

Study of Liquid – Liquid Extraction of Cobalt (II) by (6-MBTABP)

دراسة استخلاص سائل – سائل للكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف 2-[(6-Methoxy -2-benzthiazolyl) azo] -4-benzyl phenol (6-MBTABP)

أ.د. علاء فراك حسين أ.م.د. عبد الله محمد علي سعاد تركي عبد العباس
قسم الكيمياء - كلية العلوم – جامعة كربلاء

الخلاصة :-

أجريت دراسة استخلاص سائل – سائل لا يون الكوبلت الثنائي بواسطة الكاشف (6-MBTABP) المذاب في الكلوروفورم، حيث تم دراسة تأثير مجموعة من العوامل التي تؤثر على قيمة نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص متمثلة بوسط الاستخلاص، زمن الاتزان، نوع المذيب العضوي، تركيز العنصر والكاشف، عملية التلميح، تأثير عوامل الأكسدة والاختزال، تقنية الدفعات، تأثير المتداخلات (أيونات موجبة – أيونات سالبة)، درجة الحرارة، حساب الدوال الترموديناميكية الخاصة بالنظام، فضلا عن دراسة تكافؤية المعقد المستخلص بطريقتين هما طريقة النسب المولية وطريقة جوب وقد أثبتت الطريقتين أن نسبة (M-L) هي بنسبة (1:2) وبالاستعانة بطريقة النسب المولية تم حساب ثابت استقرارية المعقد وتمت دراسة طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية وطيف الأشعة تحت الحمراء لكل من الكاشف والمعقد المستخلص، كما تم دراسة بعض الصفات الفيزيائية للمعقد مثل درجة الانصهار والتوصيلية النوعية للمعقد، وأخيرا درست إمكانية تطوير طريقة جديدة لتعدين تركيز أيون الكوبلت الثنائي في الطور العضوي.

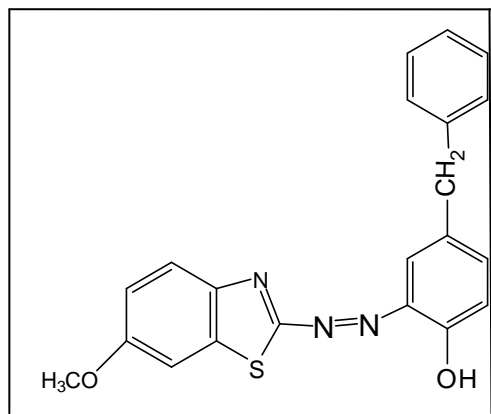
Abstract

The study of liquid – liquid extraction of cobalt (II) with (6-MBTABP). The effect of different parameters on the percent of extraction & extraction coefficient such as type of medium ; time of equilibration , concentration of metal ; reagent, type of solvent , effect of batch extraction , salting out , effect of some cations & anions effect of temperature . The function of thermodynamic parameter of ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) were calculated . The stoichiometry of the extraction is determined using tow methods Mol ratio method & Jobs' method. It was found to be (M:L) (1:2) . The stability constant of complex in Mol ratio method was calculated . The study of UV-Visible & FT-IR spectra were studied both of reagent & complex in organic phase . Other physical constant namely. At last the new study for determination of Co (II) ion in organic phase was began.

المقدمة :-

أن الاستخلاص بالمذيب احد طرائق الفصل التقليدية إلا انه يعتبر طريقة اقتصادية مهمة جدا وذات كفاءة عالية في تنقية المعادن (clean hydrometallurgical process) وفصل العناصر مثل الحديد والكوبلت والنيكل والخاصين..... الخ من بعضها البعض ومن الشوائب الأخرى⁽¹⁾ فضلا عن استخدامه في فصل عناصر الأتربة النادرة (Rare earth metals) ومجموعة اليورانيوم الانتقالية (trans Uranium) لكونه يتسم بالبساطة والسهولة والسرعة النسبية وإمكانية استخدامه على مديات واسعة من التراكيز (واظنة , عالية)⁽²⁾ أما الكوبلت فهو عنصر فلزي رمادي اللون وهو اقل العناصر وجودا بالنسبة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى (اقل من 0.004% من قشرة الأرض) يوجد متحدا مع النيكل ويستعمل في أنواع معينة من الفولاذ كذلك في أعمال السيراميك حيث يعطيها اللون الأزرق⁽³⁾. وقد ظهرت دراسات عديدة لاستخلاص الكوبلت باستخدام كواشف عضوية متخصصة مذابة في مذيبات عضوية مختلفة , ومن الدراسات التي أجريت عل استخلاص الكوبلت ما قام بها الباحث (Bina et

(4) حيث استخدموا أمين يحوي سلسلة طويلة من الكيل أليفاتي لاستخلاص الكوبلت من محلول مائي يحتوي على $(Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2})$ واستخدم الباحث (5) (Jackovljevic et al) (cyclohexyl & benzyl alkyl amine) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي والنيكل الثنائي من محلول حامض الهيدروكلوريك , كما واستخلص الكوبلت والخاصين والكاديوم والنيكل من قبل العالم (6) (Wassink) وجماعته باستخدام كاشف (aliquate 336) , واستطاع الباحث (7) (Ramachandra et al) من دراسة الفصل بالاستخلاص بالمذيب من استخدام الكاشف (cyanex 272) ككاشف انتقائي لفصل واستخلاص الكوبلت دون عنصري الكاديوم والنيكل, أما الكاشف (6-MBTABP) مركب أحادي الازو (يحتوي على مجموعة ازو واحدة) ذو لون جوزي درجة انصهاره $155-156^{\circ}C$ تحتوي الحلقة الغير متجانسة فيه على ذرتي (الكبريت والنتروجين) لا يذوب في الماء لكنه يذوب في قسم من الكحولات وبعض المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون وغيرها وقد ورد في الدراسة (8) أن الكاشف يرتبط مع الايونات الفلزية عن طريق ذرة الأوكسجين بعد فقد بروتون (H^{+}) وله الصيغة التركيبية التالية :-



(6-MBTABP)

الهدف من الدراسة :-

أن الهدف من هذه الدراسة هي استخدام الكاشف (6-MBTABP) لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي ودراسة الظروف المثلى لعملية الاستخلاص وذلك لإيجاد طريقة سريعة وكفؤة لاستخلاص وفصل الكوبلت الثنائي وتطوير طريقة جديدة لتقدير الايون في الطور العضوي.

المواد وطريقة تحضيرها :-

- 1-حضر محلول قياسي للكوبلت (1mg/mL) باذابة (0.4933gm) من ملح الكوبلت $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ في حجم من الماء المقطر ثم أكمل الحجم الى (100mL) .
- 2-حضر محلول الكاشف بتركيز (0.1%) باذابة (0.1gm) من الكاشف في (100mL) من الكلوروفورم.
- 3-حضر محلول قياسي من ثايوسانات الامونيوم بتركيز (50%) باذابة (50gm) من المادة في (100mL) من الماء المقطر .
- 4-حضر محلول حامض الاسكوربيك بتركيز (20%) باذابة (20gm) من المادة في (100mL) من الماء المقطر .

