

## التأثير البنوي لمركبات عضوية فوسفورية تحتوي الجسر P-NH-P على استخلاص الكاديوم (II).

\* د. معين نعمان

\*\* فاطمه سعد

تاريخ الإيداع 11 / 1 / 2017. قُبِلَ للنشر في 25 / 5 / 2017

### □ ملخص □

تم تحضير ثلاثة مركبات عضوية فوسفورية تحتوي الجسر مع متبادلات الفينيل (Ph) والفينوكسيد (PhO) متماثلة وغير متماثلة، وذلك لاستخدامها كمواد مستخلصة لأيون الكاديوم وفقاً لطريقة الاستخلاص (السائل - السائل) التي تطبق على نطاق واسع في عمليات استعادة أيونات المعادن بدءاً من المحاليل المائية في عمليات التعدين إلى تطبيقاتها البيئية، وحُدِّدت بعضاً من خواصها الفيزيائية (درجة الانصهار طيوف UV، طيوف IR).

اعتمدت الطريقة الفوتومترية لتحديد تراكيز أيونات الكاديوم في الوسط المائي، حيث استُخدم محلول 2-نتروزو، 1-نفتول لتحديد التراكيز وحُسبت قيم تراكيزه في الطور العضوي اعتماداً على الفرق بين التراكيز البدائية المحضرة له في الوسط المائي والتراكيز النهائية له في الطور المائي بعد عملية الاستخلاص. دُرِس معامل توزع أيون الكاديوم  $D_{Ca}$  بين وسط مائي من محلول حمض الكبريت ووسط عضوي يحتوي على تراكيز مختلفة من المركبات العضوية الفوسفورية المحضرة سابقاً، كما دُرِس معامل توزع أيون الكاديوم بدلالة تغير قيم الـ pH عند تركيز ثابت من المستخلص المستخدم المذكور سابقاً وسجلت معلومات التوزع رقمياً و بيانياً.

**الكلمات المفتاحية:** أيون الكاديوم، الاستخلاص بالمذيبات، الاستخلاص السائل-السائل، أيونات المعادن الانتقالية، مركبات عضوية فوسفورية.

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

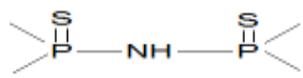
\*\* طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## Structural effect of organophosphorus compounds containing P-NH-P backbone on the Extraction of cadmium (II).

Dr. Moein Nouaman \*  
Fatima Saad \*\*

(Received 11 / 1 / 2017. Accepted 25 / 5 / 2017)

### □ ABSTRACT □

Three organic phosphorous compounds containing bridge  with **(PhO)** phenoxide and **(Ph)** phenyl group, to be used as materials derived element cadmium ion according to the (liquid - liquid) extraction method that apply to widely used in the restoration of metal ions operations starting from aqueous solutions in mining operations to environmental applications, and identified some of the physical properties (melting point, spectra **UV**, **IR**).

Photometric method was adopted to determine the concentrations, as it used the solution of 2-Nitroso, 1- Naphthol to determine the concentrations of cadmium ion in the aqueous phase after extraction and its concentrations in the organic phase based on the difference between the concentrations of primitive prepared aqueous solution and the final concentrations in the aqueous phase.

Distribution Ratio  $D_{Cd}$  was studied of the ion cadmium between the aqueous medium of the acid solution of Sulfuric and central Organic Dilutions containing different concentrations of the previous prepared organophosphorus compounds also was studied the Distribution Ratio  $D_{Cd}$  of ion cadmium depending of changing of pH-values in aqueous medium and central organic Includes fixed concentration from the previous prepared organophosphorus compounds and registered the distribution of information focus numerically and graphically.

**Key words:** Ion cadmium, Liquid- liquid Extraction, Solvent Extraction, Transitional Metal ions, Organophosphorus compounds.

\* Associate Professor. Department of chemistry, Faculty of sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

\*\*Post graduate Student, Department of chemistry, Faculty of sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**مقدمة:**

يملك الكاديوم وهو أحد العناصر الانتقالية في المجموعة IIB التركيب الإلكتروني  $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10}$  Cd وهو فلز (أو معدن) أبيض قابل للسحب والطرق بسهولة، مقاوم للتآكل لذلك يستخدم في طلاء المعادن حيث يشكل طبقة واقية منه على المعادن [2,1].

تظهر الأهمية الاقتصادية لمعدن الكاديوم ومركباته من استخداماته الكثيرة في عمليات الطلي الكهربائي، صناعة بطاريات نيكول - كاديوم التي تتميز بإمكانية إعادة الشحن عدة مرات بعد أن تفرغ شحنتها، وفي صناعة المنتجات البلاستيكية والخلايا الشمسية وفي حماية البيئة بتخليصها لبقاياها من الصناعة [4,3].

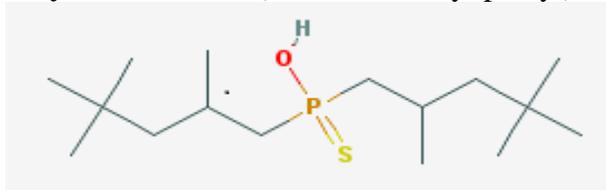
انطلاقاً من أهميته التطبيقية واستخداماته الواسعة في الصناعة، إضافةً لكونه عنصر ذو سمية عالية، تم تطوير طرق استخراجها وفصلها عن المعادن الأخرى المرافقة له والأجهزة الموجودة فيها.

تُعد طرق الفصل مهمة جداً في الكيمياء وباستخدامها حُلَّت الكثير من المشاكل، وتعتمد هذه الطرق على وجود اختلاف في خاصية أو أكثر من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد المراد فصلها مثل الذوبان [5]، وتُعد طريقة الاستخلاص (السائل-السائل) المستخدمة خاصة في استخلاص المعادن النبيلة وعناصر الأثرية النادرة من أهم الطرق فهي تُستخدم في حماية البيئة من خلال فصل الشوارد المعدنية الضارة من التيارات المائية الناتجة عن الصناعة قبل طرحها في البيئة [7,6].

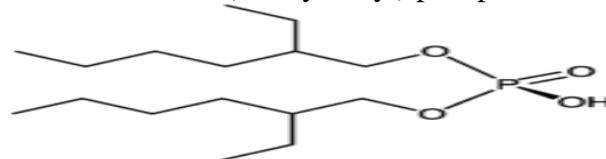
تعتمد هذه الطريقة على الاختلاف في قابلية انحلال المادة في كلا المذيبين وعدم امتزاج السائل الأول بالسائل الثاني، اعتمدت هذه الطريقة لسهولة تطبيقها وفعاليتها الفصل والمردود الكبير وقلة الكلفة الاقتصادية إذ أن التراكيز المستخدمة صغيرة إضافة إلى الضرر القليل بالبيئة الناتج عن هذه العملية بالمقارنة مع غيرها من العمليات الأخرى [7].

يحتاج الاستخلاص (السائل - السائل) لمستخلصٍ يتميز بفعالية جيدة في الفصل وسهولة فصله عن المذاب ، تعد المركبات العضوية الفوسفورية من أهم مواد الاستخلاص التي تعمل على تعقيد الكاديوم ونقله من طورٍ إلى طور آخر ، لأنها قابلة للذوبان في المذيبات العضوية ولاستعمالها كمرسباتٍ لامتلاكها أوزان جزيئية عالية فهي تعطي إما رواسب أو محاليل ذات ألوان مميزة مع مختلف الأيونات الفلزنية [8] ، وتكمن أهميتها أيضاً في أن بعضها ذات وظيفة حمضية وحيدة وذات فعالية انتقائية عاليتين لأنها تُشكل معقدات مخلبية معتدلة ثابتة ، من بين هذه المركبات :

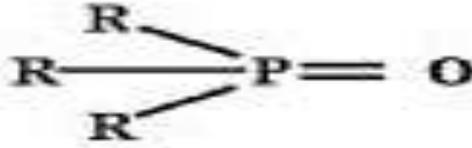
- **Cyanex 302:** Bis (2, 4, 4-trimethyl pentyl) mono thio phosphinic acid [9].



- **D2EHPA:** Bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid [10].



