

Synthesis of Compound has the Total Chemical Formula $C_{15}H_{12}PSNO_3$ and Determination of Some of its Physical Properties and Extraction Capacity of Ions Znic (II) and Magnesium (II) ions From their Aqueous Media

Dr. Moein Nouaman *

Dr. Faisal Ahmed **

(Received 21 / 5 / 2024. Accepted 1 / 8 / 2024)

□ ABSTRACT □

The O,O-(Di)(8-quinolines)Thiophosphric acid was formulated with the chemical formula $C_{18}H_{13}PSN_2O_3$ to be used as a solvent extract of Znic (II) and magnesium (II) ions from their aqueous media.

The identification of the compound was determined using IR and NMR spectroscopy and some physical properties (melting point, color and appearance) were determined. The ratio of some elements in the prepared compound: sulfur, phosphorus and carbon was determined according to the methods mentioned in the international references UOP and ASTM and Some factors influencing the extraction process, such as stirring time, were investigated to achieve the equilibrium and concentration associated with the organic phase, the pH effect and the ratio of the aqueous phase to organic phase. The percentage of extraction were also calculated.

Keywords: Extraction (liquid - liquid) , Extraction of Magnisum, extraction of Znic.

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Associate Professor - Inorganic Chemistry at Ch. Dep - Faculty of Science – Tishreen University– Lattakia- Syria.

** Ph.D. - Department of Chemistry- Faculty of Science -Tishreen University – Lattakia- Syria. faisalahmed@gmail.com

اصطناع المركب ذو الصيغة الكيميائية المجملة $C_{18}H_{13}PSN_2O_3$ وتحديد بعض من خواصه الفيزيائية وقدرته الاستخلاصية لأيونات الزنك (II) والمغنزيوم (II) من أوساطها المائية

د. معين نعمان*

د. فيصل أحمد**

تاريخ الإيداع 2024 / 5 / 21. قُبِلَ للنشر في 2024 / 8 / 1

□ ملخص □

حضر المركب [أو، او دي (8 - ثنائي كينولين) ثيو حمض الفوسفوريك (8-quinolines)(Di)O,O, Thiophosphoric acid ذو الصيغة الكيميائية المجملة $C_{18}H_{13}PSN_2O_3$ بهدف استخدامه كمستخلص بالمذيب لأيونات الزنك (II) والمغنزيوم (II) من أوساطها المائية . حددت بنية المركب باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR ومطيافية الطنين المغناطيسي NMR وحددت بعض الخواص الفيزيائية (درجة الانصهار، اللون و المظهر) ، كما حُددت نسبة بعض العناصر الموجودة في المركب المحضر: الكبريت والفوسفور والكربون وفقاً للطرائق المذكورة في المراجع العالمية UOP و ASTM ودُرست بعض العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص مثل زمن التحريك لتحقيق أفضل نسبة استخلاص و تركيز المرتبطة في الطور العضوي وتأثير حموضة الوسط ونسبة الطور المائي إلى الطور العضوي. كما حسبت النسبة المئوية للاستخلاص.

الكلمات المفتاحية: استخلاص (سائل - سائل) ، استخلاص الزنك ، استخلاص المغنزيوم.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

* أستاذ مساعد - الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية- سورية.
** دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية- سورية. faisalahmed@gmail.com

مقدمة:

تحتوي المياه الملوثة الناتجة عن الصناعات المختلفة على مجموعة من العناصر المعدنية الضارة والسامة ، والتي لها تأثيرات سلبية على البيئة والكائنات الحية المحيطة بهذه الصناعات ، يستدعي هذا الواقع البحث عن طرائق لإزالة هذه الملوثات (العناصر المعدنية) أو تقليل تركيزها قدر الإمكان وذلك بالتخلص منها إما بفصلها أو ترسيبها وبالتالي يمكن الاستفادة منها أيضاً من خلال قيمتها الاقتصادية الكبيرة حيث تدخل في الكثير من الصناعات الاقتصادية الهامة. تُعد تقنية الاستخلاص (سائل - سائل) باستخدام مركبات عضوية مخلبية (متعددة الاسنان) وخاصة العضوية الفوسفورية من أسهل الطرق والصديقة للبيئة والفعالة [1] .