تحضير الكاشف العضوي :-

تم تحضير الكاشف باتباع الأسلوب الوارد في الدراسة (8) إذ تم اذابة (3.6gm, 0.02mol) من 2-امينو-6-ميثوكسي بنزوثيازول في مزيج مكون من (5mL) حامض الكبريتيك المركز و(5mL) حامض أخلبك و(30mL) من الماء المقطر وجرى تبريد المحلول الى درجة $5^{\circ}C$ باستعمال حمام ثلجي أعقبها إضافة محلول نترتيت الصوديوم المحضر من اذابة (1.4gm, 0.02mol) في (10mL) ماء مقطر قطرة قطرة ولمدة نصف ساعة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المئوي وترك المحلول لمدة (15) دقيقة لاتمام عملية الازوته . أضيف محلول ملح الديازونيوم المحضر أعلاه قطرة قطرة مع التحريك المستمر الى محلول (3.68gm, 0.02mol) من 4-بنزيل فينول المذاب في (100ml) (10%) محلول هيدروكسيد الصوديوم المبرد دون الصفر المئوي وبعد إتمام الاضافة ترك المزيج ليستقر مدة (6) ساعة , أضيف محلول حامض الكبريتيك المخفف لعرض تعديل الدالة الحامضية حتى ($pH=6.5$) لوحظ ظهور راسب (جوزي اللون) رشح المحلول الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر الساخن ($60^{\circ}C$) لإزالة بقايا مشتق الفينول , جفف الراسب وأعيدت بلورته لمرتين من الايثانول الساخن .

الأجهزة المستخدمة في الدراسة :-

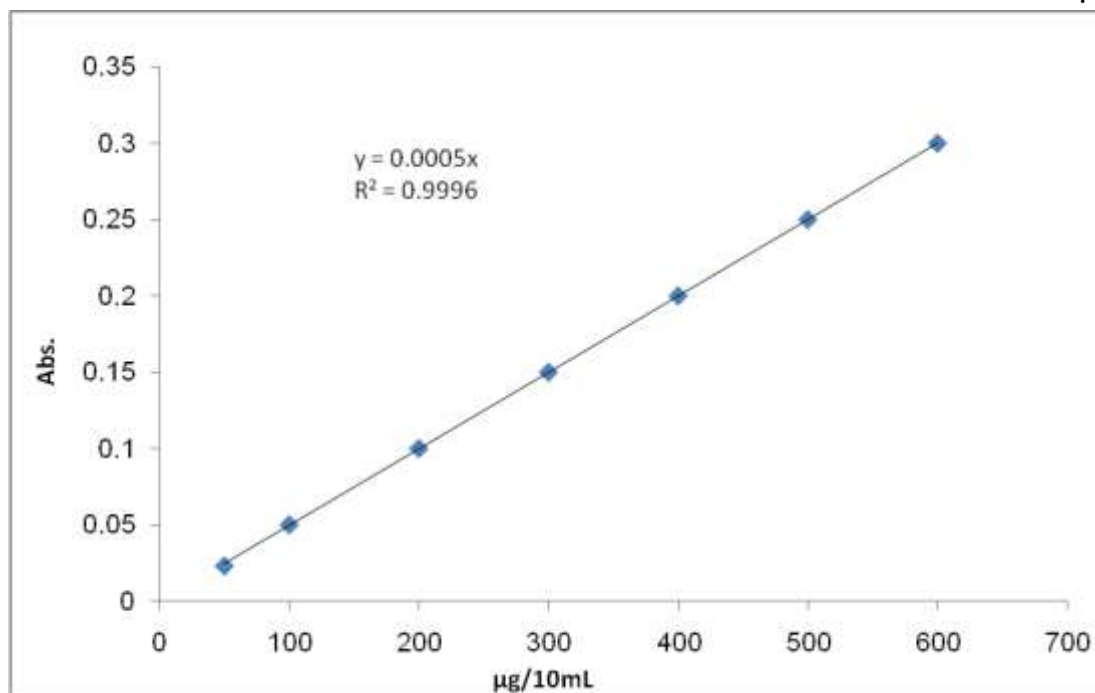
- 1- Singl Beam UV-Visible Spectrophotometer Sp-300(Japan).
- 2-pH-Meter –WTW-720-ionlab (Germany).
- 3-Electrical Shaker .
- 4-Melting point apparatus .
- 5-Digital conductivity meter –WT-270-ioolab (Germany)

تدابير العمل :-

Calibration Curve

1- بناء منحنى المعايرة

تم أعداد منحنى المعايرة لعنصر الكوبلت بالاعتماد على الطريقة اللونية لمحلول ثايوسيانات الامونيوم⁽⁹⁾ من قياس الامتصاص لتراكيز قياسية معلومة من محاليل ايون الكوبلت وعلى النحو الآتي :-
 اخذ (5mL) من محلول قوته الحامضية (pH=9) يحتوي على تراكيز مختلفة من عنصر الكوبلت تراوحت ($20.362 \times 10^{-4} M$ - $1.696 \times 10^{-4} M$) أي ما يعادل (600µg-50µg). أضيف الى كل محلول (0.5mL) من محلول (0.5M) حامض الهيدروكلوريك (Hydrochloric acid) و(2mL) من محلول ثايوسيانات الامونيوم (Ammonium thiocyanate) بتركيز (50%) و (1 mL) من محلول حامض الاسكوريك (Ascorbic Acid) بتركيز (20%) وبعدها أضيف (1.5mL) من الأستون وعند أكمال الحجم الى (10mL) في قنبنة حجمية قيس الامتصاص للمحاليل عند الطول الموجي (620nm) باستخدام خلية امتصاص ممر إشعاعها (1cm) رسمت العلاقة بين الامتصاص والتراكيز المحضرة فصلنا على منحنى المعايرة كما مبين في الشكل (1) .



الشكل (1) منحنى المعايرة لايون الكوبلت الثنائي

2- استخلاص ايون الكوبلت الثنائي

تم إجراء عملية الاستخلاص لايون الكوبلت الثنائي وذلك بأخذ (5mL) من محلول الكوبلت الذي يحتوي على (200µg), ($6.787 \times 10^{-4} M$) من الايون وتم تعديل الدالة الحامضية عند (pH=9) وضع في قمع فصل سعة (25mL) . ثم أضيف (5mL) من محلول (0.1%) من الكاشف (6-MTABP) المذاب بالكلوروفورم كطور عضوي , رج الطورين لمدة (20) دقيقة ثم ترك مدة من الزمن لفصل الطور العضوي (الذي يحتوي على المعقد) عن الطور المائي (الذي يحتوي على الكوبلت المتبقي) أخذ الطور المائي لتقدير المتبقي من الكوبلت الثنائي .

3- تقدير عنصر الكوبلت في الطور المائي :-

تم تقدير ايون عنصر الكوبلت المتبقي في الطور المائي بعد اجراء عملية الاستخلاص بالاعتماد على الطريقة اللونية⁽⁹⁾ قيس الامتصاص باستخدام الخطوات المستخدمة نفسها في أعداد منحنى المعايرة ومن قراءة الامتصاص يمكن معرفة تركيز عنصر الكوبلت المتبقي بعد الرجوع الى منحنى المعايرة (Calibration Curve), وجد من تجارب اختباريه بالاعتماد على مبدأ الانتزاع (stripping) أن تركيز الكوبلت المنتقل الى الطور العضوي مساوي للمحسوب من الفرق بين التركيزين الكلي (الابتدائي) وتركيز الكوبلت المقدر في الطور المائي بعد اجراء عملية الاستخلاص , وقد تم اعتماد اسلوب الفرق بين التركيزين في اغلب التجارب في حساب قيمة نسبة التوزيع لسهولة التعامل مع الطور المائي .

النتائج والمناقشة :-

للتعرف على الظروف المثلى للاستخلاص تم دراسة العوامل الآتية على قيمة نسبة التوزيع ومن هذه العوامل :-

1-تأثير الدالة الحامضية (pH) في الاستخلاص :-

من المعلوم أن للدالة الحامضية دورا مهما في عملية استخلاص الايونات الفلزية (10) ولمعرفة تأثير هذا العامل تم دراسة تأثيره على الاستخلاص لايون الكوبلت الثنائي وبالتالي على قيم (D) باستخدام محاليل مختلفة الدالة الحامضية (1-10) وبينت نتائج هذه الدراسة أن أفضل قيمة (D) لعنصر الكوبلت عند (pH=9) كما موضحة في الجدول (1) .