## - Cyanex 923: tri alkyl phosphine oxides [11].

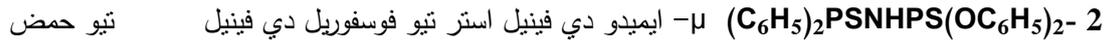
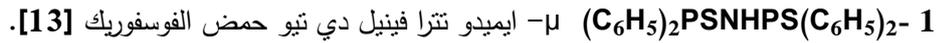


إن المركبات المقترحة للاستخدام كمواد (مرتبطات) لاستخلاص أيونات الكاديوم تملك الجسر

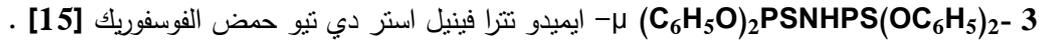
الذي يحتوي على عنصر الكبريت المعروف بالأساس اللين أو الطري، إذ يُعتقد

أن أيون الكاديوم ذو الحموضة اللينة أو الطرية (حمض لويس اللين) وفقاً لنموذج بيرسن (HARD AND SOFT ACID AND BASES) H-S-A-B المشار إليها. يقول بيرسن بأن ال حموض اللينة أو الطرية تميل لتشكل معقدات ثابتة مع الأسس اللينة أو الطرية، وقسم الحموض القاسية تشكل مع الأسس القاسية معقدات ثابتة [12].

إن طريقة تحضير المركبات المقترحة للاستخدام كمستخلصات معروفة لكن لم تُستخدم سابقاً في عملية الاستخلاص، هذه المركبات هي:



الفوسفوريك [14].



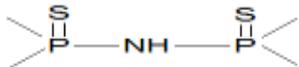
تُعد هذه المركبات أسس لويس اللينة والتي تحتوي على ذرتي S ، N والتي يعتقد أن تشارك في التعقيد مع أيون الكاديوم، هذه الأسس ذات طبيعة عضوية وبالتالي تذوب في المذيبات العضوية أكثر من الماء ، ومعظم مركبات أو مرتبطات عوامل التعقيد هي أحماض ضعيفة عند تفاعلها مع أيون المعدن يحل هذا الأيون محل أيون الهيدروجين فيكون لدينا معقد مخلبي معتدل الشحنة [16].

### أهمية البحث وأهدافه:

#### أهمية البحث:

تبرز أهمية البحث من أهمية معدن الكاديوم واستخداماته المتنوعة في الصناعة، وإلى أهمية المركبات العضوية الفوسفورية المستخدمة في عملية الاستخلاص، بالإضافة إلى أنه يُقدم مساهمة في استخلاص أيون الكاديوم على أساس التعقيد مع المركبات العضوية الفوسفورية المشار إليها سابقاً، وإمكانية استرداده من الأوساط المائية أو بقايا الناتجة عن الصناعة وغيرها على شكل أكسيده أو أحد أملاحه أو معدن حر أو غير ذلك وفقاً لجهة الاستخدام قبل أن تطرح الأوساط المائية الناتجة عن المعالجة في البيئة، علماً أنه يمكن أن تُستخدم تلك المعقدات المتشكلة نتيجة الاستخلاص في مجالات مختلفة في الصناعة.

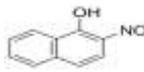
## أهداف البحث:

- 1 - تحضير مركبات عضوية فوسفورية تحتوي الجسر
- 
- مع متبادلات الفينيل (Ph) و (PhO) الفينوكسيد متماثلة وغير متماثلة، ودراسة بعض خواصها الفيزيائية و الاستخلاصية لأيون الكاديوم في حالة الأكسدة (II).
- 2 - دراسة عملية استخلاص أيون الكاديوم دراسة أكاديمية باستخدام طريقة الاستخلاص (السائل - السائل) من خلال التعقيد مع المركبات العضوية الفوسفورية المقترحة للعمل وتحديد التراكيز في الطورين العضوي والمائي اعتماداً على الطريقة الفوتومترية باستخدام محلول 2-نتروزو، 1-نفتول، ثم حساب قيم معامل التوزع  $D_{Ca}$ .

## طرائق البحث ومواده:

### -المواد المستخدمة:

#### -المواد العضوية:

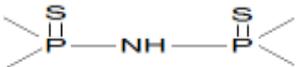
- رباعي كلور الكربون  $CCl_4$  - نترا هيدرو الفوران  $C_4H_8O$  - دي كلورو ميثان  $CH_2Cl_2$  - أسيتو نتريل  $CH_3CN$  - 2-نتروزو، 1-نفتول  - كحول طبي 95%  $C_2H_5OH$  - إيتير البترول مزيج من  $(C_6H_{14}$  و  $C_5H_{12})$  - فينول  $C_6H_5OH$  - التولوين  $C_6H_5CH_3$  - الأسيتون  $CH_3-CO-CH_3$
- المواد اللاعضوية :

- كبريتات الكاديوم المائية  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$  - أمونيا مركزة 30%  $NH_3$  - هيدريد الصوديوم  $NaH$  - معدن الصوديوم  $Na$  - كلوريد الكالسيوم  $CaCl_2$  - كلوريد الألمنيوم  $AlCl_3$  - ثلاثي كلوريد الفوسفور  $PCl_3$  - مسحوق الكبريت الأصفر  $S_8$  - خماسي أكسيد الفوسفور  $P_2O_5$ .

### - الأجهزة والأدوات المستخدمة :

- حجلات مصنفة أحادية العنق وثنائية العنق، مكثف مرتد، مكثف بسيط، مغناطيس، بياشر، أرلنمايرات، حجلات عادية، بوالين معايرة، ماصات بسعات مختلفة، أنابيب مدرجة مصنفة سعة 50 ml ، قمع فصل، قمع بوخنر ، قمع ترشيح ، جفناات كبيرة ، جفناات صغيرة ، وصلات زجاجية مختلفة ، ورق ترشيح ، أنابيب شعرية ، مضخة هواء ، سخانة ، محرك مغناطيسي ، جهاز **UV-Visible** (UV-Visible Spectrophotometer-T60)، جهاز **IR** (FT/IR-460Plus(Fourier Transform Infrared Spectrometer) JAS.CO) ، جهاز لقياس درجة الانصهار ( Electro thermal Engineering Ltd Serial No.4951 ) ، مبخر دوار (Heidolph-Laborata 4000-efficient) .

### - تحضير المركبات العضوية الفوسفورية:

- تم تحضير المركبات العضوية الفوسفورية التي تحتوي الجسر
- 
- وذلك لعدم

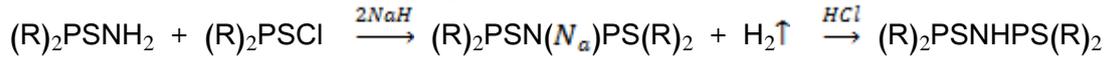
توفرها، ودرست بعض خواصها الفيزيائية من حيث اللون، الحالة الفيزيائية، درجة الانصهار الجدول رقم (1-2). تطابقت خواص المركبات المحضرة مع خواص المركبات المشار إليها في المراجع العلمية [15,14,13].

الجدول رقم (1-2) بعض الخواص الفيزيائية للمركبات النهائية المحضرة

اسم المركب	الصيغة الكيميائية	الحالة الفيزيائية واللون ودرجة الانصهار
$\mu$ -ايميدو تترافينيل دي تيو حمض الفوسفوريك	$(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$	مركب صلب بلوري أبيض اللون درجة انصهاره $217^\circ C$
$\mu$ -ايميدو دي فينيل استر تيو فوسفوريل دي فينيل تيو حمض الفوسفوريك	$(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$	مركب صلب بلوري أبيض اللون درجة انصهاره $128^\circ C$
$\mu$ -ايميدو تترافينيل استر دي تيو حمض الفوسفوريك	$(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$	مركب صلب بلوري أبيض اللون درجة انصهاره $112^\circ C$

يظهر الجدول أن إدخال زمر الفينيل استر تؤدي إلى انخفاض درجة انصهار المركب. وتم أيضاً التأكد من وجود بعض المجموعات الوظيفية (N-H , P=S) بالاعتماد على مطيافية IR والتي ظهرت في الأماكن المشار إليها في المراجع العلمية.