حيث استخدم العالمان (Wen) ، (Ning) هذه التقنية في استخلاص الفاناديوم باستخدام الأمين الأولي في وسط حامضي ضعيف وحصل على مردود جيد [2].

كما إن تحضير المركبات العضوية الإستيرية الفوسفورية وتشكيلها معقدات مع العناصر المعدنية تعد من أهم الطرائق الفعالة في مجال علم المواد والبحث العلمي وقد قدمت هذه المواد انجازات رائعة وتطبيقات مختلفة بما تمتلكه من صفات مثيرة للاهتمام سواء في مجال الناقلية الكهربائية والمغناطيسية والكيمياء البنوية والمعدنية والوسائط مثل المركب: ثنائي-(2- إيتيل هكسيل) حمض الفوسفوريك صيغته (C₁₆H₃₅PO₄) ورمزه (D2EHPA) حيث قام العالمين (Zamani) و (Shiri) بدراسة كفاءته باستخلاص أيونات (Mg(II) ، Cd(II) ، Pb(II) [3].

لوحظ من خلال الدراسات المرجعية أن هناك العديد من الايونات المعدنية تشكل مع كواشف (مرتبطات) تحمل الجسر O-P-O معقدات ملونة تذوب بالمذيبات العضوية ولا تذوب في الماء بحيث يمكن استخلاص هذه الأيونات عن طريق انتقالها من الطور المائي إلى الطور العضوي بتشكيلها هذه المعقدات [4,5,6,7].

اهمية البحث واهدافه:**❖ اهداف البحث**

- اصطناع المركب (ثنائي) (8-كينولين) ثيو حمض الفوسفوريك الجديد وتحديد بعضا من خواصه الفيزيائية ودراسة بنيته وبعض خواصه وفق الامكانيات المتوفرة.
- دراسة إمكانية المركب لاستخلاص بعض ايونات المعادن مثل المغنيزيوم النموذجي (Mg(II) ، و انتقالي مثل التوتياء (Zn(II) وفصلهما عن بعضهما البعض على اساس تشكيل معقدات مخبرياً .

❖ اهمية البحث:

- الوصول إلى طرائق جديدة لاصطناع المرتبطات والمعقدات.
- قد يكون لهذه المعقدات أهمية في بعض مجالات العلوم الكيميائية والصيدلانية والطبية حيث تستخدم في المعالجات السرطانية وفي تقنيات التفاعلات الكيميائية كمحفزات.

طرائق البحث ومواده:**1- أدوات البحث :**

- جهاز تقطير بسيط ، حوجلات ، مبخر دوار ، قمع بوخزر ، ميزان حرارة ، سخانة (تحريك + حرارة) ، ماصات .
- أنابيب زجاجية مدرجة (30ml) ، بياشر، مبرد عكوس ، قمع ، حامل معدني ، ورق ترشيح ، أرلينات.

2- الأجهزة المستخدمة:

- جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).
- Jascow -Infrared Spectrophotometer Fourier Transform FT/IR- spectrum - 460 plus .
- جهاز درجة الانصهار (Electrothermal Melting Point Apparatus)
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي (Agimatic P- Selecta 243)
- ميزان حساس نوع (Sartorius BL- 210S).
- مقياس PH (PHMP225 - pH meter)
- جهاز التحليل الضوئي (السبكتروفوتوميتر) (UV-visible spectrophotometer)
- جهاز المصباح ذو الفتيل لتحديد نسبة الكبريت الكلي في المواد العضوية (The wick lamp)
- جهاز الليكو لتحديد نسبة الكربون في المواد العضوية (LECO- F10- Apparatus)
- جهاز الطنين المغناطيسي NMR (هيئة الطاقة الذرية)

3- مكان البحث واجراء القياسات:

- ✗ مخبر مصفاة بانياس المركزي (2023)
- ✗ مخابر الكيمياء في كلية العلوم -جامعة تشرين(2021).
- ✗ مخابر الكيمياء في كلية العلوم - جامعة طرطوس(2024).

