

الاستخلاص السائلي لعنصر البلاديوم باستخدام المركبين التاجيين (DB18C6 و DB24C8)

رسالة مقدمة

إلى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

احمد علي عبد الصاحب الكريمي

بكلوريوس علوم كيمياء – جامعة بابل

2000

أيار 2005

ربيع الأول 1426

**Liquid Extraction of Palladium by using
Crown Ethers Compounds
(DB18C6 & DB24C8)**

**A thesis
Submitted to the College of Science
University of Babylon**

**In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in
Analytical Chemistry**

**By
Ahmed Ali AL-Kuramy**

May 2005

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين والخلق
أجمعين محمد (ص) وعلى آله وصحبه أجمعين .

أتقدم بالشكر الجزيل وعظيم الامتنان لأساتذتي الأفاضل الأستاذ المساعد
الدكتور (عباس نور الشريفي) والأستاذ المساعد الدكتور (قاسم حسن كاظم) لاقتراحهما موضوع البحث ولما أبدياه لي من مساعدة
وملاحظات قيمة خلال فترة البحث .

أتقدم بالشكر والامتنان إلى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم وقسم
علوم الكيمياء أساتذة ومنتسبين .

أقدم شكري إلى الدكتور (حامد عبد المحسن الجنابي) لتقويم الرسالة لغويا .

أتقدم بالشكر الجزيل إلى المدرس المساعد الأنسة (لمى مجيد احمد)
والأنسة (رنا عبد العالي) والسيد (ايمن عبد الرسول) لما قدموا لي من
مساعدة طيلة فترة البحث .

الباحث
احمد علي الكريمي

الخلاصة

تضمنت الدراسة استخلاص البلاديوم (II) من الاوساط الحامضية، القاعدية، والمتعادلة (الاملاح) بواسطة العضيدة (DB18C6) و (DB24C8) المذابتين في Dichloroethane و (Dichloromethane) على التوالي. (1,2-)

تمت دراسة الظروف المختلفة مثل تأثير الدالة الحامضية (pH)، نوع المذيب المستخدم، تأثير درجة الحرارة وزمن الرج على عملية استخلاص ايون البلاديوم (II). تم استخلاص ايون البلاديوم (II) من الاوساط الحامضية وذلك باستخدام حوامض (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) كل على حده وذلك بتغيير تركيز الوسط الحامضي في الطور المائي الذي يحتوي على ايون البلاديوم وتأثيره على عملية استخلاص البلاديوم بواسطة DB18C6 المذاب في 1,2-DCE او بواسطة DB24C8 المذاب في DCM حيث كانت افضل نسبة استخلاص باستخدام (DB18C6) هي (60.18 %) عند تركيز (2 مول/لتر⁻¹) من حامض (H_2SO_4)، اما عند استخدام (DB24C8) فكانت افضل نسبة بوجود حامض (H_2SO_4) هي (72.82) عند تركيز (0.01 مول/لتر⁻¹).

استخلصت ايونات البلاديوم من الاوساط القاعدية وذلك باستخدام قاعدة (KOH) و (NaOH) كل على حده حيث كانت افضل نسبة استخلاص باستخدام (DB18C6) هي (88.2%) عند تركيز (0.01 مول/لتر⁻¹) من (KOH)، اما عند استخدام (DB24C8) فكانت (91.76) عند تركيز (0.01 مول/لتر⁻¹) من (KOH).

كما تم استخلاص ايونات البلاديوم من الوسط المتعادل باستخدام املاح (NH_4Cl , KCl , $NaCl$)، حيث بلغت نسبة الاستخلاص باستخدام العضيدة (DB18C6) (91%) بوجود (0.01 مول/لتر⁻¹) من NH_4Cl اما عند استخدام العضيدة (DB24C8) فقد بلغت نسبة الاستخلاص (87.05%) عند تركيز (5×10^{-4} مول/لتر⁻¹) NH_4Cl .

وجد ان النسبة المئوية للاستخلاص (% E) تزداد بزيادة الدالة الحامضية في الوسط المائي ضمن المدى (6-10) و (4-9) مع العضيدة DB18C6 و DB24C8 على التوالي، كذلك وجد ان افضل زمن تماس تحدث عنده حالة الاتزان يتراوح بين (25-50) دقيقة بالنسبة لمعقد البلاديوم مع DB18C6 ويتراوح بين (30-45) دقيقة بالنسبة لمعقد البلاديوم مع DB24C8.

كما تم دراسة تأثير درجة الحرارة على النسبة المئوية للاستخلاص ضمن المدى (283-313) كلفن ووجد ان افضل درجة حرارة هي (313) كلفن باستخدام اللانجئة DB18C6 اما بالنسبة لللانجئة DB24C8 فكان المدى (288-318) كلفن وان افضل درجة حرارة هي (293) كلفن.

بلغت قيمة حد الكشف للطريقة المستخدمة 1.8×10^{-5} غرام/لتر وقيمة (RSD) هي

0.032%

تم تعيين التركيب المحتمل لمعقدات البلاديوم (Pd) باستخدام طريقة النسب المولية (Mole Ratio)، حيث كانت نسبة الفلز الى العضيدة هي (1:2:1) وان شكل المعقد هو (Sandwich Structure) باستخدام العضيدة (DB18C6)، اما بالنسبة للعضيدة (DB24C8) فكانت نسبة الفلز الى العضيدة هي (2:3:2) وان شكل المعقد الناتج هو (Club Sandwich Structure).

تضمنت الدراسة حساب الدوال الترموديناميكية ΔS_{ex} , ΔG_{ex} , ΔH_{ex} لعملية استخلاص ايون البلاديوم (II)، وجد ان قيمة ΔH_{ex} موجبة دلالة على ان التفاعل ماص للحرارة، عند استخدام العضيدة (DB18C6)، اما باستخدام العضيدة (DB24C8) فكانت ΔH_{ex} سالبة دلالة على ان

التفاعل باعث للحرارة، وهذا يعكس قوة الترابط بين الايون الموجب (Pd^{2+}) مع الذرات المانحة الموجودة داخل فجوة العضية (الايثر التاجي) اضافة الى التغيرات الحاصلة في طاقة التمدوب.

قائمة المحتويات

الرقم	الموضوع	الرقم
أب	الخلاصة	
ت-ح	قائمة المحتويات	
خ-د	قائمة الرموز والمختصرات	
ذ-ر	قائمة الجداول	
ز-ش	قائمة الاشكال	
22-1	الفصل الأول : المقدمة	-1
1	مقدمة عامة	1-1
2	معامل التوزيع	2-1
2	نسبة التوزيع	3-1
3	النسبة المئوية للاستخلاص	4-1
3	حركات الاستخلاص	5-1
5	انظمة الاستخلاص بالمذيب	6-1
5	استخلاص الجزينات البسيطة	1-6-1
5	استخلاص يتضمن توازنات كيميائية في احد الاطوار	2-6-1
7	انتقائية الاستخلاص	7-1
8	المركبات الحلقية العيانية والايثرات التاجية	8-1
8	تسمية المركبات الحلقية العيانية	9-1
10	خواص وتحضير المركبات التاجية	10-1
12	تكوين المعقدات بالارتباط مع الايون الموجب	11-1
15	بعض تطبيقات مركبات الايثرات التاجية	12-1
19	كيمياء البلاديوم	13-1
19	استخدامات البلاديوم	14-1
20	موجز الدراسات السابقة حول البلاديوم	15-1
22	الهدف من البحث	16-1
33-23	الفصل الثاني : الجزء العملي	-2
23	الأجهزة المستخدمة	1-2
24	المواد الكيميائية المستخدمة	2-2
25	تحضير المحاليل القياسية	3-2
25	محلول أيون البلاديوم (II) القياسي الخزين	1-3-2
25	محلول الايثر التاجي (DB18C6) القياسي الخزين	2-3-2
25	محلول الايثر التاجي (DB24C8) القياسي الخزين	3-3-2
25	محلول يوديد ابوتاسيوم (KI)	4-3-2
25	محلول حامض الاسكوريك (Ascorbic acid)	5-3-2
26	محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)	6-3-2
26	محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)	7-3-2

26	محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl)	8-3-2
26	محلول كلوريد الصوديوم (NaCl)	9-3-2
26	محلول كلوريد الامونيوم (NH ₄ Cl)	10-3-2
26	المحاليل القياسية الخزينة للأيونات الموجبة والسالبة	11-3-2
27	طرائق العمل لاستخلاص البلاديوم (II)	4-2
27	بناء منحني المعايرة البلاديوم (II)	1-4-2
28	طريقة استخلاص البلاديوم (II)	2-4-2
28	تعيين نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص	3-4-2
29	دراسة تأثير العوامل المؤثرة على قيم نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص	5-2
29	تأثير الدالة الحامضية (pH) للطور المائي على النسبة المئوية للاستخلاص	1-5-2
29	تأثير اختلاف زمن التماس على النسبة المئوية للاستخلاص	2-5-2
30	تأثير اختلاف قطبية المذيب على قيمة النسبة المئوية للاستخلاص	3-5-2
30	تأثير اختلاف تركيز ونوع الحامض المستعمل على نسبة التوزيع	4-5-2
30	تأثير اختلاف تركيز ونوع القاعدة المستعملة على نسبة التوزيع	5-5-2
30	تأثير اختلاف تركيز ونوع الملح المستعمل على نسبة التوزيع	6-5-2
31	تأثير وجود بعض الأيونات الموجبة على النسبة المئوية للاستخلاص	7-5-2
31	تأثير وجود بعض الأيونات السالبة على النسبة المئوية للاستخلاص	8-5-2
31	تعيين الدوال الثرموديناميكية	9-5-2
33	تعيين التركيب المحتمل للمعقدات في الطور العضوي	10-5-2
33	تأثير تغير حجم الطور العضوي وعدد مرات الرج على النسبة المئوية للاستخلاص	11-5-2
84-34	الفصل الثالث : النتائج والمناقشة	-3
34	تعيين منحني معايرة البلاديوم (II)	1-3
35	استخلاص البلاديوم بواسطة الايثر التاجي (DB18C6)	2-3
35	العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص	1-2-3
35	تأثير الدالة الحامضية	1-1-2-3
36	تأثير زمن التماس	2-1-2-3
37	تأثير اختلاف قطبية المذيب	3-1-2-3
39	الاستخلاص من الوسط الحامضي	4-1-2-3
41	الاستخلاص من الوسط القاعدي	5-1-2-3
43	الاستخلاص من الوسط المتعادل (الاملاح)	6-1-2-3
46	دراسة تأثير الايونات الموجبة	7-1-2-3
48	دراسة تأثير الايونات السالبة	8-1-2-3
49	تعيين الدوال الثرموديناميكية لمعقدات البلاديوم (II) باستخدام DB18C6	2-2-3
52	تعيين التركيب المحتمل لمعقدات البلاديوم (II) المستخلصة الى الطور العضوي باستخدام تقنية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية	3-2-3
55	دراسة تأثير تغير حجم الطور العضوي وعدد مرات الرج	4-2-3
58	استخلاص البلاديوم بواسطة الايثر التاجي (DB24C6)	3-3
58	العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص	1-3-3
58	تأثير الدالة الحامضية	1-1-3-3
59	تأثير زمن التماس	2-1-3-3

61	تأثير اختلاف قطبية المذيب	3-1-3-3
63	الاستخلاص من الوسط الحامضي	4-1-3-3
65	الاستخلاص من الوسط القاعدي	5-1-3-3
67	الاستخلاص من الوسط المتعادل (الاملاح)	6-1-3-3
69	دراسة تأثير الايونات الموجبة	7-1-3-3
71	دراسة تأثير الايونات السالبة	8-1-3-3
72	تعيين الدوال الثرموديناميكية لمعقدات البلاديوم (II) باستخدام DB24C8	2-3-3
74	تعيين التركيب المحتمل لمعقدات البلاديوم (II) المستخلصة الى الطور العضوي باستخدام تقنية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية	3-3-3
77	دراسة تأثير تغير حجم الطور العضوي وعدد مرات الرج	4-3-3
79	مقارنة استخلاص البلاديوم بواسطة DB18C6 و DB24C8	4-3
81	دراسة تاكيد تكوين المعقدات	5-3
83	التطبيقات	6-3
84	الاستنتاجات	7-3

قائمة الجداول

رقم الصفحة	اسم الجدول	رقم الجدول
14	الايثرات لتاجية مع سعة تجاويها وشكلها الفراغي	1-1
24	المواد الكيميائية المستخدمة ودرجة نقاوتها والشركة المجهزة لها	1-2
27	طرق تحضير المحاليل القياسية	2-2
37	تأثير اختلاف المذيبات على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	1-3
39	تأثير اختلاف الوسط الحامضي المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	2-3
41	تأثير اختلاف الوسط القاعدي المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	3-3
43	تأثير اختلاف الوسط المتعادل (الاملاح) المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	4-3
46	تأثير الايونات الموجبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	5-3
48	تأثير الايونات السالبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	6-3
49	تأثير اختلاف درجات الحرارة وقيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	7-3
55	تأثير تغير حجم الطور العضوي على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	8-3
56	تأثير عدد مرات الرج على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	9-3

61	تأثير اختلاف المذيبات على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	10-3
63	تأثير اختلاف الوسط الحامضي المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	11-3
65	تأثير اختلاف الوسط القاعدي المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	12-3
67	تأثير اختلاف الوسط المتعادل (الاملاح) المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	13-3
69	تأثير الايونات الموجبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	14-3
71	تأثير الايونات السالبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	15-3

	البلاديوم بواسطة DB24C8	
72	تأثير اختلاف درجات الحرارة وقيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	16-3
77	تأثير تغير حجم الطور العضوي على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	17-3
78	تأثير عدد مرات الرج على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	18-3
79	مقارنة استخلاص البلاديوم بواسطة DB18C6 و DB24C8	19-3

قائمة الاشكال

رقم الصفحة	اسم الشكل	رقم الشكل
34	منحني المعايرة للبلاديوم (II)	1-3
35	تأثير اختلاف الدالة الحامضية (pH) على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	2-3
36	تأثير اختلاف زمن التماس على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	3-3
38	تأثير اختلاف المذيبات على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	4-3
40	تأثير اختلاف الوسط الحامضي المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	5-3
42	تأثير اختلاف الوسط القاعدي المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	6-3
44	تأثير اختلاف الوسط المتعادل (الاملاح) على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	7-3
46	تأثير الايونات الموجبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	8-3
48	تأثير الايونات السالبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	9-3

50	تأثير اختلاف درجات الحرارة على استخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	10-3
52	تعيين نسبة C_M / C_L بواسطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	11-3
53	تعيين نسبة C_L / C_M بواسطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	12-3
56	تأثير تغير حجم الطور العضوي على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	13-3
57	تأثير عدد مرات الرج على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB18C6	14-3
58	تأثير اختلاف الدالة الحامضية (pH) على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	15-3
59	تأثير اختلاف زمن التماس على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	16-3
61	تأثير اختلاف المذيبات على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	17-3
63	تأثير اختلاف الوسط الحامضي المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	18-3
66	تأثير اختلاف الوسط القاعدي المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	19-3
67	تأثير اختلاف الوسط المتعادل (الاملاح) على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	20-3
69	تأثير الايونات الموجبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	21-3
71	تأثير الايونات السالبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	22-3
73	تأثير اختلاف درجات الحرارة على استخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	23-3
74	تعيين نسبة C_M / C_L بواسطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	24-3
75	تعيين نسبة C_L / C_M بواسطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	25-3
77	تأثير تغير حجم الطور العضوي على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	26-3
78	تأثير عدد مرات الرج على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم بواسطة DB24C8	27-3
81	طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للعضيدة DB18C6 المذابة في DCE - 1,2	28-3

81	طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للعضيدة DB24C8 المذابة في DCM	29-3
----	--	------

82	طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للبلاديوم (II) مع العضيدة DB18C6 المذابة في DCE – 1,2	30-3
82	طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للبلاديوم (II) مع العضيدة DB24C8 المذابة في DCM	31-3

قائمة الرموز والمختصرات
List of Symbols & Abbreviation

الرمز أو المختصر	المعنى
aq.	Aqueous phase
Org.	Organic phase
Å	Angstrom 10^{-10} m (10^{-1} nm)
C. E.	Crown ether
12C4	12 – Crown – 4
12C7	12 – Crown - 7
14C4	14 – Crown - 4
15C5	15 – Crown – 5
18C6	18 – Crown – 6
PDB18C6	Polydibenzo – 18 – Crown – 6
DB18C6	Dibenzo – 18 – Crown – 6
DB24C8	Dibenzo – 24 – Crown – 8
DCH18C6	Dicyclohexyl – 18 – Crown – 6
DB30C10	Dibenzo – 30 – Crown - 10
DCM	Dichloromethane
1, 2 – DCE	1, 2 – Dichloroethane
N.B	Nitrobenzene
C.B	Chlorobezene
ϵ	Dielectric Constant
% E	Percentage of extraction
D	Distribution ratio
Kd	Distribution coefficient
ϵ	Molar absorptivity
I. D.	Ionic diameter
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
L	Crown ether (at appearance it in the general formula)
$\Delta G_{ex.}$	Free energy of extraction
$\Delta G_{i.s}$	Free energy of ion-solvent
$\Delta G_{tran.}$	Free energy of ion transfer
$\Delta G_{i.p}$	Free energy of ion- pair
$\Delta H_{ass.}$	Enthalpy of association
$\Delta H_{ex.}$	Enthalpy of extraction
$\Delta H_{hyd.}$	Enthalpy of hydration
$\Delta H_{sol.}$	Enthalpy of solvation
$\Delta S_{ex.}$	Entropy of extraction

K_{ex} .	Equilibrium Extraction Constant
K_{ins}	Instability Constant
PVC	Poly vinyl chloride
B	Benzene
T	Toluene

الفصل الأول

المقدمة

1-1 مقدمة عامة (5-1) :

تعتمد طريقة الاستخلاص سائل – سائل على توزيع المذاب بين مذيبين غير قابلين للامتزاج⁽¹⁾. ان هذا التوزيع يخضع لعملية الاتزان، وتنشأ حالة الاتزان عند تساوي الطاقة الحرة للمادة المذابة في كلا الطورين، هذا وان لذوبانية المادة المذابة دورا في تحديد توزيع المكونة بين الطورين وكذلك ثابت الاتزان، كما يمكن وصف جميع خطوات الاستخلاص بالمذيب بثلاثة جوانب هي:-

1- توزيع المذاب بين مذيبين غير ممتزجين.

2- تأثيرات كيميائية في الطور المائي او تكوين معقد قابل للاستخلاص.

3- تأثيرات كيميائية في الطور العضوي مثل التآثر الذاتي (Self- interaction) او تكوين مزيج معقد- عضيدة.

إن عملية الاتزان تحدث عند تساوي الطاقة الحرة (Free energy) للمادة المذابة في كلا الطورين وهذا يؤدي الى تساوي الجهد الكيميائي بين الطورين (Chemical Potential). هذا وان عملية التوازن تخضع الى معادلة نيرنست (Nernst equation)

$$\ln \frac{X_1}{X_2} = \frac{\mu_2^o - \mu_1^o}{RT} \dots\dots\dots(1-1)$$

إذ إن:

(X₁) التركيز المولاري للمذاب في الطور الاول

(X₂) التركيز المولاري للمذاب في الطور الثاني

(μ₂^o) الجهد الكيميائي القياسي للمذاب في الطور الاول

(μ₁^o) الجهد الكيميائي القياسي للمذاب في الطور الثاني

(R) الثابت العام للغازات

(T) درجة الحرارة المطلقة

تستخدم تقنية الاستخلاص السائلي في مجالات عدة، حيث تستخدم في مجال فصل المواد النشطة اشعاعياً وفي الصناعات البتروكيميائية والغذائية واستخلاص المعادن من الخامات وعلوم البيئة والعلوم البايولوجية والطبية وغيرها.

1-2 معامل التوزيع (6,7) Distribution Coefficient

ان انتقال جزيئة المذاب بين طورين مختلفين هي عملية ديناميكية، أي ان جزيئات المذاب تكون في حالة انتقال دائم من الطور المائي الى الطور العضوي وبالعكس حتى الوصول الى حالة التوازن عند تساوي الطاقة الحرة للمذاب في الطورين، ويخضع هذا التوازن الى معادلة نيرنست معادلة (1-1) ومن هذه المعادلة يمكن الحصول على معادلة جديدة هي (2-1):

$$K_d = (X_2 / X_1) \dots\dots\dots(1-2)$$

إذ إن:

(K_d) يمثل معامل التوزيع (Distribution Coefficient) وهو يساوي نسبة ذوبان المذاب بين الطورين، الطور الاول (الطور المائي) والذي تتواجد فيه الايونات اللاعضوية، والطور الثاني (الطور العضوي) الذي تتواجد فيه المركبات العضوية غير القطبية كما في المعادلة (2-1)، هذا وان معادلة (1-1) تكون صحيحة فقط عندما تكون الاصناف الكيميائية للمذاب على نفس الحالة الجزيئية في الطورين.

ان المعادلة (2-1) تستخدم أساساً للمحاليل المثالية والتي تكون مخففة ؛ اما في المحاليل الحقيقية ذات التركيز العالي فيجب استخدام معامل الفعالية، ان وجود المذاب في جميع الاوقات بنفس الصنف صعب جداً ونادر عند اجراء عمليات الفصل بالاستخلاص، لذلك فقد استعيض عن معامل التوزيع (K_d) بمعامل آخر هو نسبة التوزيع (D).

3-1 نسبة التوزيع (8): Distribution Ratio

هي نسبة التركيز الكلي للمذاب (A) في كل الصيغ الكيميائية المتواجدة في الطور العضوي الى التركيز الكلي للمذاب في كل الصيغ الكيميائية في الطور المائي، اذ تستخدم نسبة التوزيع عند عدم تواجد جزيئات المذاب في كلا الطورين بنفس الصيغة وذلك لحصول توازنات ثانوية كالاتحاد والتفكك او تكوين معقدات وهذا يناقض قانون نيرنست حيث يجب ان تكون قيمة (K_d) ثابتة بغض النظر عن وجود مكونات اخرى، لذلك استخدم مصطلح نسبة التوزيع (D).

$$D = \frac{[A_o]}{[A]} \quad \dots\dots(3-1)$$

إذ إن:

$[A_o]$ هو تركيز المذاب الكلي في الطور العضوي في جميع صيغه الكيميائية.
 $[A]$ هو تركيز المذاب الكلي في الطور المائي في جميع صيغه الكيميائية.

4-1 النسبة المئوية للاستخلاص (9)

The Percent of extraction (E%)

يلعب حجم الطورين العضوي والمائي المستخدمين دوراً كبيراً في عملية الاستخلاص؛ حيث ان نسبة التوزيع هي كمية ثابتة ولا تعتمد على النسبة الحجمية للاطوار لذلك فقد تم استعمال مصطلح جديد وهو النسبة المئوية للاستخلاص (E%) والتي تعطى بالمعادلة الآتية:

$$E\% = \frac{[S_o] \cdot V_o}{[S_o] \cdot V_o + [S_{aq.}] \cdot V_{aq.}} \times 100 \quad \dots\dots(4-1)$$

إذ إن:

$[S_o]$ هو التركيز المولاري للمذاب المستخلص في الطور العضوي
 $[S_{aq.}]$ هو التركيز المولاري للمذاب المستخلص في الطور المائي
 $[V_o]$ هو حجم الطور العضوي
 $[V_{aq.}]$ هو حجم الطور المائي

ان معادلة (4-1) تصح عندما يحدث استخلاص لمرة واحدة فقط ، كذلك لوحظ ان الجزء المستخلص يعتمد على النسبة الحجمية للمذيبين، فاذا كان الحجم المستخلص من المذيب العضوي اكبر فعند ذلك سوف تذوب كمية اكثر من المذاب في هذه الطبقة للمحافظة على قيمة ثابتة للتركيز ، يمكن كتابة المعادلة (4-1) بشكل آخر عند قسمة طرفي المعادلة على V_o نحصل على معادلة (5-1)

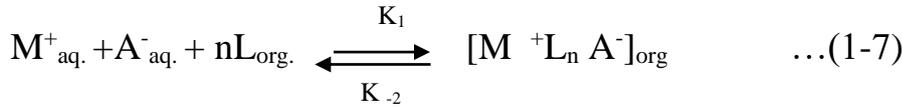
$$E\% = \frac{D}{D + \left[\frac{V_{aq.}}{V_o} \right]} \times 100 \quad \dots\dots(5-1)$$

وعندما تكون ($V_o = V_{aq.}$) عندئذٍ تصبح المعادلة بالشكل الآتي:

$$E\% = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad \dots\dots(6-1)$$

5-1 حركيات الاستخلاص (10-17):

ان دراسة استقرارية و انتقائية معقدات الاثيرات التاجية و الكريبتندات تتم من خلال دراسة الحركيات المعقدات المتكونة، حيث إن كلاً من ثابت السرعة للمعقد المتكون (K_1) و ثابت السرعة لتفكك المعقد K_{-2} يرتبطان بصورة مباشرة مع ثابت استقرارية المعقد ($K_{st.}$) لللاجنة مع الايون في الطور العضوي كما في المعادلة:-



حيث إن $M^+ = (Cs^+, Rb^+, K^+, Na^+, Li^+)$ و (L) يمثل جزيء لاجنة في الطور العضوي، اذن فان (K_s) يمثل بالمعادلة الآتية:

$$K_{st.} = K_1 / K_{-2} \quad \dots\dots\dots(1-8)$$

يتكون المعقد الفلزي في المحلول من تفاعل الأيون الموجب مع اللاجنة المذابة في الطور العضوي بوجود الأيون المرافق السالب (Counter ion)، إن هذا التفاعل لا يحصل بصورة تلقائية و بخطوة بسيطة واحدة بين اللاجنة و الأيون الفلزي وانما يتضمن اراحة جزيئات المذيب من داخل الجدار التناسقي للأيون الفلزي أو حصول تغيير في التركيب الفراغي لللاجنة (قد تشمل بجزيئة الايثر التاجي) حيث ان الاخير يمتلك مرونة عالية (Flexibility)؛ و إن الايثر التاجي يكون معقدات عالية الإستقرارية .

تشير أغلب عمليات الاستخلاص بالمذيب إلى انتشار الأصناف الكيميائية باتجاه أو بعيداً عن الحد الفاصل بين المذيبين غير القابلين للإمتزاج، فإذا كان الوقت اللازم لهذا الانتشار أطول من الوقت اللازم لحدوث التغيرات الكيميائية فان أغلب حركيات الاستخلاص تحصل خلال عملية الانتشار، و في هذه الحالة فان سرعة الاستخلاص تفسر على أساس الانتشار خلال الحد الفاصل بين المذيبين غير القابلين للإمتزاج. و تحصل هذه الحالة في نظام ساكن (Unstirred) أو على درجة بطيئة من الحركة بحيث يبقى الحد الفاصل بين الطورين ثابتاً.

أما إذا رُج النظام بشكل مؤثر، عندما تكون سرعة التفاعلات الكيميائية أبطأ من سرعة الانتشار عبر الحد الفاصل؛ فان حركيات الاستخلاص بالمذيب تحصل عبر حركية التفاعل، و في هذه الحالة فان التفاعلات الكيميائية هي المسيطرة على سرعة الاستخلاص بالمذيب، و يمكن عدّ التفاعل مزيجاً من الانتشار و التفاعلات الكيميائية.

إن الهدف من الدراسة الحركية للاستخلاص بالمذيب، هو تقديمها المعلومات الكاملة حول سرعة انتقال الكتلة و ميكانيكية الاستخلاص، حيث تعدّ هذه العملية مهمة جداً في تثبيت ظروف ملائمة لبناء منظومة استخلاص صناعية.

6-1 أنظمة الاستخلاص بالمذيب Solvent extraction Systems

توجد أنظمة عدة لعملية الاستخلاص المذيبي حيث صنفت الأدبيات⁽¹⁸⁾ أنظمة الاستخلاص المذيبي الى عدة أنظمة ومن أهمها :-

1-6-1 استخلاص الجزيئات البسيطة (1, 18):

يكون هذا النظام اقل تعقيداً من حيث التاثرات و التفاعلات التي تحصل في الطورين العضوي والمائي وان عملية توزيع المذاب تكون على شكل جزيئه غير متمذوبه. ان المذيب المستخدم في هذا

النظام لا يمتلك ذرات لها خاصية جيدة لوهب الالكترونات وبالتالي لا يكون اواصر تناسقية مع الايونات المستخلصة، ويتم التأثير عن طريق قوى الانتشار (Dispersion) وكذلك عن طريق قوى ثنائي القطب المحتث (Induced dipole moment)، اما في حالة استخدام الهيدروكاربونات الاروماتية كمذيبات فان التآصر يكون عن طريق تآصر π ، فمثلا استخلاص جزيئة اليود I_2 من الطور المائي الى الطور العضوي CCl_4 يعتمد هنا على ذوبانية الجزيئة بين كلا الطورين وانتشاره من الطور الاعلى تركيزاً الى الاقل تركيزاً.

1-6-2 استخلاص يتضمن توازنات كيميائية في احد الاطوار(1):

يحتوي هذا النظام على مجموعة من التوازنات تختلف باختلاف طبيعة التوازنات الكيميائية بين الصنف المستخلص وصنف اللانحة الموجودة في الطور العضوي ويشتمل على مايلي:-

1- توازنات تتم عن طريق استخدام مستخلصات هي على الاغلب حوامض عضوية ضعيفة في الطور العضوي يتبادل هيدروجينها مع الايون الفلزّي لذلك تسمى مبادلات ايونية موجبة وسالبة وتشمل:

أ- الاستخلاص بوساطة الكواشف المخبية (Chelating Agents)

يتم في هذا النظام تكوين معقد مخبي بين الايون الفلزّي وكاشف عضوي مناسب(1)، هناك مجموعة كبيرة من الكواشف العضوية كبيرة الحجم تستخدم لتكوين معقدات مخبية مشحونة مع الايونات الفلزّية يسهل استخلاصها عن طريق تكوين ازواج ايونية ومثال على ذلك Fe^{2+} و Cu^{2+} يستخلص بوساطة ثنائي بيردايل و (10، 1 - فينانثرولين)(18). كذلك يمكن استخلاص الالمنيوم (III) والاندسيوم (II) بوساطة (8- هيدروكسي كوينولين) (19، 20).