يُوصف تفاعل التحضير بالمعادلة العامة التالية وذلك وفق المراجع التالية [15,14,13].



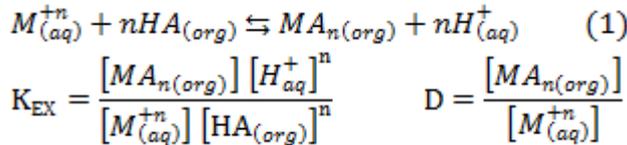
حيث  $N_a$  : R . Pho.Ph : المحل المستخدم هو التولوين

#### - تحضير محاليل الاستخلاص :

حضرت محاليل قياسية من المركبات العضوية الفوسفورية المحضرة السابقة في التولوين بتراكيز مختلفة ضمن المجال  $M/L$  ( $10^{-3}$  ,  $10^{-4}$ ) ومحاليل قياسية من ملح كبريتات الكاديوم  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$  (98%)  $10^{-3} M/L$  وذلك من أجل دراسة عملية الاستخلاص ، علماً أنه اعتمدت الطريقة الفوتومترية لتحديد التراكيز باستخدام محلول 2- نتروزو، 1- نفتول 1% في محلول الإيتانول 95% لتحديد تراكيز الكاديوم في الطور المائي بعد الاستخلاص وتراكيزه في الطور العضوي اعتماداً على الفرق بين التراكيز البدائية المحضرة والتراكيز النهائية لأيون الكاديوم في الطور المائي [17].

#### - معادلات الاستخلاص :

تمثل المعادلة التالية التفاعل بين أيون المعدن مع المركب العضوي الفوسفوري الذي يرمز له كونه وحيد الوظيفة الحمضية HA:



حيث: D معامل التوزع و  $K_{EX}$  ثابت الاستخلاص.

- حساب معامل التوزع من خلال التبديل في معادلة ثابت الاستخلاص بالعلاقة التالية

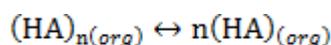
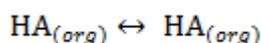
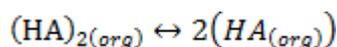
$$D = K_{EX} \left( \frac{[HA_{(org)}]}{[H_{(aq)}^+]} \right)^n$$

عندما نأخذ اللوغاريتم الطبيعي للعلاقة السابقة نحصل على العلاقة أو المعادلة التالية:

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

- عند دراسة تغير معامل التوزع بدلالة تغير تركيز الحمض المستخلص سوف نحصل على منحنى ميله  $n$ ، بينما عندما ندرس تغير معامل التوزع بدلالة تغير قيم ال pH سوف نحصل على منحنى ميله  $-n$ .

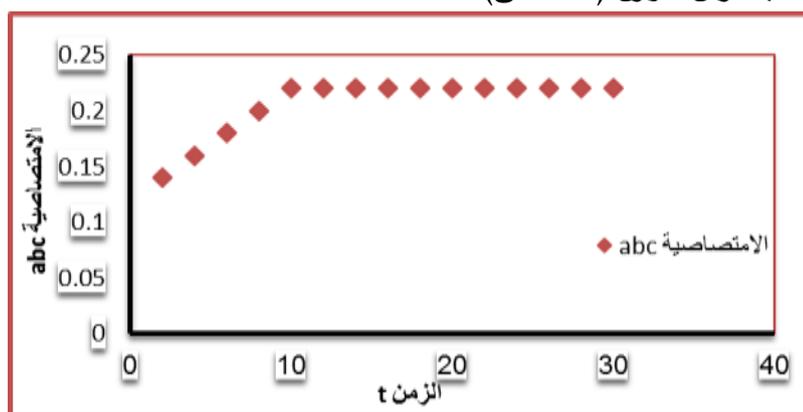
من المعادلة (1) نجد أنه: يمكن أن يتواجد المركب العضوي الفوسفوري في المذيبات العضوية بشكله الأحادي أو الثنائي أو البوليميري وذلك وفقاً للمذيب المستخدم، وما تحدده طريقة الميل حسب المعادلات التالية:



### النتائج والمناقشة:

#### دراسة عملية استخلاص أيون الكاديوم لتحديد زمن التوازن:

أُجريت عمليات الاستخلاص في أنابيب مدرجة (50 mL) مسدودة بإحكام بواسطة سدادة زجاجية عند درجة حرارة الغرفة وتمت عملية الخلط باستخدام آلة حيث يكون تركيز محلول كبريتات الكاديوم  $M/L (10^{-3})$  وتركيز المرتبطة  $M/L (10^{-3} - 10^{-4})$ . من أجل تحديد زمن التوازن يمزج (5 mL) من المحلول المائي مع (5 mL) من التراكيز السابقة المشار لها في العمل التجريبي من الطور العضوي. يُؤخذ بعد 2 دقيقة (3 mL) من الطور العضوي في الأنبوب الأول وتُقاس الامتصاصية مع استمرار عملية الاستخلاص في باقي الأنابيب، ثم يُؤخذ بعد 4 دقيقة (3 mL) من الطور العضوي في الأنبوب الثاني وتُقاس الامتصاصية مع استمرار عملية الاستخلاص في الأنابيب المتبقية، ثم بعد 6 دقائق وهكذا نتابع عملية الاستخلاص لفترة 30 دقيقة حتى الحصول على ثبات في قيمة الامتصاصية التي تقابلها قيمة زمن التوازن (10 دقائق).



الشكل رقم (1-3) قيمة زمن التوازن في عملية استخلاص أيون الكاديوم

#### -دراسة المنحنى العياري:

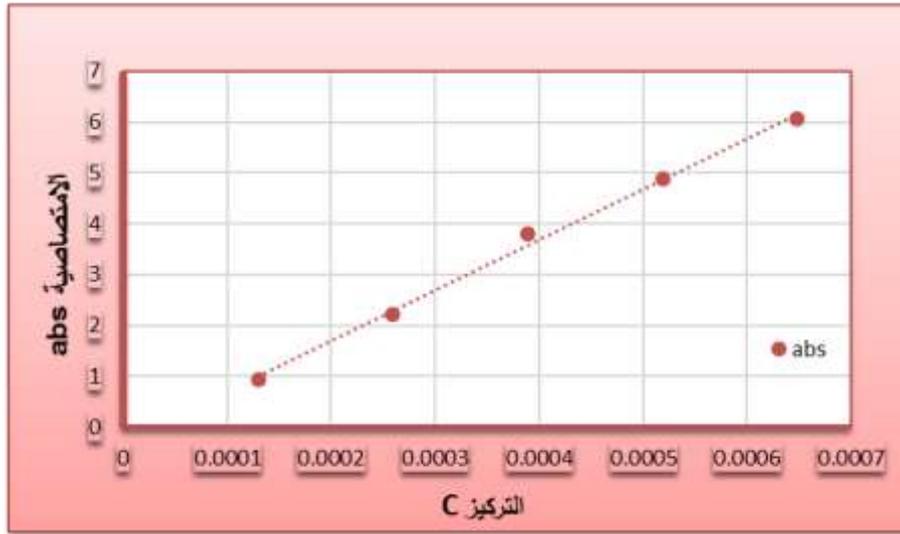
يؤخذ تماماً من المحلول القياسي لكبريتات الكاديوم الحجم التالي:

1ml , 2ml , 3ml , 4ml , 5ml

في أنابيب سعة 12 ml ويضاف إليها 0.1 ml من محلول 2-نتروزو، 1-نفتول 1% في محلول الإيتانول 95% ويمدد الحجم إلى 10 ml من حمض الكبريت ( $10^{-4}$  M/L)، تخلط بشكل جيد وتترك عشر دقائق لتهدأ في درجة حرارة الغرفة.

يضاف 10 ml من التولوين النقي إلى المحاليل السابقة ثم تغلق الأنابيب بالسدادات وتخلط لمدة عشر دقائق وتترك الأنابيب لتهدأ حيث يحدث انفصال للطورين المائي والعضوي. تسجل امتصاصية الطور العضوي بواسطة جهاز UV لكل أنبوب عند طول الموجة 440 nm ثم يرسم المنحني العياري.

