

تحضير مركب فوسفوري عضوي واستخدامه في استخلاص شوارد الحديد الثلاثي من محلول حمض الفوسفور بواسطة طريقة الاستخلاص (سائل - سائل)

د. معين نعمان*

د. أحمد كلزية**

لمى مزيق***

(تاريخ الإيداع 7 / 2 / 2021. قُبِلَ للنشر في 26 / 7 / 2021)

□ ملخص □

تتضمن الدراسة تحضير مركب فوسفوري عضوي يملك الجسر P-NH-P له الصيغة الكيميائية التالية: $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})-\text{NH}-\text{P}(\text{O})(\text{PhO})_2$ الذي يُدعى μ -إيميدو رباعي فينيل استر ثنائي حمض الفوسفور. يأخذ الاختصار TPhOO، استخدم هذا المركب كمادة استخلاص لأيون الحديد الثلاثي Fe^{+3} بطريقة الاستخلاص (سائل - سائل). إذ حُددت بعض الخواص الفيزيائية له. وُدُرِس معامل توزع أيون الحديد D بين طور مائي من محلول الحديد (III) المذاب في حمض الفوسفور 0.1N وطور عضوي تولوين يحتوي تراكيزاً مختلفة من المركب الفوسفوري العضوي المحضر سابقاً، كما دُرِس توزع أيون الحديد بدلالة تغير قيم pH عند تركيز ثابت من المستخلص المستخدم المذكور سابقاً وُقِيْمَت معلومات التوزع رقمياً وبيانياً وكنتيجة يتفاعل المركب المذكور سابقاً مع أيون الحديد الثلاثي بنسبة [1:3]. للتحقق من الحصول على المركب المطلوب ومعقده تمت دراسة طيفية للمركب ومعقده باستخدام تقنية طيوف IR وUV-Visible ومن خلال تلك الطيوف استنتج أنّ المركب الذي حُضِر ومعقده تطابق مع تلك التي اقترحت.

الكلمات المفتاحية: μ -إيميدو رباعي فينيل استر ثنائي حمض الفوسفور، شوارد الحديد الثلاثي، معامل التوزع D، استخلاص سائل - سائل.

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

** أستاذ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

*** طالبة ماجستير، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

Preparation of an Organic Phosphore Compound and Use in Extracting Fe(III) from Phosphoric Acid Solution by Liquid-Liquid Extraction Method

Dr. Mouin Noaman*
Dr. Ahmad Klaziya**
Lama Mezyak***

(Received 7 / 2 / 2021. Accepted 26 / 7 / 2021)

□ ABSTRACT □

The study addresses the preparation of organic phosphore compound that have the P-NH-P bridge, They have the following chemical formula $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{-NH-P}(\text{O})(\text{PhO})_2$ become the name μ - imido tetraphenyl aster diphosphoric acid. It takes the abbreviation TPhOO, it used as extractant for iron(III) in liquid – liquid extraction method, where was identified some of the physical properties for its, Lesson of Partition Coefficient Iron D btrween the aqueous medium of iron(III) in phosphoric acid 0.1N and organic medium toluene containing different concentrations of organic phosphorus compound prepared previously and distribution information was evaluated numerically and graphically and as a result, the previously compound reacts with the iron (III) ion in the ratio [1: 3]. To verify obtain the required compound and its complex we study it by using IR and UV-Visible technology. Then we concluded that the prepared compound and its complex coincided with those that have been proposed.

Keywords: μ - imido tetraphenyl aster diphosphoric acid, Iron (III), Partition coefficient D, Liquid – liquid extraction.

* Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

* Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

*Postgraduate Student (Master), Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

إنّ لحمض الفوسفور ومركباته أهمية كبيرة في الحياة العامة والصناعة حيث يتم استخدامه في مجالات عديدة مثل الأسمدة والمنظفات ومعالجة المعادن ويضاف إلى أغذية الحيوانات ويتم إنتاجه بالطريقة الأكثر شيوعاً وهي الطريقة الرطبة (WPA) وهي معالجة صخور الفوسفات بحمض الكبريت المركز حيث تحتوي هذه الصخور على كميات قليلة من المعادن التالية (Fe, Al, U, Si, Zn, Cd, Pb) وبالتالي حمض الفوسفور الناتج عن هذه العملية سوف يحتوي على نسب ضئيلة من تلك المعادن وبالتالي فإنّ خطوة تنقيته من تلك الشوائب ضرورية قبل استخدامه فقد ظهرت في الدراسات أنّ لها آثار سلبية وقد تم إزالة بعضها من المحاليل الحمضية بعدة تقنيات، حيث أظهرت تقنية استخلاص سائل-سائل إنها الطريقة الأنسب والأقل كلفة وصديقة للبيئة في استخلاص اليورانيوم والكاديوم من محلول حمض الفوسفور باستخدام المركب ثنائي (2-إيثيل هكسيل) حمض الفوسفوريك ومركبات أخرى فوسفورية عضوية [1,2].

تُشير طريقة الاستخلاص سائل - سائل إلى توزيع المادة المنحلة بين سائلين غير قابلين للامتزاج على تماس مع بعضهما البعض [3]. ينحل المذاب ويصبح أكثر انحلالاً في المذيب حيث يملك المذاب ذبانية أعلى. تنتقل معظم المركبات العضوية إلى الطور العضوي وتبقى الأملاح والأيونات في الطور المائي لأنّ المجموعات الأيونية لا تستطيع عبور السطح الفاصل بين الطورين [4]. تعتمد طريقة فصل المادة المنحلة (المذابة) بين سائلين غير قابلين للامتزاج في استخلاص المذيب على اختلاف الذبانية بينما النقاوة تتعلق بدرجة الحموضة pH والتعقيد. كل هذه القواعد الأساسية يُمكن أن ترتبط معاً لإنتاج معادن نقية من المحاليل المائية على الصعيد الصناعي. وتم تطبيق طريقة الاستخلاص سائل - سائل في فصل الأيونات المعدنية الموجبة، وفصل وتنقية المنتجات الصيدلانية والطبيعية، واستعادة المواد الكيميائية الملوثة، ووقود الديزل الحيوي، والصناعات المعدنية، والصناعات البترولية، وصناعات الفحم الحجري، وصناعات الأسمدة [5]. كما تعتبر عملية الاستخلاص سائل - سائل من الوسائل العملية الوحيدة لاستخلاص المعادن من فلزاتها وإعادة تجميع وتركيز الأيونات المعدنية من محاليلها [6].

تُستخدم المركبات الفوسفورية العضوية التي تحتوي على مجموعات إيميدو القادرة على تكوين مُعدّات مخلبية مُعتدلة مع معادن معينة على نطاق واسع ويُمكن لهذه المُعدّات أن تستخدم كنظم حفّازة [7-8]، فعالة بيولوجياً [9]، ومركبات فلزية مضيئة [10]، وفي عمليات استخلاص المعادن [11,12]. إنّ استخدام المركب $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$ في استخلاص الأيونات المعدنية له أهمية كبيرة ولم يعرف له استخدام في المراجع العلمية في استخلاص الحديد الثلاثي Fe(III) ومن هنا كان الإنطلاق في تحضيره واستخدامه كمستخلص للحديد الثلاثي من حمض الفوسفور.

أهمية البحث وأهدافه:**أهمية البحث:**

1- تبرز أهمية البحث من أهمية تنقية حمض الفوسفور المُحضّر بالطريقة الرطبة من الشوائب المرافقة له وخاصةً الحديد الثلاثي باستخدام طريقة الاستخلاص السائل-السائل بوجود مستخلصات أو مركبات فوسفورية عضوية حمضية تملك الصيغة التالية: $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{-NH-P}(\text{O})(\text{OPh})(\text{R})$ حيث $\text{R} = \text{OH}, \text{OPh}$.