جدول (1) تأثير الدالة الحامضية في الاستخلاص

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D	0.5	0.86	1.10	1.35	1.85	1.96	4.33	4.7	10.42	1.10
E%	35.0	46.2	52.7	57.4	64.9	66.2	81.2	82.5	91.25	52.7

الطور المائي :- (5mL) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ($6.787 \times 10^{-4} M$) بدالة حامضية مختلفة , الطور العضوي :- (5mL) من محلول (0.1%) من الكاشف المذاب في الكلوروفورم , زمن الاتزان :- عشرين دقيقة, درجة الحرارة :- $(25 \pm 3)^\circ C$

يتبين من الجدول (1) أن قيم (D) ومن ثم قيم (E%) تزداد مع زيادة الدالة الحامضية حتى (pH=9) يلي ذلك نقصان في قيم (D,E%) والسبب ربما يعزى الى تكوين ايون الكوبلت (II) الى أصناف متميئة يصعب استخلاصها الى الطور العضوي نتائج هذه الدراسة توافق نتائج هذه الدراسة توافق نتائج دراسات مماثلة (11) .

2-تأثير زمن الاتزان في الاستخلاص :-

تم متابعة حساب التغير في قيم (D) لاستخلاص الكوبلت الثنائي كدالة لزمن الاتزان نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (2) .

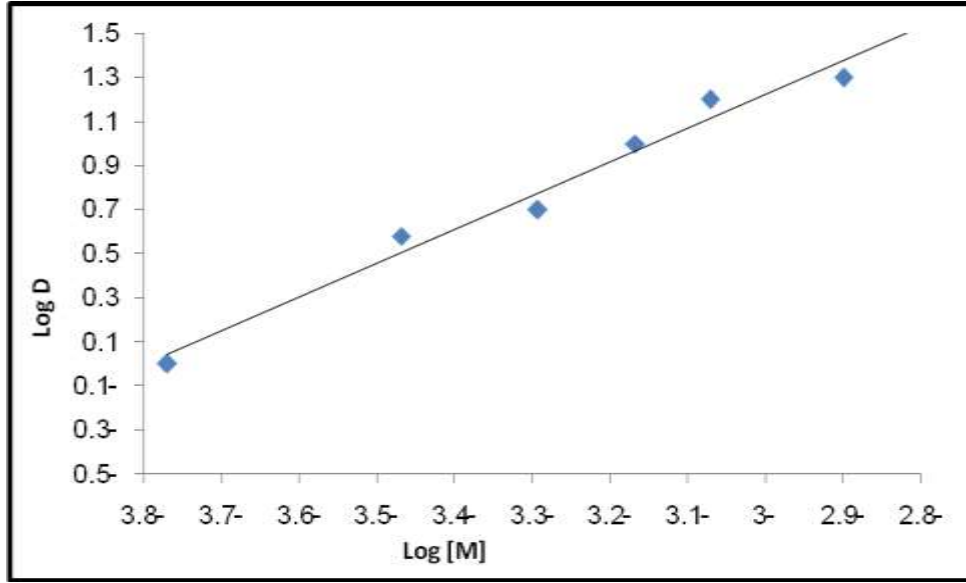
جدول (2) تأثير زمن الاتزان في الاستخلاص

Time (min)	1	5	10	15	20	25	30
D	3.21	3.44	3.70	5.39	10.42	7.88	5.15
E%	76.25	77.50	78.84	84.48	91.25	88.75	83.74

الطور المائي :- (5mL) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ($6.787 \times 10^{-4} M$) بدالة حامضية (pH=9), الطور العضوي :- (5mL) من محلول (0.1%) من الكاشف المذاب في الكلوروفورم, درجة الحرارة :- $(25 \pm 3)^\circ C$.
من خلال الجدول (2) يتبين أن زيادة زمن الاتزان يؤدي الى زيادة قيمة (D) بعدها تبدأ بالانخفاض , أن زيادة زمن الاتزان يؤدي الى زيادة التماس بين الطورين الغير ممتزجين (العضوي , المائي) مما يزيد من المساحة السطحية بينهما أما الانخفاض فيعزى الى عدة أسباب منها تحطم المعقد المستخلص أو تكوين طور ثالث نتائج هذه الدراسة تتفق مع دراسات أخرى (12) .

3-تأثير تركيز العنصر في الاستخلاص :-

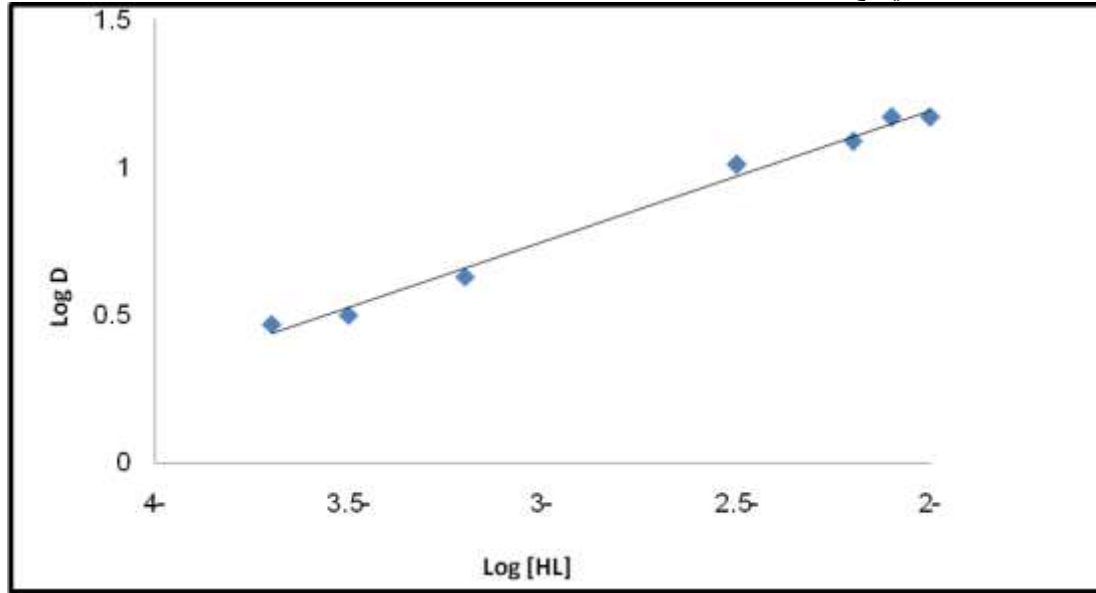
استخلص ايون الكوبلت (II) من محاليله المائية المحتوية على كميات متزايدة من الايون تتراوح ($50 \mu g - 300 \mu g$) اي ما يعادل ($1.696 \times 10^{-4} M - 10.181 \times 10^{-4} M$) مع الكاشف (6-MBTABP) وضمن الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها , نتائج هذه الدراسة مبينة في الشكل (2) حيث نلاحظ زيادة قيمة (D) مع زيادة تركيز الكوبلت الثنائي في الطور المائي عند استخلاصه , ومما تجدر اليه الإشارة أن هذا التصرف متوقع بسبب استمرار التفاعل بين الايون والكاشف المستخدم . مما يعزز تفاعل تام بنسب مولية ثابتة وانعدام وجود أي صنف إضافي (Adduct) أخر يؤدي إلى حصول انحراف عن الخطية (13),(14) .



الشكل (2) تأثير تركيز الايون في الاستخلاص

4-تأثير تركيز الكاشف في الاستخلاص :-

استخلص ايون الكوبلت الثنائي من محاليله المائية المحتوية على مقدار ثابت منه (200µg/5mL), (6.787×10^{-4} M) باستخدام تراكيز مولارية مختلفة من (6-MBTABP) وقد أظهرت هذه الدراسة وكما في الشكل (3) نتيجة متوقعة تدل على زيادة استخلاص ايون الكوبلت الثنائي مع زيادة تركيز الكاشف .