يبين الشكل رقم (2-3) المنحني العياري الذي يعبر عن الامتصاصية بدلالة تراكيز أيون الكاديوم في الطور العضوي على اعتبار أن التراكيز البدائية في الطور المائي هي نفسها في الطور العضوي.



الشكل رقم (2-3) المنحني العياري المعبر عن تراكيز أيون الكاديوم بعد عملية الاستخلاص

يستخدم هذا المنحني في تحديد تركيز أيون الكاديوم في الطور العضوي وذلك عند إجراء تجارب استخلاصه من الطور المائي باستخدام المرتبطات العضوية الفوسفورية المستخدمة في دراستنا هذه، إذ يؤخذ كمية من الطور المائي الناتج عن عملية الاستخلاص ويضاف إليه 0.1 ml من محلول 2-نتروزو، 1-نفتول 1% في محلول الإيتانول 95% ويخلط جيداً، ثم 10 ml من التولوين النقي، تخلط بشكل جيد وتترك عشر دقائق لتهدأ في درجة حرارة الغرفة، بعد ذلك تقاس امتصاصية الطور العضوي باستخدام مطيافية UV ويحدد تركيز أيون الكاديوم الموافق لهذه الامتصاصية، ثم نتيجة الفرق بين تركيز أيون الكاديوم في الطور العضوي الجديد وتركيزه البدائي نحصل على التركيز المستخلص باستخدام المرتبطات العضوية الفوسفورية.

#### - الدراسة الطيفية للمرتبطات العضوية الفوسفورية ولمعقداتها مع الكاديوم الناتجة عن

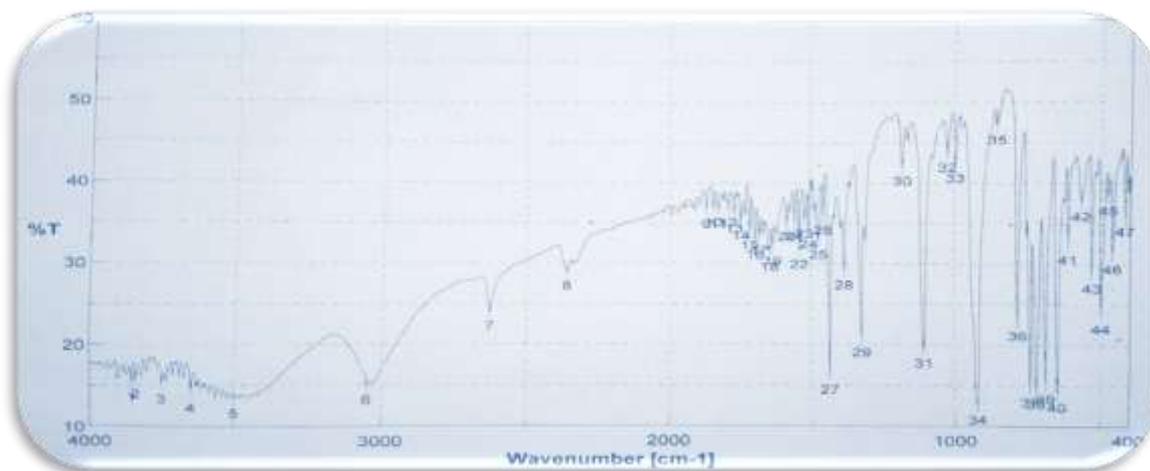
#### عملية الاستخلاص باستخدام مطيافية ما تحت الأحمر IR:

سُحبت الأطياف ما تحت الأحمر للمرتبطات العضوية الفوسفورية ولمعقداتها مع الكاديوم الناتجة عن عملية الاستخلاص باستخدام الجهاز الآتي:

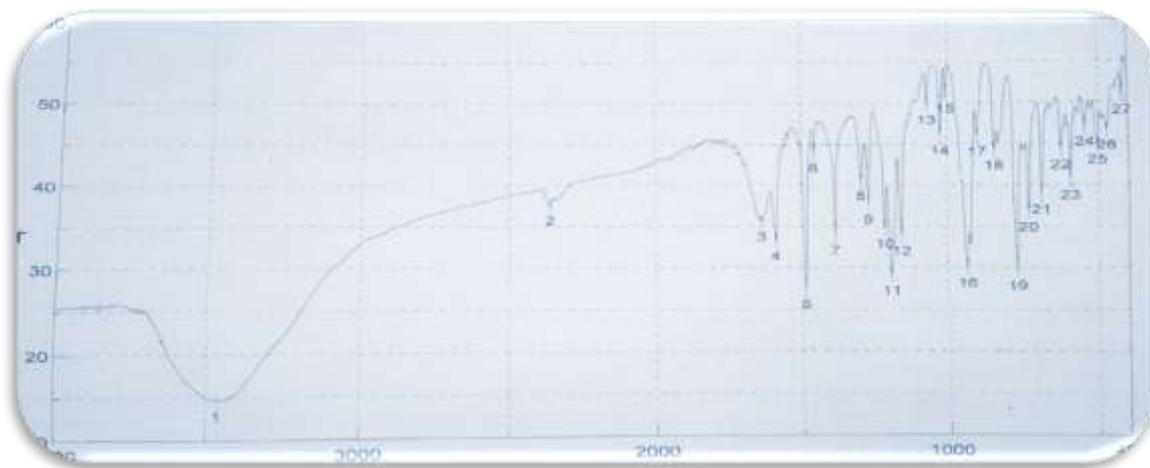
FT/IR -460 plus (Fourier Transform Infrared Spectrometer) JAS.CO.

بتقنية ضغطها على شكل قرص وباستخدام KBr حيث كانت نسبة مزج العينة المدروسة مع كمية KBr (1:100) جزء.

يبين الشكلان (3-3 , 4-3) طيف ما تحت الأحمر المرتبطة  $\mu$ -ايميدو تترا فينيل دي تيو حمض الفوسفوريك قبل عملية الاستخلاص وللمعقد ثنائي (  $\mu$ -ايميدو تترا فينيل دي تيو حمض الفوسفوريك ) الكادميوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص.



الشكل رقم (3-3) طيف IR للمرتبطة  $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$



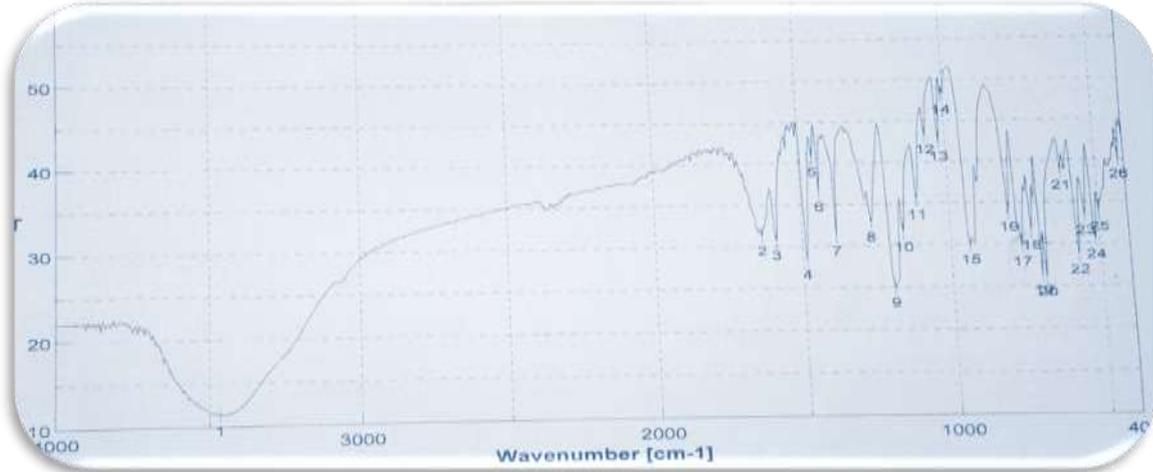
الشكل رقم (4-3) طيف IR للمعقد  $[(C_6H_5)_2PS-N-PS(C_6H_5)_2]_2Cd$

نلاحظ عند المقارنة بين الشكلين السابقين (3-3) و (4-3) ما يلي:  
وجود قمة للرابطة N-H وقمة للرابطة P=S في الشكل (3-3) واختفاء قمة الرابطة N-H وحدث انزياح لقمة الرابطة P=S نتيجة مشاركة هذه الرابطة في التعقيد، كما نلاحظ ظهور قمة للرابطة Cd-S نتيجة التعقيد في الشكل (4-3).