2- الحصول على معقد الحديد مع المركب الفوسفوري العضوي المقترح للعمل ودراسة خواصه الفيزيائية بقصد فيما إذا كان هناك إمكانية لإستخدامه في مجالات صناعية تُحدد فيما بعد.

هدف البحث:

يتجسد الهدف الأساسي من هذا البحث في:

1- تحضير المركب الفوسفوري العضوي المقترح للدراسة μ - إيميدو رباعي فينيل استر ثنائي حمض الفوسفور وتحديد بعض خواصه الفيزيائية للتأكد من نقاوته.

2- دراسة عملية استخلاص أيون الحديد الذي يعد من الشوائب الموجودة في حمض الفوسفور دراسة أكاديمية باستخدام طريقة الاستخلاص سائل - سائل على أساس التعقيد مع المركب الفوسفوري العضوي المقترح وتم تحديد تركيز الحديد في الطور المائي اعتماداً على الطريقة فوتومترية أما في الطور العضوي اعتماداً على الفرق بين تركيز الحديد في الطور المائي قبل وبعد الاستخلاص.

3- تحديد أفضل الشروط لعملية استخلاص الحديد الثلاثي بواسطة المركب المذكور سابقاً ودراسة تأثير بعض العوامل المهمة على قيم معامل التوزع.

4- يمكن تطبيق البحث للحصول على الحديد ونظائره المشعة من عملية تنقية حمض الفوسفور واستخدامه في التكنولوجيا والأبحاث الأخرى.

طرائق البحث ومواده:

1- المواد الكيميائية المستخدمة:

كحول طبي إيثانول C_2H_5OH 90% - فينول C_6H_5OH - تولوين C_7H_8 - كلوريد الفوسفوريل $POCl_3$ - محلول الأمونيا NH_4OH - هيدريد الصوديوم 60% NaH - هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ - كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ - حمض كلور الماء المركز HCl - حمض الكبريت المركز H_2SO_4 - حمض الفوسفور المركز H_3PO_4 - كبريتات الحديد الثلاثي المائية $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ - خلات صوديوم مائية $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ - حمض خل ثلجي CH_3COOH - هيدروكسيل أمين حمض كلور الماء $H_2NOH \cdot HCl$ - 10,1-فينانترولين $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ - رباعي هيدرو الفوران THF.

2- الأدوات الزجاجية والأجهزة المستخدمة في البحث:

1-2- الأدوات الزجاجية :

حوجلة مصنفة أحادية العنق، سخانة، محرك مغناطيسي، مغناطيس، مكثف بسيط، مكثف مرتد، أرلمنايرات، حوجلات عادية، بياشر، قمع ترشيح، قمع بوخنر، قمع فصل، أنابيب شعرية، بوالين معايرة مختلفة الأحجام، ماصات بسعات مختلفة، ورق ترشيح.

2-2- الأجهزة المستخدمة :

- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية من نوع shemadzu spectrophotometer UV-Visible

مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية

- جهاز قياس درجة الحموضة من نوع MP225-pH meter

مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية

- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع

IR(FT/IR-4200(Fourier Transform Infrared Spectrometer)(JAS.CO)

المخبر المركزي - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية

- جهاز قياس درجة الانصهار من نوع Ltd Serial No.4951 Engineering Electrothermal

مخبر كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية

- سخان مزود بمحرك مغناطيسي من نوع Agimatic P-Selecta 24

مخبر كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية

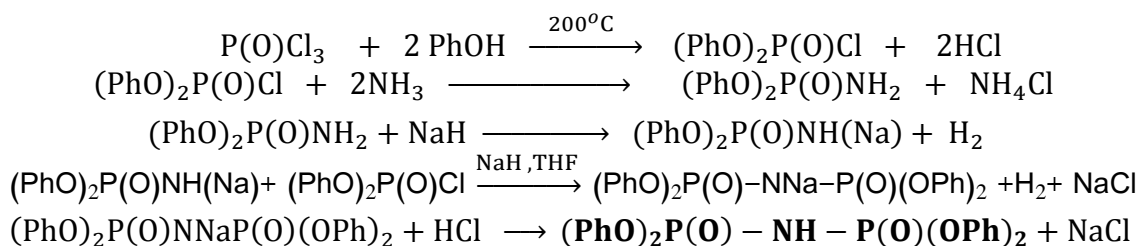
- ميزان حساس من نوع Sartorius

مخبر كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية

3- العمل المخبري:

3-1- تحضير المركب الفوسفوري العضوي :

تم تحضير المركب الفوسفوري العضوي المقترح [13-14] الذي يملك الصيغة الكيميائية التالية:
 $(\text{PhO})_2\text{-P(O)-NH-P(O)-(OPh)}_2$ الذي يُدعى μ -إيميدو رباعي فينيل إستر ثنائي حمض الفوسفور ويُختصر بالرمز TPhOO. ويُوصف تفاعل التحضير بالمعادلات التالية:



حُدثت بعض من خواصه الفيزيائية من حيث اللون، ودرجة الانصهار، والحالة الفيزيائية، الجدول رقم (1-2).

الجدول رقم (1-2) بعض الخواص الفيزيائية للمركب المحضر

المركب	الصيغة الكيميائية	الحالة الفيزيائية واللون ودرجة الانصهار
μ -إيميدو رباعي فينيل إستر ثنائي حمض الفوسفور	$(\text{PhO})_2\text{-P(O)-NH-P(O)-(OPh)}_2$	مركب صلب أبيض اللون درجة انصهاره 112°C درجة مئوية.

سحبت أيضاً طيوف ماتحت الأحمر IR للمركب وتم التأكد من صيغته المجملية من خلال مقارنة بعض خواص المركب مع خواصه المنشورة في المراجع وخاصة طيف IR و UV و درجة الانصهار.

3-2- تحضير المحاليل: [15]

- تحضير حمض الفوسفور 0.1N :

يؤخذ حجم 1ml من حمض الفوسفور المركز H_3PO_4 المركز تركيزه 85% إلى بالون 500ml ويُمدد بالماء المقطر حتى علامة السعة.

• **تحضير محلول 10,1- فينانترولين :**

يؤخذ 0.1g من 10,1- فينانترولين وإذابتها بـ 30ml ماء مقطر مع التسخين البسيط لإتمام عملية الذوبان ثم يكمل الحجم حتى علامة السعة ببالون 50ml وتترك لتبرد وتُحفظ في مكان مظلم.

• **تحضير محلول هيدروكسيل أمين حمض كلور الماء :**

يؤخذ 0.5g من هيدروكسيل أمين حمض كلور الماء وإذابتها بـ 50ml ماء مقطر.

• **تحضير محلول خلات الصوديوم :**

يؤخذ 10g من خلات الصوديوم المائية ويكمل الحجم حتى علامة السعة ببالون 100ml.

• **تحضير الطور المائي لكبريتات الحديد (محلول أم):**

أذيب 0.01g من كبريتات الحديد الثلاثي المائية $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ في حمض الفوسفور 0.1N ببالون معايرة سعة 250ml وأضيف لها 2ml حمض كبريت مركز لاتمام عملية الذوبان وأكمل الحجم حتى علامة السعة حيث تركيز هذا المحلول $10^{-4}M$.