الشكل (3) تأثير تركيز الكاشف في الاستخلاص

5-تأثير قطبية المذيب العضوي في الاستخلاص :-

تم إجراء عملية الاستخلاص لايون الكوبلت باستخدام مذيبات عضوية مختلفة القطبية لمعرفة تأثير ذلك على قيم (D) للعنصر , ويتضح من الجدول (3) والشكل (4) عدم وجود علاقة خطية بين قيم نسب التوزيع D و ثابت العزل الكهربائي للمذيبات . وهذا خلاف ماتشير اليه علاقة بورن المتمثلة بالمعادلة التالية ادناه⁽¹⁵⁾:-

$$\Delta G_t = \frac{Z^2}{2r} \left(\frac{1}{\epsilon_w} - \frac{1}{\epsilon_o} \right)$$

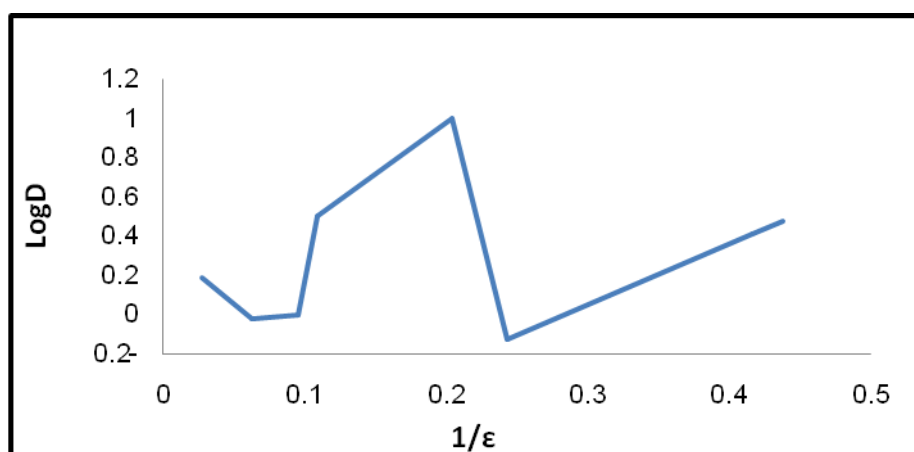
حيث ان Z هي شحنة الايون , نصف قطر الايون , ϵ_w , ϵ_o ثابت العزل الكهربائي للماء والمذيب العضوي على التوالي , ΔG_t الطاقة الحرة للانتقال الأيوني .

ومن هذا نستنتج أن نظام الاستخلاص في هذه الدراسة لا يمكن التحكم به عن طريق ثابت العزل الكهربائي للمذيب ويعزى سبب ذلك الى كون المعقد المستخلص هو معقد مخلي متعادل وان هذا النوع من المعقدات تتأثر بعوامل عدة منها ذوبانية المعقد المستخلص أو التركيب الفراغي للمذيب العضوي وهذا ما يؤيد بدوره دور تركيب المذيب العضوي في تحقيق أفضل استخلاص

بعيدا عن القطبية للمذيب العضوي المستعمل التي يكون لها دورا ولكن ليس الدور الرئيسي في تهيأت الاستخلاص الأمثل إذ لا تستبعد احتمالية مشاركة المذيب العضوي في عملية الاستخلاص نتائج هذه الدراسة تتوافق مع دراسات أخرى أقرتها أدبيات الموضوع (16)، (17)، (18).

جدول (3) تأثير قطبية المذيب العضوي في الاستخلاص

المذيب العضوي	ثابت العزل للمذيب	D	E%
Nitrobenzene	35.74	1.58	61.2
Amyl alcohol	15.80	0.95	48.7
Chloromethane	10.50	1.00	50.0
Dichloromethane	9.10	3.16	76.2
Chloroform	4.90	10.42	91.2
Diethyl ether	4.10	0.73	42.5
Toluene	2.40	2.63	72.5
Benzene	2.28	3.00	75.0



الشكل (4) تأثير اختلاف قطبية المذيب العضوي

6-تأثير درجة الحرارة في الاستخلاص :-

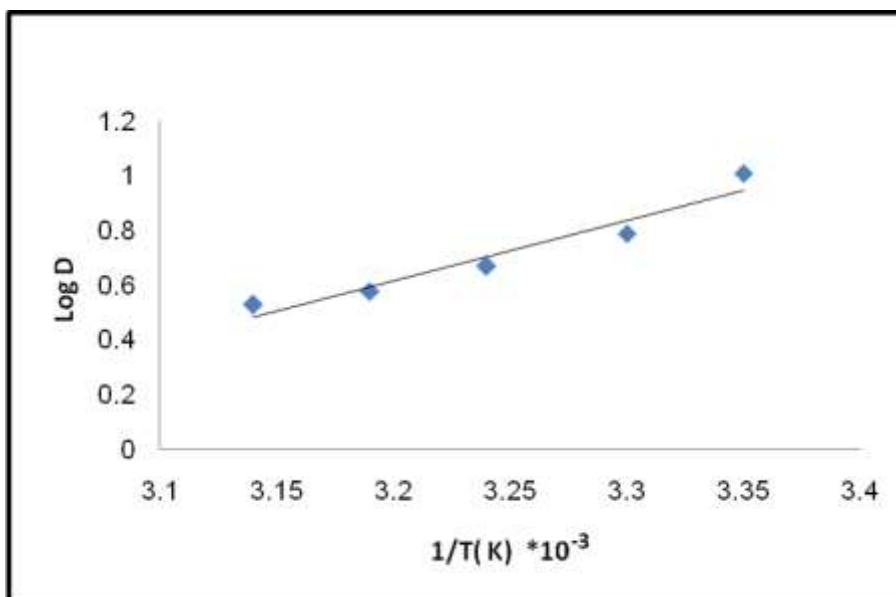
تم حساب قيم (D) كدالة لدرجة الحرارة عند استخلاص ايون الكوبلت (II) باستخدام الكاشف (6-MBTABP) المذاب بالكلوروفورم وبدرجات حرارية مختلفة (25-45)C° ومن النتائج المبينة في الجدول (4) وجد أن قيم (D) تتخفف مع زيادة درجة الحرارة .

جدول (4) تأثير درجة الحرارة في الاستخلاص

T (K)	298	303	308	313	318
1/T * 10 ⁻³	3.35	3.30	3.24	3.19	3.14
D	10.4	6.27	4.71	3.84	3.44

الطور المائي :- (5mL) من محلول ايون الكوبلت بتركيز (6.787*10⁻⁴M) عند الدالة الحامضية (pH=9), الطور العضوي :- (5mL) من محلول (0.1%) من الكاشف المذاب في الكلوروفورم , زمن الاتزان :- عشرين دقيقة .
وعند رسم logD مقابل 1/T كما في الشكل (5) يمكن أيجاد (ΔH_{ex}) من خلال معادلة فانت هوف الآتية⁽¹⁹⁾:-

$$\text{Log } K_{ex}(D) = - \frac{\Delta H_{ex}}{2.303R} * \frac{1}{T}$$



الشكل (5) تأثير درجة الحرارة في الاستخلاص
كما حسبت قيم الدوال الترموديناميكية الأخرى ($\Delta G_{ex}, \Delta S_{ex}$) من معادلات (Gibbs) التالية⁽¹⁹⁾ :-

$$\Delta G_{ex} = -RT \ln K_{ex} \dots \dots \dots \text{Gibbs Equation}$$

$$\Delta G_{ex} = \Delta H_{ex} - T \Delta S_{ex}$$

جدول (5) قيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص ايون الكوبلت الثنائي

T (K)	H(Kj.Mol ⁻¹) Δ	ΔG(kj.Mol ⁻¹)	ΔS(kj.Mol ⁻¹ /k)
298	-42.334	-5.753	-0.1227
303	-42.334	-4.575	-0.1246
308	-42.334	-3.944	-0.1246
313	-42.334	-3.470	-0.1241
318	-42.334	-3.221	-0.1229

نلاحظ من الجدول (5) أن الإشارة السالبة لقيم الإنثالبي توضح أن التفاعل بين عنصر الكوبلت والكاشف باعث للحرارة بينما توضح الإشارة السالبة للطاقة الحرة للاستخلاص إلى أن التفاعل تلقائي وهو تفاعل محبذ ترموديناميكياً وهذه الدراسة تتفق مع دراسة أخرى تم فيها استخلاص ايون الزنك الثنائي باستخدام احد قواعد شف⁽²⁰⁾.