- يبين الشكلان (5-3) و (6-3) طيف ما تحت الأحمر للمرتبطة  $\mu$ -ايميدو دي فينيل استر تيو فوسفوريل دي فينيل تيو حمض الفوسفوريك قبل عملية الاستخلاص وللمعقد ثنائي ( $\mu$ -ايميدو دي فينيل استر تيو فوسفوريل دي فينيل تيو حمض الفوسفوريك) الكاديوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص.



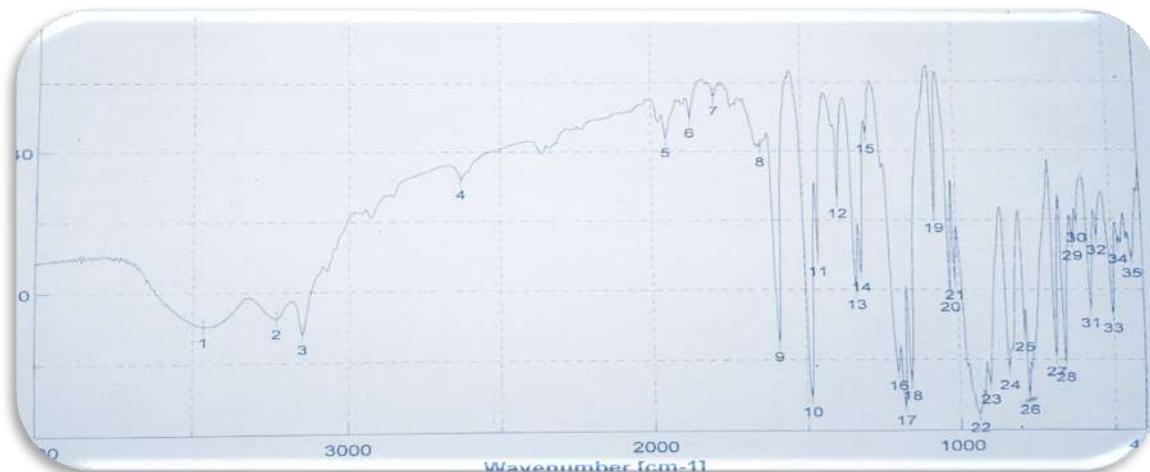
الشكل رقم (5-3) طيف IR للمرتبطة  $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$



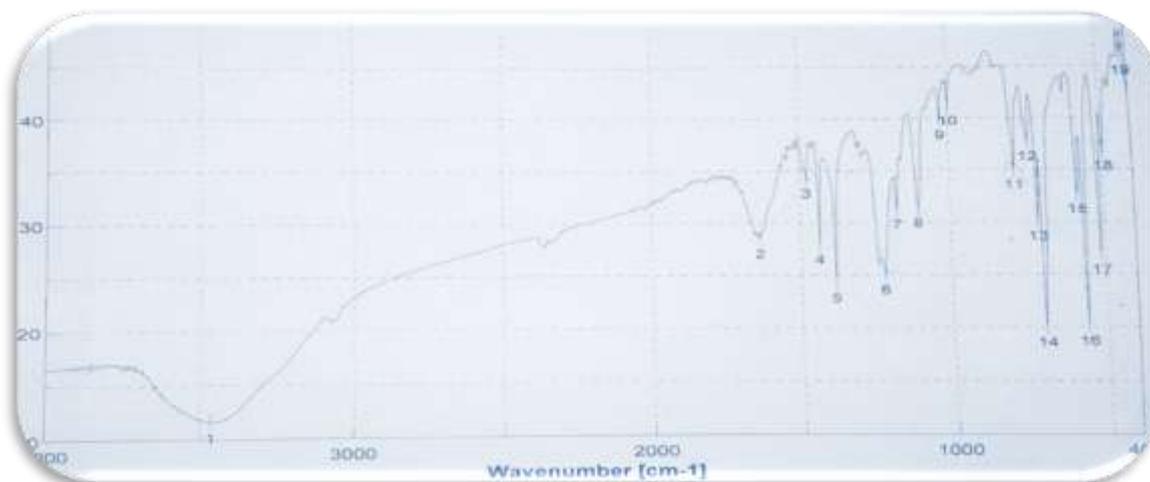
الشكل رقم (6-3) طيف IR للمرتبطة  $[(C_6H_5)_2PS-N-PS(OC_6H_5)_2]_2Cd$

عند المقارنة بين الشكلين (5-3) و (6-3) نلاحظ ما يلي:  
وجود قمة للرابطة N-H وقمة للرابطة P=S في الشكل (5-3) واختفاء قمة الرابطة N-H وحدوث انزياح لقمة الرابطة P=S نتيجة مشاركة هذه الرابطة في التعقيد، كما نلاحظ ظهور قمة للرابطة Cd-S نتيجة التعقيد في الشكل (6-3).

- يبين الشكلان (7-3) و (8-3) طيف ما تحت الأحمر للمرتبطة  $\mu$ -إيميدو نترا فينيل استر دي تيو حمض الفوسفوريك قبل عملية الاستخلاص وللمعقد ثنائي (  $\mu$ -إيميدو نترا فينيل استر دي تيو حمض الفوسفوريك ) الكاديوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص.



الشكل رقم (7-3) طيف IR للمرتبطة  $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$



الشكل رقم (8-3) طيف IR للمرتبطة  $[(C_6H_5O)_2PS-N-PS(OC_6H_5)_2]_2Cd$

يُستنتج من مقارنة الشكلين السابقين (7-3) و (8-3) ما يلي:  
وجود قمة للرابطة N-H وقمة للرابطة P=S في الشكل (7-3) واختفاء قمة الرابطة N-H وحدوث انزياح لقمة الرابطة P=S نتيجة مشاركة هذه الرابطة في التعقيد، كما نلاحظ ظهور قمة للرابطة Cd-S نتيجة التعقيد في الشكل (8-3).

الجدول رقم (1-3) يبين قيم أهم الروابط الموجودة في المرتبطة العضوية الحرة ومعقدتها مع الكاديوم بعد عملية الاستخلاص.

قيم أهم اهتزازات الروابط $\text{cm}^{-1}$			المرتبطة العضوية الفوسفورية ومعقداتها مع الكاديوم II
Cd-S	P=S	N-H	
-	783	3419	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSNHPS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
1191	769	-	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS-N-PS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Cd}$
-	794	3147	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSNHPS}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$
1194	764	-	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS-N-PS}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Cd}$
-	838	3223	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSNHPS}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$
1219	787	-	$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PS-N-PS}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Cd}$

-الدراسة الطيفية للمرتبطات العضوية الفوسفورية ولمعقداتها مع الكاديوم الناتجة عن عملية الاستخلاص باستخدام مطيافية UV-Visible:

سُحبت أطياف ما فوق البنفسجي للمرتبطات العضوية الفوسفورية ولمعقداتها مع الكاديوم باستخدام الجهاز الآتي:

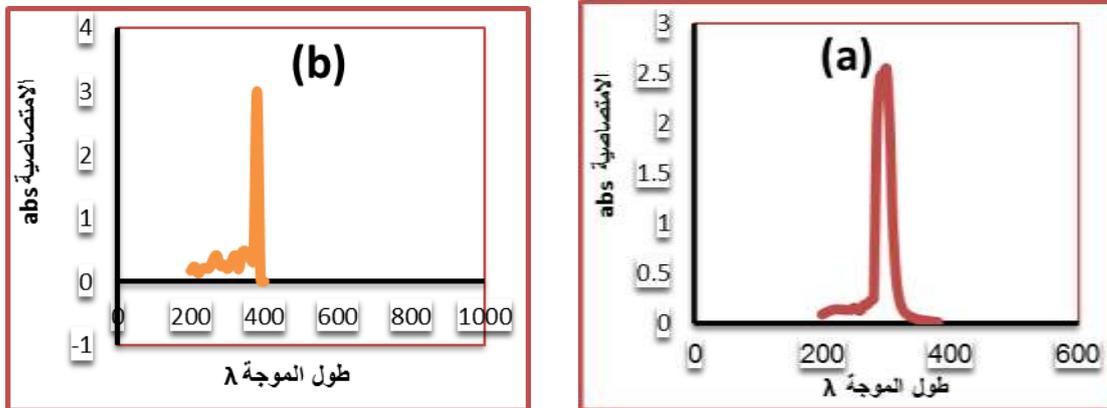
UV-Visible Spectrophotometer-T60

يبين الشكل رقم (3-9) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين حيث:

a- للمرتبطة  $\mu$ -ايميدو نترا فينيل دي تيو حمض الفوسفوريك قبل عملية الاستخلاص .

b- للمعقد ثنائي ( $\mu$ -ايميدو نترا فينيل دي تيو حمض الفوسفوريك ) الكاديوم (II) الناتج عن عملية

الاستخلاص



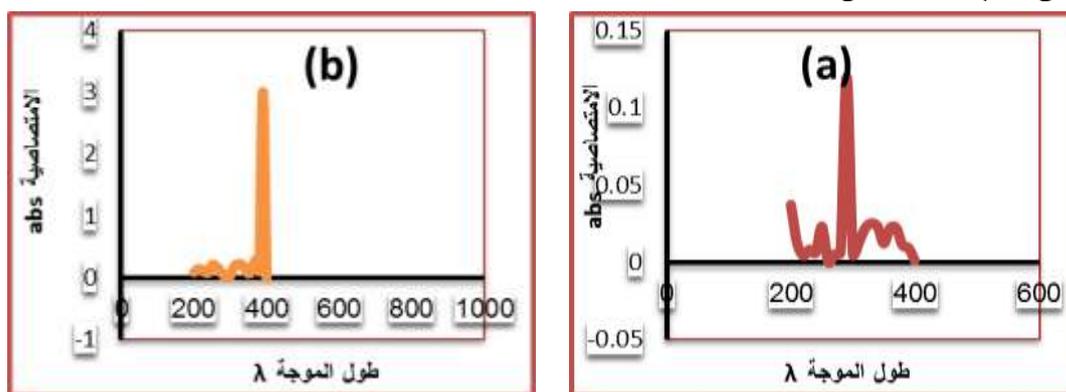
الشكل رقم (3-9) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين:

a- للمرتبطة ، b- للمعقد الناتج

- عند المقارنة بين الشكلين نلاحظ أن الامتصاصية الأعظمية للمرتبطة العضوية الفوسفورية  $\mu$ -ايميدو تترا فينيل دي تيو حمض الفوسفوريك حصلت عند الطول الموجي الأعظمي  $\lambda_{max} = 300 \text{ nm}$  بينما بلغت للمعقد ثنائي ( $\mu$ -ايميدو تترا فينيل دي تيو حمض الفوسفوريك) الكادميوم (II) عند الطول الموجي الأعظمي  $\lambda_{max} = 390 \text{ nm}$ . يظهر الشكل رقم (3-10) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين حيث:

a- للمرتبطة  $\mu$ -ايميدو دي فينيل استر تيو فوسفوريل دي فينيل تيو حمض الفوسفوريك قبل عملية الاستخلاص .

b- للمعقد ثنائي ( $\mu$ -ايميدو دي فينيل استر تيو فوسفوريل دي فينيل تيو حمض الفوسفوريك) الكادميوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص.

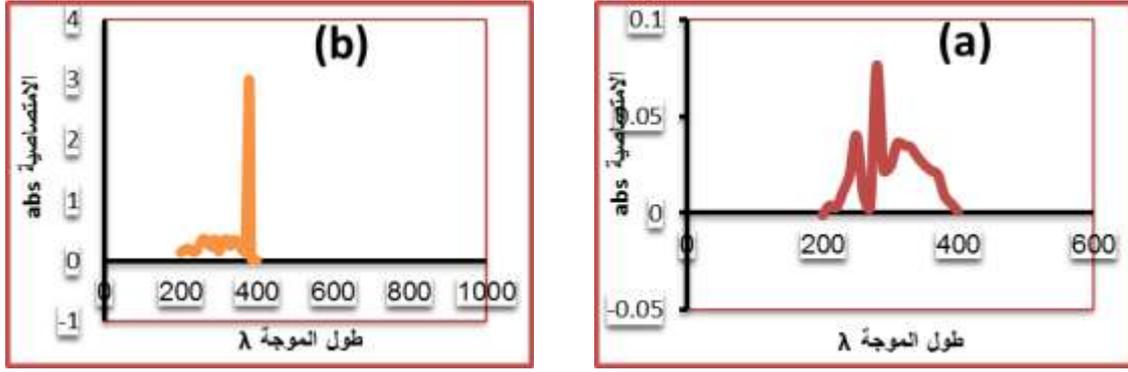


الشكل رقم (3-10) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين:  
a- للمرتبطة ، b- للمعقد الناتج

- يُستنتج عند المقارنة بين الشكلين أن الامتصاصية الأعظمية للمرتبطة العضوية الفوسفورية  $\mu$ -ايميدو دي فينيل استر تيو فوسفوريل دي فينيل تيو حمض الفوسفوريك حصلت عند الطول الموجي الأعظمي  $\lambda_{max} = 290 \text{ nm}$  بينما بلغت للمعقد ثنائي ( $\mu$ -ايميدو دي فينيل استر تيو فوسفوريل دي فينيل تيو حمض الفوسفوريك) الكادميوم (II) عند الطول الموجي الأعظمي  $\lambda_{max} = 375 \text{ nm}$ . يبين الشكل رقم (3-11) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين حيث:

a- للمرتبطة  $\mu$ -ايميدو تترا فينيل استر دي تيو حمض الفوسفوريك قبل عملية الاستخلاص .

b- للمعقد ثنائي ( $\mu$ -ايميدو تترا فينيل استر دي تيو حمض الفوسفوريك) الكادميوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص.



الشكل رقم (3-11) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين:

a- للمربطة ، b- للمعقد الناتج

نلاحظ عند المقارنة بين الشكلين أن الامتصاصية الأعظمية للمربطة العضوية الفوسفورية  $\mu$ -ايميدو تترافينيل استر دي تيو حمض الفوسفوريك حصلت عند الطول الموجي الأعظمي  $\lambda_{max} = 280 \text{ nm}$  بينما بلغت للمعقد ثنائي ( $\mu$ -ايميدو تترافينيل استر دي تيو حمض الفوسفوريك) الكاديوم (II) عند الطول الموجي الأعظمي  $\lambda_{max} = 380 \text{ nm}$

ويُفسر ذلك الاختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي إلى حدوث تفاعل أثناء عملية الاستخلاص وتشكل معقد الكاديوم مع المربطة العضوية والمركبات الناتجة معروفة وثابتة تجاه الحموض ولا تتحلل، حيث تتشكل روابط تساندية جديدة بين الكبريت ضمن المربطة العضوية مع الكاديوم. ويلخص الجدول التالي هذه النتائج في المحلول.