ب- الاستخلاص بوساطة استرات الحوامض الفسفورية العضوية.

ج- الاستخلاص بوساطة الاحماض الكربوكسيلية واهماض السلفونيك(21).

2- الاستخلاص عن طريق التمذوب(2,1) (Solvation)

تتمذوب الاصناف المستخلصة باتحادها بجزيئات المذيب العضوي وهذه المذيبات تشمل مركبات الكاربونيل الضعيفة القاعدية مثل الكيتونات والمذيبات الاوكسيجينية الاخرى كالاثيرات ومركبات الفسفور العضوية المتعادلة واهمها:

- 1- R_3PO trialkyl Phosphine oxide
- 2 - (RO) R_2PO Alkyldialkyl Phosphate
- 3- (RO) $_2RPO$ Dialkyl alkyl Phosphate
- 4- (RO) $_3PO$ Trialkyl Phosphate

3- الاستخلاص عن طريق الترابط الايوني

تتكون الانواع المستخلصة في نظام الاستخلاص نتيجة التفاعل الحاصل بين الايون المراد تقديره في الطور المائي مع ايون معاكس له بالشحنة في الطور المائي او العضوي لذلك لا يمكن وصف النظام على ايونين يكونان زوجاً ايونياً، اما في حالة تكوين ازواج ايونية (Ion Pairs) فيمكن معاملتها على انها تفاعلات توازن، وحسب نظرية بيرم (Bierrum) فتثبت توازن الاتحاد (K_{ass}) لتفاعل اتحاد ايوني يمثل بالمعادلة الآتية(22):

$$K_{ass} = \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{Z^2 e^2}{\epsilon kT} \right)^2 (b) \quad \dots\dots\dots (9-1)$$

حيث ان (b) هو

$$b = \frac{e^2}{akT\epsilon}$$

(Z) الشحنة
 (ε) ثابت العزل
 (N) عدد افكادرو
 (K) ثابت بولتزمان
 (T) درجة الحرارة المطلقة
 (a) المسافة بين مركزي اقرب ايونين

كما تحسب الطاقة الحرة للأزدواج الايوني بالمعادلة الآتية:

$$\Delta G_{I,P} = -RT \ln K_{ass} \dots\dots\dots(1-10)$$

اما في حالة زيادة شدة الارتباط فان القيمة السالبة للطاقة الحرة للترابط سوف تزداد من جهة ومن جهة اخرى فان عملية انتقال مكون ايوني من المكونات من الطور المائي الى الطور العضوي تخضع لمعادلة بورن (23):

$$\Delta G_t = \frac{Z e^2}{2r} \left[\frac{1}{\epsilon_w} - \frac{1}{\epsilon_o} \right] \dots\dots(1-11)$$

إذ إن:

(r) نصف القطر الايوني

(ε_w) ثابت العزل للماء

(ε_o) ثابت العزل للمذيب العضوي

إن في أي عملية استخلاص على شكل معقدات ايونية يجب الأخذ بنظر الاعتبار معادلتى الطاقة الحرة (ΔG_t) و (ΔG_{I,P}).

معقدات التراباط الايوني تعتبر مركبات متعادلة تتكون نتيجة التجاذب الالكتروستاتيكي للأيون ويزداد مدى التراباط الايوني بشكل واضح عندما ينخفض ثابت العزل (Dielectric constant) إلى اقل من (40) (1).

أما المعقدات الناتجة تكون غير مشحونة وسهلة الذوبان في المذيبات العضوية وتسمى بالأزواج الايونية (Ion – Pairs) وتقسم أنظمة التراباط الايوني إلى (18, 3):

1. ترابط ايوني بسيط (Simple Ion Association)
2. ترابط ايوني مع معقدات فلزية ومخلبية سالبة أو موجبة الشحنة عن طريق تكوين المخالب (Chelatin and Ion association)
3. تناسق بسيط وترابط ايوني (Simple Coordination and Association) ويشمل:-
 - i) المبادلات الايونية السائلة (Liquid Ion – Echanger)
 - ii) تناسق عبر جزيئة ماء (Onium System)
 - iii) تكوين معقدات مع الايثرات التاجية.

7-1 انتقائية الاستخلاص (1, 2):

تعتمد درجة الفصل لمكونتين او اكثر تتوزع في وفق واحد على الفروق في نسبة التوزيع للمكونات المختلفة بالنسبة للطورين المعنيين، لذلك فان احتمالية الفصل تكون دائماً ممكنة بشرط ان [D₁ ≠ D₂]، وان قياس الفصل هو معامل الفصل (α) كما في المعادلة الآتية:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} \dots\dots(1-12)$$

لذا فان زيادة معامل الفصل (زيادة الانتقائية) تكون يجعل قيمة البسط اكبر ما يمكن وذلك باختيار الانظمة المناسبة للاستخلاص وتعديل حجوم الطور، وان افضل فصل ممكن هو من خلال تعديل نسب الحجم (Volume Ratio) كما يتبين معادلة (Bush Denes):

$$V_o / V_{aq.} = \sqrt{\frac{1}{D_1 \cdot D_2}} \quad \dots\dots\dots(1-13)$$

اما اذا كان معامل الفصل عاليا ونسبة التوزيع للمادة الثانية (D_2) كافية بحيث يمكن ان يحدث استخلاص المكونتين معاً، عندها يجب اللجوء الى الطرائق الكيميائية لغرض حجب احدهما عن الاخر قبل حدوث عملية الاستخلاص لتقليل نسبة استخلاص المادة غير المرغوب فيها وكذلك يمكن السيطرة على عملية الفصل بضبط الدالة الحامضية للطور المائي الذي تتواجد فيه المكونتان حيث يرسب احدهما دون الاخر، اما عند اقتراب معامل الفصل من الوحدة الواحدة فسوف يصبح من الضروري استخدام طرائق توزيع التيار المتعاكس لغرض الفصل والاستخلاص.

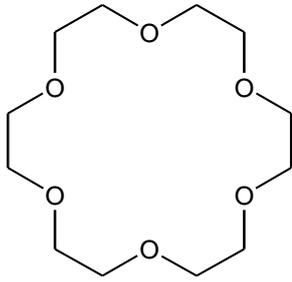
8-1 المركبات الحلقية العيانية والايثرات التاجية:

اكتشفت المركبات التاجية من قبل الباحث (Pederson) عام (1967) اثناء عمله في شركة (Du-Point)، حيث لاحظ ان هناك ناتج ثانوي بشكل بلورات بيض هو bis(2,0,hydroxy phenoxy ethyl ether) ، عند تفاعل (Catechol) مع ثاني كلورو اثيل ايثر (Dichloroethyl ether) وبعد عملية البحث والتشخيص وجد ان هذا المركب هو نوع من مركبات (Macrocyclic Poly ether) واطلق عليه تسمية (dibenzo-18-crown-6).⁽²⁴⁾ بعد ذلك توسعت مركبات الكيمياء الحلقية بفضل ما نشره (Pederson) من بحوث كما قام بتحضير (33) نوع يحتوي على حلقة اروماتية، و (10) نوع يحتوي على حلقة مشبعة و (9) انواع جديدة تحتوي على ذرات الكبريت اضافة الى الاوكسجين^(25, 26). توالى بعد ذلك البحوث حيث تمكن (Lehn)⁽²⁷⁾ عام 1969 وجماعته من اجراء سلسلة من البحوث على مركبات حلقية عيانية عرفت فيما بعد بأسم (Cryptands) حيث سميت باسمه، كذلك اثمرت جهوده مع (Pederson) و (Cram) في حصولهم على جائزة نوبل في الكيمياء عام (1987).^(28, 29)

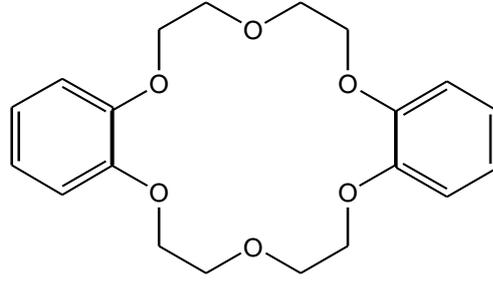
9-1 تسمية المركبات الحلقية العيانية:

عرفت المركبات الحلقية العيانية باسم المركبات التاجية وذلك لشكلها الشبيه بالتاج، حيث سميت المركبات الحلقية الحاوية في تركيبها على ذرات اوكسجين مانحة فقط (Crown ethers) ، أما المركبات الحاوية في تركيبها على ذرات مانحة اخرى مثل ذرات النتروجين (NR,NH) المعوضة ببعض ذرات الأوكسجين فتسمى (Aza crown ethers) و منها الكريبتاند Cryptand، اما المركبات الحاوية على ذرات

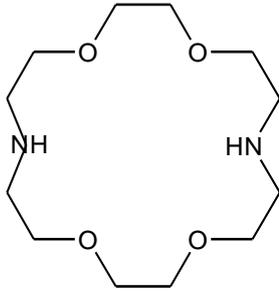
الكبريت إضافة إلى ذرات الأوكسجين فتدعى (Thia crown ethers)؛ وهناك نوع آخر من المركبات يحتوي على الأنواع الثلاثة أعلاه جميعها فيسمى (Aza thia crown ethers) (30, 31).



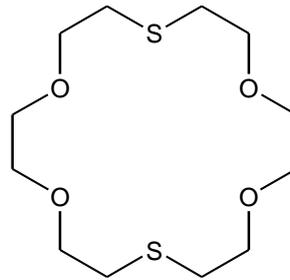
18-crown-6



Dibenzo-18-crown-6



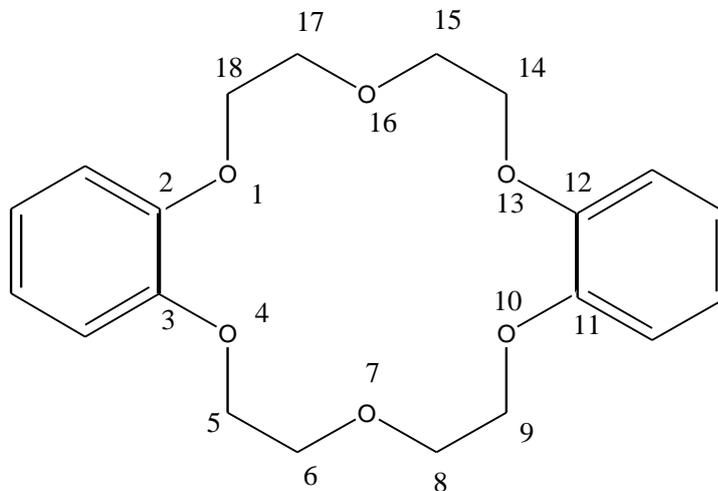
18diazacrown-6



18-dithia-crown-6

أما التسمية حسب نظام (IUPAC) فهي طويلة وصعبة ومعقدة فمثلا المركب الآتي:
فان تسميته تكون (28)

(2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclo octadeca-2,11-diene)



لذلك استبدلت هذه التسمية بطريقة أسهل وأقصر، حيث قام بوضعها (Pedersen) عام (1971) وتتضمن هذه الطريقة (28):

- ذكر عدد المجاميع المعوضة في حلقة الايثر التاجي ونوعها.
 - العدد الكلي للذرات المكونة للحلقة التاجية ثم يذكر بعدها اسم (Crown).
 - يذكر عدد ذرات الأوكسجين المانحة أو الجسور الإيثرية وتسبق كلاً منها بهمزة وصل.
- اما إذا كانت هذه الجسور غير أوكسجينية فتضاف كلمة (Aza) للاسم قبل (Crown)، إذا كانت الذرات هي (النايتروجين)، اما إذا كانت الذرات الجسرية كبريت فتضاف كلمة (Thia)⁽³²⁾.

10-1 خواص المركبات التاجية وتحضيرها:

تمتاز المركبات التاجية بقابليتها على تكوين معقدات مستقرة من خلال ارتباط الذرات الحاوية على زوج الكترولوني حر في تركيبها التاجي مع الجزء الايوني الموجب من املاح بعض الفلزات او ملح الامونيوم او مركب عضوي كضيف حيث يكون الارتباط مع المضيف (الايثر التاجي) من خلال الذرات المانحة للالكترونات (S, N, O)^(33, 34).

كذلك بين (Pederson) القدرة العالية للايثرات التاجية على تكوين معقدات مع املاح الايونات الفلزية وهي عناصر المجاميع (IVB, IIB, IB, IIA, IA) و املاح (RN^+H_2, NH_4^+) من خلال تحضيرهما لعدد من الايثرات التاجية الاروماتية والحلقية^(29,26)

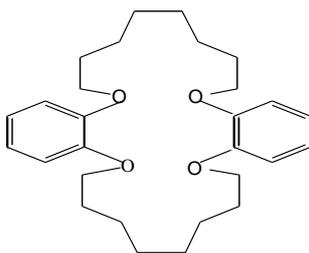
اما بالنسبة لتحضير المركبات التاجية فقد وضع (Pederson) اللبنة الاساس في تحضير مركبات الايثرات التاجية عند تحضيره لمركب (Dibenzo-18C6) الناتج من تفاعل (Catechol) مع (Dichloroethyl ether)⁽⁷⁾.

بعد ذلك حضر عدة مركبات ومنها (33) نوع يحتوي على حلقة اروماتية و (10) نوع يحتوي على حلقة مشبعة كما حضرت (9) انواع جديدة تحتوي على ذرات كبريت اضافة الى الاوكسجين، كذلك حضر عدة مركبات ايثرية ذات سلاسل مفتوحة من الايثرات المتعددة (Poly ethers)^(35, 26).

كما تبين⁽³⁶⁾ الادبيات ان عددا من الباحثين حضروا عدة ايثرات حلقية متعددة، حيث قام كل من (Luttringhaus) بتحضير مركب ايثر حلقي متعدد مشتق من (resorcinol)⁽³⁷⁾. كما حضر (Luttringhaus) ايثر حلقي متعدد مشتق من (Hydroquinone) مع (1,5-and 2,6-dihydroxynaphthalenes)⁽³⁸⁾.

حضر كل من (Adams) و (Whitenill) مركب ايثر حلقي متعدد (hydroquinone)⁽³⁹⁾ كما حضر كل من (Luttringhaus) و (Sichert-Modrow) ايثراً تاجياً متعدداً هو⁽⁴⁰⁾:

(2,3,12,13-dibenzo-1,4, 11,14-tetraoxacyclo eicosa-2,12-diene)

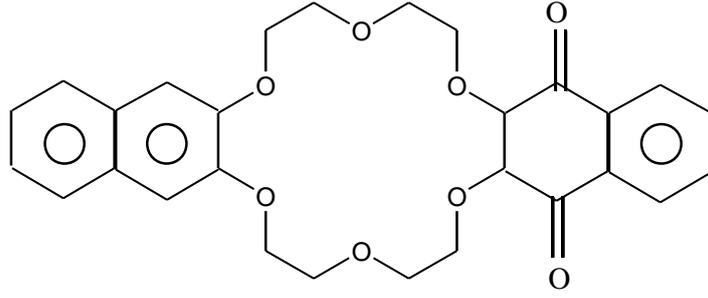


حضر (Ackman) و (Brown) و (Wright) ايثراً حلقياً متعدداً هو:

(2,2,7,7,12,12, 17,17-octamethyl-21, 22, 23, 24-tetraoxaquarterene)
تكتيف (acetone) مع (Furan)⁽⁴¹⁾.

حضر (Bond) وجماعته⁽⁴²⁾ المركب (bichromophoric crown ether)

والمسمى تجارياً (N18C6NQ)



(2,3-dihydrooxynaphthalene-18-crown-6-naphthoquinon)

حيث (N) هو (2,3-dihydrooxynaphthalene)

(NQ) هو (naphthoquinon).

حضر (Kyu-sung Jeong) و (Jong Hyun Kim) ايثراً تاجياً يحتوي على (Kemp's triacid)⁽⁴³⁾. كما حضر (Mario Smet) و (Wim Dehaen) ايثر تاجي يحتوي (Rubicene Moiety)⁽⁴⁴⁾.

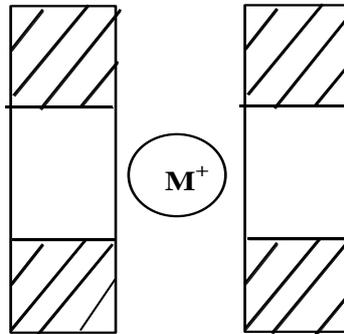
حضر (Lee) وجماعته⁽⁴⁵⁾ مركبات تاجية عدة بالاعتماد على المركب (9,9-Bis-(4-hydroxyphenyl) Fluorene). كما حضر (Yamato) وجماعته⁽⁴⁶⁾ مركباً حلقياً هو (Chiral trans- anti- trans- isomer) للايثر الحلقي (DC-18-C6) عبر تفاعل انزيمي لاجل انتومرات (enantiomer) (DC-18-C6). كما حضر (Marchand) وجماعته⁽⁴⁷⁾ مركبات تاجية هي: (Benzo- containing cage- annulated crown ethers) واستخدامها في تكوين معقدات مع ايون الفضة [Ag(I)] وذلك لكبر حجم فجوة الايثر المحضر. حضر (Yuan) وجماعته⁽⁴⁸⁾ بلوره سائلة اساسها المركب التاجي (DB18-C6) , هي (Schiff Base- type liquid crystalline crown ethers).

11-1 تكوين المعقدات بالارتباط مع الايون الموجب:

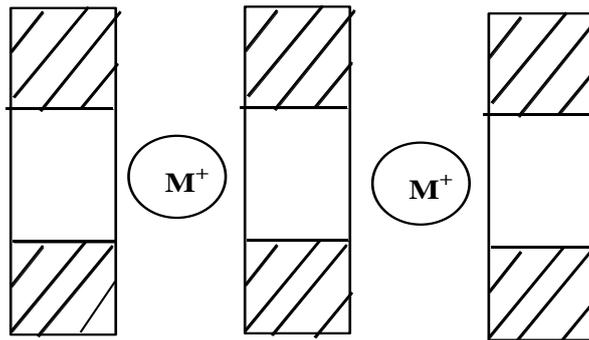
ان عملية الارتباط بين الايثرات التاجية والايونات الموجبة عد من اهم الخصائص التي تمتاز بها الايثرات التاجية، وذلك عن طريق التأثيرات الالكتروستاتيكية ثنائية القطب -ايون (Electrostatic ion-dipole interaction) بين ذرات الاوكسجين المانحة الموجودة في حلقة الايثر التاجي والايونات الموجبة^(24, 6).

ان عملية تكوين المعقد تعتمد بالدرجة الاساس على مدى توافق الحجم بين فجوة الايثر التاجي وقطر الايون الذي سوف يدخلها، مقارنة ببقية الايونات الاخرى التي سوف يتنافس معها وبالاخص في المعقدات المتكونة بطريقة الاستخلاص^(50, 49).

ان اعلى قيمة لثابت الاستقرار هي عندما يكون حجم الايون مقارباً الى حجم فجوة الايثر التاجي كذلك فان قيمة الدالة الحامضية تلعب دوراً كبيراً في تكوين هذه المعقدات^(52, 51). ان المعقدات المتكونة تكون بنسب مختلفة، فهي اما ان تكون بنسبة (1:1) وذلك عندما يكون قطر الايون مقارباً الى فجوة الايثر التاجي (مركب ايثر تاجي: ايون موجب) ويكون المعقد اكثر استقراراً، او قد تكون النسبة (1:2) أي (مركب ايثر تاجي: ايون موجب: مركب ايثر تاجي) وهذا المعقد ياخذ شكلاً يدعى (Sandwiches) او ان يكون بشكل (مركب ايثر تاجي: ايون موجب: ايثر تاجي: ايون موجب: ايثر تاجي) عندما تكون النسبة (2:3) وان شكل المعقد هو (Club- Sandwiches) وكما سلف ذكره فان الاستقرارية تعتمد على نسبة الايون الموجب الى سعة فجوة الايثر التاجي⁽²⁶⁾.



Sandwich Structure



Club-Sandwich Structure

جدول (1-1) الايثرات التاجية المختلفة مع سعة تجاويها وشكلها الفراغي.

Crown ethers	Size of Cavity (Å)	Comment
All 12C4	1.2 → 1.5	Not Coplaner
All 14C4	1.2 → 1.5	Coplaner and Symmetrical
All 15C5	1.7 → 2.2	Coplaner and Symmetrical
All DCH18 C6	2.6 → 3.2	Coplaner and Symmetrical
DB18C6	2.6 → 3.2	Coplaner and Symmetrical
All 12C7	3.4 → 4.3	Cylindrical Symmetry
DB24C8	4.5 → 5.6	Cylindrical Symmetry
DB30C10	> 4	Cylindrical Symmetry

يوضح الجدول (1-1) سعة التجويف للايثرات التاجية المختلفة وشكلها الفراغي (28)، ان عملية ارتباط الايون الموجب مع الايثرات التاجية يتوافق مع مبدأ (ضعيف- مضيف)، حيث يسلك الايثر التاجي سلوك (المضيف) والذي يعرف على انه أي جزيئة تستطيع تكوين معقد من خلال احاطة الضيف (الايون الموجب) بشكل كامل (Incapsulated)، او بصورة اخرى تربط أي مادة خاضعة للتاثير (Bind Substrate) (53).

يلاحظ هذا المبدأ مع الايثرات التاجية وكذلك مع المركبات القفصية (الكربتاند) حيث انها تلتف حول الايون الموجب وترتبط به من خلال اواصر الكترولستاتيكية من نوع (ايون - ثنائي القطب) ويكرهها للماء فانها تلعب دوراً لطرد الى الخارج وكذلك اخفاء الايون الموجب داخل القفص الحلقي (Cage annulated) (54).

هذا وان هناك عدة عوامل تؤثر على استقرارية المعقدات المتكونة ومنها (36):

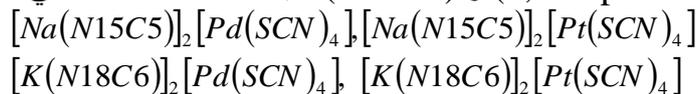
- 1- نسبة حجم الايون الموجب الى قطر فجوة الايثر التاجي، حيث ان كلما كان قطر الايون مقارباً الى فجوة الايثر التاجي فان ثابت الاستقرار سوف يزداد.
- 2- عدد ذرات الاوكسجين المانحة، حيث كلما زاد عدد ذرات الاوكسجين تزداد استقرارية المعقد المتكون.
- 3- ترتيب الذرات المانحة، حيث كلما كانت ذرات الاوكسجين اكثر انتظاماً في المستوي يكون المعقد أكثر استقراراً.
- 4- تماثل ذرات الاوكسجين، كلما كان توزيع ذرات الاوكسجين المانحة متناظراً كان المعقد المتكون اكثر استقراراً.
- 5- قاعدية ذرات الاوكسجين، تزداد الاستقرارية بزيادة قاعدية ذرات الاوكسجين، حيث ان الذرات المرتبطة بذرات الفاتية تكون اكثر قاعدية من المرتبطة بذرات اروماتية.
- 6- الاعاقة الفراغية، فكلما قلت الاعاقة الفراغية تزداد استقرارية المعقد المتكون.
- 7- درجة ميل الايون للاتحاد مع المذيب، لا تتكون المعقدات اذا كان الايون شديد الارتباط مع المذيب.
- 8- الشحنة الكهربائية على الايون الموجب، حيث كلما قلت الشحنة الكهربائية على إزدادت الاستقرارية.

لـ (O-dichlorobenzen)، حيث تم الحصول على معامل فصل لليود (I) في المحاليل العائدة لـ (HCl) و (HF).

حضر (Starynowicz)⁽⁷⁰⁾ معقدين للعنصر (Sm^{2+}) بواسطة الاختزال الكهروكيميائي في محلول (Methanol- tetrahydrofuran) باستخدام (18-crown-6) و (15-crown-6) وكانت المعقدات على النحو التالي

($Sm(18-crown-6) (ClO_4)_2$) و ($Sm(15-crown-5)_2 (ClO_4)_2$)، حيث كانت نسبة الفلز الى العضيدة هي (1:1) مع العضيدة (18-crown-6) و (2:1) مع العضيدة (15-crown-5).

تمكن (Dou) وآخرون (71) من تحضير معقد جديد للبلاديوم (Pd) والبلاتين (Pt) باستخدام (N15C5) (2,3-naphtho-15-crown-6) و (N18C6) حيث كانت المعقدات هي:



تم تشخيص المعقدات بواسطة (Signale-Crystal, X-ray diffraction, FT-IR Spectra, elemental analysis)، حيث تبين ان شكل المعقد هو (Zigzag chain) مرتبط بأواصر ($\pi - \pi$) قوية بين كل مجموعتين متجاورتين من (naphthylene) لكل (Niscs).

حضر (Liddle) وآخرون (72) معقدات لايونات العناصر القلوية الثقيلة (Rb, Cs) مع عدد من المركبات التاجية مثل (18C6, 15C5, 12C4) وباستخدام الأشعة السينية تبين ان شكل المعقدات هي (Sandwich) من نسبة العضيدة الى الفلز هي (1:2).

استخلص (Al-Shirify) وآخرون (73) المنغنيز (II) بواسطة الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في (1,2-DCE) والبنزين والنايتروبنزين، حيث تم ايجاد الصيغة المتوقعة من خلال استخدام النسبة المولية فكانت النسبة (1:1) وكذلك تم ايجاد الدوال الترموديناميكية ($\Delta G_{ex.}, \Delta S_{ex.}, \Delta H_{ex.}$) لعملية الاستخلاص هذه، كما درس (Holzberger) وآخرون (74) شكل المعقدات المتكونة ومرورتها بمزج (Hexathia crown ethers) مع البلاديوم (II) ومع الفضة بواسطة (1H NMR) و (^{13}C NMR) والطرائق الطيفية، حيث وجد ان المعقد يتكون بسرعة مع ايون الفضة (I) بينما يتكون ببطء مع ايون البلاديوم (II) وكانت نسبة الايون الى اللانجئة هي (1:1) وكان شكل المعقد هو كروي ذو نهايات (Global minima structur) تعود مرونة المعقد الى التاثر بين ايون الفضة او البلاديوم مع ذرات الكبريت الموجود في الايثر التاجي.

استخلص (Al-Shirify) وآخرون (75) الكوبلت (II) بواسطة الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في (1,2-DCE) والبنزين والنايتروبنزين، كذلك تم دراسة الدوال الترموديناميكية وكانت الصيغة المتوقعة للمعقد من خلال استخدام طريقة النسب المولية فكانت النسبة (2:2:1) والصيغة المتوقعة $[Na : DB18C6 : Co(SO_3)_2]$.

كما تمكن (Al-Shirify) وآخرون (76) من حساب طاقة التنشيط لعملية استخلاص المنغنيز (II) بواسطة الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في (1,2-DCE) والبنزين والنايتروبنزين، وقد عينت الخصائص الفيزيائية مثل معامل الانكسار (R.I)، ودرجة الانصهار (m.p)، والتوصيلية الالكترونية، كما تم حساب نسبة المعقد المتكون وكانت (1:1) وكذلك ثابت الاستقرار للمعقد ($K_{st.}$) كان (2.5 $\times 10^5$).

تمكن (Hossin) وآخرون (77) من استخلاص الاريديوم (IV) (Iridium) من الوسط الحامضي لحامض (HCl) باستخدام الايثر التاجي (DC18C6) المذاب في الكلوروفوم، وتم استخدام تقنية (ICP- AES) في تقدير كمية الاريديوم المستخلص.

تمكن Reddy وآخرون (78) من استخلاص اللانثيدات (III) Nd، و (III) Eu، و (III) Tm من المحلول المائي لنتريبات العناصر السالفة الذكر باستخدام الايثرات التاجية (DB18C6, B18C6, DC18C6, 18C6) المذاب في الكلوروفوم بوجود (HFBPI) (3-Phenyl-4-(4-Fluorobenzoyl)-5-isoxazolono)، حيث وجد ان اعلى نسبة استخلاص تكون على النحو التالي (DC18C6 > 18C6 > B18C6 > DB18C6).

تمكن (Geogiev) وآخرون (79) من استخلاص اللانثانيدات (II) Yb، (II) Gd، (II) Pr بواسطة الايثرات التاجية (Biscs) و (DH18C6) و (18C6) المذابة في رباعي كلوريد الكربون (CCl_4) بوجود حامض (Heptanoic acid) ($H_3C(CH_2)_5COOH$)، وتم دراسة تاثير (Synergistic effect). حيث وجد ان (Pr) يستخلص بواسطة حامض الهيبتونويك ويكون معقد ($Pr(HA_2)_3$) بينما بقية العناصر تكون معقدات بالصورة الآتية:



لمجاميع الايثرات التاجية (DH18C6 و 18C6) فان تاثير (Synergistic effect) يكون معدوما والاستخلاص يكون فقط بواسطة الايثرات التاجية.

استخلص (Al-Haderi) وآخرون⁽⁸⁰⁾ الموليبدنيوم (Mo(VI)) على هيئة كيانه الاينيوني (MoO_4^{-2}) او ($HMoO_4^-$) بوساطة الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في (DCM)، وتم تعيين قيم D_{Mo} وكذلك تم دراسة اختلاف قطبية المذيب ودراسة الدوال الترموديناميكية وكانت الصيغة المقترحة للمعقدات المستخلصة للطور العضوي هي $[M^+ DB18C6HMoO_4^-]$ و $[M^+ DB18C6)_2 MoO_4^{-2}]$ حيث (M) يمثل العناصر القلوية.

تمكن (Al- Rekabi) وآخرون⁽⁸¹⁾ من استخلاص الزنك (II) بوساطة (PDB18C6) من المحاليل الحامضية $[HNO_3, H_2SO_4, HCl]$ ومن المحاليل المتعادلة $[NaI و KI و NaCl و KCl و Na_2S_2O_3 و KCN]$ وشملت هذه الدراسة مناقشة ترموديناميكية لعملية الاستخلاص وحركية التفاعل بالاعتماد على النتائج التي تم الحصول عليها.