• **تحضير محاليل قياسية للطور المائي :**

باستخدام ماصة مدرجة قُمنًا بنقل الحجم 10, 15, 20, 25ml على التوالي من الطور المائي لكبريتات الحديد المائية إلى بالونات معايرة سعتها 100ml منفصلة ثم أُكمل كل بالون إلى علامة السعة بـ حمض الفوسفور 0.1N حيث حُضرت سلسلة قياسية من محلول كبريتات الحديد (III) في حمض الفوسفور 0.1N بتركيز مختلفة (, $1 \times 10^{-5}M$, $1.5 \times 10^{-5}M$, $2 \times 10^{-5}M$, $2.5 \times 10^{-5}M$).

• **تحضير الطور العضوي للمركب الفوسفوري العضوي المُحضر TPhOO (محلول أم):**

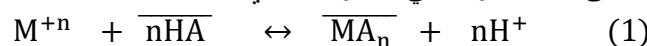
أذيب 0.36g من المركب الفوسفوري العضوي TPhOO في التولوين ببالون معايرة سعة 250ml وأكمل الحجم حتى علامة السعة حيث تركيز هذا المحلول $3 \times 10^{-3}M$.

• **تحضير محاليل قياسية للطور العضوي للمركب الفوسفوري العضوي TPhOO :**

باستخدام ماصة مدرجة قُمنًا بنقل الحجم 3.3, 5, 6.7, 8.3ml على التوالي من الطور العضوي للمركب الفوسفوري العضوي TPhOO إلى بالونات معايرة سعتها 100ml منفصلة ثم أُكمل كل بالون إلى علامة السعة بـ حمض الفوسفور 0.1N حيث تم تحضير سلسلة قياسية من المركب الفوسفوري العضوي TPhOO بتركيز مختلفة ($1 \times 10^{-4}M$, $1.5 \times 10^{-4}M$, $2 \times 10^{-4}M$, $2.5 \times 10^{-4}M$).

3-3- معادلات الاستخلاص:

تُمثل المعادلة التالية التفاعل بين أيون المعدن والمركب الفوسفوري العضوي الذي يرمز له كونه وحيد الوظيفة الحمضية HA حيث يُشير الخط على وجود المركب في الطور العضوي.



من المعادلة (1) لدينا ثابت التوازن يُعطى بالعلاقة :

$$K_{EX} = \frac{[\overline{MA_n}] \cdot [H^+]^n}{[M^{+n}] \cdot [\overline{HA}]^n}$$

يُعطى معامل التوزع D بالعلاقة:

$$D = \frac{[\overline{MA_n}]}{[M^{+n}]}$$

نعوض D في K_{EX} نجد مايلي:

$$D = K_{EX} \cdot \left(\frac{[\overline{HA}]}{[H^+]} \right)^n$$

بأخذ اللوغاريتم العشري لطرفي المعادلة

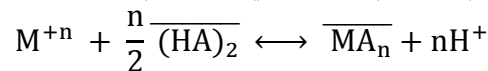
$$\log D = \log K_{EX} + n \log[\overline{HA}] - n \log[H^+]$$

من المعلوم أن: $pH = -\log[H^+]$ بالتعويض نجد أن:

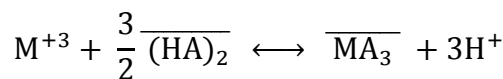
$$\log D = \log K_{EX} + n \log[\overline{HA}] + n pH \quad (2)$$

من المعادلة (1) نجد أن:

في حال توضع المركب الفوسفوري العضوي بشكل ثنائي أو ديميري يُمكن إعادة كتابة معادلة التفاعل بالشكل التالي:



وعندما تكون $n=3$

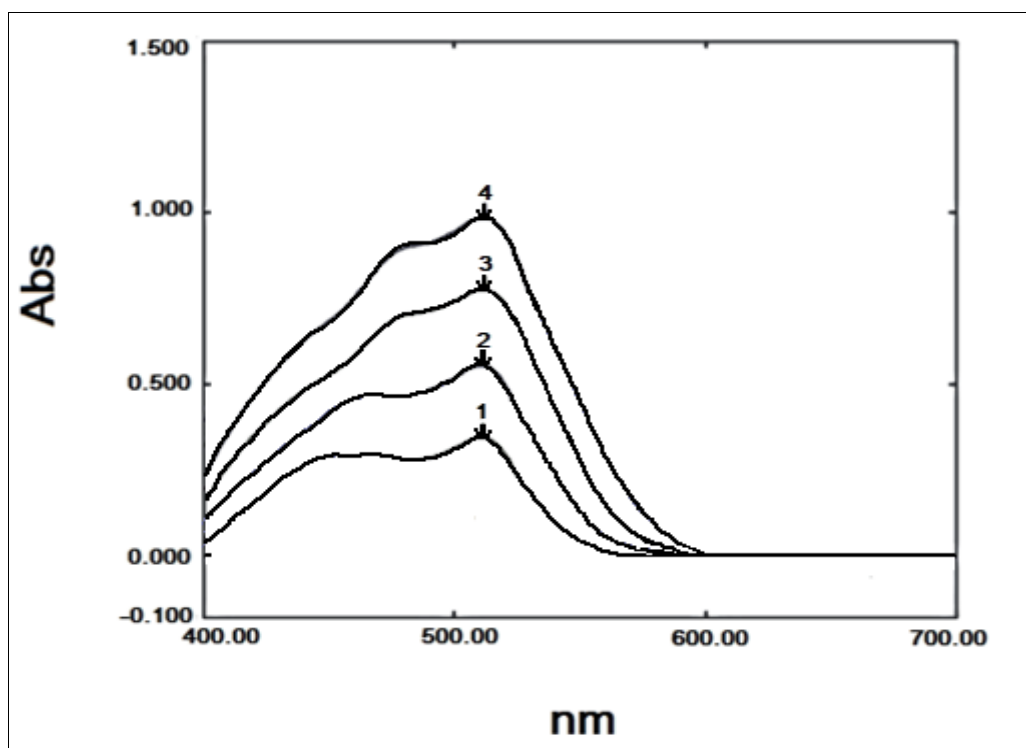


وعند دراسة تغير عامل التوزع بدلالة تغير تركيز الحمض المُستخلص سوف نحصل على منحنى ميله n ، وعندما ندرس تغير عامل التوزع بدلالة تغير قيم الـ pH سوف نحصل على منحنى ميله n [16].

النتائج والمناقشة:

1- تعيين طيف امتصاص معقد الحديد الثنائي مع الكاشف 10,1-فينانترولين عند تراكيز مختلفة

