مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (38) العدد (5) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (38) No. (5) 2016

دراسة شروط استخلاص البلاديوم بواسطة المركب
μ– اميدو رباعي استر دي تيو ثنائي حمض الفوسفور

الدكتور معين نعمان *
الدكتور أحمد كلزية **
سميحة شب ***

(تاريخ الإيداع 13 / 6 / 2016. قُبِل للنشر في 20 / 9 /2016)

□ ملخّص □

تم تحضير ثلاثة مركبات عضوية فوسفورية تحتوي الجسر **=P(S)–NH–P(S)=** مع متبادلات الفينيل **(Ph)** , **(PhO)** متماثلة وغير متماثلة لاستخدامها كمواد مستخلصة لعنصر البلاديوم وفقاً لطريقة الاستخلاص (السائل – السائل) ذات الأهمية الكبرى في استخلاص المعادن النبيلة وعناصر الأتربة النادرة، وحُددت بعض خواصها الفيزيائية والكيميائية (درجة الانصهار ، طيوف **UV** ، طيوف **IR**) .

اعتُمدت الطريقة الفوتومترية لتحديد تراكيز أيونات معدن البلاديوم في الوسط المائي استُخدم محلول **2**– نتروزو، **1**– نفتول لتحديد التراكيز وحُسبت قيم تراكيزه في الطور العضوي اعتماداً على الفرق بين التراكيز البدائية المحضرة له في الوسط المائي والتراكيز النهائية بعد عملية الاستخلاص .

دُرس عامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} بين وسط مائي من محلول حمض كلور الماء ووسط عضوي يحتوي تراكيزاً مختلفة من المركبات الفوسفورية العضوية المحضرة سابقاً ، كما دُرس توزع أيون البلاديوم بدلالة تغير قيم الـ **pH** عند تركيزٍ ثابتٍ من المستخلص المستخدم المذكور سابقاً وقُيمت معلومات التوزع رقمياً و بيانياً .

الكلمات المفتاحية : أيون البلاديوم ، الاستخلاص بالمذيبات ، أيونات المعادن الانتقالية .

* أستاذ مساعد – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية .
*** أستاذ – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية .
*** طالبة دراسات عليا (ماجستير) – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية .

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (38) العدد (5) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (38) No. (5) 2016

Examining palladium extraction parametres using μ- imido di tio diphosphoric tetra ester

Dr. Moein Nouaman *
Dr. Ahmad Kelzeah **
Samiha Shab ***

(Received 13 / 6 / 2016. Accepted 20 / 9 /2016)

□ ABSTRACT □

Three organic phosphorous compounds containing bridge **= P(S)-NH-P(S) =** with **, (PhO) , (Ph)** acting noble metals and rare earth elements, and identified some of the chemical and physical properties (melting point, spectra **UV , IR**) .

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

Distribution Ratio $\mathbf{D_{Pd}}$ was studied of the ion palladium between the aqueous medium of the acid solution of hydrochloric and central Organic Dilutions containing different concentrations of the previous prepared organo phosphorus compounds also was studied the Distribution Ratio $\mathbf{D_{Pd}}$ of ion palladium depending of changing of pH-values in aqueous medium and central organic Includes fixed concentration from the previous prepared organo phosphorus compounds and evaluated the distribution of information focus numerically and graphically .

Key words : Ion palladium - Solvent Extraction , Transition metal ions .

*** Associate Professor . Departement of chemistry , Faculty of sciences , Tishreen University, Lattakia , Syria .**
*** Prof . Departement of chemistry , Faculty of sciences , Tishreen University , Lattakia , Syria .**
*****Post graduate Student , Departement of chemistry , Faculty of sciences , Tishreen University , Lattakia , Syria.**

مقدمة :

البلاديوم أحد عناصر السلسلة الانتقالية الثانية ذات الغلاف **(4d)** ، تركيبه الالكتروني $Pd[Kr]^{36}4d^{10}5s^{0}$ للبلاديوم درجات أكسدة متعددة : **0** ، **+2** ، **+3** ، **+4** وهو فلز أبيض فضي لين قابل للطرق وذو ناقلية حرارية وكهربائية عاليتين ، يعد البلاديوم من المعادن المستقرة نسبياً لا يتأثر بالهواء ويمتلك قدرة كبيرة على امتصاص كمياتٍ كبيرة من الغازات وهو من الوسائط الجيدة المستخدمة في الصناعات الكيميائية **[3,2,1]** .

تظهر الأهمية الاقتصادية لمعدن البلاديوم و مركباته من استخداماته الكثيرة في الصناعات الالكترونية الواسعة الانتشار مثل شاشات التلفزيون الملونة العادية والمسطحة وشاشات الكمبيوتر وغيرها من شاشات الأجهزة الالكترونية ، كما يُستخدم في الصناعات البتروكيميائية وصناعة المعدات الطبية والمجوهرات، كوسائط في الصناعات الكيميائية **[4,2,1].**

بناءً على ما سبق ازداد الطلب على هذا العنصر ومركباته ومعقداته المعدنية والعضوية في العقود الأخيرة ، ولكون هذا العنصر من العناصر النادرة والغالية الثمن ، تم تطوير طرق استخراجه وفصله عن المعادن الأخرى المرافقة له ومن بقايا الوسائط الكيميائية والأجهزة الموجود فيها .

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

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

يحتاج الاستخلاص (السائل – السائل) لمستخلصٍ يتميز بفعالية جيدة في الفصل وسهولة فصله عن المذاب ، تعد المركبات العضوية الفوسفورية من أهم مواد الاستخلاص التي تعمل على تعقيد البلاديوم ونقله من طورٍ إلى طور آخر ، لأنها قابلة للذوبان في المذيبات العضوية ولاستعمالها كمرسباتٍ لامتلاكها أوزان جزيئية عالية فهي غالباً ما تعطي رواسب أو محاليل ذات ألوان مميزة مع مختلف الأيونات الفلزية **[2]** ، وتكمن أهميتها أيضاً في أن بعضها ذات وظيفة حمضية وحيدة وذات فعالية وانتقائية عاليتين لأنها تُشكل معقدات مخلبية معتدلة ثابتة ، من بين هذه المركبات :

- **BMTPP-** (benzoylmethylenetriphenylphosphorane) **[8]** .
- **D2EHPA-** (Bis (2–ethylhexyl) phosphoricAcid) **[9]** .
- **TBP -** (Tribotyl phosphat) **[10].**

إن المركبات المقترحة للاستخدام كمواد (مرتبطات) لاستخلاص أيونات البلاديوم تملك الجسر **P(S)**– = **NH**–**P(S)** = الذي يحتوي على عنصر الكبريت المعروف بالأساس اللين أو الطري ، إذ يُعتقد أن أيون البلاديوم ذو الحموضة اللينة أو الطرية (حمض لويس اللين) وفقاً لنموذج بيرسن **HSAB** (HARD SOFT ACID BASE)

سوف يُستخلص بشكلٍ جيد من قبل تلك المركبات المشار إليها . يقول بيرسن بأن الأيونات اللينة أو الطرية تميل لتشكيل معقداتٍ ثابتة مع الأسس اللينة أو الطرية ، و قسم الأيونات و الشرسبات إلى القاسية منها و اللينة أو الطرية منها **[11]** . إن طريقة تحضير المركبات المقترحة للاستخدام كمستخلصاتٍ معروفة لكن لم تُستخدم سابقاً في عملية الاستخلاص ، هذه المركبات هي :

1 μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفين تترا فينيل $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ **[12]** .

2 μ– أميدو تيو فوسفوريل دي فينيل أستر تيو فوسفين دي فينيل $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ **[13].**

3 μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ **[14]** .

تُعد هذه المركبات أسس لويس اللينة والتي تحتوي على **N , S** ، هذه الأسس ذات طبيعة عضوية وبالتالي تذوب في المذيبات العضوية أكثر من الماء ، ومعظم عوامل التعقيد هي أحماضٌ ضعيفة عند تفاعلها مع أيون المعدن يحل هذا الأيون محل أيون الهدروجين فيتكون لدينا معقد مخلبي معتدل الشحنة **[8]** .