تمكن (Al-Shirify) وآخرون⁽⁸²⁾ من فصل النيكل (II) من مزيج من ايونات النحاس (II) والكوبلت (II) والزنك (II) والحديد (II) بوساطة عمود معبأ بمادة (PDB18C6) بوصفة مبادلات ايون جديد، حيث وجدوا ان النيكل يغادر العمود عند امرار محلول (8-9) مول . لتر⁻¹ من (HCl) بينما تحتجز بقية الايونات على العمود والتي تم استردادها باستعمال محلول (5) مول. لتر⁻¹ من (HNO_3) وبمعدل سرعة جريان 1.5 مللتر / دقيقة.

حضر (Ali) وآخرون⁽⁸³⁾ قطباً انتقائياً لايون (Hg(II)) مستخدماً المادة البوليمرية (Poly vinyl chloride) (PVC) والمواد الملدنة (Di- Octyl Phosphate) (DOPH) و (Di- (DBPH) و (Butyl phosphate) (AP) و (Acetophenone) معتمداً على المركب التاجي (Hexathia-18- crown-6-tetraone) واطهر القطب استجابة نيرستية لايونات Hg^{+2} بمدى تراكيز واسعة تتراوح بين $(1 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-4})$ مول. لتر⁻¹، وعمر تشغيل لا يقل عن ثلاثة اشهر وبمدى (pH) يتراوح بين (0.5-2.0).

حضر (Al-Rufaie)⁽⁸⁴⁾ اقطاباً انتقائية سائلة باستخدام الايثر التاجي (DB18C6) واستخدامها في تقدير ايون الكوبلت (II) والنيكل (II) بالاعتماد على عدد من المواد الملدنة واطهرت النتائج ان قيم الميل لهذه الاقطاب تتراوح بين 31-32.5 (mV/ decade) وكان مدى الاستجابة $(10^{-8} - 10^{-10})$ مول. لتر⁻¹ ولمدى (pH) يتراوح بين (3-10) لكلا الايونين Ni^{2+}, Co^{2+} .

13-1 كيمياء البلاديوم:

البلاديوم عنصر من عناصر الدورة الانتقالية الثانية، لونه ابيض اكتشف لأول مرة من قبل وليام ولستن عام 1803، تبلغ درجة انصهاره 1552°م ودرجة غليانه 2927°م وتبلغ كثافته عند 293 (K) فتبلغ (12.02 g/cm^3) ، وتقدر نسبة وجود البلاديوم في قشرة الارض حوالي $(1 \times 10^{-6} \%)$ ⁽⁸⁵⁾.

يمتاز البلاديوم بحالات تاكسد متعددة هي $(+2, +4)$ وتعد الحالة التاكسدية $(+2)$ هي الاكثر استقراراً وان شكل المعقدات عند هذه الحالة التاكسدية هو مربع مستوي حيث تستعمل الاوربتالات الهجينة (dsp^2) وتمتاز هذه المعقدات بانها دايا مغناطيسية⁽⁸⁶⁾.
يترسب البلاديوم على شكل هيدروكسيد البلاديوم $Pd(OH)_2$ عند $(pH \approx 4)$ ⁽¹⁹⁾.

يكون البلاديوم العديد من المعقدات تكون جميعها دايا مغناطيسية، حيث يكون معقدات عند وجود مجاميع السيانيد والنثرو ومع الهالوجينات حيث تكون صيغة المعقدات هي $M_2[PdX_4]$ حيث يمثل (M) احد العناصر الموجبة و (X) هو احد الهالوجينات ويكون مع الامونيا نوعين من المعقدات هما $[Pd(NH_3)_2 X_2]$ و $[Pd(NH_3)_4] X_2$ ويكون المعقد الاخير بهيئتي سز- وترانز، اما بالنسبة للحالة التاكسدية $(+4)$ للبلاديوم فانها تكون مركبات بسيطة وقليلة نسبياً وتشمل الاوكسيد والكبريت^(87, 89).

14-1 استخدامات البلاديوم⁽⁸⁸⁾:

يستخدم البلاديوم لامتناسص كميات كبيرة من الهيدروجين تصل حجمها تقريباً الى (900) مرة من حجم الفلز نفسه عند درجة حرارة (80)°م. كما يستخدم البلاديوم كعامل مساعد جيد في

تفاعلات اضافة الهيدروجين (Hydrogenation) وتفاعلات سحب الهيدروجين (Dehydrogenation). كما يستخدم البلاديوم في المختبرات والمصانع كعامل واقٍ ضد عمليات التآكل والصدأ. و يستخدم كسبيكة في صناعة المجوهرات والادوات الطبية. كما يستخدم كموصل للتيار الكهربائي وفي تنقية غاز الهيدروجين (H_2).

15-1 موجز الدراسات السابقة حول البلاديوم:

هناك العديد من الدراسات حول عنصر البلاديوم وندرج ادناه بعضاً منها:-
 استخلص (Forsythe) وآخرون (89) البلاديوم على هيئة معقد مع الثاوسيانايت (Palladium thiocyanate Complex) بوجود البردين (Pyridine) حيث كان حد الكشف لهذه الطريقة هو (10) مايكروغرام. لتر⁻¹ وقيمة (RSD) هي 0.8%.
 استخلص (Egli) (90) البلاديوم على شكل (Palladium Chloride Complex) من الوسط الحامضي لحمض الهيدروكلوريك بوجود (2-Chloropyridine) حيث بلغ حد الكشف لهذه الطريقة (20) مايكروغرام. لتر⁻¹ وقيمة (RSD) هي 0.9%.
 استخلص (Mizuike) وآخرون (91) كميات قليلة جداً من البلاديوم (Microgram quantities) من الاوساط الحامضية وذلك بواسطة تكوينه ملغماً مع الزئبق حيث بلغت قيمة حد الكشف (4) مايكروغرام. لتر⁻¹ وقيمة (RSD) 0.6%.
 استخلص (Fraser) وآخرون (92) البلاديوم بواسطة (Dimethyl glyoximate) من الوسط الحامضي بوجود (Chloroform) حيث كان حد الكشف لهذه الطريقة (25) مايكروغرام. لتر⁻¹ وقيمة (RSD) هي 11%. كما تمكن (Bode) (93) من استخلاص البلاديوم بشكل معقد هو (Palladium Dithiocarbamate Complex) بوجود الكلوروفوم حيث بلغ حد الكشف لهذه الطريقة (17) مايكروغرام. لتر⁻¹ وقيمة (RSD) 1.1%.
 درس (Takahiko) وآخرون (94) ميكانيكية استخلاص البلاديوم مع حامض (Didodecyl monothiophosphoric acid) في (n-heptane), و تم تحديد الخطوة المحددة للسرعة عند تكوين المعقد، كما تم مقارنة سرعة استخلاص البلاديوم بوجود (n-heptane) حيث وجد انها افضل بوجود (n-heptane).
 كما تمكن (Vanhaeske) وآخرون (95) من تقدير البلاديوم في سبيكة تحتوي على مجموعة النيكل بواسطة تقنية (LA. ICP. MS) (Laser ablation-ICP- mass Spectrometry) حيث وجد ان حد الكشف لهذه الطريقة هو (100) نانو غرام. لتر⁻¹ وكانت قيمة (RSD) 15%.
 تمكن (Limbeck) وآخرون (96) من تقدير البلاديوم من نماذج من الغبار الجوي وغبار الطرق بواسطة تقنية الحقن الجرياني (Flow Injection) حيث يكون البلاديوم معقداً مع المركب (N,N-diethyl-N-benzyl thiourea) حيث كان حد الكشف لهذه الطريقة هو (30) نانو غرام. لتر⁻¹ وكانت قيمة (RSD) 3.9%.
 درس (Trzeciak) وآخرون (97) امكانية استخدام البلاديوم (كعالق) في تحفيز تفاعل (Methoxy carbonylation). كما تمكن (Chen) وآخرون (98) من تشخيص سبائك ذات حجم صغير جداً (Nanoparticle) من (Ag-Pd) و (Au-Pd) بواسطة استخدام الليزر المحتث حيث تمكنوا من ايجاد نسبة كل عنصر في السبيكة حيث كانت في سبيكة (Ag-Pd) هي (2:1). اما سبيكة (Au-Pd) فهي (1:1) كذلك تم دراسة حجم كل حبيبة في السبيكة حيث كان (3.9nm ± 1.2nm) و (4.3nm ± 1.1nm) لسبيكة (Ag-Pd) اما الاخرى فكانت (7.3nm ± 2.0nm) و (5.4nm ± 2.0nm) لسبيكة (Au-Pd).
 درس كل من (Bartlett) و (Marwan) (99) امتصاص الهيدروجين على سطح فلم من البلاديوم في وسط حامضي لحمض الكبريتيك بوجود كميات قليلة من البلاديوم موجودة (مغمورة) على سطح الفلم. وجد من خلال دراسة ميكانيكية الامتصاص ان البلاديوم يمتص الهيدروجين ويحوّله الى (β -hydride) والذي يؤدي الى زيادة امتصاص الهيدروجين على سطح البلاديوم.

رسب (Jeckwerth) وآخرون (100) كميات قليلة جداً (Traces) من البلاديوم على شكل كبريتيد البلاديوم بوجود الرصاص حيث بلغ حد الكشف لهذه الطريقة (2) مايكروغرام. لتر⁻¹ وقيمة (RSD) 2%. كما تمكن (Manku) وآخرون (101) من ترسيب البلاديوم بواسطة تكوينه معقداً مع المركب (3-nitrozo-4- hydroxy coumarm) حيث بلغ حد الكشف لهذه الطريقة (20) مايكروغرام. لتر⁻¹ وقيمة (RSD) 1.1%.

فصل كل من (Hossin) و (Honjo) (102) البلاديوم من الوسط الحامضي لحامض الهيدروكلوريك وبوجود ملح ثايوسيانات البوتاسيوم باستخدام الايثر التاجي (DCH18C6). ذلك بالاعتماد على تكوين معقد الترابط $[K_2.L.Pd(SCN)_4]$ ، وتم استخدام هذه الطريقة لتقدير الكميات الضئيلة من البلاديوم بوجود (Chloroplatinie acid) و (Rhodium chloride) حيث بلغت قيمة حد الكشف لهذه الطريقة (2) مايكروغرام. لتر⁻¹ وقيمة (RSD) 0.4%.

16-1 الهدف من البحث:

- 1- دراسة الظروف الفضلى لاستخلاص البلاديوم (Pd^{2+}) بمختلف الاوساط وايجاد افضل وسط للاستخلاص باستخدام المركبين التاجيين (DB8C6 , DB24C8)
- 2- دراسة تاثير المذيب على عملية الاستخلاص.
- 3- دراسة الدوال الترموديناميكية للمعقدات المتكونة ($\Delta S_{ex.}$, $\Delta G_{ex.}$, $\Delta H_{ex.}$).
- 4- دراسة تاثير بعض الايونات المتداخلة السالبة والموجبة.
- 5- دراسة ثباتية المعقدات وتحديد اشكالها.

الفصل الثاني

الجزء العملي (Experimental)

1-2 الأجهزة المستخدمة (Apparatus)

1- مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ثنائي الحزمة .

Double beam UV-Vis Spectrophotometer, (Centra 5, Australia)

2- جهاز الرج الميكانيكي.

Shaker, Wrist Action, Burvell Corporation, PA, U.S.A

3- جهاز قياس الدالة الحامضية.

pH Meter – Knick – Digital pH Meter- England.

4- ميزان حساس ذو أربعة مراتب.

Digital Balance, Sartorius, (BP, 3015- Germany).

5- حمام مائي.

Water bath, Gesellschaft für Labortechnik, Germany.

2-2 المواد الكيميائية المستخدمة (Chemicals)

استخدمت المواد الكيميائية المبينة في الجدول (1-2) وتم ذكر الشركات المجهزة لها ودرجة نقاوتها

جدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة ودرجة نقاوتها والشركة المجهزة لها.

ت	المادة	الصيغة	الشركة	النقاوة
1	Dibenzo-18-crown-6	DB18C6	Merck	98.0 %
2	Dibenzo-24-crown-8	DB24C8	Merck	98.0 %

3	Palladium	Pd	Fluka	98.0 %
4	1,2- Dichloroethane	1,2-DCE	Fluka	99.9 %
5	Dichloromethane	DCM	Fluka	99.0 %
6	Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	Merck	99.0 %
7	Nitrobenzene	C ₆ H ₅ NO ₂	Merck	99.0 %
8	Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	BDH	99.0 %
9	Benzene	C ₆ H ₆	BDH	99.7 %
10	Hydrochloric acid	HCl	Merck	Analar
11	Nitric acid	HNO ₃	Merck	Analar
12	Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	Riedel-Dehean	Analar
13	Potassium hydroxide	KOH	Fluka	98.0 %
14	Sodium hydroxide	NaOH	Fluka	97.0 %
15	Lithium chloride	LiCl	Merck	98.0 %
16	Sodium chloride	NaCl	Merck	99.0 %
17	Potassium chloride	KCl	Merck	98.0 %
18	Rubidium chloride	RbCl	Merck	98.0 %
19	Magnesium chloride	MgCl ₂	Fluka	98.0 %
20	Calcium chloride	CaCl ₂	Fluka	98.0 %
21	Strontium chloride	SrCl ₂	Fluka	98.0 %
22	Barium chloride dihydrate	BaCl ₂ .2H ₂ O	Merck	99.0 %
23	Nickel (II) chloride hexahydrate	NiCl ₂ .6H ₂ O	Merck	99.0 %
22	Cadmium chloride dihydrate	CdCl ₂ .2H ₂ O	Merck	99.0 %
23	Potassium bromide	KBr	M&B	99.0 %
24	Potassium iodide	KI	Fluka	98.0 %
25	Sodium fluoride	NaF	Fluka	99.0 %
26	Ammonium chloride	NH ₄ Cl	Fluka	98.0 %

3-2 تحضير المحاليل القياسية

Preparation of Standard Solutions

1-3-2 محلول أيون البالاديوم (II) القياسي الخزين (1 ملغرام / مل)⁽¹⁹⁾

Standard Stock Solution of Palladium (II) [1mg Pd/ml]

تم تحضير محلول قياسي (خزين) لأيون البالاديوم (II) بتركيز (1mg/ml) وذلك بإذابة (1) غرام من عنصر البالاديوم في مزيج من (3 ml of conc.HCl + 1 ml of conc. HNO₃) ومن ثم اكتمال الحجم إلى (1) لتر بالماء المقطر ، حيث تم تحضير محلول بتركيز [4-10 x 1.1] مول/لتر من المحلول الخزين وذلك بإجراء عمليات تخفيف متعاقبة واستعمل هذا المحلول في عموم التجارب.

2-3-2 محلول الايثر التاجي (DB18C6) القياسي الخزين (0.01) مول/ لتر

Standard Stock Solution of Crown Ether DB18C6

حضر من إذابة (0.3604) غم من مادة DB18C6 في (100) مليلتر 1,2-DCE في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر.

3-3-2 محلول الايثر التاجي (DB24C8) القياسي الخزين (0.01) مول/ لتر

Standard Stock Solution of Crown Ether DB24C8

حضر من إذابة (0.4482) غم من مادة DB24C8 في (100) مليلتر من DCM في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر.

4-3-2 محلول يوديد البوتاسيوم (KI) (20 % w/v)

Standard Stock Solution of Potassium Iodide (KI)

حضر بإذابة (20.0000) غم من مادة KI في الماء المقطر واطافة (5) مليلتر من محلول اليود الحر بتركيز (0.01 % w/v) ثم يكمل الحجم الى (100) مليلتر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر.

5-3-2 محلول حامض الاسكوريك (Ascorbic acid) (1.0 % w/v)

Standard Stock Solution of Ascorbic acid

حضر بإذابة (1.0000) غم ف قنينة حجمية سعة (100) مليلتر ثم اكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر.

6-3-2 محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) 6.0 مول /لتر

Standard Stock Solution of Potassium Hydroxide (KOH)

حضر بإذابة (33.6660) غم من هيدروكسيد البوتاسيوم في كمية قليلة من الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى (100) مليلتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر.

7-3-2 محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) 6.0 مول /لتر

Standard Stock Solution of Sodium Hydroxide (NaOH)

حضر بإذابة (24.0000) غم من هيدروكسيد الصوديوم في كمية قليلة من الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى (100) مليلتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر.

8-3-2 محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) 3.5 مول /لتر

Standard Stock Solution of Potassium Chloride (KCl)

حضر بإذابة (26.0960) غم من كلوريد البوتاسيوم في كمية قليلة من الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى (100) مليلتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر.

9-3-2 محلول كلوريد الصوديوم (NaCl) 3.5 مول /لتر

Standard Stock Solution of Sodium Chloride (NaCl)

حضر بإذابة (20.4540) غم من كلوريد الصوديوم في كمية قليلة من الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى (100) مليلتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر.

10-3-2 محلول كلوريد الأمونيوم (NH₄Cl) 3.5 مول /لتر

Standard Stock Solution of Ammonium Chloride (NH₄Cl)

حضر بإذابة (18.7215) غم من كلوريد الامونيوم في كمية قليلة من الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى (100) مليلتر من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100) مليلتر.

11-3-2 المحاليل القياسية الخزينة للأيونات الموجبة والسالبة

Standard Stock Solution of Cations and Anions

تم تحضير المحاليل القياسية الخزينة للأيونات الموجبة (أحادية – ثنائية) التكافؤ , وكذلك للأيونات السالبة (أحادية التكافؤ) وذلك بإذابة الأوزان المحسوبة لأملاح هذه الأيونات بكمية قليلة بالماء المقطر ومن ثم إكمال الحجم إلى (50) مليلتر بالماء المقطر كما في الجدول (2-2)

جدول (2-2) طرائق تحضير المحاليل القياسية

المادة	التركيز مول/لتر	الوزن غم/50مليلتر
LiCl	0.5	1.0597
RbCl	0.5	3.0230
MgCl ₂	0.5	2.3805
CaCl ₂	0.5	2.7747
SrCl ₂	0.5	3.9655
BaCl ₂ .2H ₂ O	0.5	6.1081
NiCl ₂ .2H ₂ O	0.5	5.9430
CuCl ₂	0.5	3.3612
CdCl ₂ .2H ₂ O	0.5	5.4850
NaF	0.5	1.0497
KBr	0.5	2.9752

4-2 طرائق العمل لاستخلاص البلاديوم (II) (Procedures)

1-4-2 بناء منحنى المعايرة للبلاديوم (II)

Construction of Calibration Curve for Pd (II)

تم تعيين منحنى المعايرة للبلاديوم (II) وذلك من خلال تحضير سلسلة من المحاليل القياسية للبلاديوم من المحلول الخزين وبطريقة التخفيف حيث تراوحت التراكيز المحضرة من (1.6660 - 16.6650) جزء بالمليون أي ($10^{-5} \times 1.5660$ - $10^{-4} \times 1.5660$) مول / لتر, ويتم قياس امتصاصية المحاليل باستخدام جهاز قياس امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية عند الطول الموجي للقياس (410 nm) بعد إضافة⁽¹⁹⁾ (1) مللتر (1:1) من حامض (HCl) و (0.5) مللتر من (Ascorbic Acid) و (2) مللتر من محلول (KI) المحضر كما في الفقرة (2-3-4) حيث يتم رسم العلاقة بين الامتصاصية والتراكيز وفيه يتم حساب تراكيز البلاديوم, وبعد معالجة النتائج بطريقة Least Square Method, يتم إيجاد العلاقة الآتية: -

$$[M^{+n}] = (\text{Abs.} - \text{Intercept}) / \text{Slope} \dots (2-1)$$

ومن خلال علاقة الخط المستقيم في الشكل (1-3) وجد أن :-

$$R^2 = 0.9997$$

$$\text{Slope} = 10130$$

$$\text{Intercept} = 0.001$$

2-4-2 طريقة استخلاص البلاتيوم (II)

Solvent Extraction of Palladium (II)

يتم تحضير محلول قياسي لأيون البلاتيوم (II) بتركيز [1.1×10^{-4}] مول/لتر باستعمال محلول أيون البلاتيوم (II) القياسي الخزين ذي التركيز (1 mg/ml) وذلك بتخفيف الحجم المطلوب بالماء المقطر. ينقل من هذا المحلول (5) مللتر إلى دورق مخروطي ثم يكمل الحجم إلى (15) مللتر ويوصف هذا الحجم طوراً مائياً، وبعد ذلك يضاف (10) مللتر من محلول (10^{-3} x 1) مول/لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في (1,2-DCE) أو (DB24C8) المذاب في (DCM) ليصبح الحجم الكلي (25 ml). يتم رج الطورين لمدة (30) دقيقة بواسطة جهاز الرج الميكانيكي، وبعد الرج يتم فصل الطور العضوي عن المائي بواسطة قمع الفصل ويتم تعيين تراكيز البلاتيوم في الطور المائي (المتبقي) بالاعتماد على الطريقة الطيفية المذكورة في الفقرة (1-4-2) حيث يتم حساب تركيز البلاتيوم المتبقي، أما تركيز الأيون المستخلص إلى الطور العضوي فيحسب من خلال طرح كمية الأيون المتبقي في الطور المائي من تركيز الأيون الكلي، او يرج الطور العضوي مع محلول مائي حامضي بتركيز (0.5) مول. لتر⁻¹ حامض النتريك حيث يسترد البلاتيوم من الطور المائي الى الطور العضوي وعلى شكل عدة دفعات (5) دفعات.

3-4-2 تعيين نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص

Determination of the distribution ratio and the percent Extracted

من معرفة تركيز البلاتيوم (II) في الطور المائي والطور العضوي بعد عمليات الاستخلاص يتم إيجاد قيم نسبة التوزيع (D_{ex}) والنسبة المئوية للاستخلاص % E. لقد وجد أن تركيز البلاتيوم المحسوب بطريقة الانتزاع مساوياً إلى الفرق بين التركيز الابتدائي وتركيزه في الطور المائي بعد عملية الاستخلاص. وقد اعتمد أسلوب الفرق في حساب قيم نسبة التوزيع اسهل وذلك لأن التعامل مع الطور المائي أسهل من التعامل مع الطور العضوي وتحسب قيم D_{ex} و E % من المعادلات الآتية^(9,8) حيث $D = K_d$:-

$$D_{ex} = \frac{C_{org.}}{C_{aq.}} * \frac{V_{org}}{V_{aq}} \dots\dots\dots(2-2)$$

أما قيمة % E فقد تم حسابها من العلاقة الآتية :

$$E \% = \frac{D}{D + (V_{org} / V_{aq})} * 100 \dots\dots\dots(2-3)$$

تمثل D_{ex} نسبة التوزيع.

أما % E فتمثل النسبة المئوية للاستخلاص.

حيث أن :

$$C_{org.} = \text{تركيز الأيون في الطور العضوي.}$$

$$C_{aq.} = \text{تركيز الأيون في الطور المائي.}$$

$$V_{org} = \text{حجم الطور العضوي بالمللتر.}$$

$$V_{aq} = \text{حجم الطور المائي بالمللتر.}$$

5-2 دراسة تأثير العوامل المؤثرة على قيم نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص.

The Study of the effect of Different Parameters on (D) and (E %) Values

لغرض اختيار الظروف المثلى للاستخلاص تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة الآتية على قيم نسبة توزيع والنسبة المئوية للاستخلاص :

2-5-1 تأثير الدالة الحامضية (pH) للطور المائي على النسبة المئوية للاستخلاص

Effect of pH of aqueous phase on the E% value

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية pH للطور المائي على النسبة المئوية للاستخلاص E % لاستخلاص محاليل تحوي على أيون البلاديوم (II) بتركيز [1.1×10^{-4}] مول/لتر وبحجم (15) مللتر مع (10) مللتر من الايثر التاجي بتركيز [1×10^{-3}] مول/لتر عند دوال حامضية تتراوح من (12-1) حيث تم ضبط الدوال الحامضية وذلك بإضافة قطرات من حامض الهيدروكلوريك المخفف أو محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف إلى المحاليل المائية للأيون البلاديوم (II).

2-5-2 تأثير اختلاف زمن التماس على النسبة المئوية للاستخلاص

Effect of Contact Time on the E% value

أجريت عمليات الاستخلاص عن طريق رج (15) مللتر من محلول البلاديوم (II) الحاوي على [1.1×10^{-4}] مول/لتر بوجود (10) مللتر من الايثر التاجي بتركيز [1×10^{-3}] مول/لتر بوصفه طوراً عضوياً صلباً وبأزمان استخلاص مختلفة تراوحت بين (5 - 50) دقيقة للأثير التاجي DB18C6 عند داله حامضية (pH=7), أما بالنسبة للأثير التاجي DB24C8 فكانت أزمان الرج بين (5-50) دقيقة وداله حامضية (pH=4) لاستخراج أفضل زمن تماس للاستخلاص.

2-5-3 تأثير اختلاف قطبية المذيب على قيمة النسبة المئوية للاستخلاص

Effect of Solvent Polarity on the E% value

بعد ضبط الظروف الفضلى للاستخلاص من داله حامضية وزمن تماس تم استخدام (10) مللتر بتركيز [1×10^{-3}] مول/لتر من الايثرين التاجيين مذابين في مذيبات مختلفة هي (1,2-DCE, DCM, Benzene, Chlorobenzene, Nitrobenzene, Toluene, mix. Of (50:50), (70:30) Toluene: Nitrobenzene) ودرس تأثير كل من هذه المذيبات على النسبة المئوية للاستخلاص (E %) لتركيز محدد [1.1×10^{-4}] مول/لتر من البلاديوم (II).

2-5-4 تأثير اختلاف تركيز الحامض المستعمل ونوعه على نسبة التوزيع

Effect of Concentration and Type of Acid on the distribution ratio

تم حساب قيم نسبة التوزيع (D) لاستخلاص [1.1×10^{-4}] مول/لتر من البلاديوم (II) المذاب في (15) مللتر في أوساط حامضية مختلفة (HNO₃, H₂SO₄, HCl) وبتراكيز مختلفة تراوحت بين (0.01 - 3.00) مول/لتر بوصفها اطواراً مائياً مع (10) مللتر بتركيز [1×10^{-3}] مول/لتر من الايثر التاجي الذي يمثل الطور العضوي وبزمن تماس مقداره (30) دقيقة.

2-5-5 تأثير اختلاف تركيز القاعدة المستعملة ونوعها على نسبة التوزيع

Effect of Concentration and Type of Base on the distribution ratio

تم حساب قيم نسبة التوزيع (D) لاستخلاص [1.1×10^{-4}] مول/لتر من البلاديوم (II) المذاب في (15) مللتر من أوساط قاعدية مختلفة (KOH, NaOH) وبتراكيز مختلفة تراوحت بين (0.01 - 3.0) مول/لتر بوصفها اطواراً مائياً مع (10) مللتر بتركيز [1×10^{-3}] مول/لتر من الايثر التاجي الذي يمثل الطور العضوي وبزمن تماس مقداره (30) دقيقة.

6-5-2 تأثير اختلاف تركيز الملح المستعمل ونوعه على نسبة التوزيع

Effect of Concentration and Type of Salt on the distribution ratio

تم حساب قيم نسبة التوزيع (D) لاستخلاص [$10^{-4} \times 1.1$] مول/لتر من البلاديوم (II) المذاب في (15) مللتر من أوساط أملاح مختلفة (NH₄Cl, KCl, NaCl) وبتراكيز مختلفة تراوحت بين (0.001 – 2.0) مول/لتر بوصفها أطواراً مائية مع (10) مللتر بتركيز [$10^{-3} \times 1$] مول/لتر من الايثر التاجي الذي يمثل الطور العضوي وبزمن تماس مقداره (30) دقيقة.

7-5-2 تأثير وجود بعض الأيونات الموجبة على النسبة المئوية للاستخلاص

Effect of Cations on the E% value

تم حساب قيم النسبة المئوية لاستخلاص [$10^{-4} \times 1.1$] مول/لتر من البلاديوم (II) من وسط مائي يحتوي على تركيز ثابت [0.1] مول/لتر من الأيونات الموجبة (ليثيوم, ربيديوم, مغنيسيوم, كالسيوم, سترونشيوم, باريوم, نيكل, كاديوم) بحيث يكون حجم الطور المائي (15) مللتر مع (10) مللتر من الايثر التاجي بتركيز [$10^{-3} \times 1$] مول/لتر بعد تهيئة الظروف الفضلى لعملية الاستخلاص.

8-5-2 تأثير وجود بعض الأيونات السالبة على النسبة المئوية للاستخلاص

Effect of Anion on the E% value

تم حساب قيم النسبة المئوية لاستخلاص [$10^{-4} \times 1.1$] مول/لتر من البلاديوم (II) من وسط مائي يحتوي على تركيز ثابت [0.1] مول/لتر من الأيونات السالبة (فلور, بروم, يود) بحيث يكون حجم الطور المائي (15) مللتر مع (10) مللتر من الايثر التاجي بتركيز [$10^{-3} \times 1$] مول/لتر بعد تهيئة الظروف الفضلى لعملية الاستخلاص.