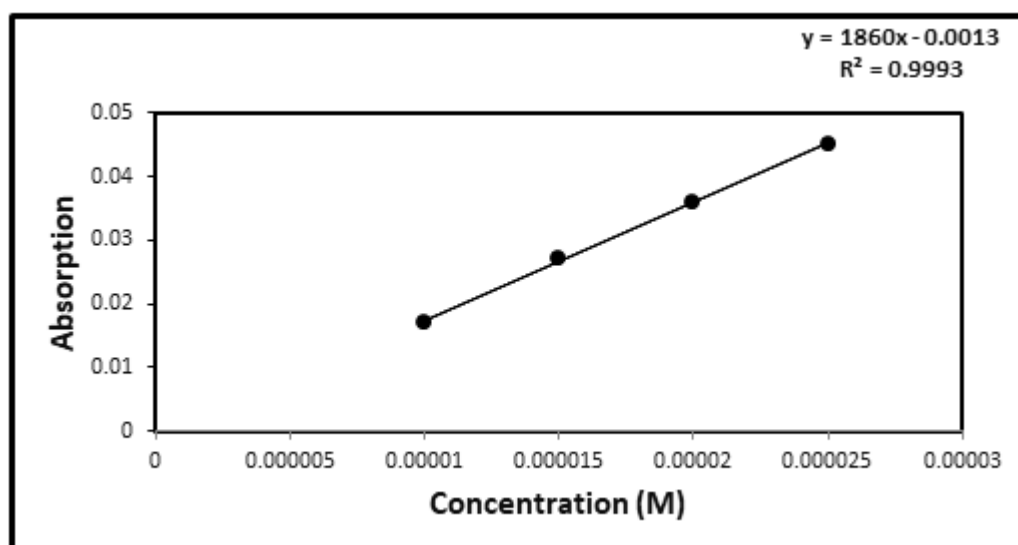
لدراسة طيف امتصاص معقد الحديد الثنائي مع الكاشف 10,1-فينانترولين أُخذ حجم 5ml من كل محلول قياسي للطور المائي المُحضر سابقاً إلى بالونات معايرة 25ml وأضيف إلى كل منها 1ml من محلول هيدروكسيل أمين حمض كلور الماء (لإرجاع Fe^{+2} إلى Fe^{+3}) و 3ml من محلول 10,1-فينانترولين (لتشكيل المعقد) و 5ml من محلول خلات الصوديوم (لضبط pH الوسط) وأكمل الحجم حتى علامة السعة بالماء المقطر فيتشكل معقد بلون برتقالي محمر وتم إجراء مسح الطيف لامتناس الأشعة المرئية- فوق البنفسجية للمعقد المذكور حيثُ تبين أن لهذا المعقد قمة امتصاص أعظمية عند ($\lambda_{max} = 510nm$) كما هو موضح في الشكل (1-1) وجاء هذا متوافقاً مع ما ذكر في المرجع [17,18]



الشكل (1-1) منحنى مسح الطيف لمعقد الحديد مع الكاشف 10,1-فينانترولين عند تراكيز مختلفة
1- $1 \times 10^{-5}M$, 2- $1.5 \times 10^{-5}M$, 3- $2 \times 10^{-5}M$, 4- $2.5 \times 10^{-5}M$

2- المنحنى العياري لأيون الحديد:

بعد التأكد من موقع الامتصاص الأعظمي (λ_{max}) لمعقد الحديد الثنائي مع المحلول المائي للمركب 10,1- فينانترولين سُجل الامتصاص لكل تركيز عند الطول الموجي الأعظم ($\lambda_{max} = 510nm$) ويرسم العلاقة بين الامتصاص والتركيز وبعد معالجة النتائج بطريقة المربعات الصغرى Least square method تم الحصول على علاقة خطية بين الامتصاص والتراكيز يوضحها الشكل (1-2).



الشكل (1-2) منحنى عياري يعبر عن امتصاصية معقد الحديد الثنائي بوجود 10,1-فينانترولين بدلالة تغير تركيز الحديد في الطور المائي

3- دراسة تغير معامل توزع أيون الحديد الثلاثي $D_{Fe^{+3}}$ بين الطورين وتشمل الدراسة مايلي:3-1- دراسة تغير معامل توزع أيون الحديد الثلاثي D بدلالة تغير pH في الطور المائي مع ثبات تركيز المرتبطة TPhOO في التولوين عند درجة حرارة الغرفة:

يأخذ حجم 10ml بتركيز $2.5 \times 10^{-4} M$ من المرتبطة TPhOO في وسط من التولوين ويخلط مع حجم 10ml بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ من محلول الحديد (III) على أن تكون قيمة pH متغيرة نكرر العملية للحصول على سلسلة يكون فيها ($pH = 1 - 1.5 - 1.8 - 2$) يُستخدم حمض الكبريت $0.1N$ أو هيدروكسيد الصوديوم $0.1N$ لتعديل الحموضة، أي أجريت أربع تجارب عند قيم pH مختلفة. وتُجرى عملية الاستخلاص بخلط الطورين ضمن الأنايب المحضرة لفترة من الزمن وتركها تتوازن (لمدة 15 دقيقة) على الأقل ثم يُؤخذ حجم 5ml من كل طور مائي بعد الاستخلاص إلى بالونات معايرة 25ml ويضاف إلى كل منها 1ml من محلول هيدروكسيل أمين حمض كلور الماء (لإرجاع Fe^{+3} إلى Fe^{+2}) و 3ml من محلول 10,1-فينانترولين (لتشكيل المعقد) و 5ml من محلول خلات الصوديوم (لضبط pH الوسط) ويكمل الحجم حتى علامة السعة بالماء المقطر وتُقاس امتصاصيته عند طول الموجة $\lambda_{max}=510nm$ ويُحسب تركيز الحديد في الطور المائي بعد الاستخلاص باستخدام المعادلة المستنتجة سابقاً من المنحني البياني $Y = 1860X$ (حيث Y الامتصاصية، X التركيز)، ثم يُحسب تركيز الحديد في الطور العضوي بعد الاستخلاص من الفرق بين تركيز الحديد في الطور المائي قبل الاستخلاص وبعد الاستخلاص [16]. ومن ثم حساب عامل التوزع D الذي يُعطي بالعلاقة [19]:

$$D = \frac{\text{تركيز شوارد الحديد في الطور العضوي عند التوازن}}{\text{تركيز شوارد الحديد في الطور المائي عند التوازن}}$$

$$E\% = \frac{100 D}{D + (V_w/V_o)}$$

و تُمَّ حساب نسبة الاستخلاص $E\%$ من العلاقة

حيث D معامل التوزع ، V_w حجم المذيب في الطور المائي ، V_o حجم المذيب في الطور العضوي. وإذا كان حجم المذيب العضوي مساوياً لحجم المذيب المائي ($V_w=V_o$) فإنَّ المعادلة تصبح كالآتي:

$$E\% = \frac{100 D}{D + 1}$$

الجدول (1-1-2) يُوضح تغيرات لوغاريتم معامل التوزع استخلاص المرتبطة TPhOO بدلالة تغيرات الـ pH

الجدول (1-1-2) يُوضح حساب قيم تغيرات لوغاريتم معامل التوزع بدلالة تغيرات الـ pH ونسبة الاستخلاص

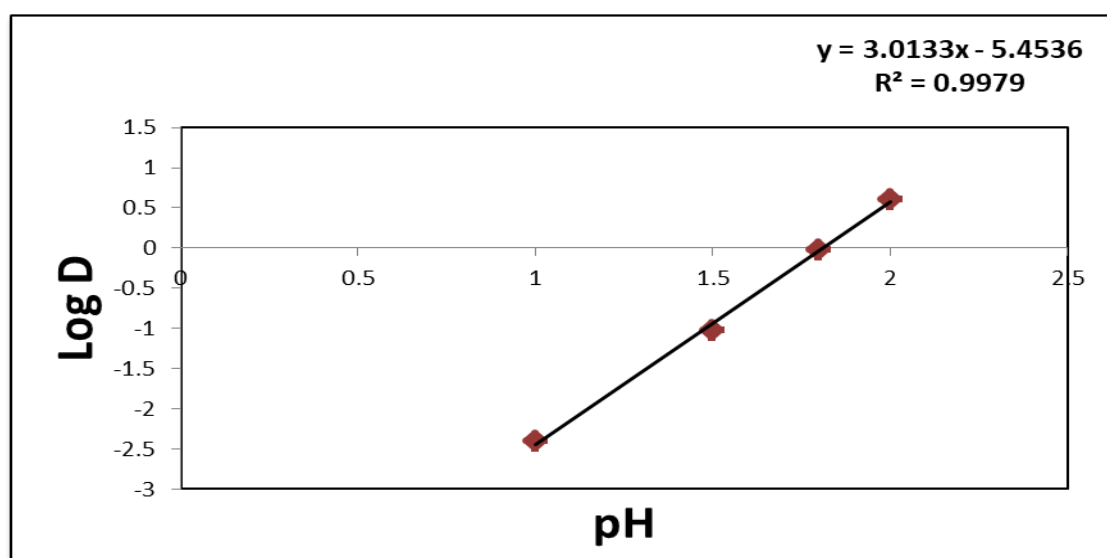
تركيز C_{HA} (PhO) ₂ P(O)NHP(O)(OPh) ₂ في التولوين قبل الاستخلاص M	$2.5 \times 10^{-4} M$
تركيز محلول الحديد في الطور المائي قبل الاستخلاص M	$1 \times 10^{-5} M$