4- المواد المستخدمة :

معدن الصوديوم (98%) من انتاج شركة Qualikems (الهند) ، كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) من انتاج شركة MEREK (المانيا) ، حمض الكبريت من انتاج شركة SCP (انكلترا) ، تولوين من انتاج شركة Riedel (انكلترا)، أسيتون من انتاج شركة chem lab للكيموايات (سوريا) ، كحول من انتاج شركة chem lab للكيموايات (سوريا) ، (8)-هدروكسي كينولين من انتاج BDH (انكلترا)، كلوريد المغنيزيوم ($MgCl_2$) انتاج شركة MERK (المانيا).

طريقة البحث :

صُنِعَ المركب الجديد] او، او دي(8 - ثنائي كوالين) ثيو حمض الفوسفوريك]

$O,O-(Di)(8-quinolines)Thiophosphoric acid$ يهدف استخدامه كمستخلص بالمذيب لأيونات الزنك و المغنيزيوم من أوساطها المائية ، وُحُدَّتْ بنية المركب و نسبة بعض العناصر الموجودة في \rightarrow مثل: الكبريت والفوسفور والكربون ، وُحْضِرَتْ له محاليل في المذيب ، وُدُرِسَتْ بعض العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص مثل زمن الخلط وتركيز المرتبطة في الطور العضوي وتغير قيم pH الوسط المائي ونسبة الطور المائي إلى الطور العضوي . كما حسبت النسبة المئوية للاستخلاص [8-9] .

طريقة تحضير المركب: $C_{18}H_{13}PSN_2O_3$

يحضر المركب $O,O-(Di)(8-quinolines)Thiophosphoric acid$ من موادها الأساسية ويرمز لها هنا ولاحقاً بالاختصار (HA) [10].

1. تحضير مركب ثلاثي كلوريد ثيوفوسفوريل $PSCl_3$:

تُعتبر مركبات ثلاثي كلوريد الفوسفور وثلاثي كلوريد ثيوفوسفوريل مركبات سامة، لذلك يجب أن يتم التعامل بها أو معها ضمن ساحة [11].

يوضع في حوجلة ثنائية الفوهة سعة (100ml) كمية من ثلاثي كلوريد الفوسفور PCl_3 مقدارها g (68.75) (0.5 mol)، وكمية من الكبريت الأصفر (S) مقدارها (16 g) (0.5 mol)، ثم يضاف للمزيج بواسطة قمع زجاجي كمية مقدارها 3mg من كلوريد الألمنيوم اللامائي $AlCl_3$ كوسيط.

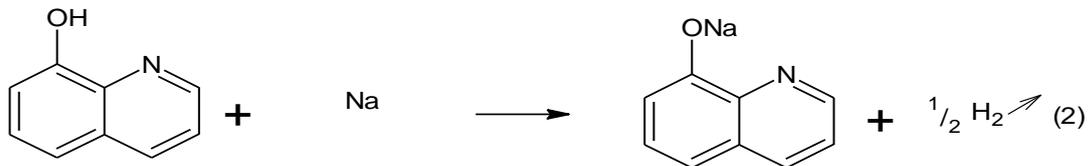
تُغلق إحدى فتحات الحوجلة بمكثف مرتد ينتهي بأنبوب يحتوي $CaCl_2$ (لمنع دخول الرطوبة إلى التفاعل)، ثم يحرك المزيج بعد وضعه في الفتحة الأخرى من الحوجلة ميزان حرارة زئبقي ذو مجال كبير، بعد ذلك يتم تسخين الحوجلة بالتدريج وببطء حتى ذوبان الكبريت، إذ يلاحظ فوران بعد بدء التفاعل لا يلبث أن يتكاثف البخار الناتج ويرتد إلى الحوجلة واختفاء الكبريت دليل انتهاء التفاعل، ثم يسخن بعد ذلك لفترة وجيزة ثم تبرد الحوجلة، ويوصف التفاعل بالمعادلة التالية:



يُنقل ناتج التفاعل من الحوجلة إلى قمع فصل، يضاف 300ml ماء مقطر إليه على ثلاث دفعات منفصلة (100ml لكل دفعة) (الهدف من إضافة الماء هو التخلص من PCl_3 المتبقي غير المتفاعل وإزالة الكبريت S أيضاً إن وجد)، يخض محتوى قمع الفصل (يجب أن يكون الخض خفيفاً حتى لا يتشكل مستحلب)، بعد عملية الخض يترك القمع ليستقر إلى أن ينفصل الطوران العضوي والمائي، ثم تفصل طبقة $PSCl_3$ وهي الطبقة السفلى لأنها أكبر كثافة من الماء، يضاف بعد ذلك إلى طبقة $PSCl_3$ كمية من $CaCl_2$ للتخلص من الماء المتبقي ويقطر عند الدرجة $125^\circ C$ ، فكان المرود حوالي 65% فما فوق.

2. تحضير مركب أوكسي كينولات الصوديوم C_9H_6PNONa

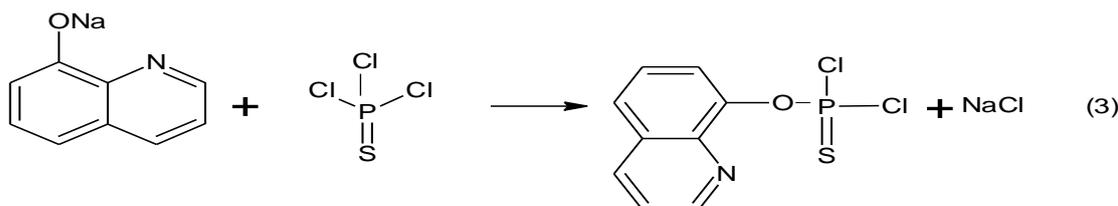
يُضاف كمية من 8-هيدروكسي كينولين (29 g) (0.1 mol) إلى حوجلة سعة (500 ml) تحوي كمية من معدن الصوديوم النقي (4.6 g) (0.1 mol) الموجودة في مذيب من الاكزالين الخالي من الرطوبة (في جو خامل) مع التحريك لمدة نصف ساعة حسب المعادلة (2) ثم التسخين حتى انصهار كامل الصوديوم فتشكل راسباً أصفر هو عبارة عن أوكسي كينولات الصوديوم ويقسم إلى قسمين متساويين (a)، (b).