9-5-2 تعيين الدوال الترموديناميكية

Evaluation of some thermodynamics Functions

تمت دراسة الدوال الترموديناميكية بعد تهيئة الظروف الفضلى لعملية الاستخلاص من دالة حامضية وزمن الرج وتركيز كل من الأيون المدروس واللاجنة , حيث فصل المعقد عن الطبقة المائية عند درجات حرارية مختلفة تراوحت بين (10-40) درجة مئوية بالنسبة لاستخلاص أيون البلاديوم مع اللاجنة (DB18C6) , أما مع اللاجنة (DB24C8) فكانت بين (15-45) درجة مئوية, تم حساب قيم نسبة التوزيع (D). ورسمت العلاقة بين Ln D و 1/T حسب معادلة فانن هوف ايزوكور Vant Hoff Isochor (104,103):-

$$\ln K_{ex} = -\Delta H/RT + C \quad \dots\dots(2-4)$$

يمكن الاستعاضة عن K_{ex} بواسطة D (21)

$$K_{ex} = \frac{[M^{+n} (C.E)_m (A)^{-n}]_{org.}}{[A^{-}]^n [M^{+n}] [C.E]^m_{aq.}} \quad \dots\dots(2-5)$$

حيث M^{+} الأيون الفلزي الضيف الذي تكافؤه n

C.E الايثر التاجي المضيف (DB18C6, DB24C8)
 K_{ex} ثابت الاستخلاص
 A^- الجزء السالب من المعقد الذي تكافؤه n

$$K_{ex} = \frac{D}{[M^{+n}] [C.E]^{m_{org.}}} \quad \dots (2-6)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (2-6) ينتج⁽¹⁰⁵⁾

$$D = K_{ex} [M^{+n}] [C.E]^{m_{org.}} \quad \dots (2-7)$$

عند الظروف الفضلى سيكون تركيز $[M^{+n}]$ و $[C.E]^{m_{org.}}$ ثابتا لذا يهمل
 $K_{ex.} = K_d \quad \dots (2-8) \cong \quad \therefore D$

ومن ثم فان معادلة (2-8) تصبح⁽¹⁰⁶⁾

$a \cdot \text{Exp.}(-\Delta H/RT) \dots (2-9) \cong D = K_d = \text{Exp.}(\Delta S/R) \cdot \text{Exp.}(-\Delta H/RT)$
لذلك فان

$$\text{Ln } D = .(-\Delta H_{ex} / RT) + \text{constant} \quad \dots (2-10)$$

يمكن إيجاد قيمة ΔG^0 من العلاقة التالية⁽¹⁰⁴⁾ :-

$$\Delta G_{ex} = -RT \text{Ln } K_d \quad \dots (2-11)$$

واستنادا الى معادلة (2-8) سوف يتم الحصول على⁽¹⁰⁷⁾ :-

$$\Delta G_{ex} = -RT \text{Ln } D_{ex} \quad \dots (2-12)$$

ويمكن إيجاد قيمة ΔS_{ex} من معادلة كبس Gibbs equation^(108,105)

$$\Delta G_{ex} = \Delta H_{ex} - T\Delta S_{ex} \quad \dots (2-13)$$

10-5-2 تعيين التركيب المحتمل للمعقدات في الطور العضوي

Determination of Expected Structure of Extracted of Complexes in Organic Phase .

تم تعيين التركيب المحتمل للمعقدات الناتجة في الطور العضوي وذلك من خلال استخدام طريقة النسب المولية Yoe & Jones method (109,122) بعد تثبيت افضل طول موجي لامتصاص الاشعة للمعقدات الناتجة بواسطة جهاز طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية, حيث تم تحضير سلسلة من محاليل البلاديوم (II) بتركيز مناسبة و تثبيت تركيز الايثر التاجي (اللانجئة) $[10^{-3} \times 1]$ مول/ لتر, وتم قراءة الامتصاصية للطبقة العضوية ثم رسمت العلاقة بين الامتصاصية (Abs.) مقابل C_M / C_L , بعدها تم إيجاد نسبة C_L / C_M من خلال تثبيت تركيز البلاديوم (II) $[1.1 \times 10^{-4}]$ مول/ لتر وتغير تركيز الايثر التاجي ورسم العلاقة بين الامتصاصية (Abs.) مقابل C_L / C_M , بعد تثبيت الظروف الفضلى لعملية الاستخلاص.

11-5-2 تأثير تغير حجم الطور العضوي وعدد مرات الرج على النسبة المئوية للاستخلاص.

Effect of Changing Organic Phase Layer Volume and Shaking Numbers.

تم دراسة تأثير تغير حجم الطور العضوي بعد ضبط الظروف الفضلى للاستخلاص وتثبيت تركيز أيون البلاديوم (II) $[1.1 \times 10^{-4}]$ مول/ لتر وتركيز العضية (الايثر التاجي) $[1 \times 10^{-3}]$ مول/ لتر , حيث تم اخذ (10,15,20,25) مللتر من العضية (الايثر التاجي) مع (15) مللتر من محلول أيون البلاديوم (II) وحسبت النسبة المئوية للاستخلاص. أما بالنسبة لعدد مرات الرج فقد تم رج (15) مللتر من محلول أيون البلاديوم (II) بتركيز $[1.1 \times 10^{-4}]$ مول/ لتر مع (15) مللتر من العضية (الايثر التاجي) بتركيز $[1 \times 10^{-3}]$ مول/ لتر وعلى ثلاثة دفعات كل دفعة (5) مللتر حتى اكتمل الحجم إلى (15) مللتر وحسبت النسبة المئوية للاستخلاص, وقورنت مع النسبة المئوية للاستخلاص مرة واحدة عند نفس الحجم من العضية (الايثر التاجي) (15) مللتر.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

1-3 تعيين منحنى المعايرة للبلاديوم:

يبين الشكل (1-3) منحنى المعايرة للبلاديوم (II) باستخدام الطريقة اللونية⁽¹⁹⁾ وقياس المعقد المتكون عند الطول الموجي (410) نانوميتر, يلاحظ من الشكل (1-3) ان بالامكان تقدير ايون البلاديوم (II) ضمن مدى من التراكيز يتراوح بين $(10^{-5} \times 1.566 - 10^{-4} \times 1.556)$. وعند معالجة قيم الامتصاص عند كل تركيز من ايون البلاديوم احصائياً وبطريقة [Least Square Method] وجد ان:

$$y = 10130x + 0.001$$

$$R^2 = 0.9997$$

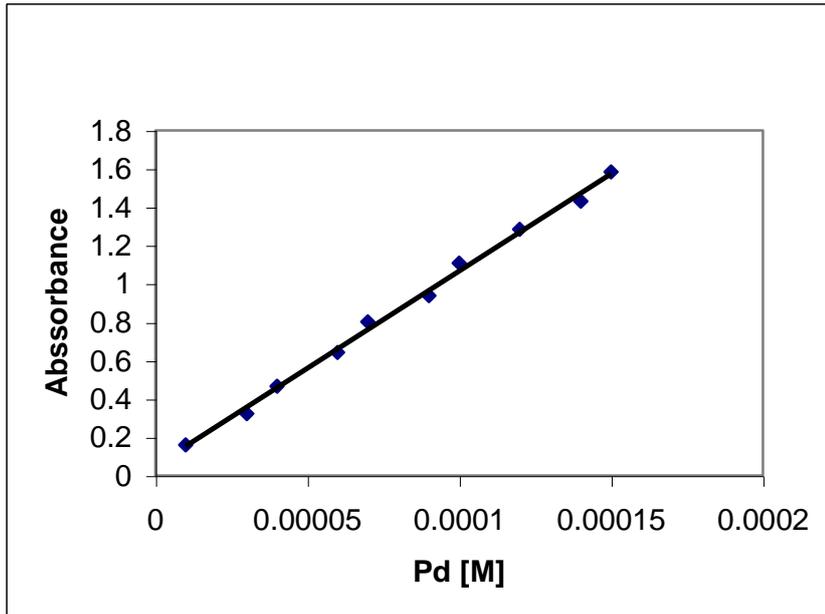
$$R.S.D = 0.032\%$$

$$D.L = 1.7 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$D.L = 1.8 \times 10^{-5} \text{ g.L}^{-1}$$

$$\varepsilon = 1.0130 \times 10^4 \text{ (L.mol}^{-1}.\text{Cm}^{-1}\text{)}$$

ومن قيمة (ε) (معامل الامتصاص المولاري) العالية نلاحظ الحساسية العالية لهذه الطريقة.



شكل (1-3): منحنى المعايرة للبلاديوم (II)

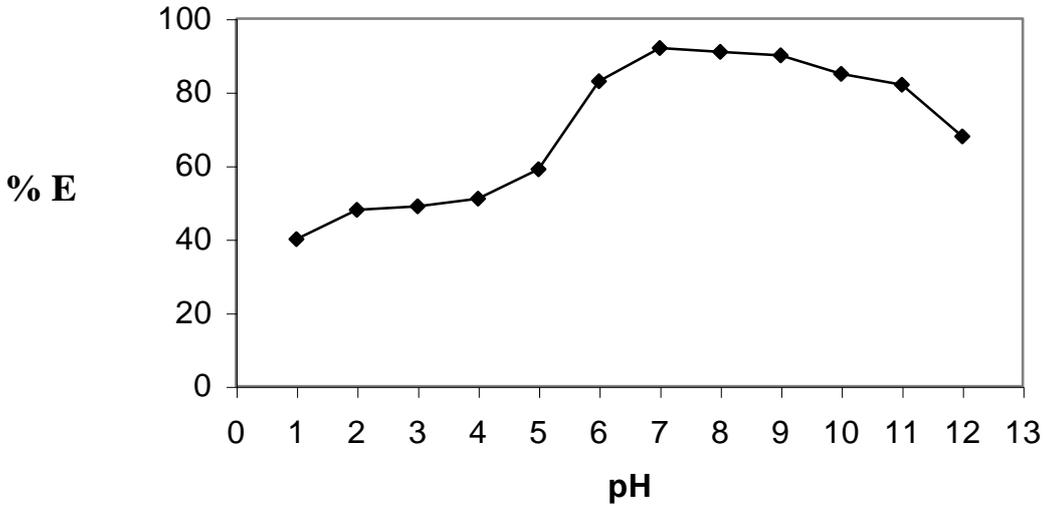
2-3 استخلاص البلاديوم (II) بواسطة الايثر التاجي DB18C6

1-2-3 العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص:

1-1-2-3 تأثير الدالة الحامضية:

تم استخلاص ايون البلاديوم بتركيز (1.1×10^{-4}) مول/لتر 1^{-} في محاليل مختلفة الدوال الحامضية بوساطة (1×10^{-3}) مول/لتر 1^{-} من مركب ثنائي بنزو-18-كراون-6 المذاب في 1,2-DCE، وبعدها حسب تركيز ايون البلاديوم المتبقي غير المستخلص عند كل قيمة من pH الوسط المستخدم في الطور المائي. بعد ذلك تم رسم العلاقة بين النسبة المئوية للاستخلاص و (pH) المحلول كما في الشكل (2-3).

- **الطور المائي:** (1.1×10^{-4}) مول/لتر من البلاديوم (II) عند دوال حامضية من (12-1) باستخدام حامض HCl المخفف و NaOH المخفف لضبط الدالة الحامضية للمحلول المقاس.
 - **الطور العضوي:** (1×10^{-3}) مول/لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في (1,2-DCE).
- شكل (2-3): تأثير اختلاف الدالة الحامضية (pH) على النسبة المئوية لاستخلاص البلاديوم.

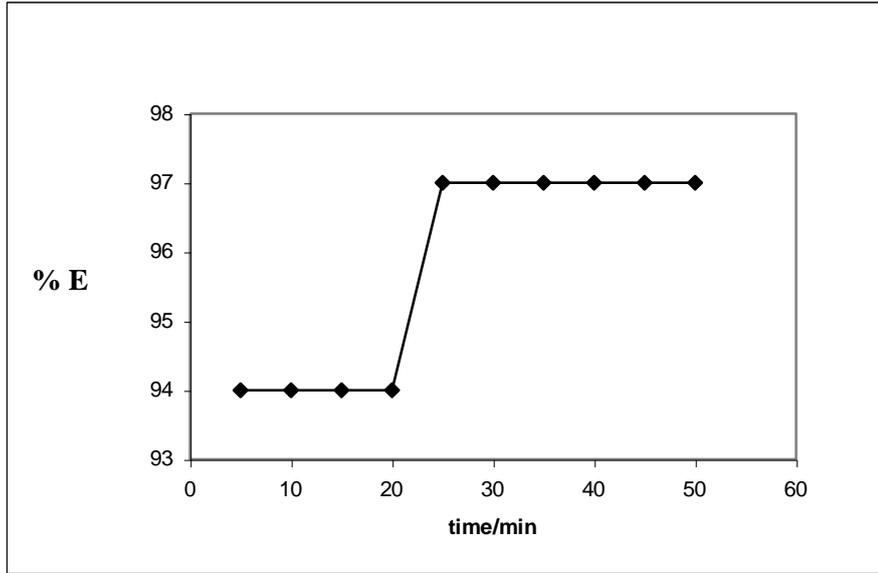


من ملاحظة الشكل (2-3) يتبين ان هناك امكانية استخلاص ايون البلاديوم بنسبة قليلة ضمن مدى $(pH = 5-1)$ ويعود سبب ذلك الى احتمال تكون الصنف $[H^+C.E][Cl^-]$ والذي من المحتمل ان يتنافس مع معقد الترابط الايوني $[H^+C.E][PdCl_4]^{-2}$ او $[Pd^{+2}C.E][PdCl_4]^{-2}$ وبذلك تنخفض نسبة استخلاص البلاديوم.

اما ضمن مدى $(pH = 10-6)$ فلو حظ زيادة نسبة الاستخلاص وذلك لنقصان تركيز ايونات الهيدروجين والكلورايد والذي يؤدي الى تكون الاصناف السائده وهي $[Na^+C.E][OH^-]$ بالاضافة الى الصنف $[H^+C.E][PdCl_4]^{-2}$ و الصنف $[Pd^{+2}C.E][PdCl_4]^{-2}$. لكن ضمن مدى $(pH = 12-11)$ لوحظ انخفاض قيمة النسبة المئوية للاستخلاص وذلك بسبب تكون راسب $Pd(OH)_2$ فضلا عن احتمالية تكون معقد الترابط الايوني في الطور العضوي $[Na^+C.E][OH^-]$.

2-1-2-3 تأثير زمن التماس:

- يوضح الشكل (3-3) تأثير اختلاف زمن التماس على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم
- **الطور المائي:** (1.1×10^{-4}) مول/لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية $7 =$
- **الطور العضوي:** (1×10^{-3}) مول/لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في (1,2-DCE).



شكل (3-3): تأثير اختلاف زمن التماس على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

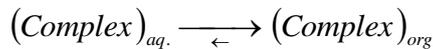
من الشكل (3-3) يتبين ان الوصول الى اعلى قيمة للاستخلاص بالمئة يكون عند زمن (25) دقيقة بعد تجاوز هذه الفترة الزمنية تبقى نسبة الاستخلاص ثابتة دلالة على الوصول الى حالة الاتزان لان عملية الرج تزيد من المساحة السطحية الفعلية بين الطورين الذين يختلفان بالجهد الكيميائي تبعاً لاختلاف تراكيز المكونات المختلفة بين الطورين⁽¹¹⁰⁾.

كذلك فان عملية الرج تساعد على التعجيل في الوصول الى حالة الاتزان وهذا يعود الى تساوي الجهد الكيميائي بين الطورين عند الاستخلاص الى صنف واحد^(106,9)، وهذا يؤدي بدوره الى كذلك فان عملية الرج تساعد على التعجيل في الوصول الى حالة الاتزان وهذا يعود الى تساوي الجهد الكيميائي بين الطورين عند الاستخلاص الى صنف واحد⁽¹⁰⁶⁾، وهذا يؤدي بدوره الى احتمالية حدوث انتقالين⁽⁶⁵⁾: الاول: هو اسر الايونات الموجبة من قبل فجوة الايثر التاجي وتكوين الصيغة $[M^{+n}.C.E]$ فيحدث اختلاف بالجهد الكيميائي مسبباً تكوين المركب المعقد $[PdCl_m^{n-m}]$ او $[Cl_m^{n-m}]$ في الطور العضوي وتكون المعقد $[M^{+n}.C.E][PdCl_m^{n-m}]$ او $[M^{+n}.C.E][Cl_m^{n-m}]$ وحسب المعادلات الآتية⁽¹²⁾:



اما الانتقال الثاني فهو انتقال الايونات الى الطور العضوي ثم يلي ذلك تكون المعقد في الطور العضوي والوصول الى حالة التوازن.

ان زيادة زمن التماس بين الطور المائي والعضوي يزيد من قيمة النسبة المئوية للاستخلاص كما هو موضح في الشكل (3-3) وهذا يؤدي الى تفضيل الاحتمال الاول وبذلك يلعب زمن انتقال المعقدات الى الطور العضوي دوراً مهماً في استقرارية المعقد ويؤدي الى انحراف التوازن لصالح الطور العضوي⁽¹⁸⁾.



3-1-2-3 تأثير اختلاف قطبية المذيب:

يبين الجدول (1-3) والشكل (4-3) يوضحان تأثير اختلاف المذيبات على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

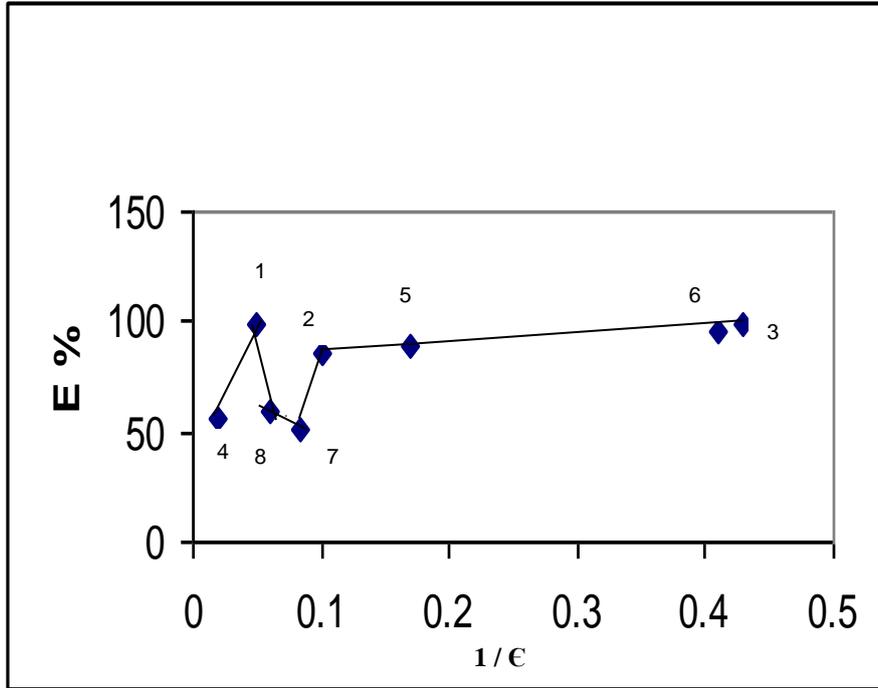
- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 7

- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في مذيبات مختلفة.

- زمن الرج 30 دقيقة درجة حرارة الاستخلاص $K(313 \pm 1)$

- جدول (3-1): تأثير اختلاف المذيبات على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

	Solvents	1/ ϵ	E%
1	1,2-DCE	0.094	98.7
2	DCM	0.1	85.7
3	Benzen	0.43	98.5
4	N.B	0.02	55.4
5	C.B	0.17	89.7
6	Toluene	0.41	95.5
7	N.B+T 30:70	0.083	50.6
8	N.B+T 50:50	0.052	59.2



شكل (3-4): تأثير اختلاف المذيبات على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

لوحظ من الجدول (3-1) والشكل (3-4) من المعلوم ان للمذيب المستخدم دوراً مهماً وفعالاً عن طريق دخوله في تركيب الأزواج الايونية للمعقدات المتكونة في الطور العضوي حيث انه يكون نوعين من الأزواج الايونية هما مزدوج ايوني مفصول Loose ion pair او مزدوج ايوني متماسك Tight ion pair⁽¹¹¹⁾.

ان استخلاص معقدات الزوج الايوني في المذيبات العضوية المختلفة تتحكم بها الطاقة الحرة لانتقال الايونات من الطور المائي الى الطور العضوي $[\Delta G_{is}]$ والتي تحسب من معادلة بورن Born equation^(113,112) التي تنص على:

$$\Delta G_{i.s} = \frac{-(Z_i)^2}{2r} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right] \quad \dots\dots\dots\beta-4)$$

حيث: (Z_I) شحنة الايون الموجب، (r) هو نصف قطر الايون الموجب، ϵ ثابت العزل للمذيب. من المفروض ان يعطي ثابت العزل للمذيب قيم نسبة استخلاص متزايدة بزيادة قطبية المذيب تزداد قيمة $[1 - 1/\epsilon_s]$ والذي سيعطي قيم اكثر سلبية الى ΔG الا ان الملاحظ من الجدول ان النتائج المستحصلة لم تتفق مع هذا المبدأ لعدم الحصول على علاقة خطية وهذا يدل على عدم وضوح تأثير ثابت العزل للمذيب على المعقدات المتكونه في الطور العضوي ، حيث ان اعلى نسبة استخلاص %E مستحصلة كانت مع المذيب 1,2-DCE الذي يتمتع بقطبية عالية في مجموعة المذيبات المستخدمة وكذلك مع المذيب Benzen الذي له اقل قطبية بين المجموعة ويعتقد ان ذلك بسبب كون المعقد المستخلص هو من المعقدات المخيلية غير المشحونة وان هناك عوامل عديدة يمكن ان تتأثر بها هذه المعقدات اكثر من ثابت العزل⁽¹¹⁵⁾ منها :

- 1- ذوبانية المعقدات في كلا الطورين.
- 2- التركيب الفراغي للمذيب العضوي.

كما ان النتائج المستحصلة قد تعود الى الصفات الفراغية واحتمال المشاركة عن طريق تكوين الاواصر الهيدروجينية⁽¹¹⁶⁾.

لبيان مدى حساسية طريقة الاستخلاص المتبعة تم رسم العلاقة⁽¹¹⁴⁾ بين [%E] و مقلوب ثابت العزل للمذيب المستخدم ، بدلاً من لو غاريمت نسبة التوزيع (D) مع مقلوب ثابت العزل للمذيب المستخدم⁽³⁾.

3-2-1-4 الاستخلاص من الوسط الحامضي:

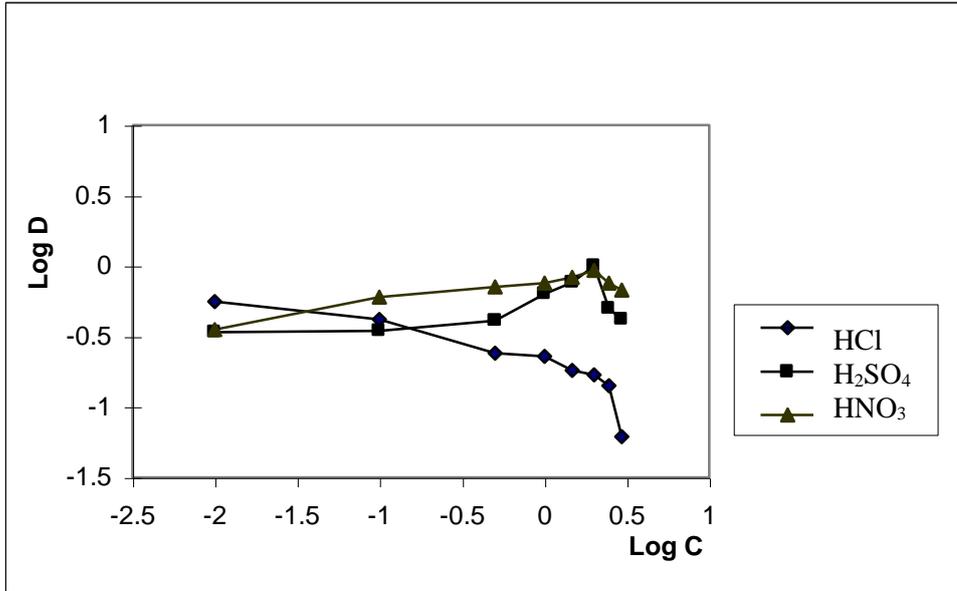
يبين الجدول (2-3) والشكل (3-5) تأثير اختلاف نوع الوسط الحامضي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

- **الطور المائي:** (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دوال حامضية مختلفة.
- **الطور العضوي:** (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في 1,2-DCE

- زمن الرج 30 دقيقة درجة حرارة الاستخلاص $(313 \pm 1)K$

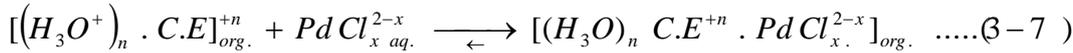
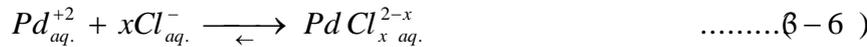
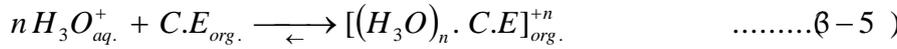
جدول (2-3): تأثير اختلاف الوسط الحامضي المستخدم على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

Log D			Log C
HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	
-0.45	-0.47	-0.25	-2
-0.22	-0.46	-0.38	-1
-0.15	-0.386	-0.62	-0.3
-0.12	-0.2	-0.64	0
-0.08	-0.117	-0.74	0.17
-0.03	0.289	-0.77	0.3
-0.12	-0.3	-0.85	0.39
-0.17	-0.38	-1.21	0.47



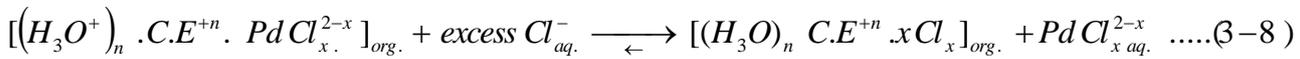
شكل (3-5): دراسة اختلاف الوسط الحامضي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

لوحظ من الجدول (2-3) والشكل (3-5) ان نسبة التوزيع D لايون البلاديوم بين الطور العضوي DB18C6 المذاب في 1,2-DCE والطور المائي تنخفض بزيادة تركيز حامض الهيدروكلوريك HCl في الطور المائي بسبب زيادة تركيز ايون $[Cl^-]$ وايونات $[H_3O^+]$ في الطور المائي التي تؤدي الى تفكك معقد الترابط الايوني المتكون مع ايون البلاديوم في الطور العضوي لصالح معقد $[H_3O^+ C.E][Cl^-]$. ويمكن ملاحظة ذلك من خلال المعادلات الاتية.



نتاج معادلة رقم (3-7) يمثل معقد الترابط الايوني.

ان زيادة تركيز ايون الكلورايد Cl^- تؤدي الى ظهور صنف آخر ويكون هو السائد وقابل للاستخلاص ويمكن تمثيله بالمعادلة رقم (3-8).



اما بالنسبة لتاثير تغيير تركيز حامض الكبريتيك $[H_2SO_4]$ وحامض النتريك $[HNO_3]$ في الطور المائي على نسبة التوزيع Pd^{2+} في كلا الطورين فيلاحظ ان قيم نسبة التوزيع تزداد بزيادة تركيز كلا الحامضين من $(10^{-2} - 2.00)$ مول/لتر ان سبب ذلك يعود الى القطبية العالية للمذيب المستخدم (1,2-DCE)، حيث انها تؤدي الى زيادة استجابة الطور العضوي للمعقد المستخلص القطبي الحاوي على المزيد من جزيئات الحامض، كذلك ومن مراجعة ادبيات الاستخلاص (111)، يمكن ملاحظة ان ذوبانية الحامض في الطور المائي تقل بزيادة قطبية المذيب العضوي (والعكس صحيح ايضاً) مما يؤدي الى زيادة نسبة التوزيع لنظام الاستخلاص بالمحيط الحامضي، وان زيادة تركيز الحامض اكثر من (2.00) مول/لتر تؤدي الى زيادة التفكك معقد الترابط الايوني بسبب استخلاص

جزئية واحدة او اكثر من الحامض بواسطة الطور العضوي وتكوين الصنف $[H_3O^+ C.E][SO_4^-]$ و $[H_3O^+ C.E][NO_3^-]$ (25) ..

يتبين من الجدول رقم (3-2) ان افضل وسط حامضي لاستخلاص ايونات Pd^{2+} هو حامض الكبريتيك بتركيز (2.00) مول/لتر

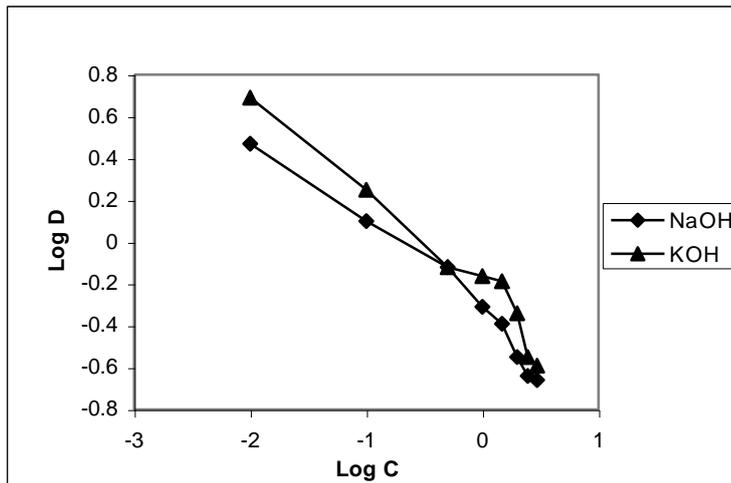
3-2-1-5 الاستخلاص من الوسط القاعدي:

يبين الجدول (3-3) والشكل (3-6) تأثير اختلاف الوسط القاعدي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/لتر من البلاديوم (II) عند دوال حامضية مختلفة.
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في 1,2-DCE
- زمن الرج 30 دقيقة
- درجة حرارة الاستخلاص $K(1 \pm 313)$

جدول (3-3): تأثير اختلاف الوسط القاعدي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

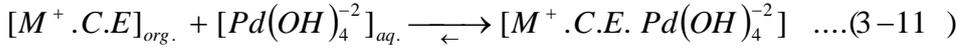
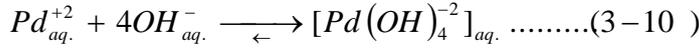
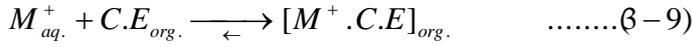
Log D		Log C
KOH	NaOH	
0.69	0.47	-2
0.25	0.1	-1
-0.12	-0.12	-0.3
-0.163	-0.31	0
-0.187	-0.39	0.17
-0.34	-0.55	0.3
-0.55	-0.64	0.39
-0.59	-0.66	0.47



شكل (3-6): تأثير اختلاف الوسط القاعدي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

لوحظ من الجدول رقم (3-3) والشكل رقم (3-6) ان نسبة التوزيع لايون البلاديوم يبين الطور العضوي والمائي، تصل الى اعلى قيمة لها عند استخلاص ايون البلاديوم من الوسط القاعدي لقاعدة KOH مقارنة باستخدام قاعدة (NaOH) ويعزى سبب ذلك الى موديل توافق الحجم بين القطر

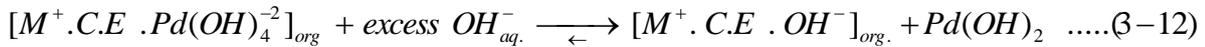
الايوني لايون البوتاسيوم مع فجوة الايثر التاجي DB18C6 حيث يبلغ القطر الايوني للبوتاسيوم (2.66 Å) بينما للصوديوم هو (1.45 Å) و قطر فجوة الايثر التاجي هي (2.6 Å)، هذا وان استخلاص البلاديوم من الوسط القاعدي يتم حسب المعادلات الآتية:



ان $[M C.E]_2 Pd(OH)_4^{-2}$ هو السائد حسب $\left(\frac{M}{C.E}\right)$ حيث $[M^{+n}]$ يمثل ايون البوتاسيوم (K^{+}) او ايون الصوديوم (Na^{+}) .