7-تأثير المتداخلات :-

1-تأثير الايونات الموجبة في الاستخلاص :-

درس تأثير وجود بعض الايونات الموجبة في عملية استخلاص ايون الكوبلت وذلك باختيار عدد من الايونات الموجبة الانتقالية ضمن نفس الدورة وعناصر انتقالية أخرى اختيرت بصورة عشوائية , مثل $(Ag^{+1}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}, Cd^{+2}, Cr^{+2}, Mn^{+2})$ نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (6) اذ نلاحظ أن هذه الايونات تؤثر سلباً في قيمة نسبة التوزيع وقد يعود سبب ذلك إلى حصول منافسة بين الايونات الموجبة والكوبلت للتناقص مع الكاشف .

جدول (6) تأثير الايونات الموجبة في الاستخلاص

الايون الموجب المضاف	-----	Cd ⁺²	Mn ⁺²	Pb ⁺²	Ag ⁺¹	Ni ⁺²	Cr ⁺²	Cu ⁺²
D	10.42	7.88	6.27	4.71	2.47	9.00	2,80	4,71
%E	91.25	88.75	86.2	82.50	71.41	90.00	73.93	82.56

الطور المائي :- (5mL) من محلول ايون الكوبلت بتركيز ($6.787 \times 10^{-4} M$) مضافا اليه (200µg) من الايونات الموجبة عند الدالة الحامضية :- (PH=9), الطور العضوي :- (5mL) من محلول (0.1%) من الكاشف المذاب في الكلوروفورم , زمن الاتزان :- عشرين دقيقة

2-تأثير الايونات السالبة في الاستخلاص:-

في دراسة تأثير الايونات السالبة يتبين في الجدول (7) أن تواجد بعض الايونات السالبة في الطور المائي مع الكوبلت بتركيز معين تعمل اغلبها على خفض قيمة (D) للكوبلت بين الطورين زمن ثم نقصان الاستخلاص في حين يعمل ايوني السانيد والبروميد على زيادة قيمة (D) يمكن تفسير هذا التأثير على أساس عمل الايونات السالبة كعوامل حجب تحجب الكوبلت وتعيده الى الطور المائي على شكل أملاح ,بينما يفسر عمل ايوني السانيد والبروميد على فرض تكوينهما معقدات مع ايون الكوبلت مع الكاشف .

جدول (7) تأثير وجود بعض الايونات السالبة

الايونات السالبة	500 µg		1000µg	
	D	E%	D	E%
-----	10.42	91.25	10.42	91.25
Br ⁻	15.00	93.7	7.8	88.6
SO ₄ ⁻²	3.7	78.70	1.3	56.60
SCN ⁻	4.5	81.98	7.00	87.50
C ₄ H ₄ O ₆ ⁻²	3.00	75.00	3.7	78.70
CN ⁻	19.01	95.00	6.27	86.40
IO ₃ ⁻	7.0	87.50	2.26	69.48
C ₁₂ O ₇ ⁻²	2.40	70.71	0.53	35.19

8-تأثير تقنية الدفعات الصغيرة في الاستخلاص :-

أجريت عملية استخلاص ايون الكوبلت الثنائي باستخدام تقنية الدفعات الصغيرة بدلا من استخدام الدفعة الواحدة من الطور العضوي فقد تم الاستخلاص في ثلاث مراحل بعد تقسيم الطور العضوي الى ثلاث حجوم متساوية وبالتالي حساب قيمة (D) بعد انتهاء عملية الاستخلاص الثالثة تشير النتائج هذه الدراسة وكما موضحة في الجدول (8) الى حصول زيادة طفيفة في قيمة (D) وبالتالي زيادة في النسبة المئوية للاستخلاص .

جدول(8) نتائج الاستخلاص الخاصة لايون الكوبلت الثنائي

نوع الاستخلاص	D	E%
الاستخلاص بالدفعة الواحدة	10.42	91.25
الاستخلاص بالدفعات الصغيرة	15.3	93.68

9-تأثير عوامل الأكسدة والاختزال في الاستخلاص :-

تم حساب قيم (D) لاستخلاص ($6.787 \times 10^{-4} M$) من الكوبلت الثنائي من محلوله المائي بوجود الكاشف (6- MBTAP) المذاب بالكلوروفورم في دالة حامضية (pH=9) مع اضافة (1mL) من بيروكسيد الهيدروجين بتركيز (35%) كعامل مؤكسد نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (9) حيث يتضح من قيم (D) أن عملية الاستخلاص غير كفؤة بوجود العامل المؤكسد وذلك بسبب تأثيره . إذ ربما يعمل على أكسدة وتغيير طبيعة الكاشف المخيلية هذا من جانب . ومن جانب آخر فان أكسدة الكوبلت الثنائي الى ثلاثي متوقعا أيضا مما يخل بنظام تكوين المعقد المستخلص . ويؤثر بالتالي على عملية الاستخلاص اي أن Co^{III} لا يستخلص بكفاءة كما يحصل مع Co^{II} , وبالتالي يعني ذلك إمكانية استخدام العامل المؤكسد كمتغير لفصل Co^{II} أما لبيان

تأثير العامل المختزل على قيمة (D) لاستخلاص الكوبلت (II) فقد تم اضافة (1mL) من محلول (1M) كلوريد القصديوز المائي الى الطور المائي , لوحظ أن نسبة التوزيع بعد الاستخلاص تنخفض أيضا .

جدول (9) تأثير عوامل الأكسدة والاختزال في الاستخلاص

E%	D	شروط الاستخلاص
91.25	10.42	الاستخلاص بدون وجود عامل أكسدة واختزال
36.45	0.56	الاستخلاص بوجود عامل مؤكسد
75.00	3.0	الاستخلاص بوجود عامل اختزال

10- تأثير عملية التملح في الاستخلاص :-

يتبين من خلال النتائج الموضحة في الجدول (10) أن قيمة (D) لم تتأثر بوجود ملح كلوريد الأمونيوم وعموما فان عملية التملح تهدف إلى خفض طاقة الأماهة للأيون المستخلص مما يؤدي إلى سهولة استبدال جزيئات الماء بجزيئات الكاشف ومن الدراسات الموافقة لهذه الدراسة (21),(22)