3. تحضير مركب O-(8-كينولين)-8-ثنائي كلوريد تيو الفوسفوريل $C_9H_6PNOSCl_2$

O-(8-quinoline)thiophosphoryl dichloride

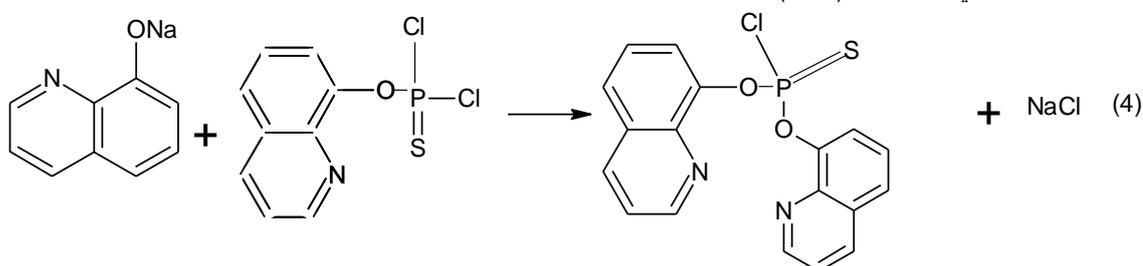
يوضع القسم (a) الناتج عن المعادلة (2) في حوجلة سعة (500ml) ثم تبرد في حمام ثلجي ويُضاف بعد ذلك إلى محتوياتها كمية (17 g) (0.1 mol) من $PSCl_3$ لأن التفاعل ناشر للحرارة ومع التحريك لمدة ثلاث ساعات، يسخن بعدها المزيج لمدة نصف ساعة لترسيب كلوريد الصوديوم الناتج عن التفاعل والحصول على انحلال جيد للمركب المطلوب، ثم يبرد ويرشح الناتج لفصل الراسب مع الاحتفاظ بالرشاحة حسب المعادلة (3).



4. تحضير مركب (ثنائي) - (8-كينولين) كلوريد تيو الفوسفوريل $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{PNO}_2\text{SCl}$

(Di)(8-quinoline) thiophosphoryl chloride

يضاف الناتج في المعادلة (3) إلى القسم (b) الناتج في المعادلة (2) في حوجلة واحدة و يحرك المزيج لمدة حوالي ثلاث ساعات ثم يسخن حتى الغليان لمدة ساعتين يبرد الناتج وتوضع الحوجلة في المبرد الدوار لتقطير المذيب (الاكزالين) ينتج عن العملية راسب برتقالي اللون حسب المعادلة (4)، يجفف ويعاد بلورته من الاسيتون وقد قيست درجة انصهاره التي بلغت 146°C .

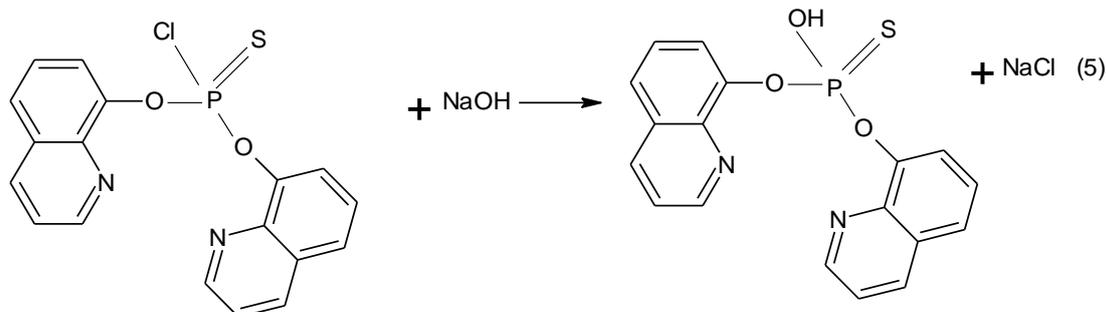


.5

تحضير المرتبطة: [او، او دي (8 - ثنائي كينولين) تيو حمض الفوسفوريك]

O,O-(Di)(8-quinolines)Thiophosphoric acid

يُعامل الراسب الناتج عن المعادلة (4) بمحلول ماءات الصوديوم تركيز (0.1mol) حسب المعادلة (5) فيتشكل مركب بني و يعاد بلورته بالكحول الإيثيلي ثم يجفف وقد قيست درجة انصهاره التي بلغت 130°C .