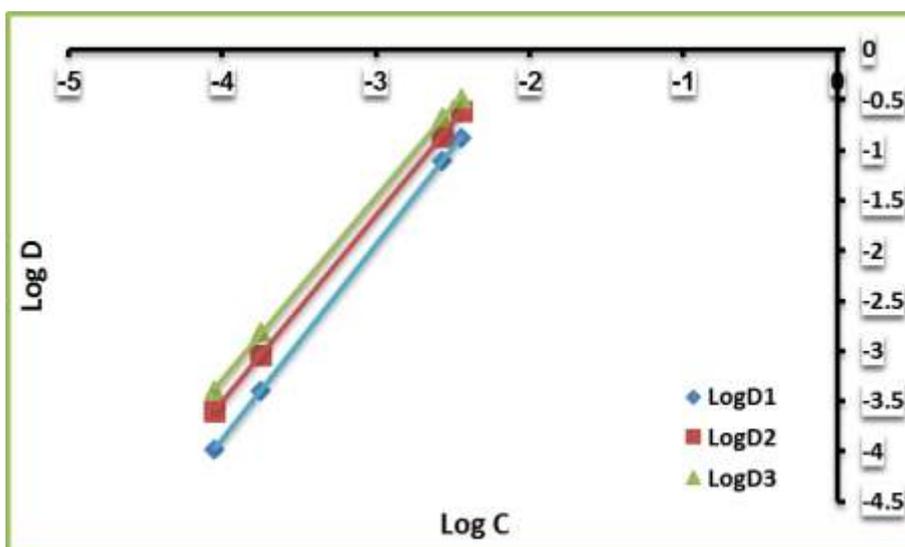
جدول رقم (3-4) تغير  $\lambda_{max}$  في الوسط العضوي قبل وبعد عملية الاستخلاص

$\lambda_{max}$ للمربطة في التولوين (nm)		المربطة
مع المعقد بعد عملية الاستخلاص	حرة قبل عملية الاستخلاص	
390	300	$(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$
375	290	$(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$
380	280	$(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$

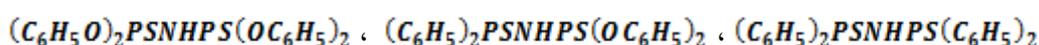
دراسة تغير معامل توزع أيون الكاديوم  $D_{Cd}$ : تشمل الدراسة ما يلي:

دراسة تغير معامل توزع أيون الكاديوم  $D_{Cd}$  بدلالة تغير تركيز المربطة في التولوين:

في وسط مائي من حمض الكبريت  $0.00001 \text{ M/L}$  أي عند قيمة ثابتة  $\text{pH} = 5$  وتركيز ثابت من كبريتات الكاديوم  $10^{-3} \text{ M/L}$  ووسط عضوي من التولوين الذي يحتوي على تراكيز مختلفة من المركبات العضوية الفوسفورية المحضرة سابقاً  $(10^{-3} - 10^{-4}) \text{ M/L}$ .



الشكل (3-12) تأثير تركيز المرتبطة على عملية استخلاص أيون الكاديوم



على استخلاص الكاديوم عند قيمة ثابتة لـ pH الوسط (5) لمحلول حمض الكبريت حيث:

LogD1: معامل توزع أيون الكاديوم باستخدام المرتبطة  $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$  في التولوين.

LogD2: معامل توزع أيون الكاديوم باستخدام المرتبطة  $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$  في التولوين.

LogD3: معامل توزع أيون الكاديوم باستخدام المرتبطة  $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$  في التولوين.

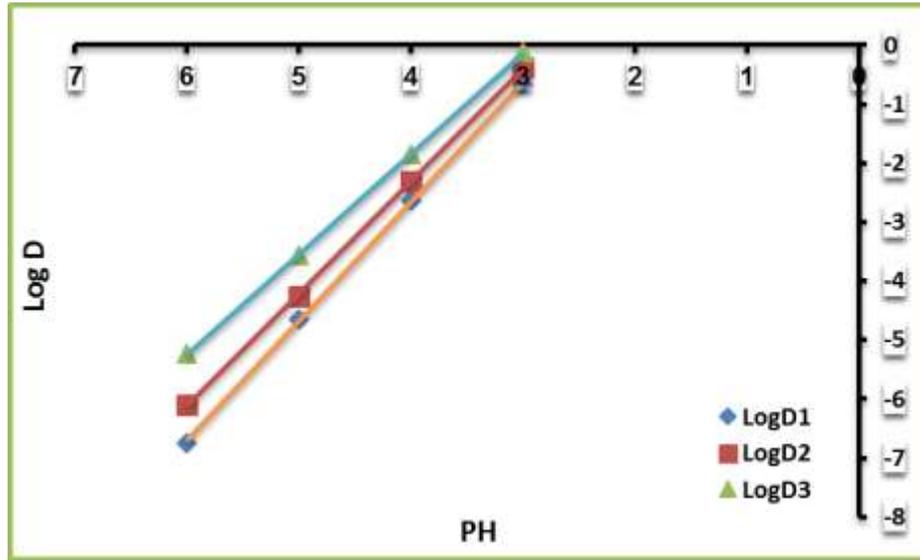
يبين الشكل السابق أن معامل توزع أيون الكاديوم  $D_{Cd}$  يزداد بزيادة تركيز المرتبطة كما أن العلاقة بين تغير معامل توزع أيون الكاديوم  $D_{Cd}$  وتغير تركيز المرتبطة تمثل بخط مستقيم ميله يختلف حسب المرتبطة المستخدمة (1) 1.9 ، (2) 1.85 ، (3) 1.8 على الترتيب ، وبالتالي نستنتج أن القدرة الاستخلاصية للحمض العضوي الفوسفوري المستخدم تزداد بزيادة تركيزه ويعود ذلك إلى ازدياد تركيز البروتونات في الطور العضوي وبالتالي تزداد إمكانية استخلاص أيونات الكاديوم مما يرفع قيمة معامل التوزع  $D_{Cd}$  . ويمكن كتابة معادلة الاستخلاص على الشكل التالي:

$$\log D_{Cd} = \log K_{EX} + 2 \log [HA] + nPH$$

وبالتالي إن توضع المرتبطة في المذيبات العضوية توضع أحادي (مونوميري).

–دراسة تغير معامل توزع أيون الكاديوم  $D_{Cd}$  بدلالة تغير pH في الوسط المائي مع ثبات تركيز المرتبطة في التولوين في درجة حرارة الغرفة:

وذلك عند تركيز ثابت المرتبطة  $10^{-4}$  M/L في التولوين وتركيز ثابت لكبريتات الكاديوم  $10^{-3}$  M/L ، واستخدمت أوساطاً مائية مختلفة من حمض الكبريت ( $10^{-3}$  N ،  $10^{-4}$  N ،  $10^{-5}$  N ،  $10^{-6}$  N )



الشكل (3-13) تأثير قيمة pH الوسط على عملية استخلاص أيون الكاديوم

حيث:  $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$  ،  $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$  ،  $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$   
 LogD1: معامل توزع أيون الكاديوم باستخدام المرتبطة  $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$  في التولوين.  
 LogD2: معامل توزع أيون الكاديوم باستخدام المرتبطة  $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$  في التولوين.  
 LogD3: معامل توزع أيون الكاديوم باستخدام المرتبطة  $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$  في التولوين.

يُلاحظ من الشكل السابق أن العلاقة بين pH ومعامل توزع أيون الكاديوم  $D_{Cd}$  علاقة طردية، تُمثل العلاقة بخط مستقيم ميله يختلف حسب المرتبطة المستخدمة (1) 2 ، (2) 1.9 ، (3) 1.7 على الترتيب. أي أن القدرة الاستخلاصية للمركبات العضوية الفوسفورية تزداد بازدياد قيمة الـ pH، يُعزى ذلك إلى أنه كلما ازداد الـ pH انخفض تركيز البروتونات مما سهل مرور أيونات الكاديوم أكثر من الوسط المائي إلى الطور العضوي بواسطة المركب العضوي الفوسفوري مما يرفع من قيمة معامل التوزع  $D_{Cd}$ .

وبالتالي يُمكن كتابة معادلة الاستخلاص بالشكل التالي:

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

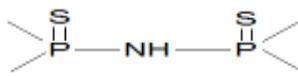
### الاستنتاجات والتوصيات:

#### الاستنتاجات:

- 1- تم اصطناع ثلاثة مركبات عضوية فوسفورية هي:
  - (a) -μ- إيميدو تترافينيل دي تيو حمض الفوسفوريك.
  - (b) -μ- إيميدو دي فينيل استر تيو فوسفوريك دي فينيل تيو حمض الفوسفوريك.
  - (c) -μ- إيميدو تترافينيل استر دي تيو حمض الفوسفوريك.