جدول (10) تأثير عملية التملح في الاستخلاص

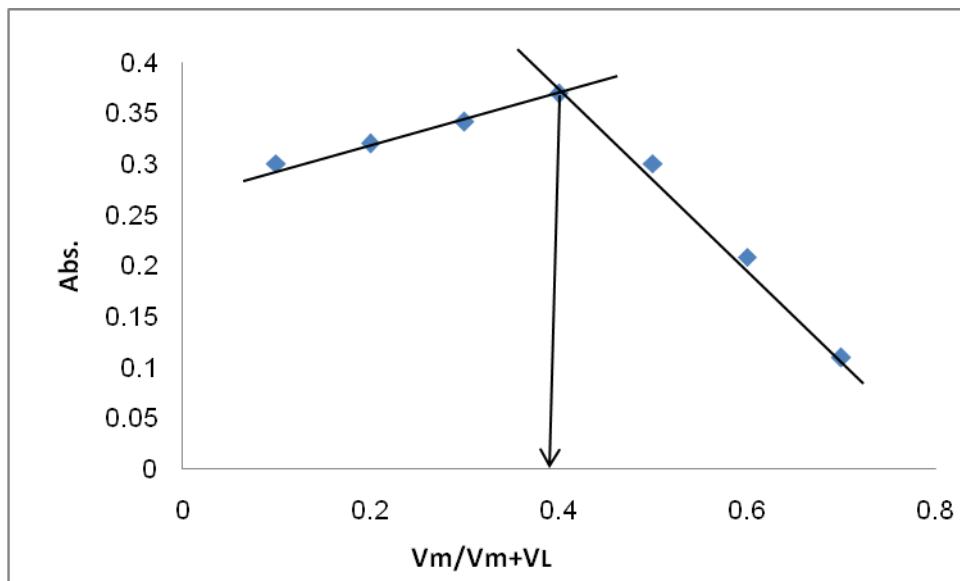
E%	D	نوع الاستخلاص
91.25	10.42	الاستخلاص بعدم وجود عامل التملح
91.25	10.42	الاستخلاص بوجود عامل التملح

* تعيين تكافؤية المعقد المستخلص :-

لعرض تعيين تكافؤية المعقد في الطور العضوي أتبعنا الطريقتين الآتيتين :-

1- طريقة جوب للمتغيرات المستمرة :-

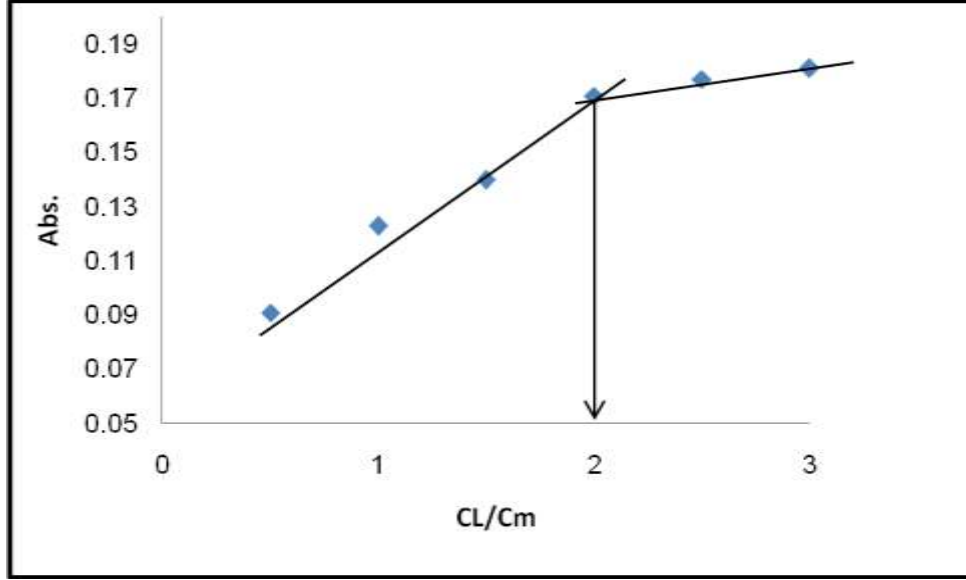
اعتمدت طريقة جوب للمتغيرات المستمرة لعرض تعيين الصيغة الوضعية للمستخلص وذلك بمزج حجوم مختلفة من محاليل بتركيز متساوية من الكوبلت الثنائي والكاشف بحيث يكون الحجم النهائي مساويا (10ml) وبعد إجراء عملية الاستخلاص وبتثبيت الظروف المثلى , ويتبين من الشكل (6) أن الارتباط في المعقد بنسبة (1:2) (ML₂) إي مول واحد من ايون الكوبلت إلى مولين من الكاشف .



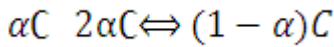
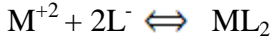
الشكل (6) يوضح طريقة جوب للمتغيرات المستمرة

2-طريقة النسب المولية :-

استخلص تركيز ثابت ومعلوم من ايون الكوبلت الثنائي بواسطة تراكيز متزايدة ومتناسبة من الكاشف- (6) (MBTAP) المذاب في الكلوروفورم وعند الظروف المثلى التي تم التوصل إليها وقد بينت هذه الدراسة نتائج موافقة لطريقة جوب كما مبينة في الشكل (7) بالإضافة الى هذا فقد تم حساب قيمة ثابت الاستقرار للمعقد المتكون في الطور العضوي .



الشكل (7) يوضح طريقة النسب المولية



$$K = (1-\alpha)C / \alpha C(2\alpha C)^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m} \dots\dots\dots (2)$$

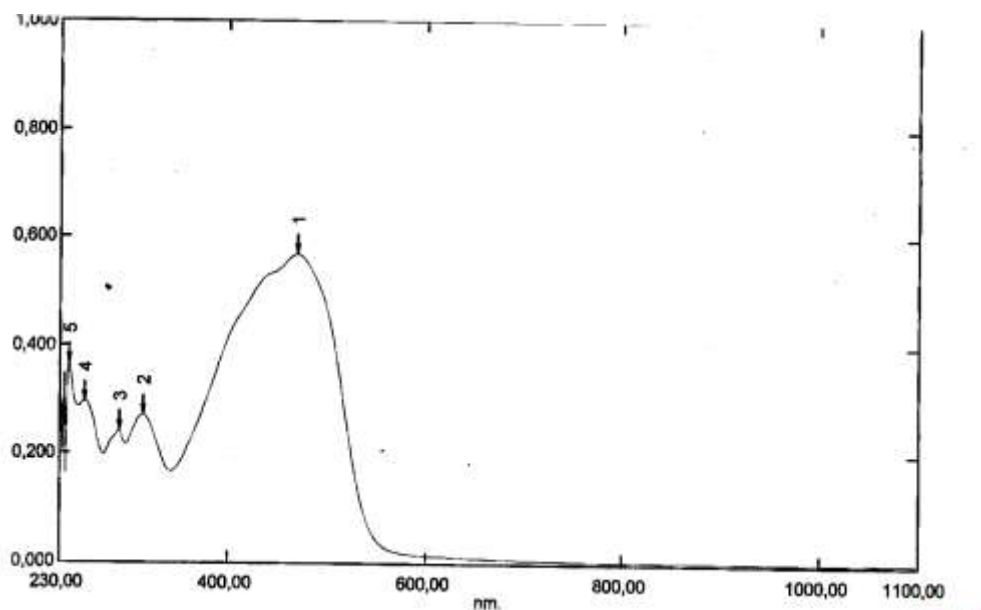
الجدول (11) يوضح قيمة درجة التفكك وقيمة ثابت الاستقرار للمعقد المستخلص

A_m	A_s	α	K_{ex}
0.181	0.171	0.055	$1.233 \cdot 10^{12}$

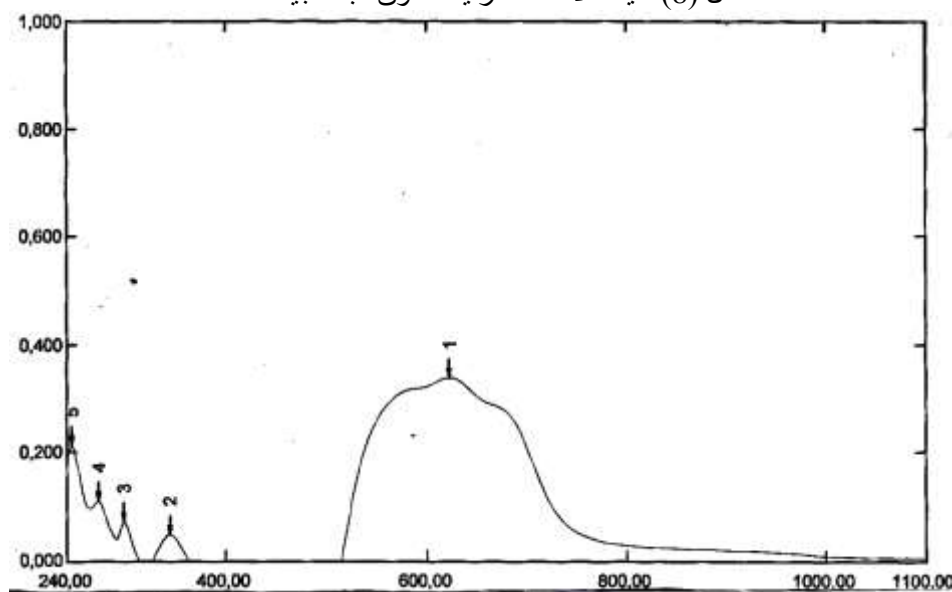
** مطيافية الأشعة المرئية – فوق البنفسجية :-