أهمية البحث و أهدافه :

أهمية البحث :

تبرزُ أهمية البحث في الأهمية الاقتصادية الكبيرة لمعدن البلاديوم ، من حيث الحاجة الكبيرة له ولمركباته في الصناعة بشكل عام ، وإلى أهمية المركبات العضوية الفوسفورية المستخدمة في عملية الاستخلاص ، بالإضافة إلى أنه يُقدم مساهمة في استخلاص معدن البلاديوم على أساس التعقيد مع المركبات الفوسفورية العضوية المشار إليها سابقاً ، وإمكانية استرداده من الأوساط المائية أو بقاياه على شكل أوكسيده أو أحد أملاحه أو معدن حر أو غير ذلك ، علماً أنه يمكن أن تُستخدم تلك المعقدات المتشكلة نتيجة الاستخلاص في أماكن أخرى من الصناعة .

الهدف من البحث :

1 – تحضير مركبات عضوية فوسفورية تحتوي الجسر = **P(S)–NH–P(S)** = مع متبادلات الفينيل **(Ph)** , **(PhO)** متماثلة وغير متماثلة ، ودراسة بعض خواصها الفيزيائية والكيميائية وخواصها الاستخلاصية لعنصر البلاديوم .

2 – دراسة عملية استخلاص أيون البلاديوم دراسة أكاديمية باستخدام طريقة الاستخلاص (السائل – السائل) من خلال التعقيد مع المركبات الفوسفورية العضوية المقترحة للعمل وتحديد التراكيز في الطورين العضوي والمائي اعتماداً على الطريقة الفوتومترية باستخدام محلول **2**– نتروزو،**1**– نفتول ، ثم حساب قيم معامل التوزع D_{Pd} وإيجاد أفضل الشروط لاستخلاص أيون البلاديوم على أساس التعقيد .

طرائق البحث و مواده :

1– المواد المستخدمة :

1–1– المواد العضوية :

رباعي كلور الكربون – تترا هيدرو الفوران – كلوروفورم – **2**– نتروزو ،**1**– نفتول – كحول طبي **95%** – بترول إيتر – بنزن – فينول – التولوين – الأستون .

2-1- المواد اللاعضوية :

أمونيا مركزة – هيدريد الصوديوم – معدن الصوديوم – كلوريد الكالسيوم – كلوريد الألمنيوم – ثلاثي كلوريد الفوسفور – مسحوق الكبريت الأصفر – خماسي أوكسيد الفوسفور .

2- الأجهزة والأدوات المستخدمة :

حوجلات مصنفرة أحادية العنق وثنائية العنق ، مكثف مرتد ، مكثف بسيط ، مغناطيس ، بياشر ، أرلنمايرات ، حوجلات عادية ، بوالين معايرة ، ماصات بسعاتٍ مختلفة ، أنابيب مدرجة مصنفرة سعة **50 ml** ، قمع فصل ، قمع بوخنر ، قمع ترشيح ، جفنات كبيرة ، جفنات صغيرة ، وصلات زجاجية مختلفة ، ورق ترشيح ، أنابيب شعرية ، مضخة هواء ، سخانة ، محرك مغناطيسي ، جهاز **UV-Visible** ، جهاز **IR** ، جهاز لقياس درجة الانصهار ، جهاز التقطير الدوار .

3- تحضير المركبات العضوية الفوسفورية :

تم تحضير المركبات العضوية الفوسفورية التي تحتوي الجسر **=P(S)-NH-P(S)=** مع متبادلات الفينيل **(Ph)** , **(PhO)** متماثلة وغير متماثلة وذلك لعدم توفرها ، ودُرست بعض خواصها الفيزيائية والكيميائية من حيث اللون ، الحالة الفيزيائية ، درجة الانصهار الجدول رقم (2-1) .

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

اسم المركب	الصيغة الكيميائية	الحالة الفيزيائية واللون ودرجة الانصهار
μ- أميدو دي تيو حمض الفوسفين تترا فينيل	$(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$	مركب صلب بلوري أبيض اللون درجة انصهاره 217 °C
μ- أميدو تيو فوسفوريل دي فينيل أستر تيو فوسفين دي فينيل	$(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$	مركب صلب بلوري أبيض اللون درجة انصهاره 128 °C
μ- أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر	$(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$	مركب صلب بلوري أبيض اللون درجة انصهاره 112 °C

وتم أيضاً التأكد من وجود بعض المجموعات الوظيفية بالاعتماد على مطيافية IR والتي ظهرت في الأماكن المشار إليها في المراجع .

يُوصف تفاعل التحضير بالمعادلة العامة التالية و ذلك وفق المراجع التالية **[14,13,12]** .

$$(R)_2PSNH_2 + (R)_2PSCl \xrightarrow{2NaH} (R)_2PSN(Na)PS(R)_2 \xrightarrow{2HCl} (R)_2PSNHPS(R)_2$$

حيث R : Ph ، Pho

4- تحضير محاليل الاستخلاص :

حُضرت محاليل قياسية من المركبات الفوسفورية العضوية المحضرة السابقة في التولوين والكلوروفورم بتراكيزٍ مختلفة ضمن المجال **M** $(10^{-4}$, $10^{-3})$ ومحاليل قياسية من ملح كلوريد البلاديوم $PdCl_2$ **(99.99%)** 10^{-3}**M** وذلك من أجل دراسة عملية الاستخلاص ، علماً أنه اعتُمدت الطريقة الفوتومترية لتحديد التراكيز باستخدام محلول **2-**

نتروزو،**1**– نفتول **1%** في محلول الإيتانول **95%** لتحديد تراكيز البلاديوم في الطور المائي بعد الاستخلاص وتراكيزه في الطور العضوي اعتماداً على الفرق بين التراكيز البدائية المحضرة والتراكيز النهائية لأيون البلاديوم في الطور المائي [17] .

5– معادلات الاستخلاص :

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

$$M^{+n}_{(aq)} + nHA_{(org)} \leftrightarrows MA_{n(org)} + nH^{+}_{(aq)} \qquad (1)$$

$$K_{EX} = \frac{[MA_{n(org)}]\,[H^{+}_{aq}]^{n}}{[M^{+n}_{(aq)}]\,[HA_{(org)}]^{n}} \qquad D = \frac{[MA_{n(org)}]}{[M^{+n}_{(aq)}]} \qquad D = K_{EX}\left(\frac{[HA_{(org)}]}{[H^{+}_{(aq)}]}\right)^{n}$$

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

من المعادلة **(1)** نجد أنه :

يمكن أن يتواجد المركب الفوسفوري العضوي في المذيبات العضوية بشكله الأحادي أو الثنائي أو البوليميري وذلك وفقاً للمذيب المستخدم ، وما تحدده طريقة الميل حسب المعادلات التالية :

$$(HA)_{2(org)} \leftrightarrow 2(HA_{(org)})$$

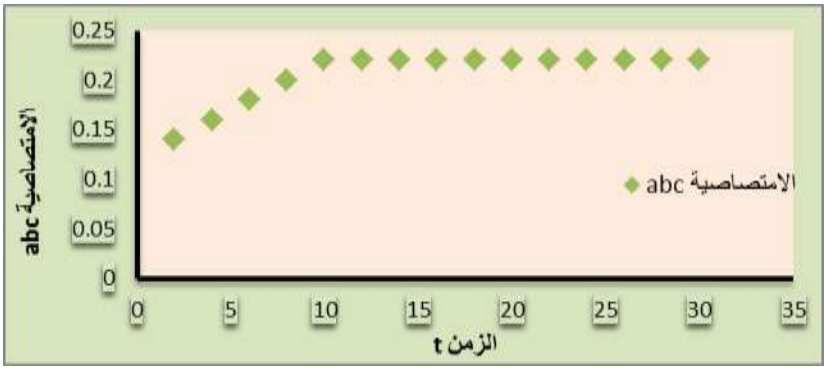
$$HA_{(org)} \leftrightarrow HA_{(org)}$$

$$(HA)_{n(org)} \leftrightarrow n(HA)_{(org)}$$

النتائج والمناقشة :