طريقة الاستخلاص :

- لإجراء تجارب الاستخلاص على كل من أيونات الزنك (II) والمغنزيوم (III).حضرت محاليل مائية حاوية على تراكيز (0.01) mol/L من كلوريد الزنك المائي وكلوريد المغنزيوم كل على حدا [12-13] .
- مُزجت حجوم متماثلة من المحاليل المائية الحاوية على الايونات المذكورة مع المحاليل العضوية للمرتبطة (HA) في انابيب اختيار ساعة كل واحد منها (20ml) مجهزة بسدادة زجاجية (5ml من الطور العضوي الحاوي على المرتبطة بتركيز (0.01)mol/L المنحلة بالاكزالين و 5ml من الطور المائي الحاوي على الايونات المذكورة بتركيز (0.01)mol/L)) وجرى خلطها بواسطة آلة تدور رأساً على عقب عند درجة حرارة الغرفة وبعد عملية التحريك تركت

المحاليل لتهدأ مدة ساعتين بعد ذلك فصل الطورين عن بعضهما البعض بواسطة قمع فصل وجرى تحديد كل من تركيز الزنك والمغنيزيوم الموجودة في الطور المائي بواسطة جهاز UV-VIS كما عينت التراكيز في الطور العضوي بأخذ الفرق بين تركيزها في الطور المائي البدائي وتركيزها فيه بعد عملية الاستخلاص.

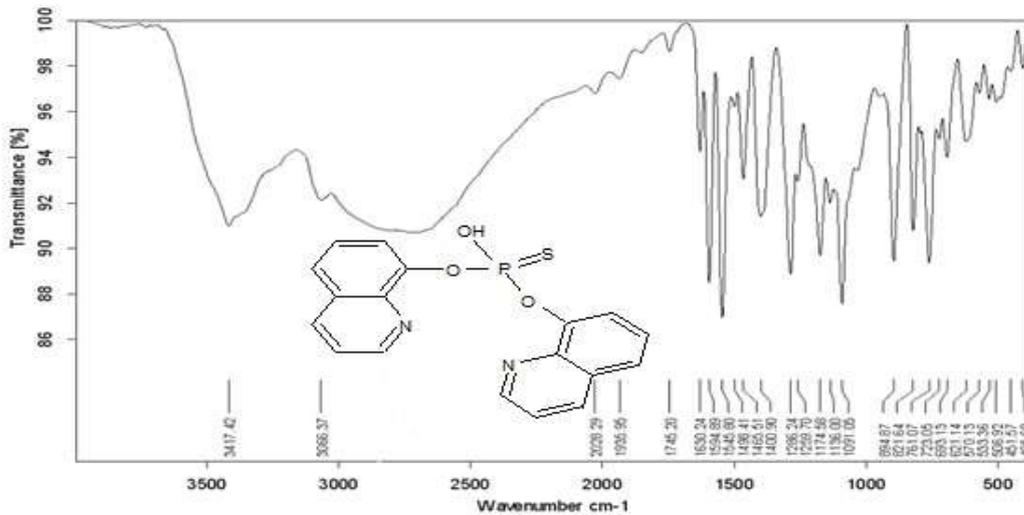
• قبل إجراء عملية الاستخلاص استخدم المذيب فقط (اكزالين) دون وجود المرتبطة (HA) مع المحاليل المائية لكل من المنغنيز والمغنيزيوم وقد أظهرت التجارب ان ليس هناك أي مساهمة من قبل المذيب في نقل هذه الشوارد الى الطور العضوي.

النتائج والمناقشة:

درست المرتبطة المحضرة بواسطة مطيافيتا (IR) و (NMR) و حددت نسبة بعض العناصر الموجودة فيها.