سجلت أطيايف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية للكاشف والمعقد المستخلص

*طيف امتصاص محلول الكاشف بتركيز (0.1%) مذاب في الكلوروفورم يتضح من الشكل (8) ظهور قمة امتصاص عند الطول الموجي ($\lambda_{Max}=470 \text{ nm}$)



الشكل (8) طيف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية للكاشف



الشكل (9) طيف الأشعة المرئية فوق البنفسجية للمعد المستخلص

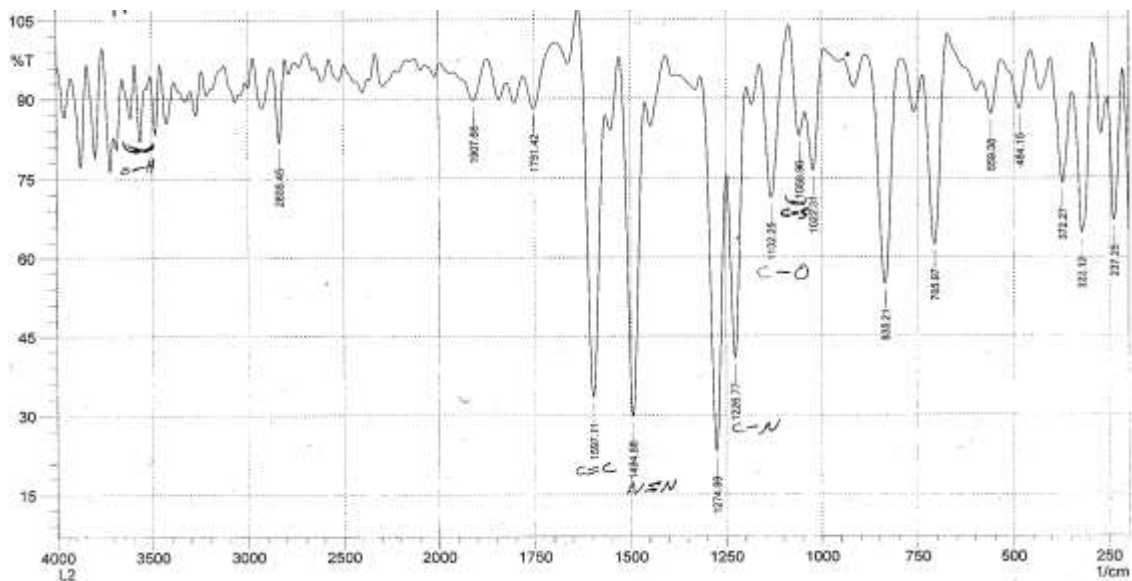
*طيف امتصاص المعد المستخلص كما في الشكل (9) يظهر امتصاص أعظم عند الطول الموجي ($\lambda_{Max}=623 \text{ nm}$) وقد تم اختيارها لقياس امتصاص المعد. وعند مقارنة طيف امتصاص الكاشف نلاحظ حصول إزاحة نحو طول موجي أعلى (إزاحة حمراء).

***أطياف الأشعة تحت الحمراء :-

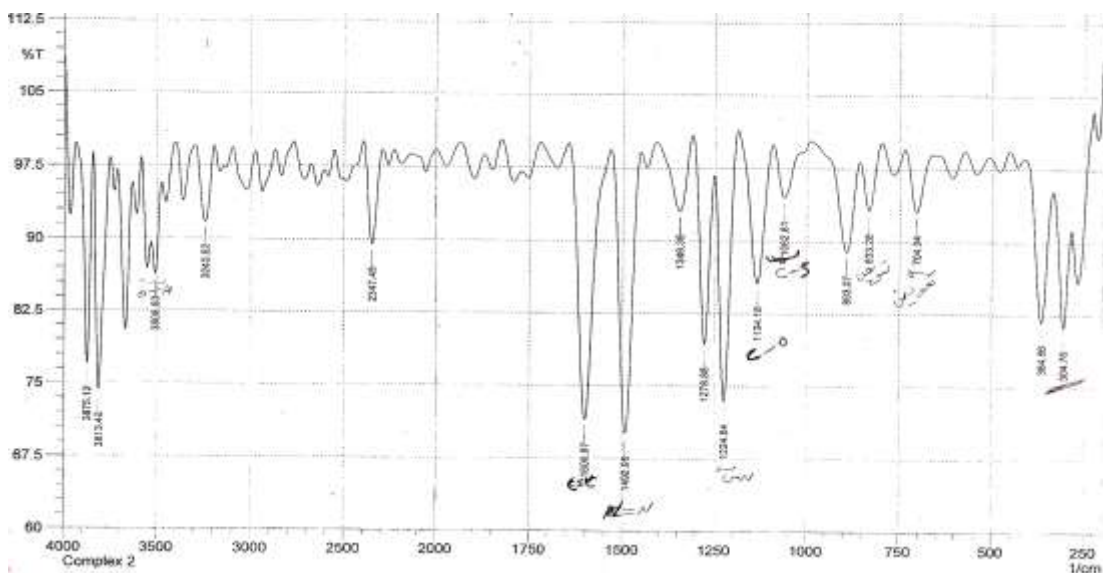
سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للكاشف والمعد المستخلص وكانت النتائج كما مبينة في الجدول (12) والشكلين الطيفيين (10), (11), ويتضح أن ارتباط الكوبلت الثنائي مع الكاشف تم عن طريق ذرتي (الأوكسجين والنروجين).

جدول (12) نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء للكاشف والمعد

VM-N	VM-O	اهتزازات مط C--N V	اهتزازات مط VN=N	اهتزازات مط VC=C	اهتزازات مط VO-H	المركب
-----	-----	1274.99Cm ⁻¹	1494.88Cm ⁻¹	1597.11Cm ⁻¹	3550 Cm ⁻¹	الكاشف
460Cm ⁻¹	545Cm ⁻¹	1278.0 Cm ⁻¹	1492.95Cm ⁻¹	1600.97Cm ⁻¹	3508-3550)Cm ⁻¹ (المعد



الشكل (10) طيف امتصاص تحت الأشعة تحت الحمراء للكاشف



الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المستخلص

المعالجة الإحصائية للنتائج :-

اعتمدت قيم الانحراف النسبي (RSD) عند قياس الامتصاص كمقياس لتوافق النتائج في عموم التجارب ولهذا العرض أجريت عملية استخلاص الكوبلت الثنائي بتركيز هي:- ($20.362 \times 10^{-4} M$, $13.574 \times 10^{-4} M$) باستخدام (5mL) من الكاشف (6-MBTABP) المذاب في الكلوروفورم والنتائج مبينة في الجدول (13) وقد وجد أن الانحراف المعياري النسبي يقع ضمن الحدود المسموح بها في عموم التجارب .