1– دراسة عملية استخلاص أيون البلاديوم لتحديد زمن التوازن :

أُجريت عمليات الاستخلاص في أنابيبٍ مدرجة **(50 mL)** مسدودة بإحكام عند درجة حرارة الغرفة وتمت عملية الخلط باستخدام آلة . من أجل تحديد زمن التوازن يمزج **(5 mL)** من المحلول المائي مع **(5 mL)** من التراكيز السابقة المشار لها في العمل التجريبي من الطور العضوي . يُؤخذ بعد **2** دقيقة **(3 mL)** من الطور العضوي في الأنبوب الأول وتُقاس الامتصاصية مع استمرار عملية الاستخلاص في باقي الأنابيب ، ثم يُؤخذ بعد **4** دقيقة **(3 mL)** من الطور العضوي في الأنبوب الثاني وتُقاس الامتصاصية مع استمرار عملية الاستخلاص في الأنابيب المتبقية، ثم بعد **6** دقائق وهكذا نتابع عملية الاستخلاص لفترة **30** دقيقة حتى الحصول على ثبات في قيمة الامتصاصية التي تقابلها قيمة زمن التوازن **(10 دقائق)** .



الشكل رقم (3–1) قيمة زمن التوازن في عملية استخلاص أيون البلاديوم

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

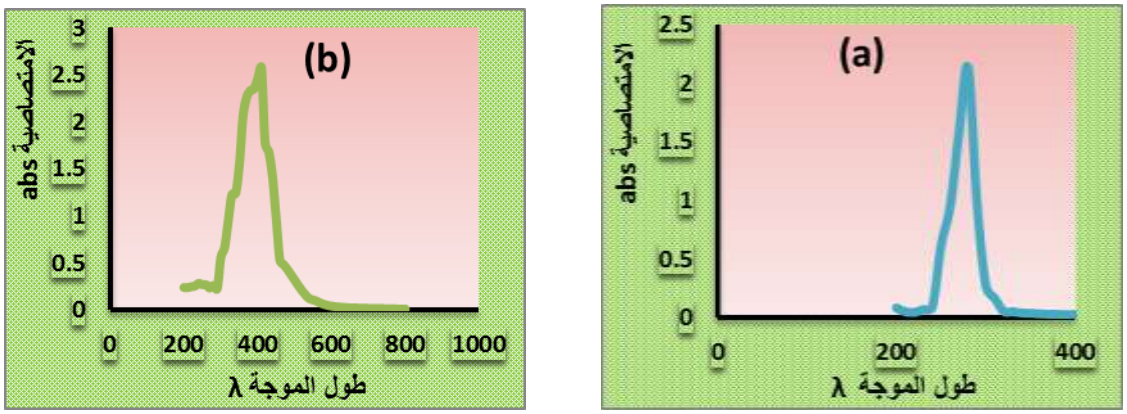
سُحبت أطياف ما فوق البنفسجي للمرتبطات الفوسفورية العضوية و لمعقداتها مع البلاديوم باستخدام الجهاز الآتي :

UV-Visible Spectrophotometer-T60

يبين الشكل رقم (3-2) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب الكلوروفورم حيث :

a- للمرتبطة μ- أميدو دي تيو حمض الفوسفين تترا فينيل قبل عملية الاستخلاص .

b- للمعقد ثنائي (μ- أميدو دي تيو حمض الفوسفين تترا فينيل) البلاديوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص .



الشكل رقم (3-2) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب الكلوروفورم :

a- للمرتبطة ، b- للمعقد الناتج

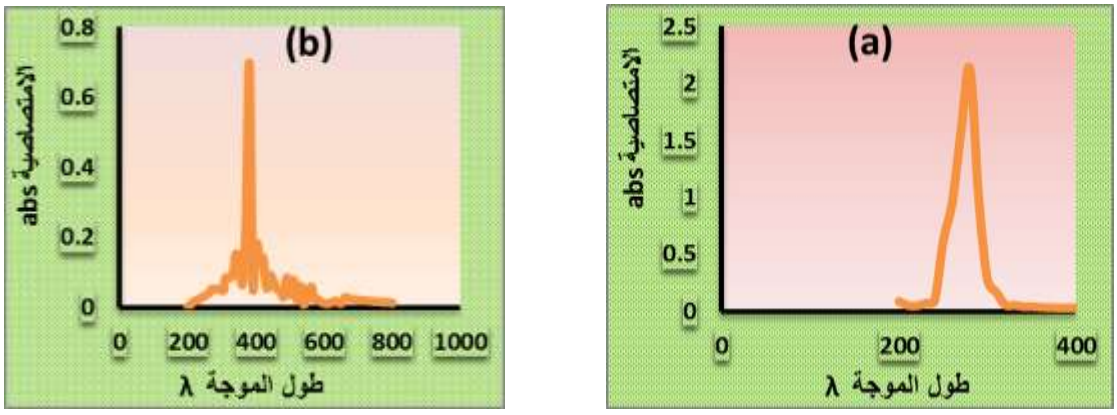
نلاحظ من الشكل أن الامتصاصية الأعظمية للمرتبطة الفوسفورية العضوية μ- أميدو دي تيو حمض الفوسفين تترا فينيل حصلت عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 290 nm بينما بلغت للمعقد ثنائي (μ- أميدو دي تيو حمض الفوسفين تترا فينيل) البلاديوم (II) عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 410 nm .

و يُفسر ذلك الاختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي إلى حدوث تفاعل أثناء عملية الاستخلاص وتشكل معقد البلاديوم مع المرتبطة العضوية ، إذ تتشكل روابط تساندية جديدة بين الكبريت ضمن المرتبطة العضوية مع البلاديوم ، وهذا بدوره يؤدي إلى عملية إعادة توزيع البنية الالكترونية في المركبات المعقدة الناتجة عن عملية الاستخلاص .

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

a- للمرتبطة μ- أميدو تيو فوسفوريل دي فينيل أستر تيو فوسفين دي فينيل قبل عملية الاستخلاص

b- للمعقد ثنائي (μ- أميدو تيو فوسفوريل دي فينيل أستر تيو فوسفين دي فينيل) البلاديوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص .



الشكل رقم (3–3) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب الكلوروفورم :

a– للمرتبطة ، b– للمعقد الناتج

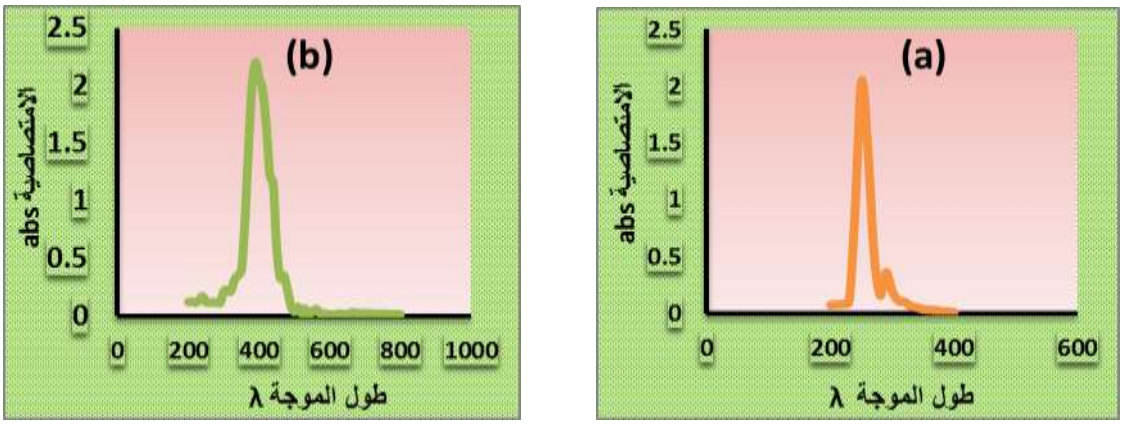
نلاحظ من الشكل أن الامتصاصية الأعظمية للمرتبطة الفوسفورية العضوية μ– أميدو تيو فوسفوريل دي فينيل أستر تيو فوسفين دي فينيل حصلت عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 280 nm بينما بلغت للمعقد ثنائي (μ– أميدو تيو فوسفوريل دي فينيل أستر تيو فوسفين دي فينيل) البلاديوم (II) عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 380 nm .