ان المعادلة رقم (3-11) تشير الى خطوة تكوين معقد الترابط الايوني الذي يعاني من عملية استبدال عند زيادة تركيز القاعدة نتيجة لوجود تركيز من ايونات الهيدروكسيل (OH^{-}) التي سوف تؤدي الى انزياح الشق السالب من معقد الترابط الايوني ويحل محله جذر الهيدروكسيل (OH^{-}) ، وتكوين صنف جديد قابل للاستخلاص موضح في المعادلة رقم (3-12) ويكون هو السائد في التراكيز العالية من القاعدة المستعملة.

ان المعقد المتكون من المعادلة (3-12) والذي يكون سائداً يؤدي الى انخفاض قيمة نسبة التوزع D، وذلك لكون هذا المعقد (118,117,28) محباً للماء وقابلية ذوبانه اعلى من معقد الترابط الايوني بسبب وجود مجموعة الهيدروكسيل (OH) وهذا يؤدي الى ندرة استخلاص معقد الترابط الايوني الى الطور العضوي.



تشير الدراسات السابقة (119) الى ان استخلاص المعقد $[K^{+} . C.E . Anion^{-}]$ يكون اكثر سهولة من المعقد $[Na^{+} . C.E . Anion^{-}]$ وذلك بسبب اختلاف طاقة التآثر Energy of interaction بين مكونات التركيب $[K^{+} . C.E . Anion^{-}]$ والتركيب $[Na^{+} . C.E . Anion^{-}]$ وهذا ما يفسر ازدياد قيمة D بوجود البوتاسيوم عنها بوجود الصوديوم.

كذلك لوحظ وجود راسب بني محمر (19) عند زيادة تركيز القاعدة دلالة على ترسب هيدروكسيد البلاديوم في الطور المائي، وان افضل استخلاص لايون Pd^{2+} كان عند تركيز 0.01 مول/ لتر l^{-1} وسط NaOH و KOH في الطور المائي.

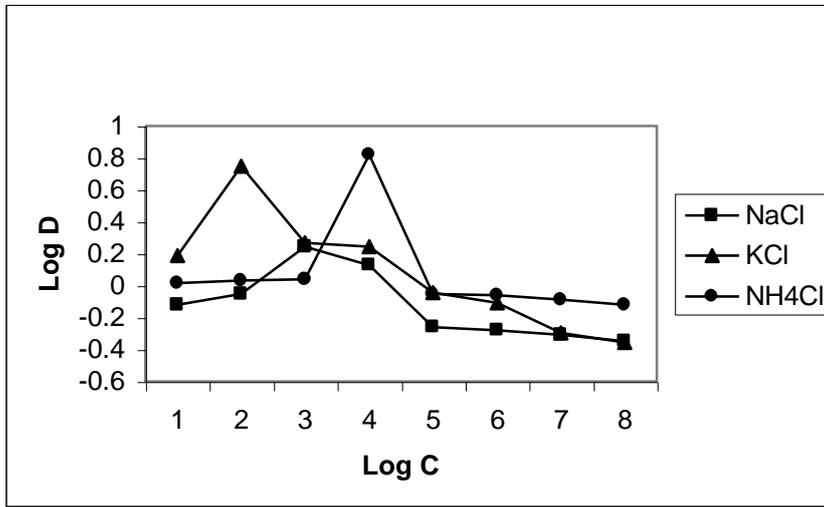
3-2-1-6 الاستخلاص من الوسط المتعادل (الاملاح):

يبين الجدول (3-4) و الشكل (3-7) اختلاف الوسط المتعادل (الاملاح) على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية =7
- الطور العضوي: (1.1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في 1,2-DCE
- زمن الرج 30 دقيقة
- درجة حرارة الاستخلاص $(313 \pm 1)^{\circ}K$

جدول (3-4): تأثير اختلاف الوسط المتعادل (الاملاح) على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

Log D			Log C
NH ₄ Cl	KCl	NaCl	
0.015	0.19	-0.12	-3
0.03	0.75	-0.05	-2.3
0.04	0.266	0.243	-2
0.82	0.243	0.129	-1
-0.05	-0.044	-0.26	-0.3
-0.06	-0.11	-0.28	0
-0.09	-0.296	-0.31	0.17
-0.12	-0.357	-0.35	0.3



شكل (3-7): تأثير اختلاف الوسط المتعادل (الاملاح) على النسبة المئوية

لوحظ من الشكل (3-7) والجدول (3-4) ان قيمة نسبة التوزيع لايون البلاديوم تزداد في الطور المائي والطور العضوي عند استخدام الاملاح (NH₄Cl, KCl, NaCl) بزيادة تركيز الملح المستخدم. ان سبب هذه الزيادة تعود الى قطبية المذيب المستخدم ونوع الملح المستخدم، ان اتجاه أي تفاعل ايوني وسرعته تعتمد على قطبية المذيب وعلى اصناف الايونات المستخدمة، هذا وان فعالية هذه الاصناف تعتمد على التدرج الآتي (111,21):

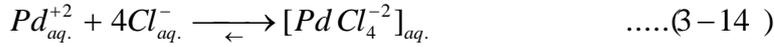
Free ion > Solvent separated ion pair > contact ion pair.

تلعب قطبية المذيب المستخدم دوراً أساسياً في تحطيم غلاف التميؤ Hydration Shell للايونات الفلزية الموجبة، حيث تقلل من ذوبانية هذه الايونات في الوسط المائي وبالتالي زيادة استيعاب الطور العضوي للمعدن المستخلص القطبي.

اما بالنسبة لنوع الملح المستخدم فعند استخدام ملح كلوريد الامونيوم لوحظ زيادة في نسبة التوزيع تبلغ اقصاها عند التركيز 0.1 مول. لتر⁻¹ حيث ان سبب هذه القيمة العالية هو موديل التوافق بين قطر ايون الامونيوم (NH₄⁺) والذي يبلغ (2.8 Å) مع قطر فجوة الايثر التاجي (25) وتكوين معقد الترابط الايوني، اما في التراكيز العالية (اعلى من 0.1 مول. لتر⁻¹) فان نسبة التوزيع تقل وذلك لحصول تفاعل استبدال الشق السالب لمعدن الترابط الايوني من قبل ايونات الكلورايد Cl⁻.

اما بالنسبة لملاح كلوريد البوتاسيوم، فلو حظ ان نسبة التوزع تزداد عند التراكيز الواطئة ثم تتناقص عند التراكيز العالية من الملح المستخدم ان سبب ذلك بالاضافة الى موديل توافق الحجم بين ايون البوتاسيوم (2.66 Å) وفجوة الايثر التاجي، يعود الى ان المذيب المستخدم 1,2-DCE له قطبية معتدلة لذلك فله القدرة على استيعاب المعقد الترابط الايوني عند التراكيز الواطئة من ملح KCl بسبب توفر الايون الحر (K⁺ Free ion).

اما في التراكيز العالية فان ايونات البوتاسيوم تحجب عن الايثر التاجي بسبب الالفة الالكترونية العالية بين ايونات البوتاسيوم K⁺ وايونات الكلورايد Cl⁻. لكن عند استخدام ملح كلوريد الصوديوم فيلاحظ انخفاض قيم نسبة التوزع عن مثيلاتها في كل من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الامونيوم وذلك بسبب عدم توافق موديل الحجم بين قطر الايون الصوديوم الصغير (1.45 Å). اما في التراكيز الأعلى من 0.01 مول/لتر⁻¹، فلو حظ انخفاض قيمة نسبة التوزع بسبب تفاعل الاستبدال مع فجوة الايثر التاجي، هذا وان ميكانيكية الاستخلاص من الوسط القاعدي وعلى النحو الآتي:



7-1-2-3 دراسة تاثير الايون الموجب:

يبين الجدول (5-3) والشكل (8-3) تاثير الايون الموجب على النسبة المئوية لاستخلاص ايون

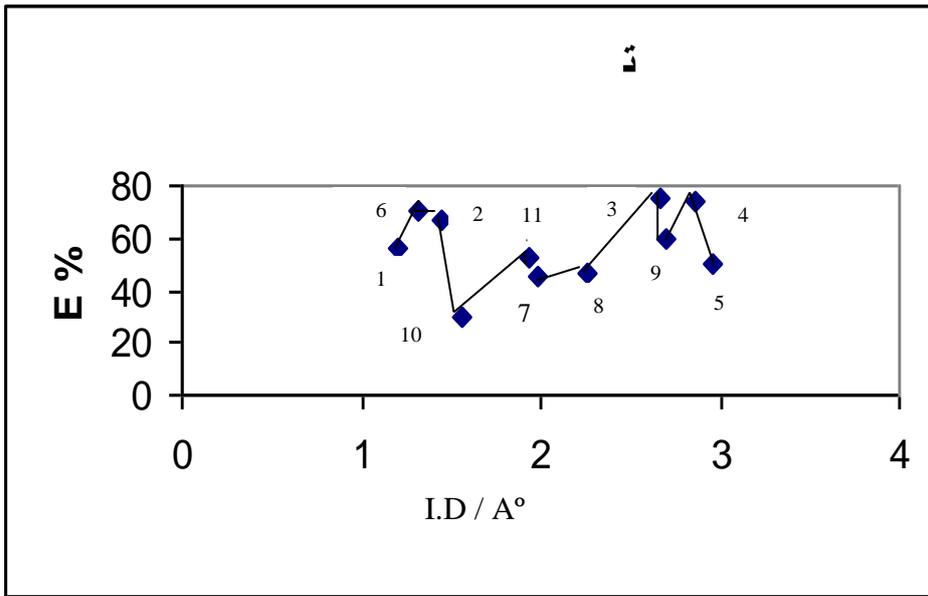
البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 7
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في 1,2-

DCE

زمن الرج 30 دقيقة
 - درجة حرارة الاستخلاص $(313 \pm 1)^\circ\text{K}$
 جدول (5-3): تأثير الايون الموجب على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

No	Ions	I.D/ A°	E%
1	Li	1.2	55.77
2	Na	1.45	66.87
3	K	2.66	75
4	NH ₄	2.86	74.5
5	Rb	2.96	50.6
6	Mg	1.32	70
7	Ca	1.98	45.1
8	Sr	2.26	46.9
9	Ba	2.7	59.7
10	Ni	1.56	29.8
11	Cd	1.94	52.5



شكل (3-8): تأثير الايون الموجب على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

يتبين من الجدول رقم (5-3) والشكل (3-8) ان اضافة الايونات الموجبة (كلوريدات العناصر) في الطور المائي لها تأثيرات متباينة على نسبة التوزيع لايون البلاديوم حيث يلاحظ ان نسبة التوزيع تزداد كلما كان قطر الايون الموجب $[M^+]$ مطابقاً لقطر فجوة الايثر التاجي، حيث لوحظ ان اعلى نسبة توزع تكون مع البوتاسيوم (K^+) والامونيوم (NH_4^+). لقد اشارت اغلب الدراسات السابقة الى استخلاص الايونات الموجبة والسالبة باستخدام الايثرات التاجية، إذ يكون العامل الاساس هو توافق الحجم بين الايون الموجب وفجوة الايثر التاجي⁽²⁸⁾.

ان اضافة الاملاح تؤدي الى تقليل غلاف التميؤ Hydration Shell وطاقة التميؤ لايون البلاديوم (Pd^{2+}) من خلال تكوين اصناف معقدات لاعضوية مثل $PdCl_4^{2-}$ او $PdOH_4^{2-}$ ذات نصف قطر كبير وذات غلاف تميؤ واطى وهذا يؤدي الى تقليل ذوبانية الايون في الطور المائي وزيادة ذوبانيته في الطور العضوي مما يساعد على انتقاله الى الطور العضوي مكوناً معقداً مع الايثر التاجي

[M⁺ C.E] ويزيد تكوين معقد الترابط الايوني مما يزيد من قيمة نسبة الاستخلاص (%E) (115,111,106) لايون البلاديوم في الطور العضوي وهكذا يمكن فصل الايونات الموجبة بواسطة اعتماد القاعدة العامة للانتقائية⁽¹²⁰⁾

نصف قطر الايون الموجب نصف قطر فجوة الايثر التاجي

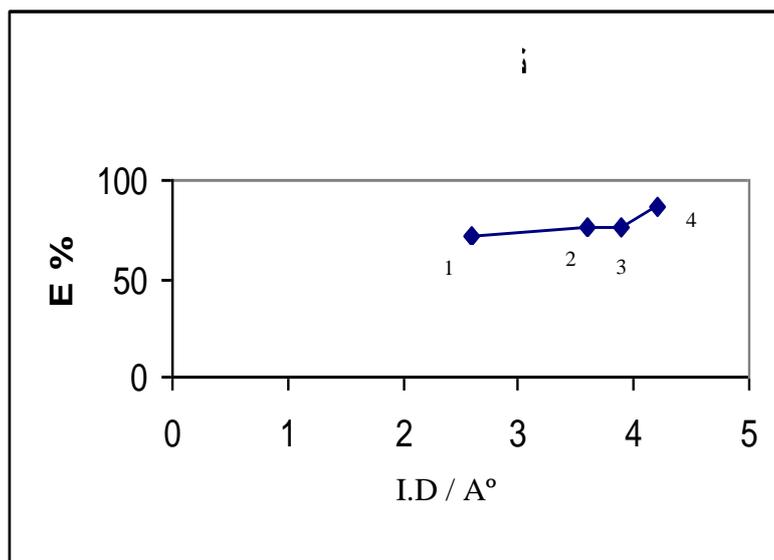
حيث يمكن بواسطة هذه القاعدة فصل الايونات السالبة ايضاً، إذ يتم استضافة الايون الموجب الذي يمتلك حجماً مطابقاً لحجم حلقة الايثر التاجي داخل الفجوة بانتقائية عالية لهذا يصبح مركب الايثر التاجي مشحوناً بشحنة موجبة يرتبط مع ايونات ذات شحنة سالبة لمعادلة الشحنة الموجبة وان قوة الارتباط تعتمد على نوع الايون وحجمه.

8-1-2-3 دراسة تاثير الايونات السالبة:

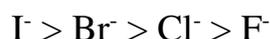
- يتبين من الجدول (6-3) والشكل (9-3) تاثير الايونات السالبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم
- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية =7
 - الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في -1,2 DCE
 - زمن الرج 30 دقيقة
 - درجة حرارة الاستخلاص (313±1)K

جدول (6-3): تاثير الايونات السالبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

Ions	I.D/A°	E%
F	2.7	71.1
Cl	3.6	75.5
Br	3.9	76.6
I	4.2	86.6



شكل (9-3): تأثير الايونات السالبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم
 يلاحظ من الجدول (6-3) والشكل (9-3) ان هناك زيادة في نسبة الاستخلاص بوجود ايونات
 سالبة وحسب الترتيب الآتي:



وذلك لان زيادة الحجم المولي للشق السالب يؤدي الى زيادة نسبة الاستخلاص الذي يؤدي الى
 انخفاض طاقة التميؤ وزيادة طاقة التذبذب في الطور العضوي. كذلك فان عنصر البلاديوم له الفة كبيرة
 للاتحاد مع اليود مقارنة ببقية الهالوجينات⁽⁸⁷⁾.

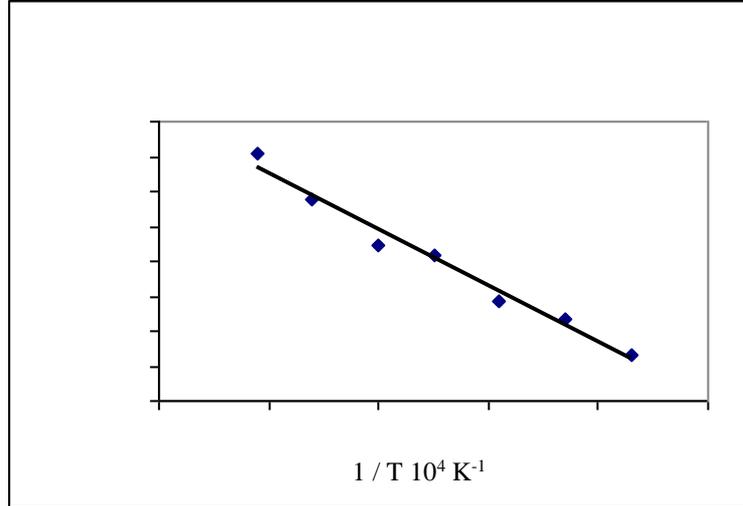
3-2-2-2 تعيين الدوال الترموديناميكية لمعدات البلاديوم باستخدام DB18C6

يبين الجدول (7-3) والشكل (10-3) تأثير اختلاف درجات الحرارة وقيم الدوال الترموديناميكية
 لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 7
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في 1,2-
DCE
- زمن الرج 30 دقيقة
- درجات حرارة مختلفة

جدول (7-3): تأثير اختلاف درجات الحرارة وقيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص ايون البلاديوم

T/K	1/T x 10 ⁴ K ⁻¹	Ln D	ΔH _{ex.} Kj.Mol ⁻¹	ΔG _{ex.} Kj.Mol ⁻¹	ΔS _{ex.} J..Mol ⁻¹
283	35.30	0.66	69.50	-1.55	251.06
288	34.70	1.17		-2.80	251.04
293	34.10	1.95		-4.75	253.41
298	33.50	2.08		-5.15	250.51
303	33.00	2.22		-5.59	247.80
308	32.40	2.77		-7.09	248.60
313	31.90	3.95		-10.05	254.17



شكل (10-3): تأثير اختلاف درجات الحرارة على استخلاص أيون البلاديوم

توصف استقرارية المعقدات الفلزية ثرموديناميكياً بدلالة التغيرات في الانتروبي والانتالبي المصاحب لتكوين المعقدات , ففي نظام الاستخلاص بالمذيب تتكون الأنواع المستخلصة نتيجة للتفاعل بين أيون في الطور المائي وإيون معاكس له بالشحنة في الطور العضوي , في حالة معقدات الايثرات التاجية يتكون زوج أيوني Ion-Pair والذي يمكن اعتباره على انه تفاعل توازن. لوحظ من الجدول (7-3) والشكل (10-3) وباستعمال معادلة فان ت هوف ايزوكور Vant Hoff Isochor^(104,103)

$$\ln K_{ex} = \frac{-\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad \dots\dots\dots(3-16)$$

ان قيمة (ΔH_{ex}) موجبة دلالة على ان التفاعل ماص للحرارة Endothermic ان سبب ذلك يعود الى تولد تاصر بين الايون الموجب والذرات المانحة العائدة لفجوة الايثر التاجي , ان القيمة الموجبة لانتالبي الاستخلاص (ΔH_{ex}) تعني زيادة قيمة انتالبية (ΔH_{solv}) نسبة الى طاقة التميؤ (ΔH_{hyd}) نتيجة لازالة التميؤ عن الايون المراد استخلاصه (Pd^{2+}) حسب المعادلة الآتية⁽¹¹⁴⁾ :

$$\Delta H_{ex} = \Delta H_{solv} - \Delta H_{hyd} \quad \dots\dots\dots(3-17)$$

تلعب قطبية المذيب (العالية نسبياً) دوراً في تقليل قيمة (ΔH_{solv}) حيث تسهل ازالة قشرة التميؤ عن الايونات مما يعزز من قوة الترابط بين الايون الموجب وحلقة الايثر التاجي.

المقاييس الترموديناميكية تعزز موديل استخلاص الايون الفلزي من حيث انه عملية انتروبية طالما تتغلب قيمة $T\Delta S_{ex}$ الموجبة الكبيرة ، اي اكبر من القيمة الموجبة للتغير في الانثاليبي ΔH_{ex} لعملية الاستخلاص .

لوحظ من الجدول (7-3) ان القيمة العالية للانتروبي (ΔS_{ex}) تعكس امكانية حدوث تغيرات فراغية للعضيدة (Conformational Change) DB18C6 وجعل المعقد المستخلص اكثر استقراراً ، اما عدم استقرار قيمتها ضمن المدى المستخدم من درجات الحرارة، فيرجع الى تغير قيمتها كميًا (20, 27) ، ويعتقد عدم انتظام المعقدات باختلاف درجة الحرارة الذي يؤثر سلبياً على تكوين الأزواج الايونية ويعزى سبب ذلك الى الطاقة الحرة لانتقال (Pd^{2+}) بين الطورين.

كذلك لوحظ من الجدول رقم (7-3) وباستعمال معادلة Free energy isotherm (107)

$$\Delta G_{ex}^o = -RT \ln D_{ex} \quad \dots\dots\dots(18-\beta)$$

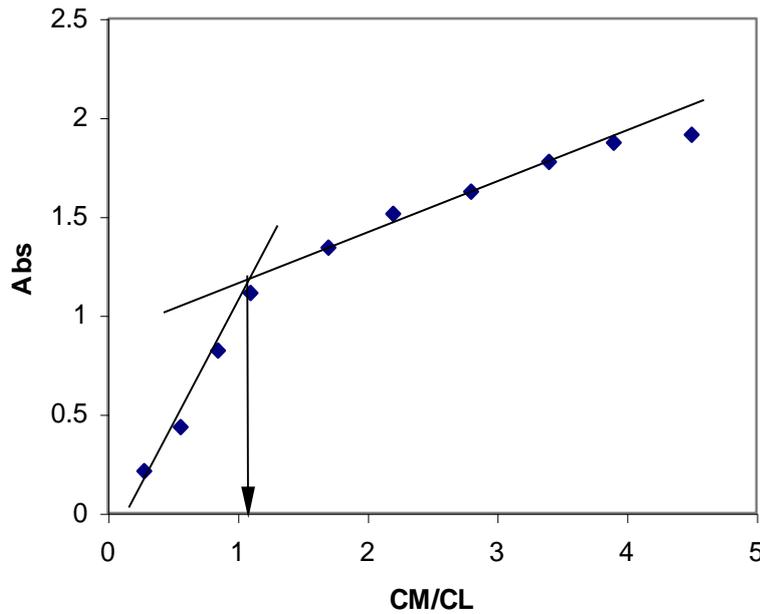
زيادة سالبية قيمة (ΔG_{ex}) بزيادة درجة الحرارة مما يزيد من استقرارية المعقد المتكون وذلك لان القيمة السالبة لـ (ΔG_{ex}) تؤدي الى تكسر الاواصر بين (الايون الفلزي- ماء) و (العضيدة- ماء) بوساطة تكون اصرة (فلز- عضيدة) في الطبقة المائية، ثم تستخلص الى الطور العضوي بهيئة ازواج ايونية مع الايثر التاجي، كذلك لوحظ زيادة استقرارية المعقد مع ارتفاع درجة الحرارة وذلك لكون (ΔG_{ex}) تكون اكبر من ($\Delta G_{i.s}$).

3-2-3 تعيين التركيب المحتمل للمعقدات البلاديوم (II) المستخلصة الى الطور العضوي باستخدام تقنية الاشعة فوق البنفسجية المرئية

تم تعيين التركيب المحتمل للمعقد المستخلص الى الطور العضوي من خلال استعمال طريقة النسب المولية (Mole Ratio) بوساطة تقنية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية. إذ تم متابعة قيم امتصاص المحاليل الحاوية على تركيز ثابت من ايون الفلز وتركيز متغير من العضيدة وبالعكس مما يعطي فكرة عن نسبة العضيدة والفلز عندما يكون المعقد له صيغة كيميائية ثابتة (122,109).

يبين الشكل (11-3) تعيين $\frac{C_M}{C_L}$ بوساطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي : تراكيز مختلفة من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 7
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في 1,2-DCE
- زمن الرج 30 دقيقة درجة حرارة الاستخلاص (313±1)K

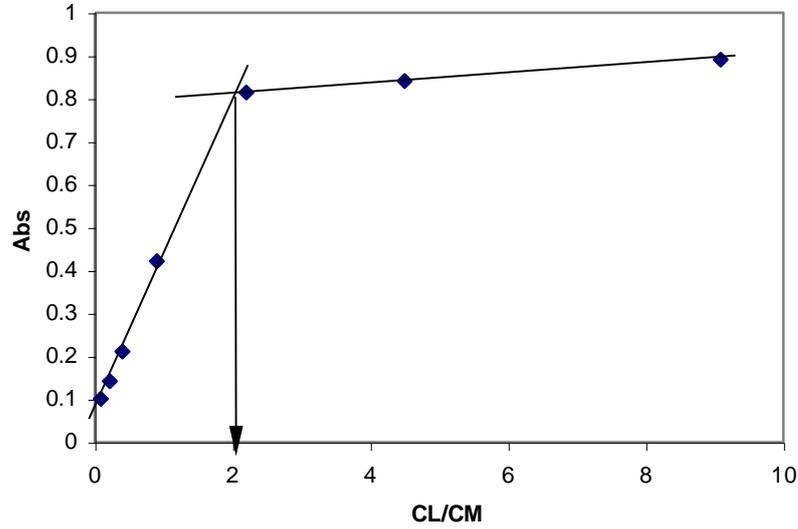


شكل (11-3): تعيين $\frac{C_M}{C_L}$ بوساطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم

يبين الشكل (12-3) تعيين $\frac{C_L}{C_M}$ بوساطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي : 100 µg (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 7
- الطور العضوي: تراكيز مختلفة من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في

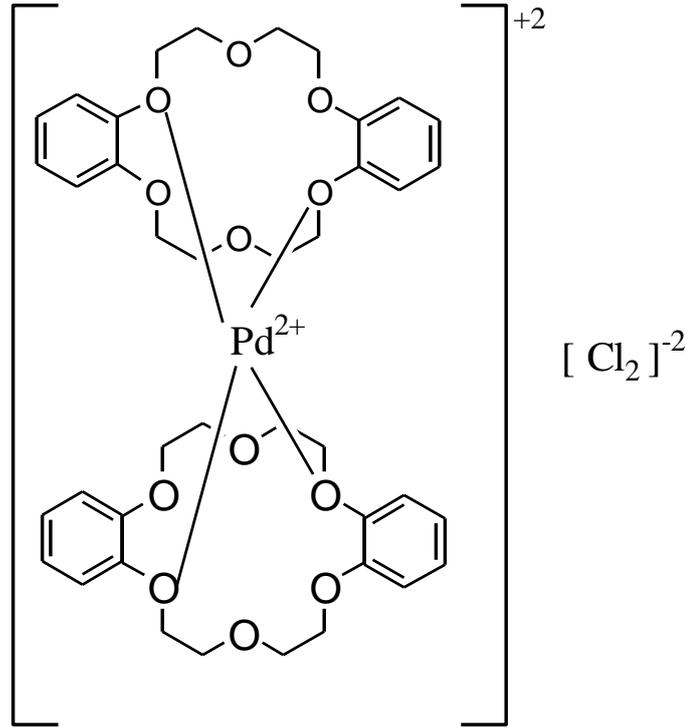
1,2-DCE
- زمن الرج 30 دقيقة
درجة حرارة الاستخلاص $(313 \pm 1)K$



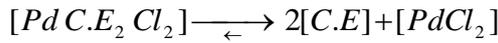
شكل (12-3): تعيين $\frac{C_L}{C_M}$ بواسطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم

من ملاحظة الاشكال (11-3) و (12-3) وباستخدام طريقة النسب المولية لاستخلاص البلاديوم (II) ، حيث اوضحت النتائج ان نسبة $\frac{C_L}{C_M}$ هي (2) و نسبة $\frac{C_M}{C_L}$ هي (1) على التوالي عند الطول الموجي (283) نانوميتر.

من خلال هذه النتائج يمكن ان نستنتج ان جزيئين من DB18C6 يمكن ان تتفاعل مع جزيئة واحدة من Pd^{2+} لتكوين المعقدات بهيئة ازواج ايونية وان شكل المعقد هو Sandwich Structure وان النسبة هي (2:1) وان المعقد هو $[Pd^{+2} C.E_2][Cl_2]^{-2}$ أو $[H_n^+ C.E]_2[PdCl_4]^{-2}$ ، حيث (C.E) هو (DB18C6) ، وان شكل المعقد موضح ادناه .



كذلك يمكن ايجاد ثابت عدم الاستقرار بواسطة الطريقة الطيفية (123) حيث :



$$K_{ins.} = \frac{[M][C.E]^2}{[M C.E_2]} \quad \text{.....(3-19)}$$

$$K_{ins.} = \frac{[1 - (A/A_{max})]^3}{(A/A_{max})} \times C \quad \text{.....(3-20)}$$

حيث ان (A_{max}) اعظم امتصاص للمعقد في الطور العضوي (0.891).
 (A) هي الامتصاصية عند نقطة التقاطع مع المحور الصادي عند نقطة التكافؤ (0.798).

$$K_{ins.} = 1.39 \times 10^{-7}$$

يمكن استخراج قيمة ثابت الاستقرارية K_{sat} من العلاقة الآتية:

$$K_{sat} = \frac{1}{K_{ins.}} \quad \text{.....(3-21)}$$

بتعويض قيمة $K_{ins.}$ في المعادلة اعلاه (3-19) ينتج:

$$K_{sat.} = 7.15 \times 10^6$$

$K_{st.}$ تشير الى الاستقرارية العالية للمعقدات المتكونة مع ايون البلاديوم في الطور العضوي.