جدول(13) المعالجة الإحصائية للتجارب

NO. Read	قيم امتصاص (M) (13.574×10^{-4})	قيم امتصاص 20.362×10^{-4} M
1	0.05	0.120
2	0.052	0.121
3	0.051	0.124
4	0.050	0.124
RSD%	2.1%	1.47%

حد الكشف (D.L) Deduction Limit

لقد تم حساب حد الكشف وهو أقل تركيز يمكن استخلاصه بهذه الطريقة وكانت قيمته ($7.466 \times 10^{-6} M$) .

تعيين بعض الخصائص الفيزيائية للمعد المستخلص :

1 - تعيين درجة الانصهار:-

عينت درجة انصهار المعد المستخلص فكانت $C^0(198-201)$ بينما كانت درجة انصهار الكاشف $C^0(155-156)$ ولذا فان هذا المعد يتصف بأنه ذو استقرارية حرارية عالية .

2- التوصيلية الكهربائية:-

يوضح الشكل(14) أن التوصيلية للمعد المستخلص بتركيز ($1 \times 10^{-3} M$) مقاربة لتوصيلية المذيب وهذا يعني أن التوصيلية للمعد يمكن إهمالها .

جدول(14) يوضح التوصيلية الكهربائية للمعد

المادة	التوصيلية الكهربائية μScm^{-1}
الكلوروفورم	2.2
المعد المستخلص	2.7

دراسة استقرارية المعد المستخلص :-

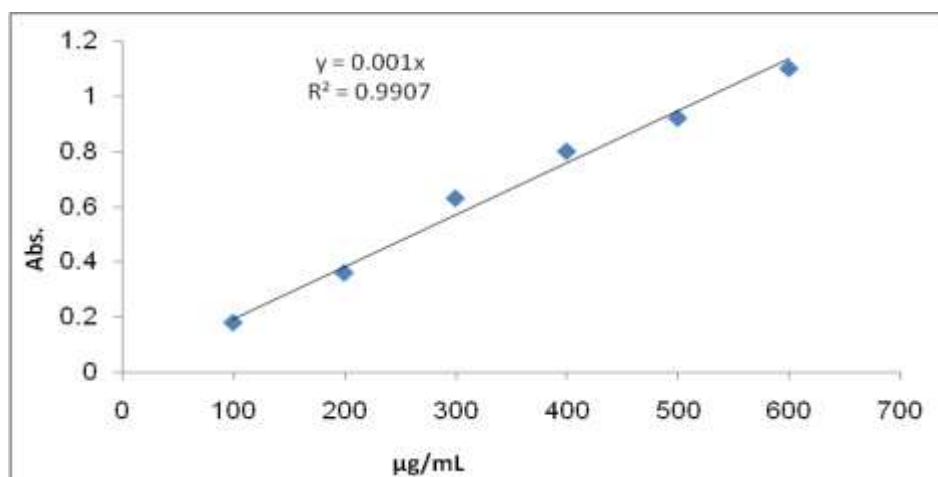
درست استقرارية المعد المستخلص بعد أتمام عملية الاستخلاص بأخذ (5ml) من الطور العضوي ومتابعة امتصاصه عند الطول الموجي (623nm) يبين الجدول(15) أن المعد مستقر لفترة يمكن خلالها بناء منحنى معايرة خاص بالمعد .

جدول(15) نتائج استقرارية المعد مع الزمن

Time(min)	1	5	10	15	30	60	90
ABS.	1.706	1.708	1.709	1.709	1.709	1.711	1.711

دراسة منحنى المعايرة للمعد المستخلص في الطور العضوي :-

تم تطوير طريقة جديدة لتقدير الكوبلت الثنائي في الطور العضوي وذلك بأجراء عملية الاستخلاص لتركيز مختلفة من ايون الكوبلت الثنائي تراوحت ($3.393 \times 10^{-4} M$ - $20.362 \times 10^{-4} M$) أي ما يعادل ($100 \mu g$ - $600 \mu g$) . باستخدام (5mL) من محلول الكاشف بتركيز (0.1%) . ثم قيس الامتصاص للطور العضوي الحاوي على المعد المستخلص عند الطول الموجي الأعظم ($\lambda_{Max}=623nm$) , ويوضح الشكل(12) العلاقة ما بين الامتصاص والتركيز.



شكل (12) منحنى معايرة المعقد المستخلص في الطور العضوي

References

المصادر

- 1-D.haghshens F.D.Darvishi,S.Etemadi,A,R,Eivazi H.,E.Keshavarz A. Salardin "interaction between TBP&D₂EHPA....." Hydrometallurgy , 2009, 98, p.134-147 .
- 2-Dean.A., "Chemical Separation Method" ,Van Nostr &Reinhold company, 1969, p. 18-29.
- 3 "كيمياء العناصر الانتقالية " ترجمة الزركوم " مهدي ناجي " جامعة البصرة 115ص 1981 .
- 4-Bina,Gupta, Deep , Akash , Sing, Virendra, Tandon, S,N. "Recovery of Cobalt , Nickel & Copper...." Hydrometallurgy , 2003,70, p.(121-129) .
- 5-Jackovljevic, B., Bourget, C., Nucciarone, D., "Cyanex 301 binary extraction systems in Cobalt / Nickel" Hydrometallurgy, 2004, 75,p.(25-36).
- 6-Wassink, B., Drecisiger, D., Haward, J., "Solvent extraction Separation of Zinc & Cadmium..." Hydrometallurgy ,2000, 57, p.(135-152).
- 7-B.Ramachandra R., D.Neela p., S.Venkateswara R., P., Radhika, "Solvent extraction of Cd (II)" Hydrometallurgy, 2005, 77,p.(253-261).
- 8-A.M.Ali, M.).Kadhuna & Z.M. Al-Hamdany ; J. Al-Qadisia. For pure scienc., , 2006, 11(3) p.136.
- 9-Zygmunt, Marczenko, "spectrophotometric Determination of element " John & Sobc, Inc.,1971, p.(129-130).
- 10-Skoog ,D.A., Wset ,D,M.&Holler ,F.I., "Fundamentals of analytic chemistry ", Saunders college Publishing ,1992,p.(779-790).
- 11-Al-Haidari. M; AL-Kobasy .R.K. & Hussain , A.F. , IBN AL-Hatham J. foe pure &appli.Sci. "Study on the utilization of anthracitic acid"2006, 19 .
- 12-Hussain A.F., "study on the liquid – liquid extraction of Neodymium with sudden black B",2007 ,5, p.(99-114).
- 13-Ingle J.D., stanyl R, Crouch "spectro chemical analysis " prentice- Hall, Inc, 1988, p.(386-387).
- 14-M. Filiz , N.A.Sayar , A.A.Sayar " Extraction of Co^{II} from aqueous" Hydrometallurgy , 2006, 81. P.(167-173).
- 15-Sekin. T., Hasegawa Y., " Solvent Extraction Chemistry Fundamental & Application " morcell Deker Inc, 1977, P.(3-7,24-25,71-75).
- 16-A.Sambasiva Reddy & Y.Sesha Sayi " Solvent extraction of Fe^{II} ,Co^{II}....." J. inorg. nucl. Chem. , 1977, 40,p.(1125-1127).
- 17-E. Essam, Arif , "Thesis, M.Sc.,a study on liquid –liquid extraction of Ce^{III}" university of Baghdad , 2006.
- 18-Al-murab, S,H. ,Al-Kubasy R.K., & Hussain A.F., Ibn-AL- Haitham J.of pure &appli., Sci. 2002,15 (4G)
- 19-F., Daniels, R. A., Alberty "Physical Chemistry " John Wiley & Sons,Inc., New York , 1974, p.480,(53-63).
- 20-Hussain ,A.F., "synthesis & characterization of new liquid"2008, 29,p.(152-165).
- 21- George , Morrison H., Henry F., "solvent extraction in analytical chemistry " copyright by Wily & Sons.Inc, 1957, p.(106-114).
- 22- Osama A. M. Al., "Thesis, M.Sc., a study on the utilization of sudn black B" university of Baghdad , 2000.