و يُفسر ذلك الاختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي إلى حدوث تفاعل أثناء عملية الاستخلاص وتشكل معقد البلاديوم مع المرتبطة العضوية ، إذ تتشكل روابط تساندية جديدة بين الكبريت ضمن المرتبطة العضوية مع البلاديوم ، وهذا بدوره يؤدي إلى عملية إعادة توزيع البنية الالكترونية في المركبات المعقدة الناتجة عن عملية الاستخلاص .

يبين الشكل رقم (3–4) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب الكلوروفورم حيث :

a– للمرتبطة μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر قبل عملية الاستخلاص .

b– للمعقد ثنائي (μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر) البلاديوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص .



الشكل رقم (3–4) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب الكلوروفورم :

a– للمرتبطة ، b– للمعقد الناتج

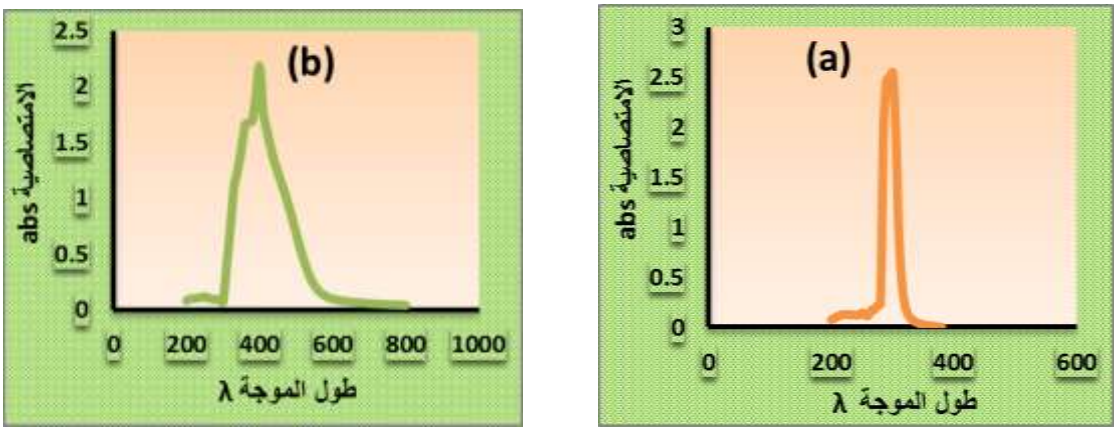
نلاحظ من الشكل أن الامتصاصية الأعظمية للمرتبطة الفوسفورية العضوية μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر حصلت عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 250 nm بينما بلغت للمعقد ثنائي (μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر) البلاديوم (II) عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 390 nm .

و يُفسر ذلك الاختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي إلى حدوث تفاعل أثناء عملية الاستخلاص وتشكل معقد البلاديوم مع المرتبطة العضوية ، إذ تتشكل روابط تساندية جديدة بين الكبريت ضمن المرتبطة العضوية مع البلاديوم ، وهذا بدوره يؤدي إلى عملية إعادة توزيع البنية الالكترونية في المركبات المعقدة الناتجة عن عملية الاستخلاص .

يبين الشكل رقم (3–5) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين حيث :

a– للمرتبطة μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر قبل عملية الاستخلاص .

b– للمعقد ثنائي (μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر) البلاديوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص .



الشكل رقم (3–5) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين :

a– للمرتبطة ، b– للمعقد الناتج

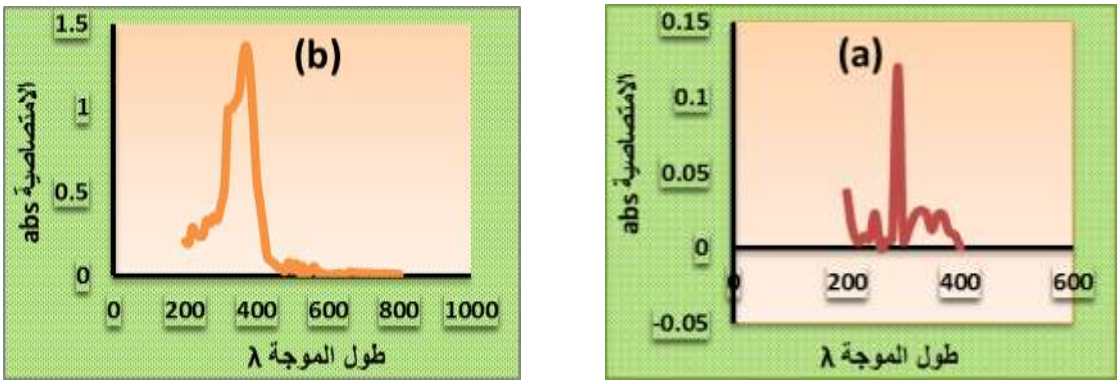
نلاحظ من الشكل أن الامتصاصية الأعظمية للمرتبطة الفوسفورية العضوية μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفين تترا فينيل حصلت عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 300 nm بينما بلغت للمعقد ثنائي (μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفين تترا فينيل) البلاديوم (II) عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 400 nm .

ويُفسر ذلك الاختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي إلى حدوث تفاعل أثناء عملية الاستخلاص وتشكل معقد البلاديوم مع المرتبطة العضوية ، إذ تتشكل روابط تساندية جديدة بين الكبريت ضمن المرتبطة العضوية مع البلاديوم ، وهذا بدوره يؤدي إلى عملية إعادة توزيع البنية الالكترونية في المركبات المعقدة الناتجة عن عملية الاستخلاص .

يبين الشكل رقم (3–6) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين حيث :

a– للمرتبطة μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر قبل عملية الاستخلاص .

b– للمعقد ثنائي (μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر) البلاديوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص .



الشكل رقم (3–6) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين :

a– للمرتبطة ، b– للمعقد الناتج

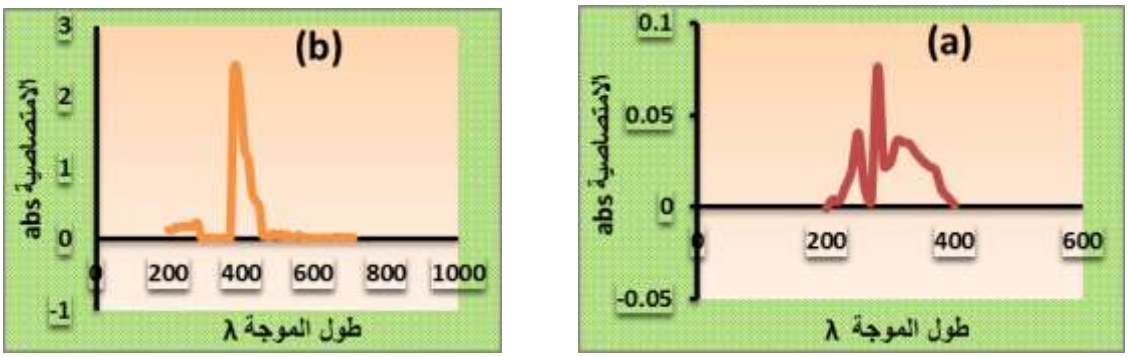
نلاحظ من الشكل أن الامتصاصية الأعظمية للمرتبطة الفوسفورية العضوية μ– أميدو تيو فوسفوريل دي فينيل أستر تيو فوسفين دي فينيل حصلت عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 290 nm بينما بلغت للمعقد ثنائي (μ– أميدو تيو فوسفوريل دي فينيل أستر تيو فوسفين دي فينيل) البلاديوم (II) عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 370 nm .