3-2-4 دراسة تاثير تغير حجم الطور العضوي وعدد مرات الرج

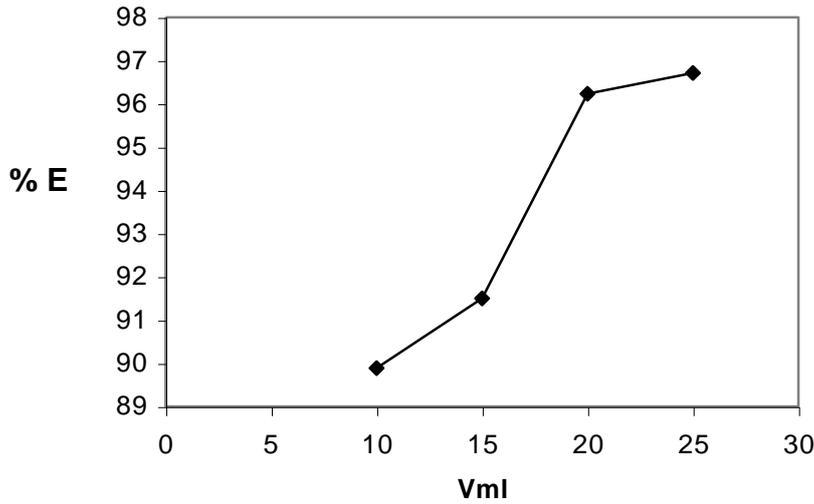
يبين الجدول (8-3) والشكل (13-3) تأثير تغير حجم الطور العضوي على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 7
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في 1,2-DCE
- زمن الرج 30 دقيقة
- درجة حرارة الاستخلاص (313±1)K

جدول (8-3): تأثير تغير حجم الطور العضوي على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

E%	V ml
89.89	10
91.5	15
96.23	20
96.71	25

شكل (13-3): تغير حجم الطور العضوي على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم



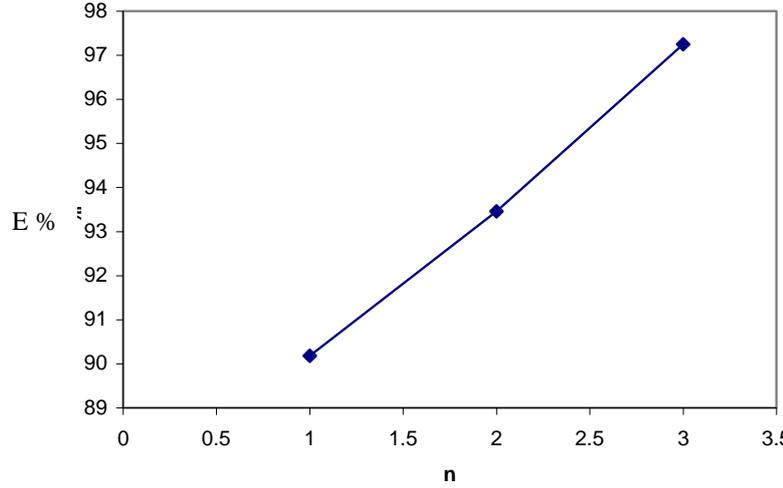
لوحظ من الشكل (13-3) والجدول (8-3) ان قيمة نسبة الاستخلاص تزداد بزيادة حجم الطور العضوي، وذلك لكون كمية جزيئات الايثر التاجي DB18C6 تزداد بزيادة حجم الطور العضوي وهذا يؤدي الى استخلاص عدد اكبر من ايونات البلاديوم للوصول الى حالة التكافؤ بين الفلز والليكاند (2) Stichiometry.

يبين الجدول (9-3) والشكل (14-3) دراسة تأثير عدد مرات الرج على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 7
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB18C6) المذاب في 1,2-DCE
- زمن الرج 30 دقيقة
- درجة حرارة الاستخلاص (313±1)K

جدول (9-3): تأثير عدد مرات الرج على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

E%	n
90.18	1
93.46	2
97.25	3



شكل (14-3): تأثير عدد مرات الرج على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

لوحظ من الجدول (9-3) والشكل (14-3) وباستعمال معادلة حساب عدد (n) من مرات الاستخلاص⁽²⁾:

$$\frac{m_n}{m_o} = \left(\frac{V}{DV_o + V} \right)^n \quad \dots\dots(3-22)$$

حيث:

- (m_n) كتلة المادة المتبقية بعد (n) من مرات الاستخلاص
- (m_o) كتلة المادة الاصلية المذابة في الطور المائي قيد اجراء عملية الاستخلاص
- (V_o) حجم الطور العضوي
- (V) حجم الطور المائي
- (n) عدد مرات الاستخلاص

ان النسبة المئوية للاستخلاص تزداد عند زيادة عدد مرات الاستخلاص وذلك لحصول توازنات جديدة في كل مرة لان عملية الرج تساعد على زيادة المساحة السطحية الفعلية بين الطورين الذين يختلفان بالجهد الكيميائي⁽¹¹⁰⁾.

كذلك يمكن ملاحظة ان اجراء استخلاص باستخدام حجم معين من المذيب العضوي لعدة مرات تؤدي الى زيادة نسبة الاستخلاص مقارنة بالحجم الاجمالي عند الرج لمدة واحدة والجدول (9-3) والشكل (14-3) يوضحان ذلك وعليه نستنتج ان زيادة مرات الرج باستخدام حجوم ثابتة هي افضل من زيادة حجم الطور العضوي لمرة واحدة.

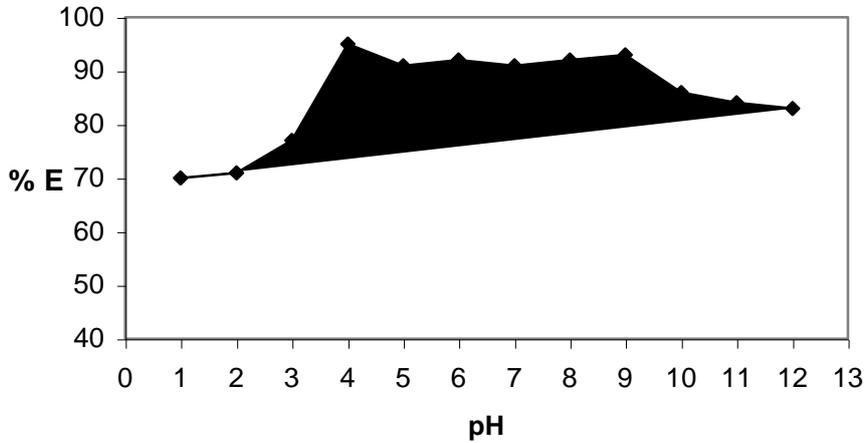
3-3 استخلاص البلاديوم بواسطة الايثر التاجي (DB24C8)

1-3-3 العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص:

1-1-3-3 تأثير الدالة الحامضية:

يبين الشكل (15-3) تأثير اختلاف الدالة الحامضية (pH) على النسبة المئوية لاستخلاص البلاديوم.

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴ مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دوال حامضية من (12-1) باستخدام حامض HCl المخفف و NaOH المخفف لضبط الدالة الحامضية للمحلول المقاس.
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³ مول/ لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM).



شكل (15-3): تأثير اختلاف الدالة الحامضية (pH) على النسبة المئوية لاستخلاص البلاديوم.

من ملاحظة الشكل (15-3) يتبين ان هناك امكانية لاستخلاص ايون البلاديوم بنسبة قليلة ضمن مدى (pH = 3-1) ويعود سبب ذلك الى احتمال تكوّن الصنف $[H^+ C.E][PdCl_4]^{-2}$ مع امكانية تكوّن صنف منافس يؤدي الى تقليل نسبة الاستخلاص هو $[H^+ C.E][Cl^-]$.

اما ضمن مدى (pH = 4-9) نعتقد بان الاصناف المتكوّنة هي $[H^+ C.E][PdCl_4]^{-2}$ او $[Pd^{+2} C.E][2Cl^-]$ او $[Pd^{+2} C.E][PdCl_4]^{-2}$ او $[Pd^{+2} C.E](OH)_2^{-2}$ او $[Na^+ C.E][OH^-]$ او $[Pd^{+2} C.E]Pd(OH)_4^{-2}$ مع احتمال تكوّن الصنف $[Na^+ C.E][OH^-]$ ، وان اعلى نسبة استخلاص تكون عند (pH = 4) .

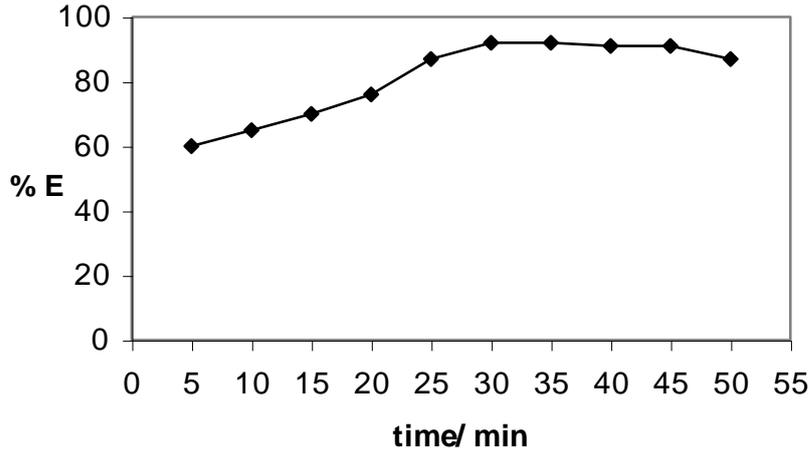
لكن ضمن مدى (pH = 10-12) فلو حظ ان نسبة الاستخلاص تقل بمقدار اقل مما هو عليه ضمن المدى (4-9) وذلك نتيجة تكوّن صنف منافس عند قيم pH العالية و هو $[Na^+ C.E][OH^-]$ ينافس معقد التـرابط الايـوني $[Na^+ C.E][Pd(OH)_4]^{-2}$ او $[Pd^{+2} C.E](OH)_2^{-2}$ او $[Pd^{+2} C.E][Pd(OH)_4]^{-2}$.

2-1-3-3 تأثير زمن التماس:

يوضح الشكل (3-16) تأثير اختلاف زمن التماس على النسبة المئوية لاستخلاص ايون

البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 4
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM).



شكل (3-16): تأثير اختلاف زمن التماس على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

تشير النتائج الى الوصول الى اعلى قيمة للنسبة المئوية للاستخلاص وثبوتها عند (30-45) دقيقة دلالة على الوصول الى حالة الاتزان لان عملية الرج تزيد من المساحة السطحية الفعلية بين الطورين الذين يختلفان بالجهد الكيميائي تبعاً لاختلاف تراكيز المكونات المختلفة بين الطورين⁽¹¹⁰⁾

ان عملية الرج تساعد على التعجيل في الوصول الى حالة الاتزان وهذا يؤدي الى تساوي الجهد الكيميائي بين الطورين عند الاستخلاص الى صنف واحد⁽¹⁰⁶⁾، وهذا يؤدي الى احتمالية حدوث انتقالين⁽⁶⁵⁾: الاول: هو اسر الايونات الموجبة من قبل فجوة الايثر التاجي وتكوين الصيغة $[M^{+n}.C.E]$ فيحدث اختلاف بالجهد الكيميائي مسبب تكوين المركب المعقد $[PdCl_m^{n-m}]$ او $[Cl_m^{n-m}]$ في الطور العضوي وتكون المعقد $[M^{+n}.C.E][PdCl_m^{n-m}]$ او $[M^{+n}.C.E][Cl_m^{n-m}]$ اما الانتقال الثاني فهو انتقال الايونات الى الطور العضوي ثم يلي ذلك تكون المعقد في الطور العضوي والوصول الى حالة التوازن.

نلاحظ ان نسبة الاستخلاص تقل بعد الدقيقة (45) ، ويعزى سبب ذلك الى زيادة الطاقة الحركية ومن ثم زيادة الطاقة الاهتزازية التي تسبب استطالة الأصرة المكونة للمعقد ثم انكسارها⁽¹¹²⁾.

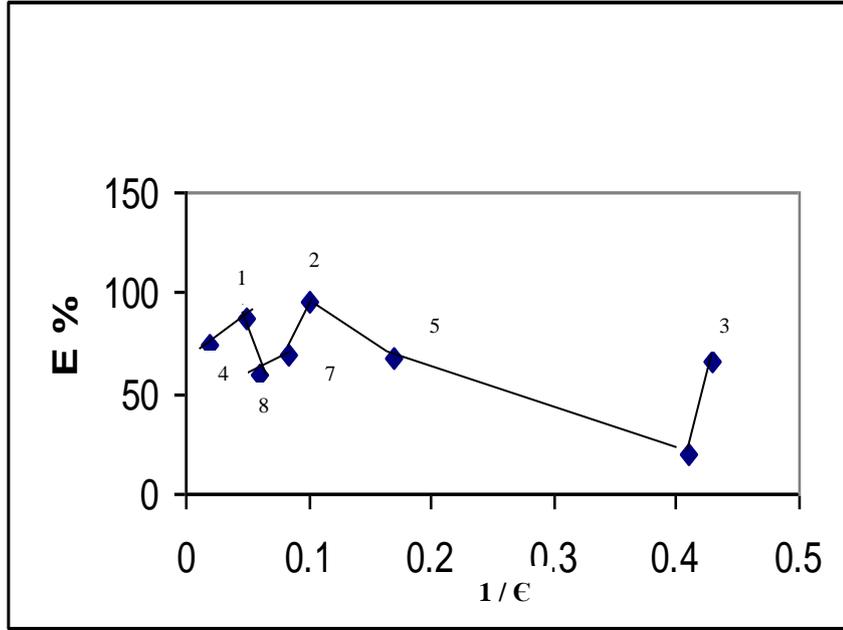
3-1-3-3 تأثير اختلاف قطبية المذيب:

الجدول (10-3) والشكل (17-3) يوضحان تأثير اختلاف المذيبات على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 4
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في مذيبات مختلفة.
- زمن الرج 30 دقيقة درجة حرارة الاستخلاص $K(293 \pm 1)^\circ$

جدول (10-3): تأثير اختلاف المذيبات على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

No.	Solvents	1/ϵ	E%
1	DCE	0.094	87
2	DCM	0.1	96
3	B	0.43	66
4	N.B	0.02	75
5	C.B	0.17	67
6	T	0.41	19
7	N.B+T (30 + 70)	0.083	69
8	N.B+T (50 + 50)	0.052	59



شكل (17-3): تأثير اختلاف المذيبات على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

لوحظ من الجدول (10-3) والشكل (17-3) ان للمذيب المستخدم الدور الفعال للمذيب المستخدم عن طريق تكوينه ازواجاً ايونية مفصولة Loose ion pair او متماسكة للمعقدات المتكونة Tight ion pair في الطور العضوي⁽¹¹¹⁾.

كما لوحظ عدم الحصول على علاقة خطية عند رسم العلاقة⁽¹¹⁴⁾ بين [E%] و مقلوب ثابت العزل للمذيب المستخدم، بدلاً من لو غاريتيم نسبة التوزيع (D) مع مقلوب ثابت العزل للمذيب المستخدم⁽³⁾. وهذا يدل على عدم التحكم بها عن طريق ثابت العزل، ويعزى سبب ذلك لكون المعقد المستخلص مخلياً غير مشحون.

كذلك من ملاحظة الجدول (10-3) لوحظ ان افضل نسبة استخلاص كانت مع المذيبات (DCM) و (DCE) مما يدل على عدم اعتماد نسبة الاستخلاص على ثابت العزل للمذيب المستخدم وانما يعتمد على عدة عوامل منها ذوبانية المعقد والتركيب الفراغي للمذيب المستخدم والطاقة الحرة لانتقال الايونات من الطور المائي الى الطور العضوي.

ان استخلاص معقدات الزوج الايوني في المذيبات العضوية المختلفة تتحكم بها الطاقة الحرة لانتقال الايونات من الطور المائي الى الطور العضوي $[\Delta G_{is}]$ والتي تحسب من معادلة (3-4) لبورن Born equation^(113,112).

تلعب قطبية المذيب المستخدم دوراً اساساً في تحطيم غلاف التميؤ Hydration Shell للايونات الفلزية الموجبة، حيث تقلل من ذوبانية هذه الايونات في الوسط المائي وبالتالي زيادة استيعاب الطور العضوي للمعقد المستخلص القطبي.

ان أي تفاعل ايوني يعتمد اتجاهه وسرعته على:

1- قطبية المذيب

2- اصناف الايونات المستخدمة

هذا وان فعالية هذه الاصناف تعتمد على التدرج الآتي^(111,21):

Free ion > Solvent separated ion pair > contact ion pair.

ان فعالية الايونات الحرة المسماة بالايونات العارية (Nake ion) تكون عالية جداً ولهذا نجد ان قطبية المذيب العضوي تشترك مع العوامل الاخرى في تكوين صنف المعقد الايوني المستخلص، وكذلك

فان تكوين مزدوج ايوني مفصول (Loose ion pair) او ايون مزدوج ايوني متماسك (Tight ion pair) الذي يؤثر على قيم نسب التوزيع بسبب تركيبات فراغية مختلفة

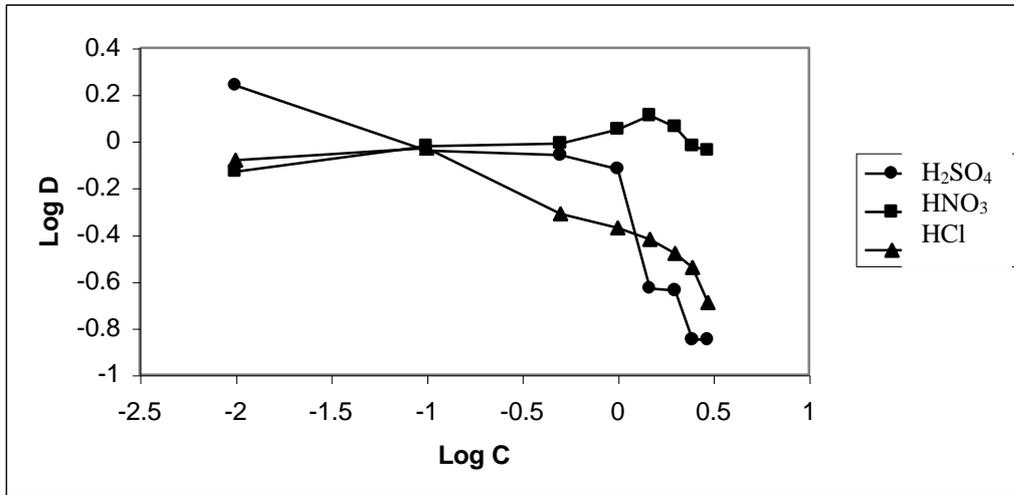
4-1-3-3 الاستخلاص من الوسط الحامضي:

يبين الجدول (11-3) والشكل (18-3) تاثير اختلاف الوسط الحامضي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دوال حامضية مختلفة.
 - الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM) زمن الرج 30 دقيقة
- درجة حرارة الاستخلاص $(293 \pm 1)K$

جدول (11-3): اختلاف الوسط الحامضي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

Log D			Log C
HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	
-0.08	-0.13	0.24	-2
-0.03	-0.02	-0.04	-1
-0.31	-0.01	-0.06	-0.3
-0.37	0.05	-0.12	0
-0.42	0.11	-0.63	0.17
-0.48	0.06	-0.64	0.3
-0.54	-0.02	-0.85	0.39
-0.69	-0.04	-0.85	0.47

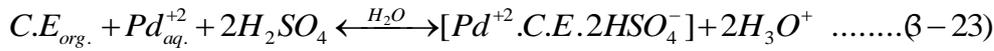


شكل (18-3): دراسة اختلاف الوسط الحامضي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

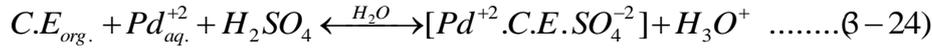
نلاحظ من الجدول (3-11) والشكل (3-18) ان نسبة التوزيع (D) لايون البلاديوم بين الطور العضوي DB24C8 المذاب في (DCM) والطور المائي تزداد بزيادة تركيز حامض الهيدروكلوريك HCl في الطور المائي الى ان تصل ذروتها عند التركيز (0.1) مول. لتر⁻¹ ثم تقل النسبة بزيادة التركيز، ان سبب ذلك يعزى لدخول ايون الهيدروجين [H₃O⁺] الى فجوة الايثر التاجي نتيجة لتكون اواصر هيدروجينية⁽⁵¹⁾ بين ذرات الاوكسجين الثمانية في حلقة الايثر التاجي وايون الهيدروجين [H₃O⁺] للحد الذي تكون فيه المسافات فعالة لافضل درجة من التأثيرات وتكوين صنف قابل للاستخلاص هو $[(H_3O^+)_n C.E][PdCl_x]^{2-x}$.

اما عند زيادة تركيز ايون [H₃O⁺] في الطور المائي الى اكثر من 0.1 مول. لتر⁻¹ فلو حظ انخفاض قيمة نسبة التوزيع وذلك لحدوث تفاعلات الاستبدال بسبب زيادة تركيز ايونات الكلورايد (Cl⁻) في الطور المائي التي تحل محل ايونات [PdCl₄⁻²] وتكوين صنف قابل للاستخلاص هو $[H_3O^+ C.E][Cl^-]$.

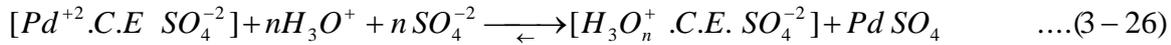
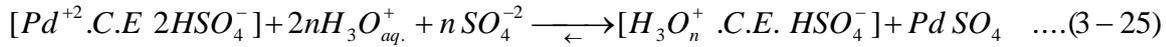
أما بالنسبة لتأثير تغيير تركيز حامض الكبريتيك [H₂SO₄] فلو حظ انخفاض قيمة نسبة التوزيع مع زيادة تركيز الحامض بحسب الخطوات الآتية:



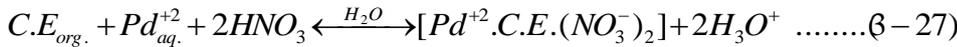
او



اما بزيادة التركيز فان نسبة التوزيع تقل نتيجة لحدوث تفاعلات الاستبدال او التنافس والتي تعتبر شكلاً من اشكال الاستخلاص التنافسي⁽⁵¹⁾ وبحسب المعادلات الآتية:



ما بالنسبة لحامض النتريك [HNO₃] الى الطور المائي فيلاحظ ان قيم نسبة التوزيع تزداد بزيادة تركيز حامض الى الحدود (1.5) مول. لتر⁻¹ ثم تنخفض قيمة نسبة التوزيع نتيجة تفاعلات الاستبدال وبحسب المعادلات الآتية:



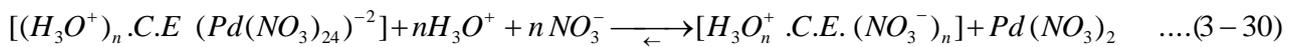
او



اما تفاعلات الاستبدال فتحدث حسب التفاعلات الآتية:



or



ان موديل توافق الحجم لا يمكن تطبيقه في حالة الاستخلاص من الوسط الحامضي، حيث يكون الايون الموجب هو ايون الهيدروجين (H⁺) الذي له قطر ايوني مقداره (0.48 Å)⁽²⁸⁾، وهذا يعكس عدم تطابق موديل توافق الحجم مع منظومة الاستخلاص من المحيط الحامضي وانما عدد الاواصر الهيدروجينية الذرات المانحة داخل حلقة الايثر التاجي.

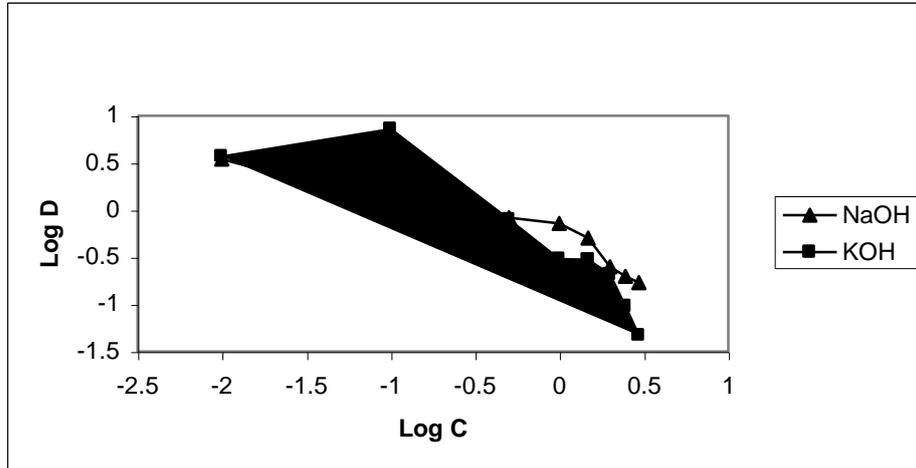
5-1-3-3 الاستخلاص من الوسط القاعدي:

يبين الجدول (12-3) والشكل (19-3) اختلاف الوسط القاعدي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دوال حامضية مختلفة.
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM)
- زمن الرج 30 دقيقة درجة حرارة الاستخلاص $K(293 \pm 1)^\circ$

جدول (12-3): اختلاف الوسط القاعدي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

Log D		Log C
KOH	NaOH	
0.57	0.54	-2
0.86	0.05	-1
-0.1	-0.08	-0.3
-0.521	-0.14	0
-0.529	-0.3	0.17
-0.68	-0.6	0.3
-1.02	-0.7	0.39
-1.33	-0.77	0.47



شكل (19-3): اختلاف الوسط القاعدي على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

لوحظ من الجدول رقم (12-3) والشكل رقم (19-3) الدور الكبير الذي يلعبه الشق الموجب من القاعدة المستعملة، حيث ان نسبة التوزيع لايون البلاديوم بين الطور العضوي والمائي، تصل الى اعلى قيمة لها عند استخلاص ايون البلاديوم من الوسط القاعدي لقاعدة (KOH) مقارنة باستخدام قاعدة (NaOH) ويعزى سبب ذلك بصورة ضئيلة الى موديل توافق الحجم مع فجوة الايثر التاجي DB24C8 حيث يكون قطر فجوة الايثر التاجي (3.6 - 4 Å) هو اكبر بكثير من القطر الايوني للبيوتاسيوم (2.66 Å) و الصوديوم (1.45 Å)، كما اشارت الدراسات الى ان استخلاص المعقد

[K⁺. C.E. Anion⁻] أكثر سهولة من المعقد [Na⁺. C.E. Anion⁻] وذلك بسبب اختلاف طاقة التآثر بين مكونات التركيب اعلاه، وهذا يفسر ازدياد قيمة نسبة التوزيع بوجود البوتاسيوم عنها بوجود الصوديوم (119).

ان زيادة نسبة التوزيع لدى استخدام البوتاسيوم مقارنة بالصوديوم يعزى الى كبر الحجم المولي للايون الموجب الذي يؤدي الى انخفاض قيم الطاقة الحرة للتميؤ وزيادة الطاقة الحرة للتذابوب في الطور العضوي.

هذا وان استخلاص البلاديوم من الوسط القاعدي يتم بحسب المعادلات (3-9) و(3-10) و(3-11)، حيث (DB24C8 = C.E)، لكن عند زيادة تركيز القاعدة المستعملة لوحظ نقصان نسبة التوزيع وذلك لحصول تفاعلات الاستبدال لمعقد الترابط الايوني والمتمثلة بالمعادلة (3-12)، حيث (DB24C8 = C.E) وتكوّن صنف جديد قابل للاستخلاص يكون هو السائد في التراكيز العالية من القاعدة المستعملة.

كذلك لوحظ تكوّن راسب بني محمر (19) عند زيادة تركيز القاعدة دلالة على ترسب هيدروكسيد البلاديوم وحصول تفاعل استبدال كما في المعادلة (3-12)، حيث (DB24C8 = C.E).

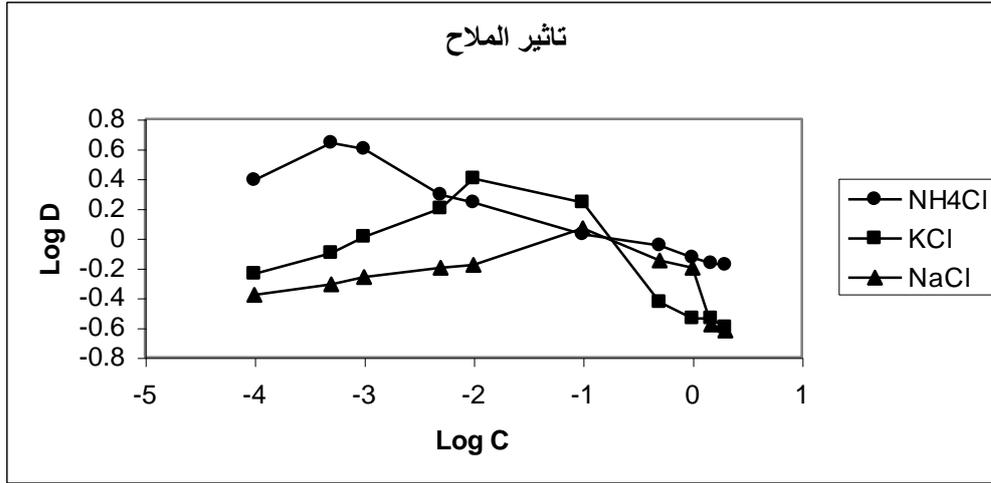
3-3-1-6 الاستخلاص من الوسط المتعادل (الاملاح):

يبين الجدول (3-13) و الشكل (3-20) اختلاف الوسط المتعادل على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية =4
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM)
- زمن الرج 30 دقيقة درجة حرارة الاستخلاص K(1±293)

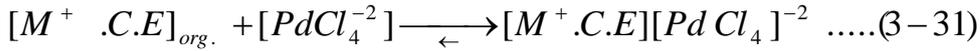
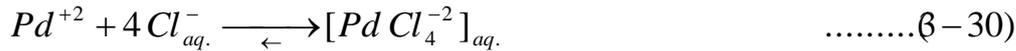
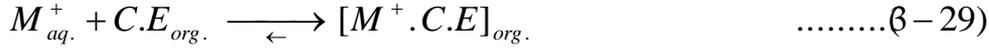
جدول (3-13): دراسة اختلاف الوسط المتعادل على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

Log D			Log C
NaCl	KCl	NH4Cl	
-0.38	-0.24	0.39	-4
-0.31	-0.1	0.64	-3.3
-0.26	0.0085	0.6	-3
-0.20	0.2	0.29	-2.3
-0.18	0.4	0.24	-2
0.066	0.24	0.025	-1
-0.15	-0.43	-0.05	-0.3
-0.2	-0.54	-0.13	0
-0.58	-0.54	-0.17	0.17
-0.62	-0.6	-0.18	0.3



شكل (20-3): دراسة اختلاف الوسط المتعادل على نسبة التوزيع لاستخلاص ايون البلاديوم

لوحظ من الشكل (20-3) والجدول (13-3) ان عملية الاستخلاص من الوسط المتعادل والاملاح تشابه الى حد ما عملية الاستخلاص من الوسط القاعدي حيث تتبع الخطوات الاتية:



كذلك لوحظ ان نسبة التوزيع لايون البلاديوم تبلغ اقصاها عند استخدام ملح كلوريد الامونيوم (NH₄Cl) وكلوريد البوتاسيوم (KCl) وذلك لكبر حجم الشق الموجب لهذا الملح مقارنة بملح كلوريد الصوديوم (NaCl) الاصغر، هذا وان نسبة التوزيع تقل بزيادة تركيز الاملاح المستخدمة (NaCl, KCl, NH₄Cl) لوجود مجاميع البنزين الساحبة للالكترونات والمرتبطة بحلقة الايثر التاجي (DB24C8) والتي تؤدي الى تقليل قاعدية ذرات الاوكسجين الحلقية نتيجة لسحب الالكترونات وبالتالي تقلل من قوة الترابط مع الايون الموجب، كذلك يحتمل ان تكون قابلية المعقد المتكون للذوبان في الطور لعضوي قليلة وبالتالي نقصان فعالية الايثر على الاستخلاص عند التراكيز العالية من الملح المستخدم، كذلك فان نقصان نسبة التوزيع بزيادة التركيز قد يعود الى تفاعلات الاستبدال.

