-http://www.x vll ars separatoria-Borwno, Poland 2004.

5-B. Lenarcik, P. Ojczenasz, ***Sep. Sci. Techn.,*** 2004, **39**, 199.

6-K. Saito, Y. Masuda. ***Analytical chimia Acta***, 1983, **151**, 447.

7-H.K. Frensdortt***, J. Am. Chem. Soc.,*** 1971, **93**, 4684.

8-J.J.Christensen, D.J.Eatough and R.M.Izatt,***Chem.Rev***., 1974, **74**, 351.

9-D. Heekim, M. Yeekim, B. Hakang. Bull Korean, ***Chem. Soc***., 2002, **23**, 1.

10-S.-1. Murahashi,N. Komiya, Y. Oda, T. Kuwabara, T.Naota., ***J.Org. Chem.,*** 2000, **65**, 9186.

11-N. Komiya, S. Noji, S.-1. ***Murahashi. Chem. commum***., 2001, **65**, (Abstract).

12-M.K. Beklemisher , Panfilova, S.E., Bodnya. Mosk. ***Univ. Serz. Khim***., 1989, **30**, 168.

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

14-Z. Marcozenko, "Separation and Spectrophotometric Determination of Elements", ***John Wiley and Sons. Inc***., (1976).

28- R.M. Izatt Christensen, ***J.J. Progrees In Macrocyclic Chemistry,*** Vol. 2, Publication (1981).

29- B.S. Mohit and S.M. Khopkar, ***Anal. Chem***., 1987, **54**, 1200.

30- Mrcus and Kerters "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes" (1969).

31- F.A. Cotton & G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey, New York, (1976).

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

33- P.W. Atkine, Physical Chemistry, 5th Edition, Oxford University, Press, UK, (1994), P. 109.

34- S.J. Aschcroft, and C.T. Mortimer, Thermochmistry of Transition Metal Complexes, ***Academic Press***, London, 1970, 287.

15-E. Blasius, *et al*: ***J. Chromatogr***., 1978, **167**, 307.

16-A.N.M. Al-Sharify**, *J. of Babylon***, 1999, **4(3),** 769.

17-A.N.M. Al-Sharify. A. Al-Rekabi and M.S. Mshcoor, ***J. of Babylon,*** 1999, **4(3),** 828.

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

19-S.K. Jawad, M.Sc. Thesis, Baghdad University, (1989).

20-J.M. Lehn, Structure and Bonding. 16, Springer Verlag, (1973), P.1.

21-S.K. Jawad, S. Al. Murab, M.G. Jalhoom; ***Proc. Int. Conf. Solv. Extr***., 1990, Tokyo, Japan.

22-K. Chantooni, Miran., Jr. Izaak M. Kolthoff. ***J. Chem. Eng. Data 42,*** 1997, 49.

23-R.M. Izatt Christensen***, J.J. Progrees In Macrocyclic Chemistry,***1981**,** **2**, Publication (1981).

24- M. Mashkoor. MSc.,Thesis College of Science University of Babylon (1998).

25- المعقدات وعناصر الدورة الانتقالية الأولى. "تأليف ديفيد نيكلس. ترجمة الدكتور سالم إبراهيم عزيز. جامعة الموصل،

26-V.NECK and Basil Kanellakopulos, Postfach 3640, D.7500 Karlsruhe Federal Republic of Germany. Radio Chemical Acta42,(1987),P.135-137.

27- H.M. Leasan, and Bhandari, A. " Evaluation of Atrazine Binding to Surface Soils " Proceeding of the 2000 conference on hazardous waste research (2004).