ويُفسر ذلك الاختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي إلى حدوث تفاعل أثناء عملية الاستخلاص وتشكل معقد البلاديوم مع المرتبطة العضوية ، إذ تتشكل روابط تساندية جديدة بين الكبريت ضمن المرتبطة العضوية مع البلاديوم ، وهذا بدوره يؤدي إلى عملية إعادة توزيع البنية الالكترونية في المركبات المعقدة الناتجة عن عملية الاستخلاص .

يبين الشكل رقم (3–7) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين حيث :

a– للمرتبطة μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر قبل عملية الاستخلاص .

b– للمعقد ثنائي (μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر) البلاديوم (II) الناتج عن عملية الاستخلاص .



الشكل رقم (3–7) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين :

a– للمرتبطة ، b– للمعقد الناتج

نلاحظ من الشكل أن الامتصاصية الأعظمية للمرتبطة الفوسفورية العضوية μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر حصلت عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 280 nm بينما بلغت للمعقد ثنائي (μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر) البلاديوم (II) عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 385 nm

ويُفسر ذلك الاختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي إلى حدوث تفاعل أثناء عملية الاستخلاص وتشكل معقد البلاديوم مع المرتبطة العضوية ، حيث تتشكل روابط تساندية جديدة بين الكبريت ضمن المرتبطة العضوية مع البلاديوم ، وهذا بدوره يؤدي إلى عملية إعادة توزيع البنية الالكترونية في المركبات المعقدة الناتجة عن عملية الاستخلاص .

و يلخص الجدول التالي هذه النتائج في المحلول .

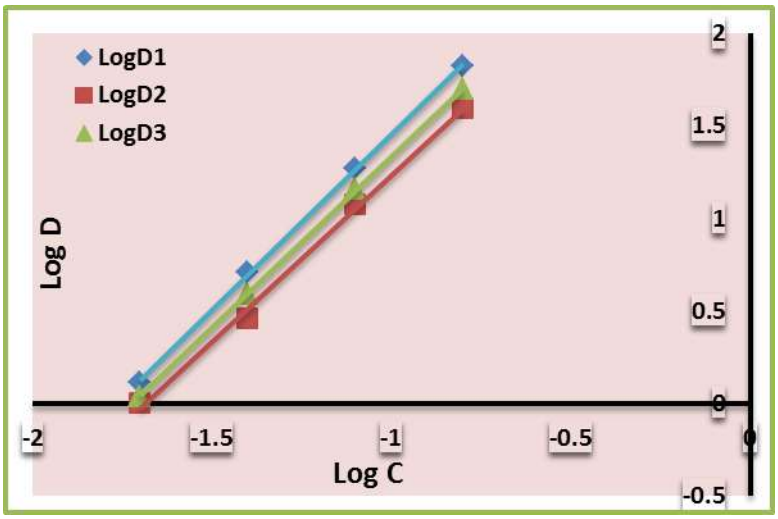
جدول رقم (4-1) تغير λ_{max} في الوسط العضوي قبل وبعد عملية الاستخلاص

المرتبطة	λ_{max} للمرتبطة في الكلوروفورم		λ_{max} للمرتبطة في التولوين	
	قبل الاستخلاص	بعد الاستخلاص	قبل الاستخلاص	بعد الاستخلاص
$(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$	290	410	300	400
$(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$	280	380	290	370
$(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$	250	390	280	385

3- دراسة تغير معامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} : تشمل الدراسة ما يلي :

3-1- دراسة تغير معامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} بدلالة تغير تركيز المرتبطة في التولوين:

في وسط مائي من حمض كلور الماء **0.0031 M** أي عند قيمة ثابتة **pH = 2.5** وتركيزٍ ثابتٍ من كلوريد البلاديوم 10^{-3} **M** ووسط عضوي من التولوين الذي يحتوي على تراكيز مختلفة من المركبات الفوسفورية العضوية المحضرة سابقاً **M** ($10^{-3} - 10^{-4}$) .



الشكل (3-8) تأثير تركيز المرتبطة على عملية استخلاص أيون البلاديوم

$(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ ، $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ ، $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$

على استخلاص البلاديوم عند قيمة ثابتة لـ pH الوسط (2.5) لمحلول حمض كلور الماء حيث :

- **LogD1 : D1 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ في التولوين .**
- **LogD2 : D2 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في التولوين .**
- **LogD3 : D3 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في التولوين.**

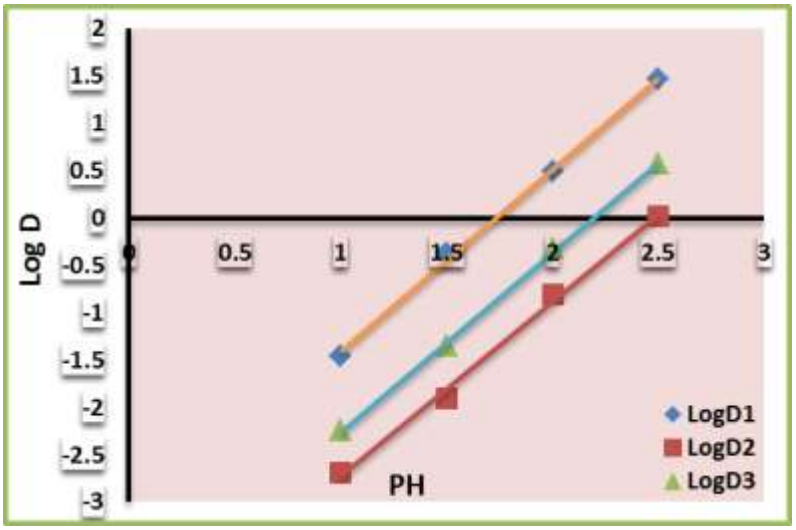
يبين الشكل السابق أن معامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} يزداد بزيادة تركيز المرتبطة كما أن العلاقة بين تغير معامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} وتغير تركيز المرتبطة تمثل بخط مستقيم ميله يختلف حسب المرتبطة المستخدمة (1) **1.9** ، (2) **1.8** ، (3) **1.85** على الترتيب ، وبالتالي نستنتج أن القدرة الاستخلاصية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

$$\log D_{Pd} = \log K_{EX} + 2\log[HA] + 2PH$$

و بالتالي إن توضع المرتبطة في المذيبات العضوية توضع فردي (أحادي أو مونوميري) .

3-2- دراسة تغير معامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} بدلالة تغير pH في الوسط المائي مع ثبات تركيز المرتبطة في التولوين :

وذلك عند تركيزٍ ثابتٍ المرتبطة 10^{-4} **M** في التولوين وتركيز ثابت لكلوريد البلاديوم 10^{-4} **M** ، واستُخدمت أوساطاً مائية مختلفة من حمض كلور الماء (**0.0031 N 0.01 N , 0.031 N , 0.1N**) .