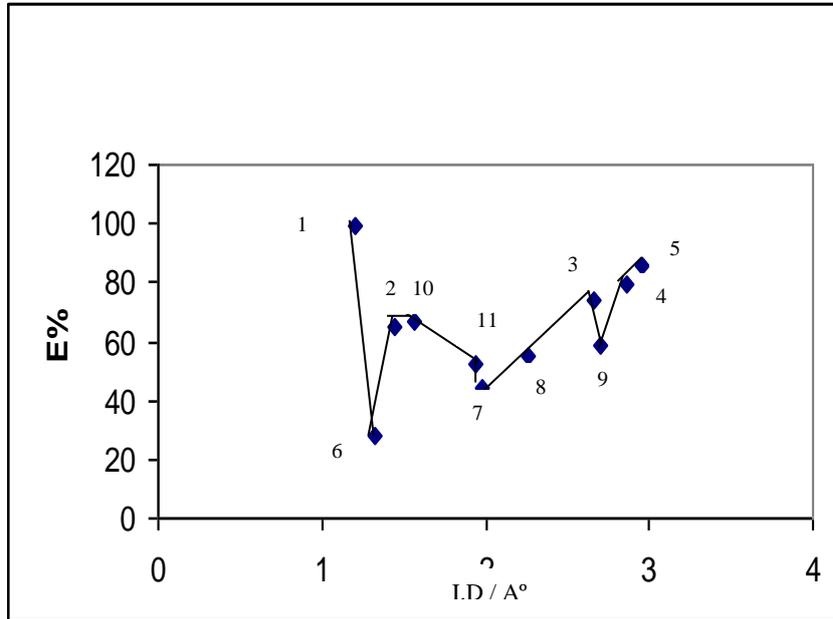
7-1-3-3 دراسة تأثير الايونات الموجبة:

يبين الجدول (14-3) والشكل (21-3) تأثير الايون الموجب على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية =4
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM)

زمن الرج 30 دقيقة
درجة حرارة الاستخلاص $K(293 \pm 1)^\circ$
جدول (14-3): تأثير الايون الموجب على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

	Ions	I.D/ A°	E%
1	Li	1.2	99
2	Na	1.45	65
3	K	2.66	74
4	Rb	2.96	79
5	NH4	2.86	86
6	Mg	1.32	28
7	Ca	1.98	44
8	Sr	2.26	55
9	Ba	2.7	59
10	Ni	1.56	67
11	Cd	1.94	52



شكل (21-3): تأثير الايونات الموجبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

يظهر من خلال الجدول رقم (14-3) والشكل (21-3) ان اضافة الايونات الموجبة (كلوريدات العناصر) في الطور المائي لها تأثيرات متباينة على نسبة التوزيع لايون البلاديوم حيث يلاحظ ان نسبة التوزيع تزداد كلما كان قطر الايون الموجب $[M^+]$ كبيراً وبحسب القاعدة العامة للانتقائية⁽¹²⁰⁾

نصف قطر الايون الموجب

نصف قطر فجوة الايثر التاجي

حيث كلما كانت النسبة قريبة من الواحد الصحيح كلما كانت نسبة الاستخلاص اكبر و افضل. ان فائدة اضافة الاملاح هي لتقليل غلاف التميؤ Hydration Shell وطاقة التميؤ لايون البلاديوم (Pd^{+2}) من خلال تكوين اصناف معقدات لاعضوية مثل $PdCl_x^{2-x}$ او $PdOH_x^{2-x}$ ذات نصف قطر كبير وذات غلاف تميؤ واطى وهذا يؤدي الى تقليل ذوبانية الايون في الطور المائي وزيادة ذوبانية الطور العضوي مما يساعد على انتقاله الى الطور العضوي مكوناً معقداً مع الايثر التاجي $[M^+$ (E) (115,111,106) ويزيد تكوين معقد الترابط الايوني مما يزيد من قيمة نسبة الاستخلاص (% لايون البلاديوم في الطور العضوي).

من خلال النتائج يتضح ان نسبة التوزع لعنصر البلاديوم من محيط الايونات القلوية الترابية هي اقل من محيط الايونات القلوية وذلك لكون نسبة الشحنة الى نصف القطر تكون اقل مما يؤدي الى زيادة الطاقة الحرة للتميؤ.

كما ان اعلى نسبة للاستخلاص كانت بوجود ايون الليثيوم (Li^+) على الرغم من كون قطره الايوني صغيراً، ان سبب ذلك يعزى الى حصول حالة الالتفاف (Rapping around) (104,103) حول ايون الليثيوم من قبل الايثر التاجي (DB24C8) بحيث يستوعب ايوني ليثيوم ضمن فجوته مما يعزز عملية الاستخلاص بوجود هذا الايون، كما ان التغيرات الفراغية Conformational Changes تلعب دوراً مهماً في ارساء التركيب الفراغي للمعقد في الطور العضوي، وكثرة مراكز المنح لدى الايثر التاجي تؤدي الى زيادة استقرارية المعقدات التي يكونها.

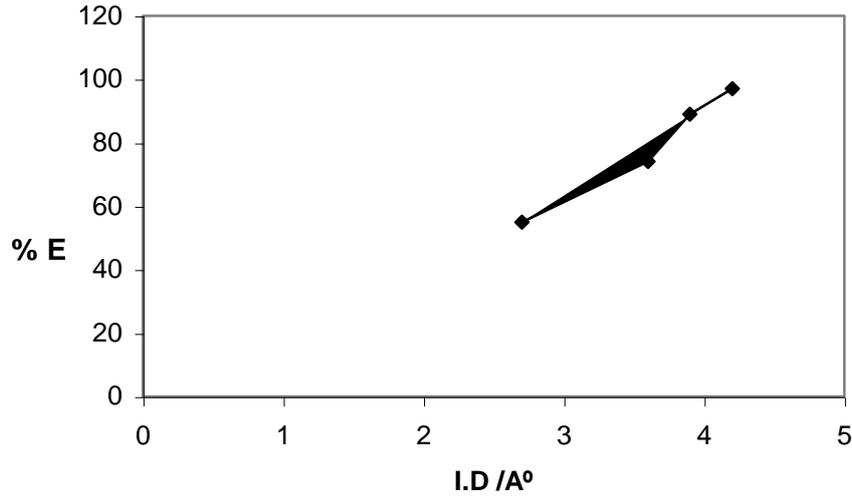
8-1-3-3 دراسة تأثير الايونات السالبة:

يبين الجدول (15-3) والشكل (22-3) تأثير الايونات السالبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية=4
 - الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM)
- زمن الرج 30 دقيقة
درجة حرارة الاستخلاص $(293 \pm 1)K$

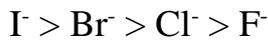
جدول (15-3): تأثير الايونات السالبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

Ions	I.D / A°	E%
F	2.7	55
Cl	3.6	74
Br	3.9	89
I	4.2	97



شكل (22-3): تأثير الايونات السالبة على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

يلاحظ من الجدول (15-3) والشكل (22-3) ان هناك زيادة في نسبة الاستخلاص بوجود ايونات سالبة وحسب الترتيب الآتي:



يعود الى:

- 1- كبر الحجم الايوني للشق السالب سوف يؤدي الى زيادة نسبة الاستخلاص الذي يؤدي الى انخفاض طاقة التميؤ وزيادة طاقة التذابوب في الطور العضوي.

2- ان وجود الكتروليت بتركيز معين سوف يخفض فعالية الماء الحر وعليه يحدث فقدان الغلاف المائي للايون الموجب (Pd^{+2})، حيث ينخفض ثابت العزل للطور المائي ومن ثم تزداد فرصة تكوين الازواج الايونية⁽⁸⁾.

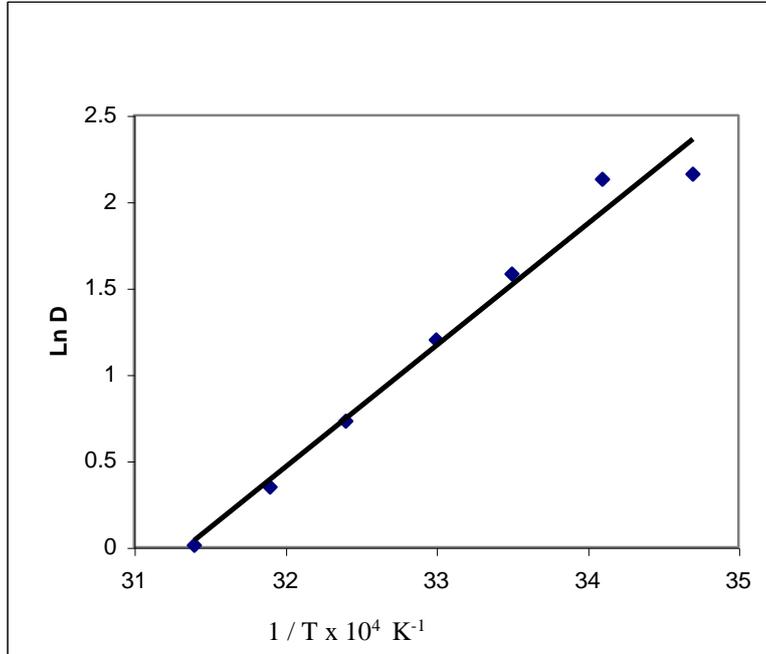
2-3-3 تعيين الدوال الترموديناميكية لمعدات البلاديوم باستخدام DB24C8

يبين الجدول (16-3) والشكل (23-3) تأثير اختلاف درجات الحرارة وقيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1×10^{-4}) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية =4
 - الطور العضوي: (1×10^{-3}) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM)
- زمن الرج 30 دقيقة
درجات حرارة مختلفة

جدول (16-3): اختلاف درجات الحرارة وقيم الدوال الترموديناميكية لاستخلاص ايون البلاديوم

T/K	$1/T \times 10^4 \text{ K}^{-1}$	Ln D	ΔH_{ex} KJ.Mol ⁻¹	ΔG_{ex} KJ.Mol ⁻¹	ΔS_{ex} J.Mol ⁻¹
288	34.7	2.16	-58.45	-5.17	-185.1
293	34.1	2.13		-5.60	-180.4
298	33.5	1.58		-3.71	-183.7
303	33.0	1.20		-3.02	-183.0
308	32.4	0.73		-1.86	-183.8
313	31.9	0.35		-0.91	-183.9
318	31.4	0.01		-0.02	-183.9



شكل (23-3): تأثير اختلاف درجات الحرارة لاستخلاص ايون البلاديوم

لوحظ من الجدول (3-16) والشكل (3-23) وباستعمال معادلة فان ت هوف ايزوكور
(104,103) Vant Hoff Isochor

$$\ln K_{ex} = \frac{-\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad \dots\dots\dots(3-14)$$

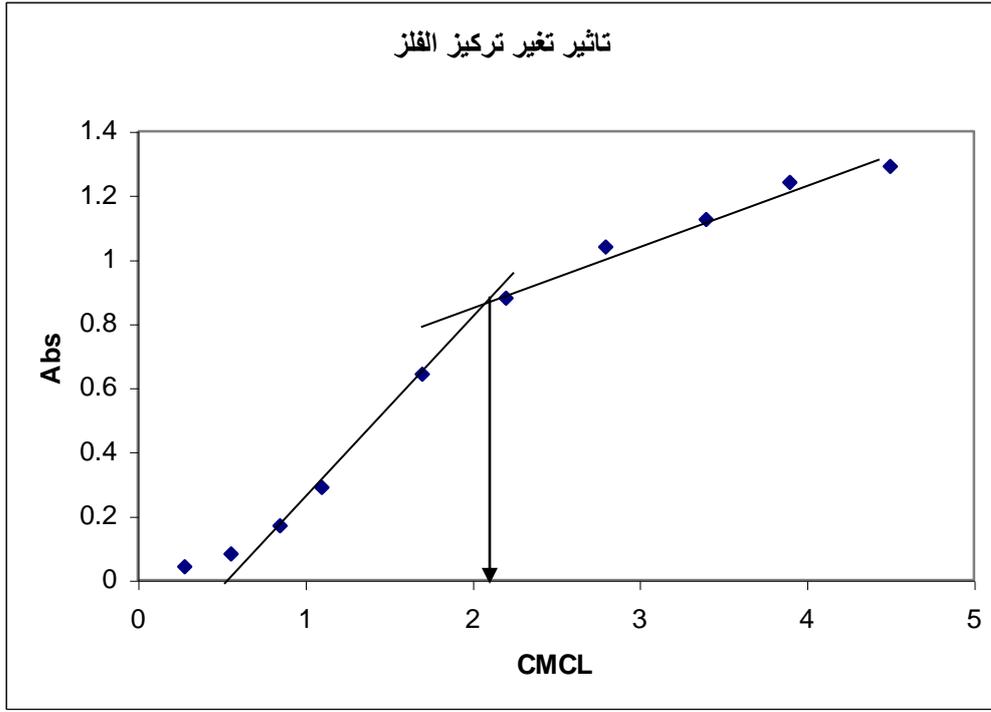
ان قيمة (ΔH_{ex}) سالبة دلالة على ان التفاعل باعث للحرارة Exothermic وذلك لان التفاعل يكون بين الايون الموجب الفاقد غلاف تميؤه مع العضيدة DB24C8 .
ان عملية استخلاص البلاديوم بواسطة DB24C8 هي عملية انتالبية وذلك لان قيمة ΔH_{ex} السالبة هي اكبر من قيمة $T\Delta S_{ex}$ السالبة اي ان ($-\Delta H_{ex} > T\Delta S_{ex}$)
لوحظ من الجدول (3-16) عدم استقرار قيمة (ΔS_{ex}) ضمن المدى المستخدم من درجات الحرارة، حيث لوحظ تغير قيمتها كميًا^(121,116)، ويعتقد عدم انتظام المعقدات باختلاف درجة الحرارة الذي يؤثر سلبياً على تكوين الأزواج الايونية ويعزى سبب ذلك الى الطاقة الحرة لانتقال (Pd^{2+}) بين الطورين ويعود ذلك الى الطاقة الحرة لانتقال البلاديوم بين الطورين وباستعمال معادلة Free energy isotherm⁽¹⁰⁷⁾ بحسب معادلة (3-16).
إذ إن بزيادة درجة الحرارة تقل سالبية قيمة (ΔG_{ex}) مما يقلل من استقرارية المعقد المتكون عند درجات الحرارة العالية وذلك لصعوبة تكسر الاواصر بين (الايون الفلزي- ماء) في الطبقة المائية وتكون اصرة (فلز-عضيدة) في الطور العضوي بهيئة ازوج ايونية مع الايثر التاجي، مما يؤكد انه في درجات الحرارة العالية تكون قيمة (ΔG_{ex}) اقل من ($\Delta G_{i.s}$) لذا يكون المعقد مستقرًا في درجات الحرارة الواطئة.

3-3-3 تعيين التركيب المحتمل لمعقدات البلاديوم (II) المستخلصة الى الطور العضوي باستخدام تقنية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية

تم تعيين التركيب المحتمل للمعقد المستخلص الى الطور العضوي باستخدام طريقة النسب المولية (Mole Ratio) بواسطة تقنية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية. ومن متابعة قيم امتصاص المحاليل الحاوية على تركيز ثابت من ايون الفلز وتركيز متغير من العضيدة وبالعكس يعطي فكرة عن نسبة العضيدة والفلز عندما يكون المعقد له صيغة كيميائية ثابتة⁽¹²²⁾

يبين الشكل (3-24) تعيين $\frac{C_M}{C_L}$ بواسطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي : تراكيز مختلفة من البلاديوم (II) عند دالة حامضية =4
- الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/لتر من الايثر التاجي (DB24C8)
المذاب في (DCM)
زمن الرج 30 دقيقة
درجة حرارة الاستخلاص (293±1)K

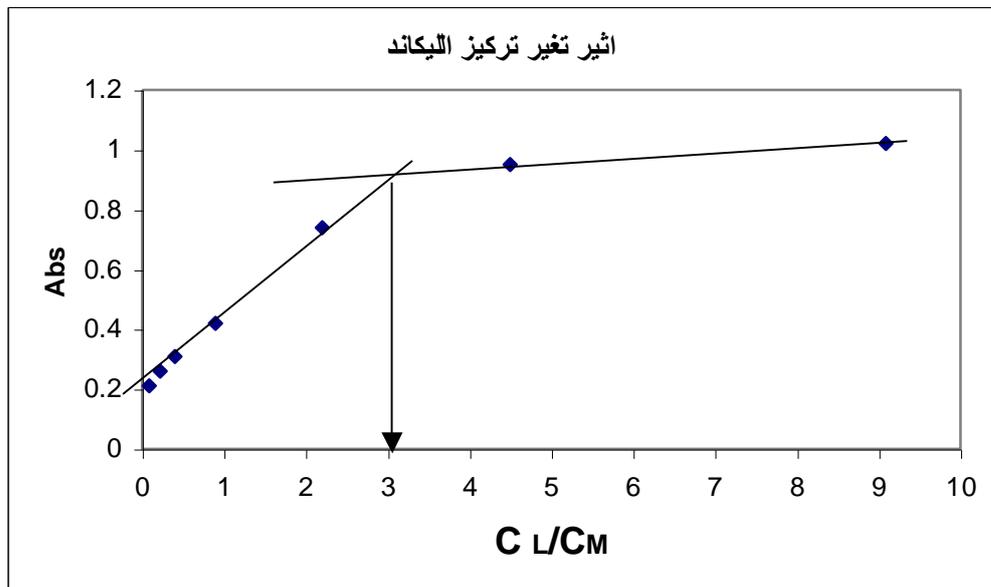


الشكل (24-3): تعيين $\frac{C_M}{C_L}$ بواسطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم

كما يوضح الشكل (25-3) امكانية تعيين $\frac{C_L}{C_M}$ بواسطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون

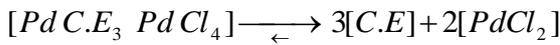
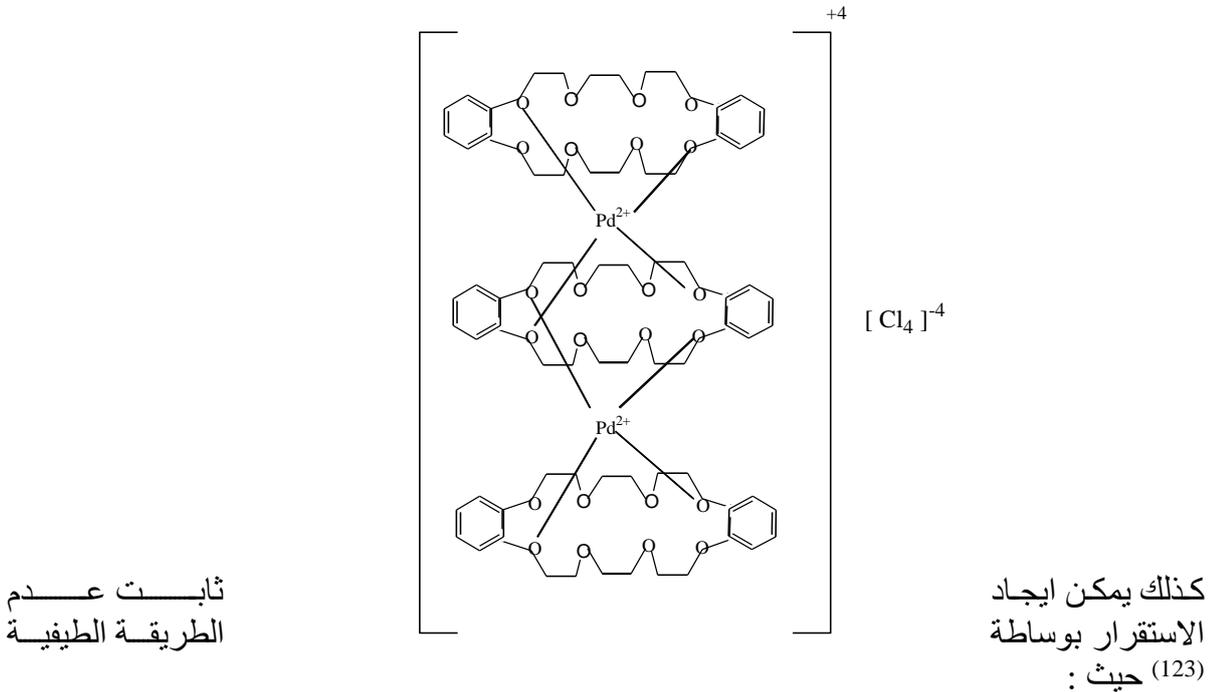
البلاديوم

- الطور المائي : (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 4
- الطور العضوي: تراكيز مختلفة من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM)
- زمن الرج 30 دقيقة
- درجة حرارة الاستخلاص $(293 \pm 1)K$



شكل (25-3): تعيين $\frac{C_L}{C_M}$ بواسطة طريقة النسب المولية لاستخلاص ايون البلاديوم

من ملاحظة الاشكال (24-3) و (25-3) وباستخدام طريقة النسب المولية لاستخلاص البلاديوم (II) ، حيث اوضحت النتائج ان نسبة C_L / C_M هي (3) و نسبة C_M / C_L هي (2) على التوالي عند الطول الموجي (301) نانوميتر. من خلال النتائج تبين ان ثلاث جزيئات من DB24C8 تتفاعل مع جزيئين من Pd^{+2} لتكوين المعقدات بهيئة ازواج ايونية وان شكل المعقد هو Club Sandwich Structure وان النسبة هي (3:2) وان المعقد المقترح هو $[Pd^{+2} C.E_3][PdCl_4]^{-2}$ ، حيث (C.E) هو (DB24C8) ، وان شكل المعقد المقترح موضح ادناه .



$$K_{ins.} = \frac{[M]^2 [C.E]^3}{[M_2 C.E_3]} \quad \dots\dots(3-32)$$

$$K_{ins.} = \frac{[1 - (A/A_{max})]^5}{(A/A_{max})} \times C \quad \dots\dots(3-33)$$

حيث ان:

(A_{max}) اعظم امتصاص للمعقد في الطور العضوي (1.291).

(A) هي الامتصاصية عند نقطة التقاطع مع المحور الصادي عند نقطة التكافؤ (0.90)

(C) تركيز البلاديوم المستخدم ($1.1 \text{ M} \times 10^{-4}$).

$$K_{ins.} = 4.03 \times 10^{-7}$$

يمكن استخراج قيمة ثابت الاستقرارية K_{sat} من العلاقة (3-19) ينتج:

$$K_{sat} = 2.48 \times 10^6$$

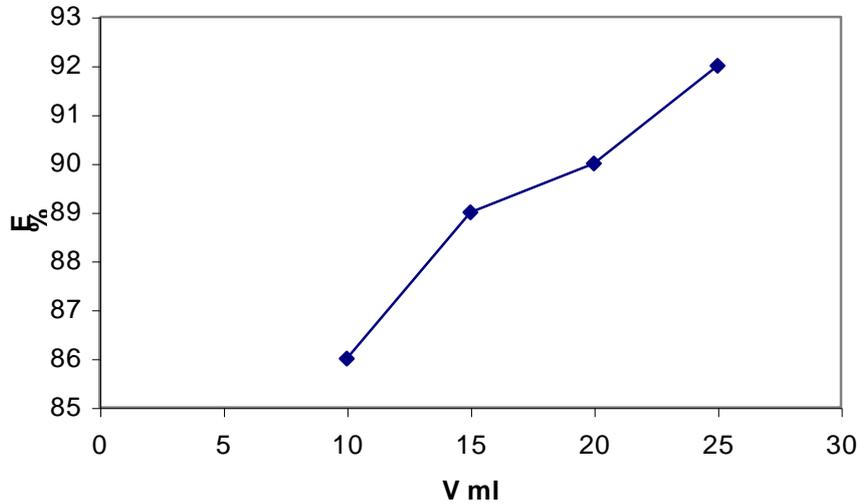
3-3-4 دراسة تأثير تغير حجم الطور العضوي وعدد مرات الرج

يبين الجدول (3-17) والشكل (3-26) تأثير تغير حجم الطور العضوي على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

- الطور المائي: (1.1 x 10⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية = 4
- الطور العضوي: (1 x 10³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM)
- زمن الرج 30 دقيقة درجة حرارة الاستخلاص $K(1 \pm 293)$

جدول (3-17): تغير حجم الطور العضوي على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

V/ml	E%
10	86
15	89
20	90
25	92



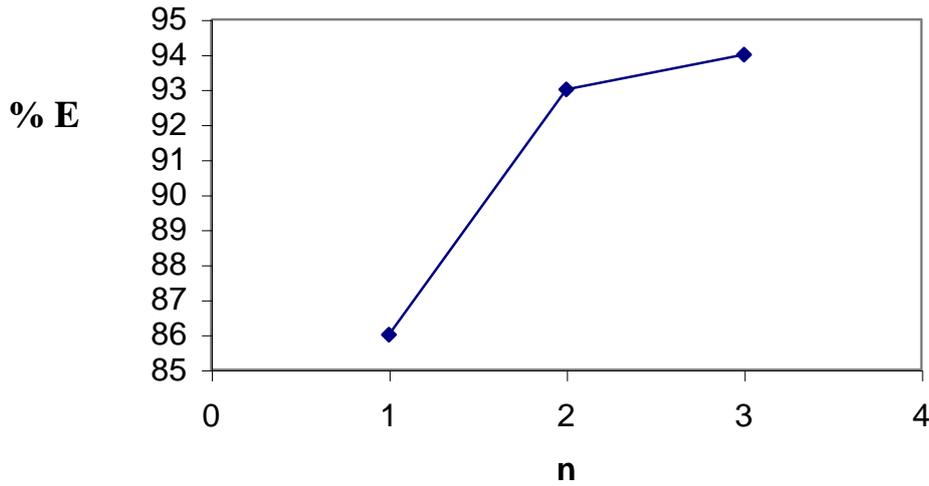
شكل (3-26): تغير حجم الطور العضوي على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

لوحظ من الشكل (3-26) والجدول (3-17) ان قيمة نسبة الاستخلاص تزداد بزيادة حجم الطور العضوي وذلك لأن بزيادة حجم الطور العضوي سوف يزداد عدد جزيئات الايثر التاجي DB24C8 وهذا يؤدي الى زيادة استخلاص ايونات البلاديوم نتيجة لاستيعاب اكبر عدد من الايونات للوصول الى حالة الاستقرار (Stichiometry) بين ايونات الفلز وجزيئات الايثر التاجي⁽²⁾.

- كما ويبين الجدول (18-3) والشكل (27-3) تأثير عدد مرات الرج على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم
- الطور المائي: (1.1 x 10⁻⁴) مول/ لتر من البلاديوم (II) عند دالة حامضية =4
 - الطور العضوي: (1 x 10⁻³) مول/ لتر من الايثر التاجي (DB24C8) المذاب في (DCM)
 - زمن الرج 30 دقيقة
 - درجة حرارة الاستخلاص $K(293 \pm 1)$

جدول (18-3): تأثير عدد مرات الرج على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

E%	n
86	1
93	2
94	3



شكل (27-3): تأثير عدد مرات الرج على النسبة المئوية لاستخلاص ايون البلاديوم

لوحظ من الجدول (18-3) والشكل (27-3) وباستعمال معادلة (22-3) لحساب عدد (n) من مرات الاستخلاص (2) ان النسبة المئوية للاستخلاص تزداد عند زيادة عدد مرات الاستخلاص وذلك لحصول توازنات جديدة في كل مرة لان عملية الرج تساعد على زيادة المساحة السطحية الفعلية بين الطورين الذين يختلفان بالجهد الكيميائي والوصول الى حالة الاتزان (110).

كذلك يمكن ملاحظة ان زيادة عدد مرات الرج للحجم نفسه من المذيب العضوي تؤدي الى زيادة نسبة الاستخلاص مقارنة للحجم نفسه عند الرج لمدة واحدة كما في الجدول (18-3) والشكل (27-3) لذلك نستنتج ان عدد مرات الرج هي افضل من زيادة حجم الطور العضوي.