pH الطور المائي	1	1.5	1.8	2
تركيز محلول الحديد في الطور المائي بعد الاستخلاص M	0.996×10^{-5}	0.913×10^{-5}	0.512×10^{-5}	0.197×10^{-5}
تركيز محلول الحديد في الطور العضوي بعد الاستخلاص M	0.004×10^{-5}	0.087×10^{-5}	0.488×10^{-5}	0.803×10^{-5}
D	0.004	0.095	0.953	4.076
Log D	-2.398	-1.022	-0.021	0.610
E%	0.40%	8.68%	48.80%	80.30%

وبالمقارنة مع دراسة أخرى قام بها حسين عام 2009 حول استخلاص الحديد الثلاثي باستخدام مشتق الحمض الأميني N- أسيتايل - DL - تريتوفان بطريقة سائل-سائل فكان أفضل نسبة لاستخلاص الحديد الثلاثي عند (pH=2) هي 88.99% [20].

وأيضاً في دراسة أخرى قام بها Haron وآخرون عام 2012 حول استخلاص الحديد الثلاثي باستخدام Methyl Fatty Hydroxamic Acids بطريقة سائل-سائل فكان أفضل نسبة لاستخلاص الحديد الثلاثي عند (pH=1.9) هي 95.1% [21].

الغاية من دراسة LogD بدلالة الـ pH تحديد أفضل قيمة للقوة الحمضية لاستخلاص الحديد الثلاثي هي عند pH=2. يُوضح المنحني تغيرات Log D بدلالة تغيرات قيم الـ pH عند تركيز ثابت للمرتبطة TPhOO

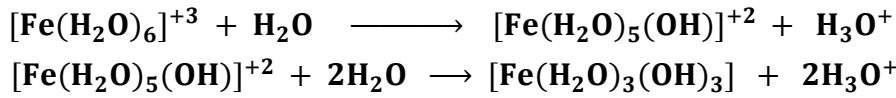


الشكل (1-2) تغيرات لوغاريتم عامل توزع D للمرتبطة TPhOO بدلالة تغيرات قيم الـ pH

يلاحظ من الشكل (1-2) أنَّ العلاقة بين pH ومعامل توزع أيون الحديد الثلاثي علاقة طردية تتمثل بخط مستقيم ميله يساوي 3 عندما تكون المرتبطة TPhOO أي أنَّ القدرة الاستخلاصية للمركب قد ازدادت عند ازدياد pH الوسط، وكلما زادت قيم pH انخفض تركيز البروتونات في الطور المائي مما يسهل مرور أيونات الحديد الثلاثي أكثر من الطور المائي إلى الطور العضوي بواسطة المركب الفوسفوري العضوي مما يرفع من قيمة معامل التوزع D وبالتالي يُمكن كتابة معادلة الاستخلاص بالشكل التالي:

$$\text{Log D} = \log K_{EX} + n \log [\text{HA}] + 3\text{PH}$$

تم اعتماد قيمة الـ pH ضمن المجال [1-2] بسبب إمكانية تشكل معقد الحديد المنحل ضمن هذا المجال، بينما خارج مجال الـ pH المحدد يترسب الحديد نتيجة عملية الحلمة كما يلي:



3-2- دراسة تغير معامل توزع أيون الحديد الثلاثي D بدلالة تغير تركيز المرتبطة في التولوين:

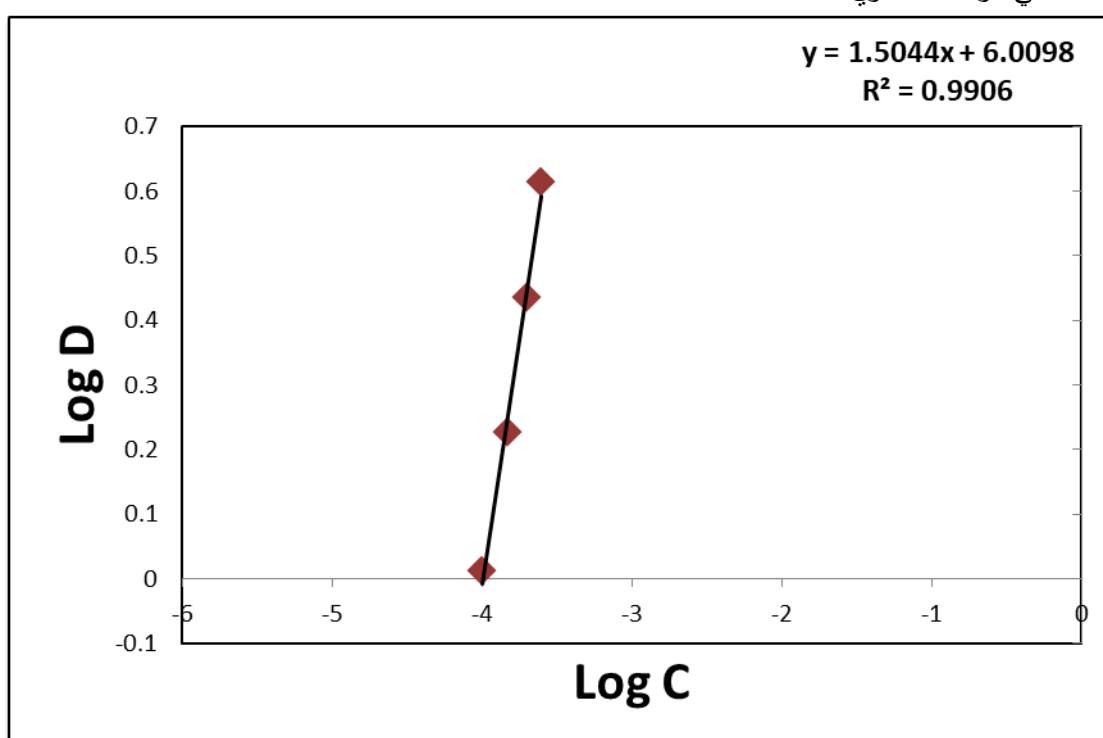
يُؤخذ 10ml من الطور المائي لكبريتات الحديد المائية بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ ويُؤخذ حجم قدرها 10ml من الطور العضوي للمركب الفوسفوري العضوي TPhOO في وسط من التولوين بتركيز مختلفة وتُمزج العينات مع بعضها لفترة من الزمن على الأقل 15 دقيقة بعد ذلك تُترك لتستقر وتُجرى عملية الاستخلاص عند قيمة ثابتة $\text{pH} = 2$ (بضبط باستخدام محلول موقى من حمض الخل وخلات الصوديوم). يُؤخذ حجم 5ml من كل طور مائي إلى بالونات معايرة 25ml ويُضاف إلى كل منها 1ml من محلول هيدروكسيل أمين حمض كلور الماء (لإرجاع Fe^{+3} إلى Fe^{+2}) و 3ml من محلول 10,1-فينانترولين (لتشكيل المعقد) و 5ml من محلول خلات الصوديوم (لضبط pH الوسط) ويُكمل الحجم حتى علامة السعة بالماء المقطر وتُقاس امتصاصيته عند طول الموجة 510nm ويُحسب تركيز الحديد في الطور المائي بعد الاستخلاص باستخدام المعادلة المستنتجة سابقاً من المنحني البياني $Y = 1860X$ (حيث Y الامتصاصية، X التركيز)، ثم يُحسب تركيز الحديد في الطور العضوي بعد الاستخلاص من الفرق بين تركيز الحديد في الطور المائي قبل الاستخلاص وبعد الاستخلاص ومن ثمَّ حساب معامل التوزع D_{Fe} بنفس الطريقة السابقة.