الشكل (3-9) تأثير قيمة pH الوسط على عملية استخلاص أيون البلاديوم

$(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ ، $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ ، $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ **حيث :**

- **LogD1 : D1 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ في التولوين .**
- **LogD2 : D2 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في التولوين .**
- **LogD3 : D3 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في التولوين .**

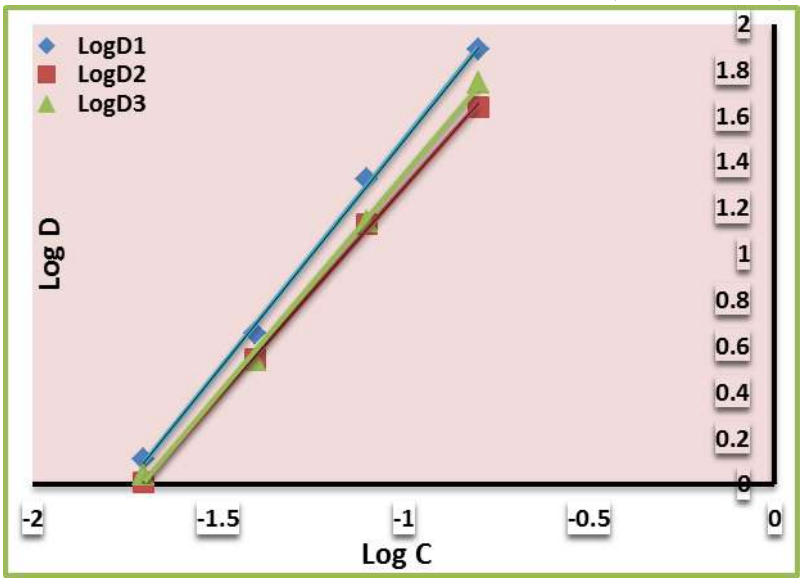
يُلاحظ من الشكل السابق أن العلاقة بين **pH** ومعامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} علاقة طردية ، تُمثل العلاقة بخط مستقيم ميله يختلف حسب المرتبطة المستخدمة (1) **1.92** , (2) **1.83** , (3) **1.89** على الترتيب. أي أن القدرة الاستخلاصية للمركبات الفوسفورية العضوية تزداد بازدياد قيمة الـ **pH** ، يُعزى ذلك إلى أنه كلما ازداد الـ **pH** انخفض تركيز البروتونات مما سهل مرور أيونات البلاديوم أكثر من الوسط المائي إلى الطور العضوي بواسطة المركب الفوسفوري العضوي مما يرفع من قيمة معامل التوزع D_{Pd} .

وبالتالي يُمكن كتابة معادلة الاستخلاص بالشكل التالي :

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

3-3- دراسة تغير معامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} بدلالة تغير تركيز المرتبطة في الكلوروفورم :

في وسط مائي من حمض كلور الماء 0.0031 M عند قيمة ثابتة $pH = 2.5$ وتركيزٍ ثابتٍ من كلوريد البلاديوم 10^{-3} M ووسط عضوي من الكلوروفورم الحاوي على تراكيز مختلفة من المركبات الفوسفورية العضوية المحضرة سابقاً M (10^{-3} , 10^{-4}) .



الشكل (3-10) تأثير تركيز المرتبطة على عملية استخلاص أيون البلاديوم

$(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ ، $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ ، $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$

على استخلاص البلاديوم عند قيمة ثابتة لـ pH الوسط (2.5) لمحلول حمض كلور الماء حيث :

LogD1- D1 : معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ في الكلوروفورم .

LogD2- D2 : معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في الكلوروفورم.

LogD3- D3 : معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في الكلوروفورم

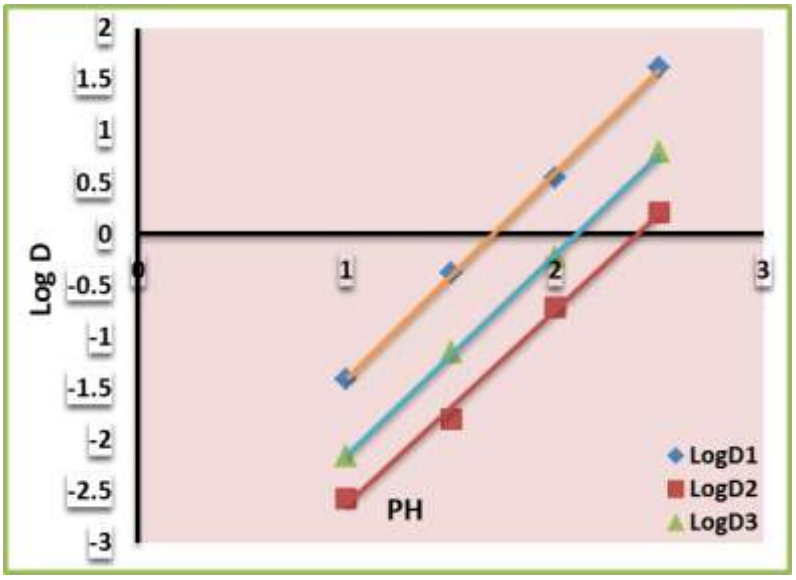
يُبين الشكل السابق أن معامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} يزداد بزيادة تركيز المرتبطة كما أن العلاقة بين تغير معامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} وتغير تركيز المرتبطة تمثل بخط مستقيم ميله يختلف حسب المرتبطة المستخدمة (1) 2 , (2) 1.8 ، (3) 1.9 على الترتيب ، وبالتالي نستنتج أن القدرة الاستخلاصية للحمض الفوسفوري العضوي المستخدم تزداد بزيادة تركيزه ، و يعود ذلك إلى ازدياد تركيز البروتونات في الطور العضوي وبالتالي تزداد امكانية استخلاص أيونات البلاديوم مما يرفع قيمة عامل التوزع D_{Pd} . ويُمكن كتابة معادلة الاستخلاص على الشكل التالي :

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

و بالتالي إن توضع المرتبطة في المذيبات العضوية توضع فردي (أحادي أو مونوميري) .

3-4- دراسة تغير معامل توزع أيون البلاديوم D_{Pd} بدلالة تغير pH في الوسط المائي مع ثبات تركيز المرتبطة في الكلوروفورم :

وذلك عند تركيزٍ ثابتٍ المرتبطة 10^{-4} M في الكلوروفورم و تركيزٍ ثابتٍ لكلوريد البلاديوم 10^{-4} M ، ولقد استُخدمت أوساطاً مائية مختلفة من حمض كلور الماء (0.1N , 0.031 N , 0.01 N , 0.0031 N) .



الشكل (3-11) تأثير قيمة الـ pH على عملية استخلاص أيون البلاديوم

حيث : $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ ، $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ ، $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$

- LogD1 : D1 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ في الكلوروفورم .
- LogD2 : D2 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في الكلوروفورم.
- Log D3: D3 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في الكلوروفورم

نلاحظ من الشكل السابق أن العلاقة بين pH ومعامل توزع البلاديوم D_{Pd} علاقة طردية ، تمثل العلاقة بخط مستقيم ميله يختلف حسب المرتبطة المستخدمة (1) 2 , (2) 1.88 ، (3) 1.95 على الترتيب . أي أن القدرة الاستخلاصية للمركبات الفوسفورية العضوية تزداد بازدياد قيمة ال pH ، ويعود السبب في ذلك إلى أنه كلما ازداد الـ pH انخفض تركيز البروتونات مما سهل مرور أيونات البلاديوم أكثر من الوسط المائي إلى الطور العضوي بواسطة المركب الفوسفوري العضوي مما يرفع من قيمة معامل التوزع D_{Pd} .

و بالتالي يمكن كتابة معادلة الاستخلاص بالشكل التالي :

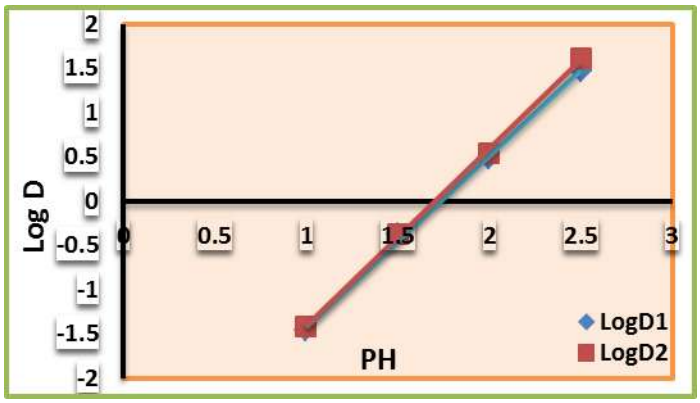
$$\log D_{Pd} = \log K_{EX} + n \log[HA] + 2pH$$

3-5- تأثير نوع المذيب على عملية الاستخلاص :

3-5-1- عند دراسة تغير قيمة pH الوسط :

تم اعتماد قيمة pH ضمن المجال [0-2.5] عند دراسة تأثير نوع المذيب على عملية الاستخلاص بسبب امكانية تشكل معقد البلاديوم المنحل $[pdCl_4]^{-2}$ ضمن هذا المجال ، بينما خارج مجال الـ pH المحدد يترسب البلاديوم نتيجة عملية الحلمهة .