تمتاز هذه المركبات بثباتها تجاه الحموض اللاعضوية ودرجات الحرارة حتى  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، إضافة لذلك فإنها

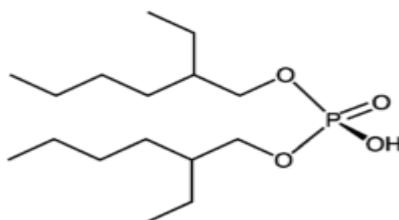
تمتلك بنية فراغية محددة وثابتة (حسب الدراسة والاستخلاص).  
 وبالتالي انتقائية للتعقيد



من خلال المقارنة مع المركب D2EHPA في المقالة:

### Solvent Extraction of Cadmium (II) from Sulfate Medium by Bis (2- ethylhexyl) Phosphoric Acid in Toluene

حيث المركب العضوي الفوسفوري المستخدم هو D2EHPA ذو الصيغة [18]:



وجدنا أن الاستخلاص بواسطة المركبات المحضرة لدينا أفضل وذلك لوجود الجسر PS-NH-PS الحاوي على ذرتي كبريت المعروف بالأساس اللين بينما الأكسجين ( في هذه الدراسة المرجعية ) أساس قاسي وأيون الكاديوم حمض لويس اللين وحسب بيرسن فإن الحموض اللينة تميل لتشكيل معقدات ثابتة مع الأسس اللينة وبالتالي تستخلص هذه المركبات الكاديوم بشكل أفضل من D2EHPA.

2- تطابقت خواص المركبات المحضرة مع خواص المركبات المشار إليها في المراجع العلمية من حيث اللون، الحالة الفيزيائية، درجة الانصهار، مطيافية IR. ( الجدول رقم 1-2 ).

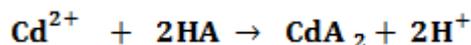
3- يستنتج من المخططات المرسومة لدراسة تغير معامل التوزع بدلالة تغير تركيز الحمض أن معامل توزع

أيون الكاديوم يزداد بازدياد تركيز الحمض العضوي الفوسفوري المستخدم مشكلة خطوطاً مستقيمة ويعود ذلك إلى ازدياد تركيز البروتونات في الطور العضوي و بالتالي تزداد امكانية استخلاص أيونات الكاديوم مما يرفع قيمة معامل التوزع  $D_{Cd}$ .

4- أظهرت نتائج دراسة تغير معامل التوزع بدلالة تغير قيمة pH ازدياد معامل توزع أيون الكاديوم مع زيادة قيمة pH بشكل طردي مشكلة خطوطاً مستقيمة يُعزى ذلك إلى أنه كلما ازداد ال pH انخفض تركيز البروتونات مما سهل مرور أيونات الكاديوم أكثر من الوسط المائي إلى الطور العضوي بواسطة المركب العضوي الفوسفوري مما يرفع من قيمة معامل التوزع  $D_{Cd}$ .

5- يُستدل من ميل الخطوط المستقيمة في هذه المخططات والقريب من (2) ما يلي:

(a) أن تفاعل الاستخلاص يتم وفق المعادلة التالية:



(b) أن توضع المرتبطة في المذيبات العضوية توضع أحادي (مونوميري).

6- تبين عند دراسة المركبات العضوية الفوسفورية المحضرة سابقاً ومعقدات الكاديوم الناتجة عن عملية

الاستخلاص بمطيافية ما فوق البنفسجي UV اختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي  $\lambda_{max}$  ويعود ذلك إلى حدوث

تفاعل أثناء عملية الاستخلاص وتشكل معقد الكاديوم مع المرتبطة العضوية، إذ تتشكل روابط تساندية جديدة بين الكبريت ضمن المرتبطة العضوية مع الكاديوم.

### التوصيات:

تراسة المرتبطات العضوية الفوسفورية بواسطة بعض الأجهزة الأخرى كجهاز التحليل العنصري والظنين النووي المغناطيسي وجهاز X-Ray.

تطوير بنية المستخلصات من المركبات العضوية الفوسفورية المصنعة باستخدام متبادلات جديدة تخدم عملية تعقيد أيون الكاديوم بشكل أفضل وبالتالي استخلاصه بشكل أفضل.

تراسة عملية الاستخلاص باستخدام مذيبات أخرى وباستخدام أوساط حمضية مختلفة.

تراسة عملية الاستخلاص بدلالة تغير درجة الحرارة.

استخدام المرتبطات العضوية الفوسفورية المحضرة في استخلاص أيونات معدنية أخرى.

### المراجع

1. LIDE, DAVID R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press: Boca Raton, 2002, p 4:132.
2. بيرقدار، هيام. *كيمياء المعادن الانتقالية*. الشام للطباعة، دمشق 1984-1983.
3. SCULLOS, MICHAEL J.; VONKEMAN, GERRIT H.; THORNTON, IAIN; MAKUCH, ZEN. *Mercury, Cadmium, Lead: Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation*. Springer. 2001.
4. BROWN, JAMES M. *Cadmium Pigments*. 2009.
5. DOMÍNGUEZ, M., ANTICO, E, BEYER, L. *Liquid-liquid extraction of palladium (II) and gold (III) with Nbenzoyl-N, N'-diethylthiourea and the synthesis of a palladium benzoyl thiourea complex*. Polyhedron, Spain. 21, 2002, 1429-1437.
6. P. CHARLESWORTH. *Separating the Platinum Group Metals by Liquid-Liquid Extraction*. Platinum Metals Rev, England, 25, 1981, 106-112.
7. طعمة، نبيل. *مقدمات وتجارب مخبرية الجزء الأول*، منشورات جامعة تشرين كلية العلوم، اللاذقية 1988-1987.
8. إبراهيم، زينب. *تحضير ودراسة البلاتين (II) والبلاديوم طيفياً كمعقدات مع الكاشف 4,6-ثنائي هيدروكسو-2-مركبتو بيريميدين*. الكيمياء، كلية التربية، جامعة الكوفة، العراق، 2005.
9. ALMELA, A., ELIZALDE, P.M., GOMEZ, M.J. *Cadmium(II) extraction from phosphoric media by bis (2,4,4-trimethylpentyl) thiophosphinic acid (Cyanex 302)*. Fluid Phase Equilibria. 145, 1998, 301-310.
10. KUMAR, V, KUMAR, M, JHA, M.K, JEONG, J, LEE, J.C. *Solvent extraction of cadmium from sulfate solution with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid diluted in kerosene*. Hydrometallurgy. 96, 2009, 230-234.
11. GUPTA, B, DEEP, A, MALIK, P. *Extraction and recovery of cadmium using Cyanex 923*. Hydrometallurgy. 61, 2001, 65 - 71.
12. R.G. PEARSON. *J. Am. chem. SOC.* 85, 1963, 3533.
13. PROFESSOR E. *Darstellung und Struktur der Tetraphenyl-dithio- imido diphosphinsäure*. Wiberg zum 65, 1966.

14. NECAS.M, FOREMAN. M. *New mixed-donor unsymmetrical P-N-P ligands and their palladium (II) complexes.* NEW J.Chem. , 25, 2001, 1258-1263.
15. NOUAMAN. M, ZAK.Z, HERRMANN .ENAVRATIL.O. *TheTetraphenylester of the -  $\mu$  Imido- Dithiodiphosphoric Acid and its Palladium complex – crystal structures.* Z.anorg. allg. Chem. 619, 1993, 1147-1153.
16. MOHAN RAJ. M, DHARMARAJA. A, PANCHANATHESWARAN. K. *Extraction of fission palladium (II) from nitric acid by benzoylmethylene triphenylphosphorane (BMTPP).* Hydrometallurgy India 84, 2006, 118–124.
17. SATO.T, TAKAYANAGI.T, SATO.K. *Liquid- Liquid Extraction of Palladium (II) fromHydrochlorid Acid Solution by High Molecular Weight Amines.* Solvent Extraction Research and Development, Japan, Vol.17, 2010, 95-110.
18. ASRAFI . F.; FEYZBAKHS. A.; HERAVI .N.E. *Solvent Extraction of Cadmium (II) from Sulfate Medium by Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid in Toluene .* International Journal of ChemTech Research. Vol.1, No.3 , 2009, 420-425.