يُظهر الجدول (1-2-2) حساب تغيرات لوغاريتم عامل توزيع أيون الحديد بدلالة تغير تركيز المرتبطة TPhOO

تركيز C_{HA} ($\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OPh})_2$ في التولوين قبل الاستخلاص M	1×10^{-4}	1.5×10^{-4}	2×10^{-4}	2.5×10^{-4}
Log C_{HA}	-4	-3.824	-3.699	-3.602
pH	2			
تركيز محلول الحديد في الطور المائي قبل الاستخلاص M	1×10^{-5}			
تركيز محلول الحديد في الطور المائي بعد الاستخلاص M	0.493×10^{-5}	0.372×10^{-5}	0.269×10^{-5}	0.196×10^{-5}

تركيز محلول الحديد في الطور العضوي بعد الاستخلاص M	0.507×10^{-5}	0.628×10^{-5}	0.731×10^{-5}	0.804×10^{-5}
D	1.028	1.688	2.717	4.102
Log D	0.012	0.227	0.434	0.613
E%	50.69%	62.80%	73.10%	80.35%

يُوضح الشكل (1-2-2) المنحني الذي يمثل تغير لوغاريتم معامل التوزع بدلالة تغير لوغاريتم تركيز المرتبطة في الوسط العضوي.



الشكل (1-2-2) تغيرات لوغاريتم عامل توزيع الحديد الثلاثي D بدلالة تغير تركيز المرتبطة TPOO في الطور العضوي

يبين الشكل (1-2-2) أن معامل توزع أيون الحديد الثلاثي يزداد عند زيادة تركيز المركب الفوسفوري العضوي في الطور العضوي ويمثل بمستقيم ميله 1.5 وبالتالي نستنتج أن القدرة الاستخلاصية للمركب الفوسفوري العضوي تزداد بزيادة تركيز المرتبطة ويعود ذلك إلى ازدياد تركيز البروتونات في الطور المائي وبالتالي تزداد إمكانية استخلاص أيونات الحديد الثلاثي مما يرفع قيمة معامل التوزع D ويمكن كتابة معادلة الاستخلاص بالشكل التالي:

$$\text{Log } D_{\text{Fe}} = \text{log } K_{\text{EX}} + 1.5 \text{log } [\text{HA}] + 3\text{pH}$$

4- الدراسة الطيفية للمركب الفوسفوري العضوي ولمعقدته مع الحديد الناتج عن عملية الاستخلاص باستخدام مطيافية IR :

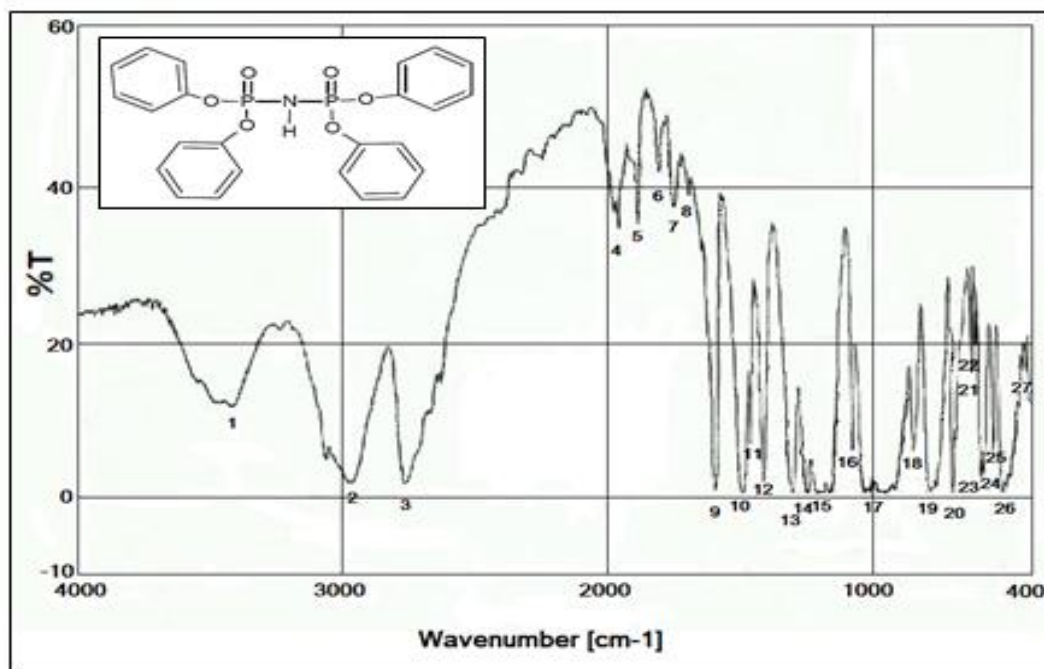
1-4- دراسة طيوف IR للمركب TPhOO ولمعقدته مع الحديد:

سحبت أطياف ماتحت الحمراء للمرتبطة الفوسفورية العضوية (TPhOO) ولمعقداها مع الحديد الناتجة عن عملية الاستخلاص باستخدام الجهاز الآتي:

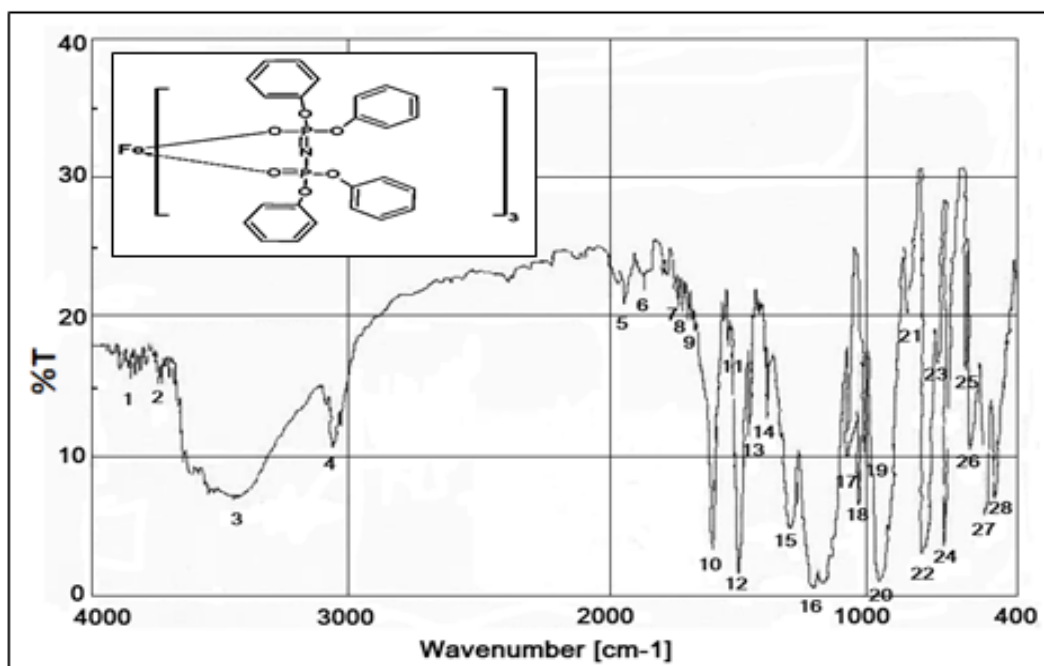
FT/IR – 460 plus (Fourier Transform Infrared Spectrometer) JAS.CO

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

يُبين الشكل (1-1-3) طيف ماتحت الأحمر للمركب TPhOO .