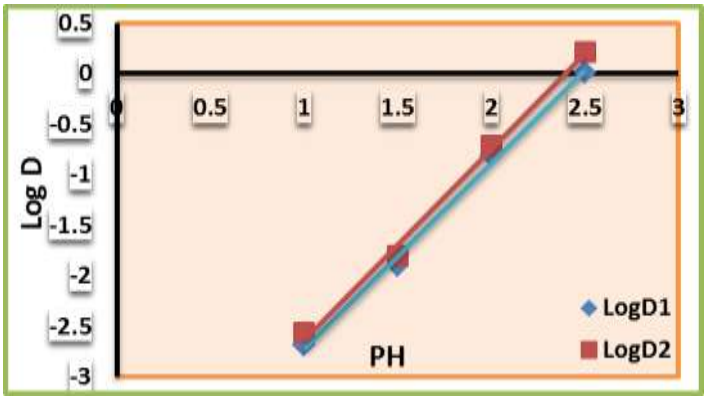
توضح الأشكال (3−12) ، (3−13) ، (3−14) تغير معامل توزع أيون البلاديوم بدلالة تغير **pH** الوسط وذلك عند تركيز ثابت من المرتبطة العضوية الفوسفورية عند 10^{-4} M في مذيبي التولوين والكلوروفورم كل على حدا وتركيز ثابت من كلوريد البلاديوم عند 10^{-4} M .



الشكل رقم (3−12) دراسة تغير معامل توزع أيون البلاديوم بدلالة تغير قيمة pH الوسط

بتركيز ثابت من $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ عند 10^{-4} M حيث :

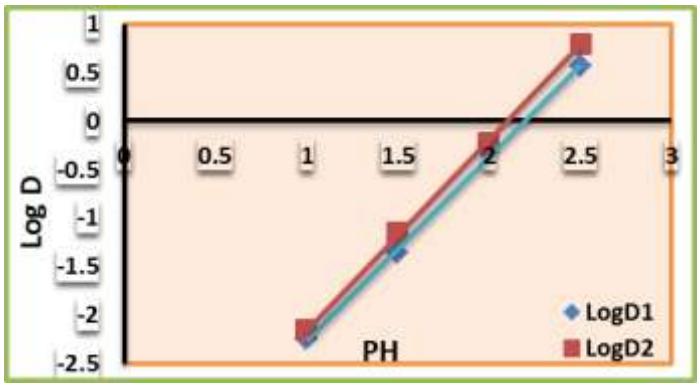
- **$LogD_1$: D1 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ في مذيب التولوين .**
- **$LogD_2$: D2 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ في مذيب الكلوروفورم .**



الشكل رقم (3−13) دراسة تغير معامل توزع أيون البلاديوم بدلالة تغير قيمة pH الوسط

بتركيز ثابت من $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ عند 10^{-4} M حيث :

- **$LogD_1$: D1 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في مذيب التولوين .**
- **$LogD_2$: D2 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في مذيب الكلوروفورم .**

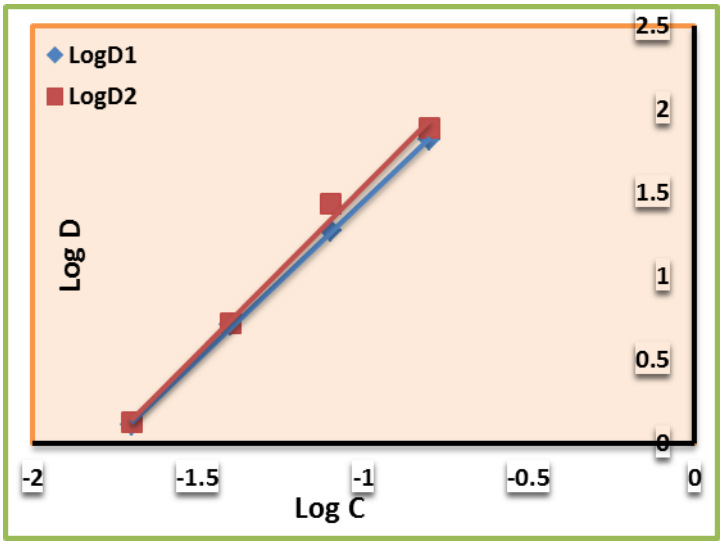


الشكل رقم (3–14) دراسة تغير معامل توزع أيون البلاديوم بدلالة تغير قيمة pH الوسط
بتركيز ثابت من $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ عند 10^{-4} M حيث :

- **$LogD_1$: D1 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في مذيب التولوين .**
- **$LogD_2$: D2 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$في مذيب الكلوروفورم .**

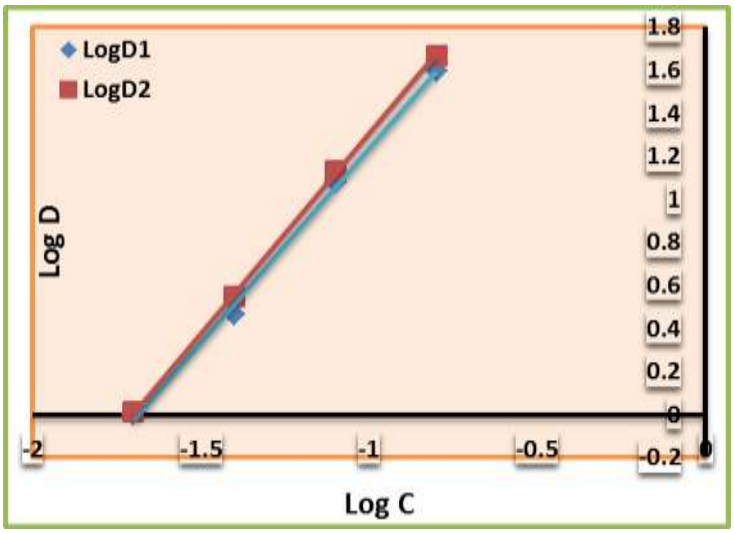
3–5–2– عند دراسة تغير تركيز المرتبطة :

توضح الأشكال (3–15) ، (3–16) ، (3–17) تغير معامل توزع أيون البلاديوم بدلالة تغير تركيز المرتبطة في مذيبي التولوين والكلوروفورم كل على حدا ضمن المجال M (10^{-4} – 10^{-3}) و قيمة **pH** ثابتة (2.5) وتركيز ثابت من كلوريد البلاديوم عند M 10^{-4} .



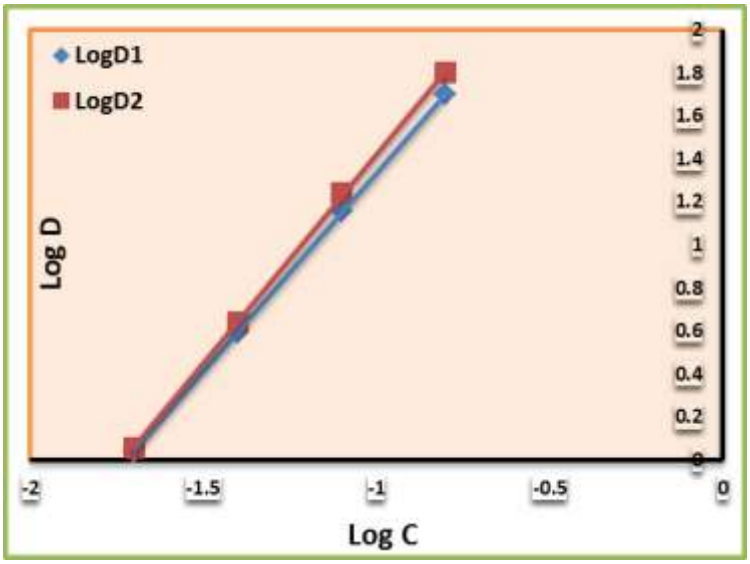
الشكل (3–15) تأثير تغير تركيز المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ على استخلاص البلاديوم
عند قيمة ثابتة لـ pH الوسط (2.5) لمحلول حمض كلور الماء حيث :