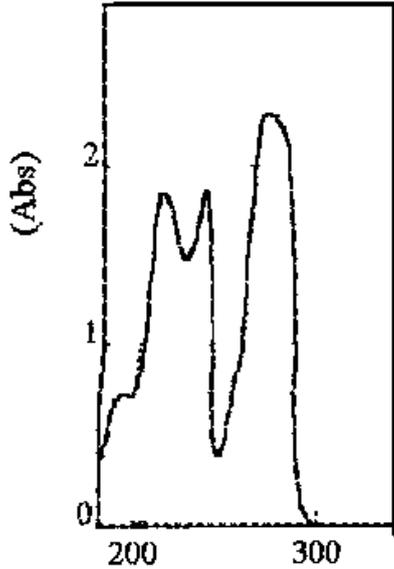
4-3 مقارنة استخلاص البلاديوم بوساطة DB18C6 و DB24C8

جدول (3-19) يبين مقارنة استخلاص البلاديوم بواسطة DB18C6 و DB24C8

ت	مادة المقارنة	DB18C6	DB24C8
1	الدالة الحامضية	يعمل ضمن المدى (6-10) وافضل دالة هي (7)	يعمل ضمن المدى (4-9) وافضل دالة هي (4)
2	زمن التماس	افضل زمن تماس يكون بين (25-50) دقيقة	افضل زمن تماس يكون بين (30-45) دقيقة
3	نوع المذيب المستخدم	افضل مذيب مستخدم هو (1,2-DCE) و (Benzen)	افضل مذيب مستخدم هو (DCM) و [DCE]
4	الوسط الحامضي	افضل نسبة استخلاص كانت عند استخدام حامض الكبريتيك وهي (60.18) % عند تركيز (2) مول. لتر ⁻¹	افضل نسبة استخلاص كانت عند استخدام حامض الكبريتيك وهي (72.89) % عند تركيز (0.01) مول. لتر ⁻¹
5	الوسط القاعدي	افضل نسبة استخلاص كانت عند استخدام قاعدة (KOH) هي (88.2) % عند تركيز (0.01) مول. لتر ⁻¹	افضل نسبة استخلاص كانت عند استخدام قاعدة (KOH) هي (91.76) % عند تركيز (0.1) مول. لتر ⁻¹
6	الوسط المتعادل والاملاح	افضل نسبة استخلاص كانت عند استخدام ملح (NH ₄ Cl) هي (91.00) % عند تركيز (0.1) مول. لتر ⁻¹	افضل نسبة استخلاص كانت عند استخدام ملح (NH ₄ Cl) هي (87.05) % عند تركيز (5x) ¹⁰ مول. لتر ⁻¹
7	تأثير الايون الموجب عند تركيز (0.1) مول. لتر ⁻¹	افضل نسبة استخلاص كانت بوجود ايون (K ⁺) هي (75) % لتطابق الحجم	افضل نسبة استخلاص كانت بوجود ايون (Li ⁺) هي (99.0) % وذلك لاستيعاب الكراون ايوني ليثيوم وتكوين ما يسمى حالة الالتفاف Rapping around
8	تأثير الايون السالب عند تركيز (0.1) مول. لتر ⁻¹	افضل نسبة استخلاص كانت بوجود ايون (I ⁻) هي (86.6) %	افضل نسبة استخلاص كانت بوجود ايون (I ⁻) هي (97.23) %
9	الدوال الثرموديناميكية	(ΔH) موجبة أي التفاعل ماص للحرارة (ΔG) سالبة تزداد بالسالب مع ارتفاع درجات الحرارة ليصبح المعقد أكثر استقراراً (ΔS) موجبة	(ΔH) سالبة أي التفاعل باعث للحرارة (ΔG) سالبة تقل بالسالب مع ارتفاع درجات الحرارة ليصبح المعقد أقل استقراراً (ΔS) سالبة
10	نسبة الفلز الى العضيدة	نسبة الفلز الى العضيدة هي (2:1) أي ان المعقد المتكون Sandwich يكون بشكل Structure تبلغ قيمة ثابت الاستقرار هي K _{sta.} = 7.15 x 10 ⁶	نسبة الفلز الى العضيدة هي (3:2) أي ان المعقد المتكون Club Sandwich يكون بشكل Structure تبلغ قيمة ثابت الاستقرار هي K _{sta.} = 2.48 x 10 ⁶

5-3 دراسة تكوين المعقدات

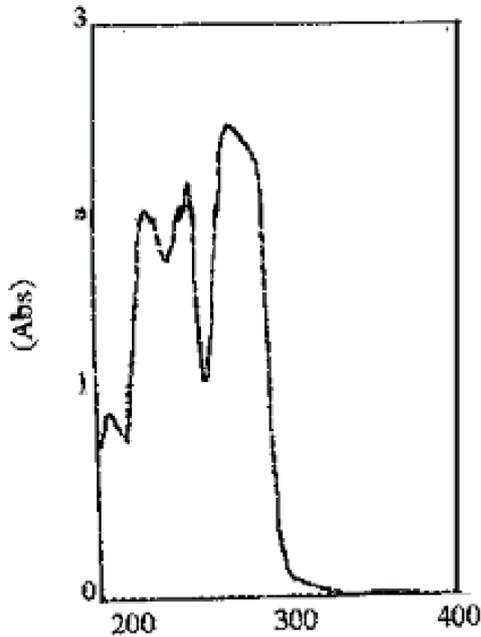
تمت دراسة تأكيد تكوين المعقدات بواسطة تقنية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية حيث يمثل الشكل (28-3) طيف DB18C6 المذاب في 1,2-DCE .



λ (nm)	Abs
184	0.62
214	1.85
237	1.85
271	2.27

شكل (28-3) طيف امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للعضيدة (DB18C6) المذابة في (1,2-DCE)

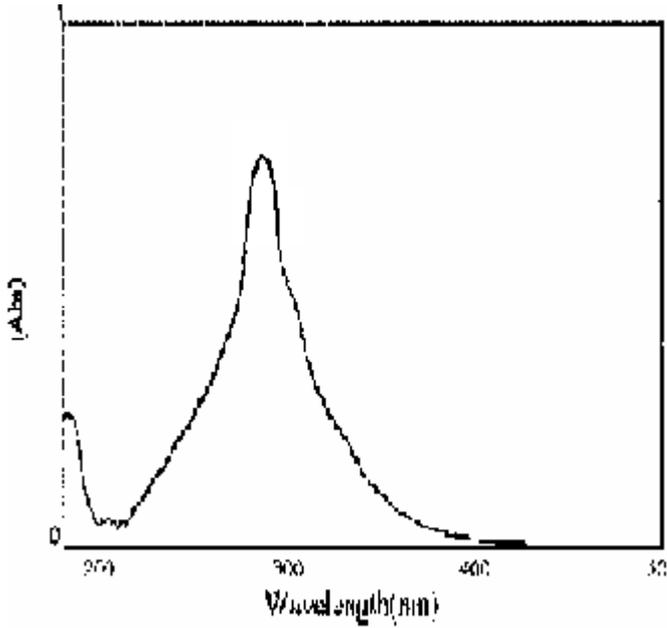
أما الشكل (29-3) يوضح طيف العضيدة DB24C8 المذابة في DCM نلاحظ من الشكل (30-3) أن الحزمة المميزة عند الطول الموجي (271) نانومتر للعضيدة



λ (nm)	Abs
186	0.76
218	2.08
240	2.23
265	2.50

الشكل (29-3) يوضح طيف العضيدة DB24C8 المذابة في DCM

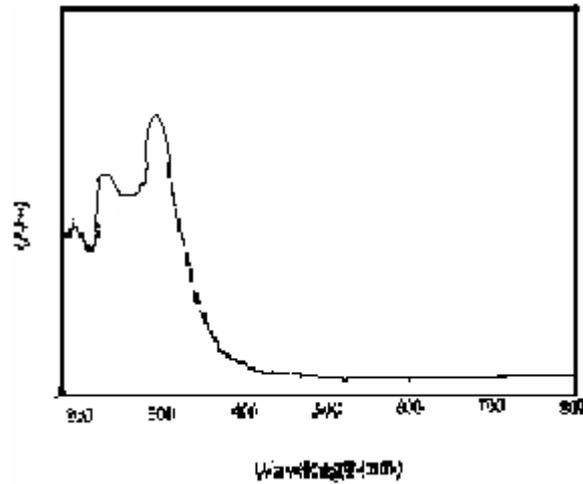
DB18C6 المذابة في 1,2-DCE قد عانت انزياح احمر بوجود البلاديوم (Pd^{2+}) وأعطت حزمة مميزة عند الطول الموجي (281) نانوميتر.



λ (nm)	Abs
186	0.37
222	0.03
239	0.04
283	0.91

شكل (30-3) طيف امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للبلاديوم (Pd^{2+}) مع العضيدة DB18C6 في 1,2-DCE.

أما الشكل (31-3) يوضح انزياح الحزمة المميزة عند الطول الموجي (265) نانوميتر للعضيدة DB24C8 المذابة في DCM قد عانت انزياح احمر بوجود البلاديوم (Pd^{2+}) وأعطت حزمة مميزة عند الطول الموجي (301) نانوميتر.



λ (nm)	Abs
196	0.51
267	0.73
301	0.94

شكل (31-3) طيف امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للبلاديوم (Pd^{2+}) مع العضيدة DB24C8 في DCM.

ك

36

لامتلاك البلاديوم اوربتال (d) فارع حيث يسحب الكثافة الإلكترونية نحوه مما يؤدي إلى انزياح احمر في طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بحث يصبح موقع الامتصاص عند (283) نانوميتر بالنسبة للبلاديوم مع العضيدة DB18C6 و (301) نانوميتر بالنسبة للبلاديوم مع العضيدة DB24C8.

6-3 التطبيقات

من خلال مجمل النتائج التي استحصلت من التجارب التي اجريت على ايون البلاديوم (II) تم التوصل الى تبني طريقة قياسية لتقديره في اوساط (Matrixes) معينة.

حيث يمكن استخلاص ايون البلاديوم (II) في عينة باستخدام (1.66-16.6) جزء بالمليون بما يكافئ $(10^{-5} \times 1.566 - 10^{-4} \times 1.566)$ مول.لتر⁻¹ باضافة (10) مليلتر من محلول العضيدة (DB18C6) المذاب في (1,2-DCE) و (DB24C8) المذاب في (DCM) بتركيز (1×10^{-3}) مول.لتر⁻¹ حيث كانت افضل نسبة استخلاص باستخدام العضيدة (DB18C6) هي (92%) عند دالة حامضية (pH = 7) اما بالنسبة للعضيدة (DB24C8) فكانت افضل نسبة استخلاص هي (95%) عند دالة حامضية (pH = 4) .

6-3 الاستنتاجات

- 1- وجد ان معقد البلاديوم (II) مع العضيدة (DB18C6) هو اكثر استقرار منه مع العضيدة (DB24C8) وذلك نتيجة لكبر فجوة العضيدة (DB24C8) وعدم توافقها مع حجم ايون البلاديوم (II) مقارنة مع العضيدة (DB18C6) وهذا ما اشار اليه ثابت الاستقرارية للمعقدات قيد الدراسة.
- 2- وجد ان نسبة العضيدة الى الفلز باستخدام طريقة النسب المولية وتقنية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية هي (1:2:1) مع العضيدة DB18C6 والشكل الفراغي للمعقد (Sandwich Stricture) اما بالنسبة للعضيدة DB24C8 هي (2:3:2) وشكل المعقد (Club Sandwich Stricture).
- 3- تستخلص معقدات البلاديوم (II) بهيئة $[Pd^{2+} \cdot (C.E)_2 \cdot 2Cl^-]$ مع العضيدة DB18C6 عند الدالة الحامضية (7) وزمن تماس (30) دقيقة اما عند استخدام العضيدة DB24C8 فان المعقد المستخلص يكون بهيئة $[Pd^{2+} \cdot (C.E)_3 \cdot (PdCl_4)^{2-}]$ عند دالة حامضية (4) وزمن تماس (30).
- 4- وجد ان افضل مذيب لعملية استخلاص ايون البلاديوم (II) مع العضيدة DB18C6 هو (1,2-Dichloroethane) اما مع العضيدة DB24C8 هو (Dichloromethane).

- 5- وجد من الدراسة الترموديناميكية ان معقد البلاديوم (II) مع العضيدة DB18C6 هو ماص للحرارة (ΔH_{ex}) موجبة اما المعقد المتكون مع العضيدة DB24C8 هو باعث للحرارة (ΔH_{ex}) سالبة، وهذا ما يؤكد قوة ارتباط ايون البلاديوم (II) مع الذرات المانحة الموجودة داخل فجوة العضيدة (الايثر التاجي).
- 6- طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية يؤكد تكوين المعقدات.

References

1. أ.حيوش, **طرق الفصل في التحليل الكيميائي**, جامعة بغداد, (1983), ص. 47, 50.
2. ص.ر. المرعب, **الكيمياء التحليلية ج2, المدخل إلى طرق الفصل**, جامعة بغداد, (1988), ص. 397-408.
3. س.ع. عيواص, ف.أ. عبيد, **الاستخلاص بالمذيب في الكيمياء التحليلية**, جامعة الموصل, 1991, ص. 82, 87.
4. س.ع. سعيد, ث.س. الغبشة, مدخل الى تقنيات الفصل في الكيمياء, جامعة الموصل, (1985), ص. 57.
5. T.Sekine , S.Kusakabe , **Int. Solvent Ext.Conf.** Amesterdam – London , New York , Tokyo (1992).
6. D.J.Pietrzyk, & C.W.Frank , **Analytical Chemistry, 2nd Eddition**, University of Iowa , (1979) , p.572
7. R.L.Pecsok, L.D.Shieds, T.Cairns, & I.G.Mewillian, **Modern Methods of Chemical Analysis**, 2nd Edition, John Wily, (1988),
8. ث.س. الغبشة, م.ق. العبايجي, **اسس الكيمياء التحليلية**, جامعة الموصل, (1988), ص. 440
9. G.D.Christain **Analytical Chemistry** , 5th edition , wily ,new York , (1994) pp:484-487.
10. F.Vogtle, E.Weber, & S.Patai, **Chemistry of Ether Linkage I**, Supplement, New York, (1981), p.59.
11. W.Burgern, & R.Winkler-Osatitsch, **Inorganic Biochemistry II**, Top. Curr.69, Springer-Verlage, Berlin, (1977), p.77.
12. B.G.Cox, H.Shneider, & J.Stroka, **J.Am.Chem.Soc.**(1978),**100**,474.
13. H.Ali, & J.A.Daoud, **Separation of Inorganic Solutes**, 6th Edition, Int. Conf. Pistany, Slovakia, (1995), pp: 210-215.
14. J.A.Daoud, S.M.Khalifa, E.H.Borai, & H.F.Aly, **J.Radiochem. Acta**, (1993),**61**,77.
15. R.L.Pecsok, L.D.Shieds, T.Cairns, & I.G.Mewillian, **Modern Methods of Chemical Analysis**, 2nd Edition, John Wily, (1988), p.56.
16. K.Nasha, **Solv.Extr.**,(1993), **11**,729.
17. A.N.,AL-Shirify, **Ph.D.Thesis**, Baghdad University (1996).
18. T.Sekinek, & Y.Tlaseqawa, **Solven Extraction** Chemistry Fundamentals and Applications, Marcell Dekker Inc.New York, (1977), p.100-154.
19. M.Zenko , **Separation and Spectrophotometric Determination of Elements** , John Wily and Sons. Int. (1976),p.412-414.
20. E.B.Sandell, **Calorimetric Determination of Traces Metals** , 3rd Edition , Interscience, (1961) ,p.243.
21. N.F.AL-Mutali, **M.Sc, Thesis** , Babylon University , 2000.
22. J.Mrcus, & C.Kerters, **Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes**, Copyright by Wily Interscience (1969),p.287.

23. G.H. Morrison, & H. Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley and Sons Inc. (1957), p.167.
24. C.J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), **89**, 2496.
25. Y.U. Zolotov, *Macrocyclic Compounds in analytical Chemistry*, Wiley, New York, (1997), PP:81,125-126.
26. C.J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **92**, 386
27. J.M. Lehn, B. Dietrich, & J.P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, (1969), **2**, 885.
28. M. Hiraoka, *Crown Compounds Their Characteristics and Application*, Elsevier, (1982), p. 67, 234.
29. C.J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), **89**, 70117.
30. E. Dwin, & Weber, *Crown Ether and Analogs*, Wiley, New York, (1989), pp:220-222.
31. A. Nickon, & E. Silversmith, *Organic Chemistry*, Pergamon, New York, (1987), pp: 21-22.
32. C.J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1971), **89**, 4684
33. H. Michio, *Studies in Organic Chemistry, Crown Compound Their Characteristic and Applications*, Copublished by Kodansha, LTD, Tokyo, (1982), pp:1-271.
34. D.H. Kim, M.Y. Kim, B.H. Kang, & S.K. Chang, *Bull. Kor. chem. Soc.*, (2002), **32**, 1.
35. C.J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), **27**, 1305.
36. C.J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), **89**, 7017.
37. A. Luttringhous, *Ann*, (1937), **528**, 155
38. A. Luttringhous, *Ann*, (1937), **528**, 181.
39. R. Adams, & L.N. Witehill, *J. Am. Chem. Soc.*, (1941), **63**, 2073.
40. A. Luttringhous, & I. Sichert-Modrow, *Makromol. Chem.*, (1956), **19**, 511.
41. R.G. Ackman, W.H. Brown, & G.F. Wright, *J. Org. Chem.*, (1955), **20**, 1147.
42. A.M. Bond, K.P. Chiggion, C.F. Hogan, J.A. Hutchison, S.T. Langford, E. Lygris, & M.N. Paddon-Row, *Aus. J. Chem.* (2001), **54**, 735.
43. K.S. Jong, & J.H. Kim, *Kor. Chem. Soc.*, (1996), **17**, 3.
44. M. Smet, & W. Dehaen, *J. Molecules*, (2000), **5**, 620.
45. K.J. Lee, J. Park, J.W. Ppark, & S.M. Koo, *Kor. Chem. Soc.* (2001), **22**, 10.
46. K. Yamato, R.A. Bartsch, G.A. Borker, R.D. Rogers, & M.L. Dietz, *Tetrahedron Lett.*, (2002), **43**, 5805.
47. A.P. Marchand, H. Lai, B. Deng, & J. Caldron, *J. Arkivoc*, (2004), **20**, 6370.
48. Z.S. Yuan, H.K. Ke, Z.S. Jun, T.S. Fu, Z.X. Jing, & L.Z. Fa, *Chin. J. Chem.*, (2004), **22**, 395.
49. T. Shigekazu, M. Masatoshi, K. Yoshinobu, Y. Tahoshi, U. Shingeo, S. Takayuki, T.H.L.E. Quyeen, & M. Masaku, *Anal. Chem.*, (1995), **67**(8), 1465.
50. M. Naumowicz, A.D. Petelska, & Z.A. Figaszewski, *J. Cell. Mol. Biol. Lett.*, (2002), **7**, 210.
51. Y.Y. Wei, L.C. Ju, Z.H. Yi, & L. Yu, *Chin. J. Chem.*, (2004), **22**, 616.
52. T. Shigekazu, U. Shingeo, & K. Yu, *Anal. Chem. Acta.*, (1999), **394**, 317.

53. G.W. Gokel, & S.H. Korzeniowski, *Macrocyclic Poly Ether Synthesis*, Spriner-Verlag, Berline, Heidiberg, (1982), p.7.
54. A.P. Marchand, D. Cal, K. Mlinaric-Majerski, K. Ejsmont, & W.H. Watson, *J.Chem.Crystal.*, (2002), **32** (11), 447.
55. H.K. Frensdorff, *J.Am.Chem.Soc.*, (1971), **93**, 4684.
56. M.R. Truter, & C.J. Pederson, *Endeavor*, (1971), **30**, 142.
57. N.S. Ponniah, *J.Am.Chem.Soc.*, (1974), **96**, 1012.
58. H.K. Frensdorff, *J.Am.Chem.Soc.*, (1971), **93**, 600.
59. A.S. Ismail, *M.Sc. Thesis*, Tikrit University, (2001).
60. H.S. Chong, *Ph.D. Thesis*, University of North Texas, (1999).
61. L.F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, (1991), pp:30-35.
62. G.W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1991), pp:230-232.
63. J. Rais, M. Kyrs, & L. Kkadlesova, *Int.Solv.Extr.Cnf.*, (1989), **2**, 705.
64. J. Rais, & P. Seluky, *Rachiochem.Radional, Lett.*, (1971), **6**, 257.
65. A.N. AL-Shirify, S.B. Dekan, A.S. Ismail, *Nat.J.Chem.* (2002), **8**, 474.
66. M.G. Jalhoom, F.A. AL-Ameer, & H.A. Hussein, *J.N.Chem.*, (2002), **7**, 401.
67. R. Iglesias, S.A. Dassie, L.M. Yudi, & M. Baruzzi, *Anal.Sic.*, (1998), **4**, 231.
68. M.G. Jalhoom, *Radiochemica.Acta.*, (1986), **39**, 195.
69. M.G. Jalhoom, *Radiochemica.Acta.*, (1986), **40**, 203.
70. P. Starynowicz, *Dalton Transaction*, (2004), **5**, 825.
71. J. Dou, X. Gao, F. Dong, D. Li, & D. Wang, *Dalton Transaction*, (2004) , **18**, 2918.
72. S.T. Liddle, W. Clegg, & C.A. Morrison, *Dalton Transaction, abst.*, (2004) , **16**, 2514.
73. A.N. AL-Shirify, A.M. AL-Rekabi, & L.M. Ahmed, *J.N.chem.* , (2003), **10**, 292.
74. A. Holzberger, H.J. Holdt, & E. Kleinpeter, *Org. Biomol.Chem.abst.*, (2004) , **2** (12), 1691.
75. A.N. AL-Shirify, A.M. AL-Rekabi, & L.M. Ahmed, *J.N.chem.* , (2003), **11**, 443.
76. A.N. AL-Shirify, A.M. AL-Rekabi, & L.M. Ahmed, *J.N.chem.* , (2003), **11**, 422.
77. K.Z. Hossin, C.T. Camagong, & T. Honjo, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (2001), **6** (369) , 543.
78. M.L.P. Reddy, R. Pavithran, *Radiochemica. Acta.*, (2004), **92**, 31.
79. G. Geogiev, M. Zakharieva, *J.Arct.*, (2003), **21**, 735.
80. A.A.H. AL-Haideri, S.R. AL-Mureb, & A.M.J. AL-Nabi, *J.N.Chem.*, (2001), **2**, 262.
81. A.M. AL-Rekabi, A.N. AL-Shirify, & M.S. Mschoor, *J.N.Chem.*, (1999), **4**, (3), 828.
82. A.N. AL-Shirify, & S.K. Jawad, *Iraqi, J.Chem.*, (2000), **26** (3), 623.

83. R.F.Ali, R.G..Mohammed, & S.Mojtaba, *Anal.Chem.*,(1997), **69**(18),3693.
84. M.M.M.AL-Rufaie, *M.Sc, Thesis*, Babylon, University, (2001).
85. م.ن.الزكوم ، *الكيمياء اللاعضوية المقارنة والتركيبية* ، جامعة البصرة،(1982)، ص 360 -357
86. م.ن.الزكوم ، *كيمياء العناصر الانتقالية* ، جامعة البصرة، (1986) ، ص.399-390.
87. ف.كوتون، ج.ولكنستون، ترجمة م.ن.الزكوم، *الكيمياء الاعضوية الاساسية ج2* ، جامعة البصرة،(1986)، ص.706-704.
88. N.S.Akhmetor, *General and Inorganic Chemistry*, 2nd Edition, Publishers, Moscow, (1983), pp: 604-616.
89. J.H.Forsythe, R.J.Magee, & C.L.Willson, *Talanta*,(1965),**31**,324.
90. R.A.Z.Egli, *Anal.Chem.*,(1963),**194**,401.
91. A.Mizuike, T.Sakamoto, & N.O.Nichi, *Mikrochim, Acta.*, (1971),**12**,783.
92. J.G.Fracer, F.E.Beamish, & W.A.McBryde, *Anal.Chem.*,(1954), **26**,495.
93. H.Z.Bode, *Anal.Chem.*, (1955), **144**,165.
94. K.Takahiko, K.Kazuo, G.Masahiro, & N.Fumiyuki, *J.Arttcal*, (1993), **23**,11,4.
95. F.Vanhaeske, M.Resamo, E.Garcia-Ruiz, L.Balcaen, K.R.koch, & K.McIntoch, *J.Anal.At.Spectrom,abst.*,(2004),**19** (5),632.
96. A.Limbeck, J.Rend, & A.Puxbaum, *J.Anal. .At.Spectrom,abst .* ,(2003), **18**(2),161.
97. A.M.Trzeciak, W.Wojtkow, J.J.Ziokowski, J.Wrzych, & M.Zawadzki, *New,J,Chem. Abst.*,(2004),**7**,859.
98. Y.Chen, Y.Tseng, & C.Yen, J.Mater, *Chem.Phys.abst .* , (2004) , **6**(11),2895.
99. B.N.Bartlett, & J.Marwan, *Phys.Chem.Chem.Phys.abst.*,(2004) , **6**(11),2895.
100. E.Jackwerth, G.Graffmann, & J.Z.Lohmar, *Anal.Chem.*, (1969), **247**,149.
101. G.S.Manku, A.N.Bhat, & B.D.Gain, *Anal.Chem.Acta.*,(1963) ,**16**,1421.
102. K.Z.Hossin, & T.Honjo, *J.Analytical and Bioanalytical Chemistry,abst.*, (2000),**367**(2),141.
103. G.I.Brown, *Introduction to Physical Chemistry*, Longmans, Hong Kong, (1963), p.223,550.
104. R.H.Parker, *Experimental Physical Chemistry*, 2nd Edition, Cambridge, UK, p.157.
105. S.K.Jawad, *M.Sc. Thesis*, Baghdad University, (1989).
106. J.A.Dean , *Chemical Separation Methods* , Van Nostrond ,Reinhold Company, New York, (1969) , p.18,56.
107. ع.م.الركابي, *الكيمياء الفيزيائية* , جامعة بابل, (1993) , ص.20, 230.
108. P.W.Atkins, *Physical Chemistry* , 5th Edition, Oxford University Press,UK , (1994) ,p.109.

109. J.H.Yoe & A.L.Jons, *Ind, Eng, Chem., Anal.,Ed*, (1944), **16**, 111.
110. S.W.Radi, **Ph.D.Thesis**, Baghdad University (2001).
111. S.K.Jawad, , **M.Sc, Thesis** , Baghdad University,(1989).
112. G.H.Morison,&C.T.Mortimer, **Thermochemistry of Transition Metal Complex**, Academic Press, London,(1970),pp:287-289.
113. J.O.M.Bockris,&A.K.N.Reddy, **Modren of Electrochemistry I**,3rd Edition , Plenum Press, New York, pp: 55-57.
114. S.M.Abass, **M.Sc, Thesis** , Baghdad University,(1999).
115. A.A.AL-Nahal, , **M.Sc, Thesis** , Baghdad University,(2000).
116. S.M.Khalifa, F.Shehata, & H.F.Aly,**ISEC, Part (A)**, (1990),P.219.
117. R.M.Izatt, & J.J.Christensen, **Progress in Macrocyclic Chemistry**, Vol 2, Wily Interscience Publication, (1981),p.198.
118. J.M.Lehn, **Structure and Bonding**, (1973),16.1 Springer Verlag.
119. M.Yoshio, & H.Noguchi, **Anal.Lett.**,(1982),**15**,1276.
120. F.Vogtle , & E.Weber , **Host Guest Complex Chemistry macrocycles** , Berline , Heidelberg , New York , Tokyo, (1985),p.669.
121. أ.م.الدباغ, **الكيمياء الحركية**, جامعة الموصل, (1987), ص. 117-109,118.
122. J.D.Ingle, & R.C.Stanley, **Spectrochemical Analysis**, Prentice Halli, New York, (1988), pp:386-387.
123. T.P.Hadjiioannoy.G.D.Christian, C.E.Efstathion, & D.P.Nikolelis, **Problem & Solvent in Analytical Chemistry**, Pergamon Press, New York, (1988), pp:341-342.

Abstract

This study involves the extraction of Palladium (II) acidic, basic, and salt's solutions by use dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) and dibenzo-24-crown-8 (DB24C8) which dissolved in 1,2-dichloroethane (1,2-DCE) and dichloromethane (DCM) respectively.

The effect of various conditions on the extraction process such as the acidity function (pH), type of solvent, shaking time, temperature have been studied.

The effect of (HCl, H₂SO₄, HNO₃) concentration in aqueous phase on the extraction of Palladium (II) by use DB18C6 and DB24C8 has been investigated, and the optimum percent of extraction (E%) of Pd²⁺ by DB18C6 and DB24C8 it's found to be (60.18 %) at (2 mol.l⁻¹) and (72.82 %) at (0.01 mol.l⁻¹) H₂SO₄ respectively.

Palladium (II) was extracted from different concentration of basic solutions (NaOH and KOH), the highest percent of extraction was (88.20 %) at (0.01 mol.l⁻¹) KOH by use DB18C6 and (91.76 %) at (0.01 mol.l⁻¹) KOH by use DB24C8.

As well as Palladium (II) was extracted from salt's media (KCl, NH₄Cl and NaCl), the percent of extraction was (91.00 %) at (0.01 mol.l⁻¹) NH₄Cl with DB18C6, and (87.05 %) at (0.1 mol.L⁻¹) NH₄Cl with DB24C8.

It was found the percent of extraction (E%) increased with increasing of the pH in the aqueous phase in the range (7-11) and (4-9) by use DB18C6 and DB24C8 respectively, and the optimum shaking time for the extraction of Pd²⁺ with DB18C6 is between (25-50) min. and with DB24C8 is (30-45) min.

The effect of temperature on the percent of extraction was studied in the range (283 K-313 K) , (288 K-318 K) with DB18C6 and DB24C8 respectively it was found the best temperature is (313 K) , (293 K) with DB18C6 and DB24C8 .

The detection limit was 1.8×10^{-5} g/L and RSD was 0.032 %.

The estimation of the structure of the extraction complex was carried out by using the method of mole ratio and found to be 1:2:1 and sandwich structure with DB18C6, and 2:3:2 and club sandwich structure with DB24C8.

The work include the calculation of thermodynamics parameters, ΔG_{ex} , ΔS_{ex} , ΔH_{ex} for the extraction process, the results were indicated the ΔH_{ex} has a positive value (endothermic process) with DB18C6, and negative value (exothermic process) with DB24C8, this may reflects the extant bonding between cation and donar atoms of crown ether cavity in addition to the overall solvation energy changes.