الشكل (1-1-3) طيف IR للمركب الفوسفوري العضوي TPhOO



الشكل (2-1-3) طيف IR للمعقد المتشكل بين المرتبطة TPhOO والحديد.

بالمقارنة بين الشكلين (1-1-3) و (2-1-3):

نلاحظ وجود قمة للرابطة N-H في الشكل (1-1-3) وقمة للرابطة P=O واختفاء قمة الرابطة N-H في الشكل (2-1-3) وحدث انزياح لقمة الرابطة P=O نتيجة مشاركة هذه الرابطة في عملية التعقيد كما نلاحظ ظهور قمة للرابطة Fe-O نتيجة التعقيد، يُبين الجدول (1-1-3) أهم التغيرات بين الطيفين:

الجدول (1-1-3) قيم أهم الروابط الموجودة في المرتبطة الحرة ومعقدها مع أيون الحديد الثلاثي

قيمة أهم اهتزازات الروابط Cm^{-1}			المرتبطة العضوية
P=O	N-H	Fe-O	معقدها مع الحديد (III)
1293 , 1239	3415	-	TPhOO
1284 , 1195	اختفت	723	(TPhOO) ₃ -Fe

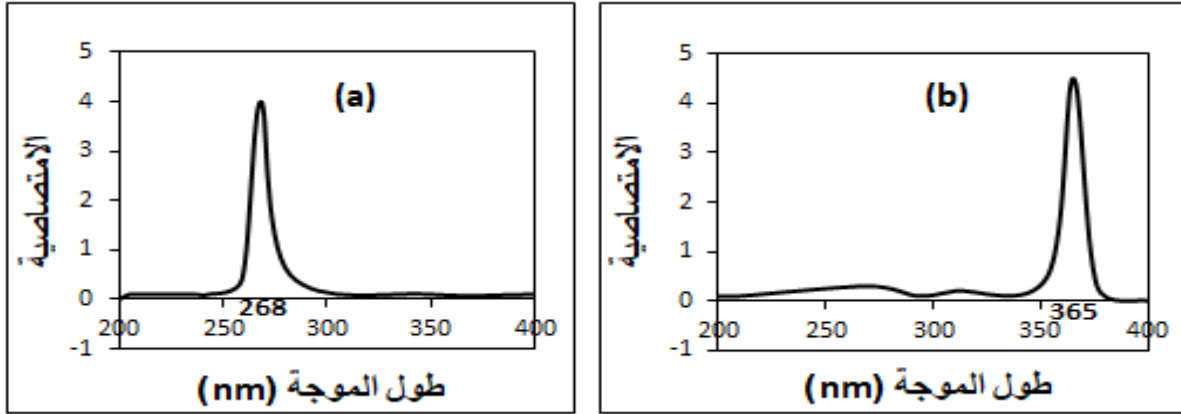
4-2- دراسة الطيوف للمركب الفوسفوري العضوي والمعقد المتشكل مع الحديد بمطيافية ما فوق البنفسجي UV:

سُحبت أطياف ما فوق البنفسجي للمركب العضوي الفوسفوري ولمعقده مع الحديد باستخدام الجهاز الآتي:

UV-Visible Spectrophotometer Shimadzo

يُبين الشكل رقم (1-2-3) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين حيث:

- a- المركب الفوسفوري العضوي μ -ايميدو رباعي فينيل أستر ثنائي حمض الفوسفور قبل عملية الاستخلاص.
- b- المعقد ثنائي (μ -رباعي فينيل أستر ثنائي حمض الفوسفور) الحديد (II) الناتج عن عملية الاستخلاص.



الشكل (1-2-3) طيف ما فوق البنفسجي في مذيب التولوين :
 a- للمركب العضوي الفوسفوري ، b- للمعقد الناتج

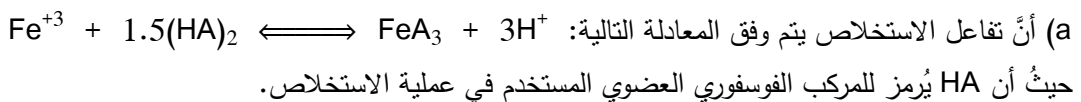
نلاحظ من الشكل (1-2-3) أن الامتصاصية الأعظمية للمركب العضوي الفوسفوري μ -ايميدو رباعي فينيل أستر ثنائي حمض الفوسفور حصلت عند الطول الموجي الأعظمي $\lambda_{max} = 268$ بينما بلغت للمعقد ثنائي μ -ايميدو رباعي فينيل أستر ثنائي حمض الفوسفور (II) عند الطول الموجي الأعظمي $\lambda_{max} = 365$. ويُفسر ذلك الاختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي إلى حدوث تفاعل أثناء عملية الاستخلاص وتشكل معقد الحديد مع المركب الفوسفوري العضوي، حيث تتشكل روابط تساندية جديدة بين الأكسجين ضمن المركب الفوسفوري العضوي مع الحديد، وهذا بدوره يؤدي إلى عملية إعادة توزيع البنية الإلكترونية في المركبات المعقدة الناتجة عن عملية الاستخلاص. نستنتج من خلال الطيوف المسجلة للمركب المُحضر ومعرفة بعض خواصه الفيزيائية أن المركب المحضر هو المركب المقترح للتحضير وأن خواصه متقاربة مع تلك الموجودة في المراجع [22].

الاستنتاجات والتوصيات:

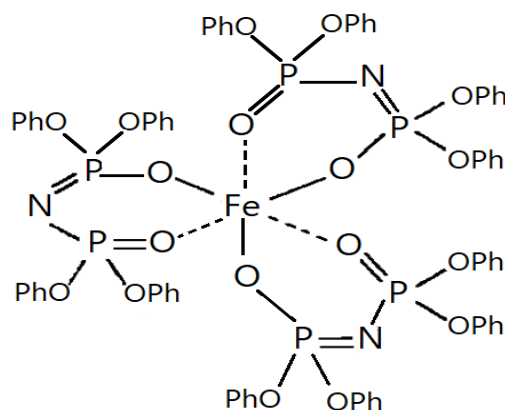
الاستنتاجات:

1- يستنتج من المخططات المرسومة لدراسة تغير لوغاريتم معامل التوزع $\log D_{Fe}$ بدلالة تغير تركيز المرتبطة أن معامل توزع أيون الحديد يزداد بازدياد تركيز المركب الفوسفوري العضوي المستخدم مشكلاً خطوطاً مستقيمة ويُفسر ذلك بسبب ازدياد تركيز البروتونات في الطور العضوي وبالتالي تزداد امكانية استخلاص أيونات الحديد مما يرفع قيمة معامل التوزع D.