- **LogD1 : D1 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ في التولوين .**
- **LogD2 : D2 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(C_6H_5)_2$ في الكلوروفورم .**



الشكل رقم (3-16) تأثير تغير تركيز المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ على استخلاص البلاديوم عند قيمة ثابتة لـ pH الوسط (2.5) لمحلول حمض كلور الماء حيث :

- **LogD1 : D1 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في التولوين .**
- **LogD2 : D2 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في الكلوروفورم .**



الشكل (3-17) تأثير تغير تركيز المرتبطة $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ على استخلاص البلاديوم عند قيمة ثابتة لـ pH الوسط (2.5) لمحلول حمض كلور الماء حيث :

- **LogD1 : D1 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في التولوين .**
- **LogD2 : D2 معامل توزع أيون البلاديوم باستخدام المرتبطة $(C_6H_5O)_2PSNHPS(OC_6H_5)_2$ في الكلوروفورم .**

مما سبق نجد أنه في محاولة لمعرفة مدى تأثير المذيب العضوي على عملية الاستخلاص أخذ التولوين والكلوروفورم فتبين من خلال النتائج والمخططات المرسومة أن الاستخلاص باستخدام مذيب الكلوروفورم أفضل من الاستخلاص باستخدام مذيب التولوين إلا أن الفروق ليست كبيرة .

الاستنتاجات والتوصيات :

1 تم اصطناع ثلاثة مركبات عضوية فوسفورية هي :

a) μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفين تترا فينيل .

b) μ– أميدو تيو فوسفوريل دي فينيل أستر تيو فوسفين دي فينيل .

c) μ– أميدو دي تيو حمض الفوسفور تترا فينيل استر .

2 تطابقت خواص المركبات المحضرة مع خواص المركبات المشار إليها في المراجع العلمية من حيث اللون ، الحالة الفيزيائية ، درجة الانصهار ، مطيافية IR .

3 أظهرت المخططات المرسومة لدراسة تغير معامل التوزع بدلالة تغير تركيز الحمض أن معامل توزع أيون البلاديوم يزداد بازدياد تركيز الحمض الفوسفوري العضوي المستخدم مشكلة خطوطاً مستقيمة ويعود ذلك إلى ازدياد تركيز البروتونات في الطور العضوي و بالتالي تزداد امكانية استخلاص أيونات البلاديوم مما يرفع قيمة معامل التوزع D_{Pd} .

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

5 يُستدل من ميل الخطوط المستقيمة في هذه المخططات و القريب من (2) ما يلي :

a) أن تفاعل الاستخلاص يتم وفق المعادلة التالية:

$$pd^{2+} + 2HA \rightarrow pdA_2 + 2H^+$$

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

6 تبين من خلال النتائج و المخططات المرسومة أن الاستخلاص باستخدام مذيب الكلوروفورم أفضل من الاستخلاص باستخدام مذيب التولوين إلا أن الفروق ليست كبيرة .

7 تبين عند دراسة المركبات العضوية الفوسفورية المحضرة سابقاً ومعقدات البلاديوم الناتجة عن عملية الاستخلاص بمطيافية ما فوق البنفسجي UV اختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي λ_{max} ويعود ذلك إلى حدوث تفاعل أثناء عملية الاستخلاص وتشكل معقد البلاديوم مع المرتبطة العضوية ، إذ تتشكل روابط تساندية جديدة بين الكبريت ضمن المرتبطة العضوية مع البلاديوم ، وهذا بدوره يؤدي إلى عملية إعادة توزيع البنية الالكترونية في المركبات المعقدة الناتجة عن عملية الاستخلاص .

التوصيات :

- دراسة المركبات بواسطة بعض الأجهزة الأخرى كجهاز التحليل العنصري والطنين النووي المغناطيسي .
- تطوير المستخلصات من المركبات الفوسفورية العضوية المصنعة باستخدام متبادلات جديدة تخدم عملية تعقيد أيون البلاديوم بشكل أفضل وبالتالي استخلاصه بشكل أفضل .

-دراسة عملية الاستخلاص باستخدام مذيبات جديدة (قطبية وغير قطبية) لما لنوع المذيب من تأثير واضح على عملية الاستخلاص إذ أنه في بعض الحالات يمكن أن يدخل في عملية تعقيد أو تساند للأيون المعدني .

-دراسة عملية الاستخلاص باستخدام أوساط حمضية مختلفة .

-دراسة عملية الاستخلاص بدلالة تغير درجة الحرارة .

المراجع

1- Dr MELBER , CH , Dr KELLER , D , Dr MANGELSDORF , I . *palladium* .World Health Organization , Geneva , 2002 , 222 .

2 - إبراهيم ، زينب . *تحضير ودراسة البلاتين (II) والبلاديوم طيفياً كمعقدات مع الكاشف 4,6 - ثنائي هيدروكسو -2- مركبتو بيريميدين* . الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة الكوفة ، العراق ، 2005 .

3 - رجب ، أحمد . *المعقدات والعناصر الانتقالية* . منشورات جامعة تشرين كلية العلوم ، اللاذقية ، 1992 -1993

4- PAN , LU , ZHANG , Zu-DE . *Solvent extraction and separation of palladium(II) and platinum(IV) from hydrochloric acid medium with dibutyl sulfoxide* . Minerals Engineering China . 22 , 2009 , 1271–1276 .

5- DOMI´BGUEZ , M` , ANTICO , E , BEYER , L . *Liquid_liquid extraction of palladium(II) and gold(III) with Nbenzoyl-N`,N`-diethylthiourea and the synthesis of a palladium benzoyl thiourea complex* . Polyhedron, Spain . 21 , 2002 , 1429-1437.

6- P. Charlesworth . *Separating the Platinum GroupMetals by Liquid-Liquid Extraction* . Platinum Metals Reu , England , 25, 1981 , 106-112 .

7 طعمة ، نبيل . *مقدمات و تجارب مخبرية الجزء الأول* ، منشورات جامعة تشرين كلية العلوم ، اللاذقية 1987 -1988 .

8- MOHAN RAJ . M , DHARMARAJA . A , PANCHANATHESWARAN . K . *Extraction of fission palladium(II) from nitric acid by benzoylmethylene triphenylphosphorane (BMTPP)* . Hydrometallurgy India 84 , 2006 , 118–124 .

9- F.ASRAFI , A.FEYZBAKHSH , N.ENTEZARIHERAVI . *Solvent Extraction of Cadmium(II) from Sulfat Medium by Bis(2-ethylhexyl)phosphoricAcid in Toluene* . International Journal of chem Tech Research . Vol.1,No.3pp 420-425 , 2009 .

10- G,ACKERMANN , W,JUGELT , H.H.MOBIUS ,H.D.SUSCHKE , G.W.EMER . *Elektrolyt-gleichge Wichte Und Elektrochemie* .VEB Deutscher Verlag , 1985

11- R.G.PEARSON.J.Am.chem.SOC; 85 ,3533 , 1963 .

12- Professor E . *Darstellung und Struktur der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsaure* . Wiberg zum 65, 1966 .

13- NECAS.M , FOREMAN. M . *New mixed-donor unsymmetrical P-N-P ligands and their palladium(II) complexes* . NEW J.Chem. , 25,2001, 1258-1263 .

14- NOUAMAN. M , ZAK.Z , HERRMANN.E , NAVRATIL.O . *TheTetraphenylester of the - μ Imido- Dithiodiphosphoric Acid and its Palladium complex – crystal structures* . Z.anorg. allg. Chem. 619,1993,1147-1153 .

15- L.MEZNIK , A. MARECEK , Z. Chem. 21, (1981) , 294 .

16- M. NOUAMAN . Thesis Martin Luther University , Halle (Germany) 1992 .

17- SATO.T, TAKAYANAGI.T, SATO.K . *Liquid- Liquid Extraction of Palladium (II) fromHydrochlorid Acid Solution by High Molecular Weight Amines* . solvent Extraction Research and Development , Japan , Vol.17,95-110 , 2010 .