3- كما أظهرت نتائج دراسة معامل التوزع بدلالة تغير قيمة pH ازدياد معامل توزع أيون الحديد مع زيادة قيمة pH بشكل طردي مُشكل خط مستقيم يُفسر ذلك أنه كلما ازدادت قيم الـ pH انخفض تركيز البروتونات في الطور المائي مما يُسهل مرور أيونات الحديد أكثر من الطور المائي إلى الطور العضوي ومرور بروتونات المركب الفوسفوري العضوي إلى الطور المائي بواسطة المركب الفوسفوري العضوي مما يرفع من قيمة معامل التوزع D. يُستنتج من ميل الخطوط السابقة ما يلي:



(b) يتوضع المركب الفوسفوري العضوي في المذيب العضوي بشكله الثنائي (الدايميري).
 5- تُظهر طيف IR اختلافاً واضحاً لمواقع بعض الزمر الوظيفية في المركب الفوسفوري العضوي عندما تكون لوحدها عن مواقعها في ناتج الاستخلاص وهذا دليل على التعقيد الحاصل بين المركب الفوسفوري العضوي (المرتبطة) وأيون الحديد حيثُ تعطي الصيغة المنشورة المقترحة للمعقد على الشكل التالي:



التوصيات:

- 1- دراسة المركب بواسطة بعض الأجهزة الأخرى كجهاز التحليل العنصري والطنين النووي المغناطيسي.
- 2- استخلاص الحديد في عدة مذيبات عضوية أخرى لما للمذيب من دور في عملية الاستخلاص.
- 3- دراسة عملية الاستخلاص باستخدام أوساط حمضية مختلفة.
- 4- تطبيق استخدام المركب المحضر في استخلاص أيونات معدنية أخرى.

References:

1. SATO, T. ; NAKAMURA, T. and IKENO, M. *The extraction of iron (III) from aqueous acid solutions by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid*. Hydrometallurgy. Vol. 15, N^o. 2, 1985, 209-217.
2. ISLAM, F. ; RAHMAN, H. and ALI, M. *Solvent extraction separation study of Ti (IV) Fe (III) and Fe (II) from aqueous solutions with di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in benzene*. Journal of Inorganic Nuclear Chemistry. Vol. 41,N^o. 2, 1979, 217-221.
3. RYDBERG, J. ; COX, M. ; MUSIKAS, C. and CHOPPIN, G. R. *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded*, CRC press, 2004, 764.
4. TISSUE, B. M. *Basics of analytical chemistry and chemical equilibria*, Wiley Online Library, 2013, 426.
5. ALI, N. *Applications of solvent extraction: a summary*. Buletin FKKKSA. Vol. 5, 1991, 40-46.
6. MÜHL, P. and GLOE, K. *Flüssig—Flüssig-Extraktion von Metallionen: Einheitsverfahren für Hydrometallurgie, Recycling, Umweltschutz und Hochtechnologien*. Chemische Technik. Vol. 41,N^o. 11, 1989, 457-462.
7. JIAN, Z. ; PETROV, A. R. ; HANGALY, N. K. ; LI, S. ; RONG, W. ; MOU, Z. ; RUFANOV, K. A. ; HARMS, K. ; SUNDERMEYER, J. R. and CUI, D. *Phosphazene-Functionalized Cyclopentadienyl and Its Derivatives Ligated Rare-Earth Metal Alkyl Complexes: Synthesis, Structures, and Catalysis on Ethylene Polymerization*. Organometallics. Vol. 31,N^o. 11, 2012, 4267-4282.

8. HANGALY, N. K. ; PETROV, A. R. ; ELFFERDING, M. ; HARMS, K. and SUNDERMEYER, J. *Tetrahydropentalenyl-phosphazene constrained geometry complexes of rare-earth metal alkyls*. Dalton Transactions. Vol. 43, N^o. 19, 2014, 7109-7120.
9. ISHIKAWA, H. ; KIDO, T. ; UMEDA, T. and OHYAMA, H. *Fungicidal Activity of New Diphenylphosphinic Amide Derivatives*. Bioscience, biotechnology, biochemistry. Vol. 56, N^o. 11, 1992, 1882-1883.
10. MAGENNIS, S. W. ; PARSONS, S. ; PIKRAMENOU, Z. ; CORVAL, A. and Woollins, J. D. *Imidodiphosphate ligands as antenna units in luminescent lanthanide complexes*. Chemical communications. N^o. 1, 1999, 61-62.
11. HERRMANN, E. ; NAVRÁTIL, O. and SLÁDEK, P. *Bi- and Tridentate Organophosphorus Compounds for Extraction and Complexation of Metal Ions*. Vol. 109, N^o. 1, 1996, 201-204.
12. HERRMANN, E. ; NAVRÁTIL, O. ; SMOLA, J. ; FRIEDRICH, J. ; PŘIHODA, J. ; DREYER, R. ; CHALKIN, V. A. and KULPE, S. *Extraktion von Seltenerdelementen mit Imidodiphosphorsäuretetraphenylester*. Collection of Czechoslovak chemical communications. Vol. 49, N^o. 1, 1984, 201-217.
13. MEZNIK, L. and MARECEK, A. *Eine einfache Methode zur Darstellung von Imidodiphosphorsäuretetraestern*. Zeitschrift für Chemie. Vol. 21, N^o. 8, 1981, 294-295.
14. NOUAMAN, M. ; ŽAK, Z. ; HERRMANN, E. and NAVRÁTIL, O. *The Tetraphenylester of the μ -Imido-Dithiodiphosphoric Acid and its palladium complex—crystal structures*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Vol. 619, N^o. 6, 1993, 1147-1153.
15. TEACHERS, S. *Flinn Scientific Spectrophotometer Laboratory Manual*, Flinn Scientific, Batavia, 1994, 55–60.
16. POSKANZER, A. M. and FOREMAN, B. M. *A summary of TTA extraction coefficients*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. Vol. 16, N^o. 3-4, 1961, 323-336.
17. NONE. *Approved Methode for the Physical and Chemical Examinations of Water*, The Institution of Water Engineers, 1953, 58.
18. BANDEMÉR, S. L., and SCHAIBLE, P. J. *Determination of Iron. A Study of the o-Phenanthroline Method*. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. Vol. 16, N^o. 5, 1944. 317-319.
19. PRINCE, R. G. H. and HUNTER, T. G. *The quaternary system: benzene—carbon tetrachloride—acetic acid—water at 25° C*. Chemical Engineering Science. Vol. 6, N^o. 6, 1957, 245-261.
20. Hussain, A.F. *A study of liquid – liquid extraction of Iron(III) and Iron (II) with derivative amino acid N- Acetyl- DL- Tryptophane*. Karbala University International Journal of Modern Science- Chemistry Sciences Series. Vol(7) No(1) 2009,1-15.
21. HARON, M. J. ; JAHANGIRIAN, H. ; SILONG, S. ; YUSOF, N. A. ; KASSIM, A. ; RAFIEE-MOGHADDAM, R. ; MAHDAVI, B. ; PEYDA, M. ; ANDOLLAHI, Y. and AMIN, J. *Benzyl and methyl fatty hydroxamic acids based on palm kernel oil as chelating agent for liquid-liquid Iron(III) extraction*. International journal of mecular sciencesol. Vol. 13, N^o. 2, 2012, 2148-2159.
22. NOUAMAN, M.; ŽAK, Z.; HERRMANN, E. and Navrátil, O. *The Tetraphenylester of the μ -Imido-Dithiodiphosphoric Acid and its palladium complex—crystal structures*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Vol. 619, N^o. 6, 1993, 1147-1153.