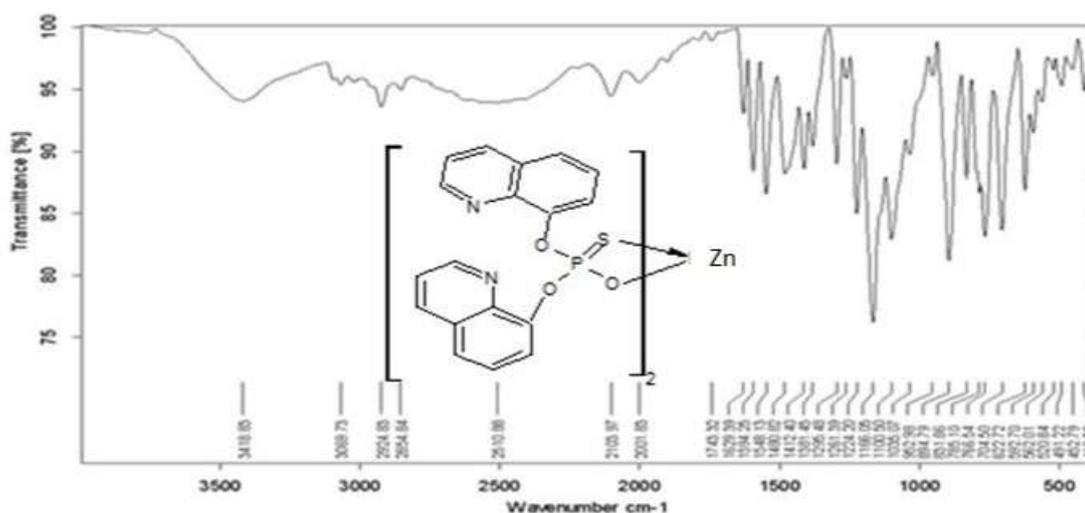
1 - مطيافية IR :

• أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل (1) للمركب C₁₅H₁₂PSNO₃ (HA) عصابة امتصاص عريضة عند cm⁻¹ (3417) تعود الى اهتزاز الربطة (O-H) كذلك عصابات امتصاص عند cm⁻¹ (1594,1498) تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود عصابة الامتصاص cm⁻¹ (761) إلى اهتزاز الرابطة (P = S).



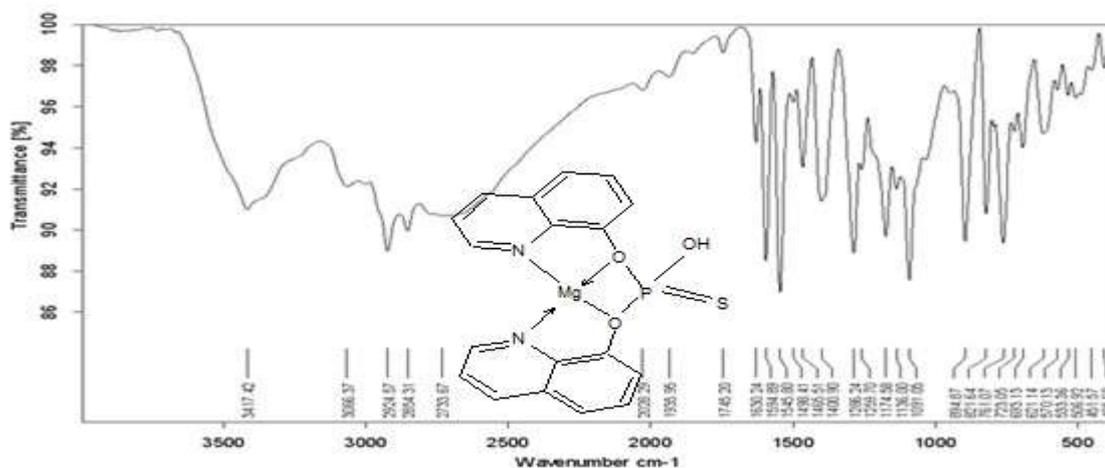
الشكل (1): يبين : طيف IR للمركب C₁₈H₁₃PSN₂O₃ (HA)

• أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل (2) للمعقد (HA + Zn) اختفاء عصابة امتصاص العائدة للرابطة (O-H) كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص cm⁻¹ (761) إلى cm⁻¹ (739) والعائدة إلى اهتزاز الرابطة (P = S) ويبدل ذلك على أن ارتباط أيون الزنك مع المرتبطة تم مع ذرة الأوكسجين في الرابطة (O-H) وذرة الكبريت في الرابطة (P = S) وهذا يتوافق مع نظرية بيرسون للحموض القاسية والليينة وأيضاً للأسس القاسية والليينة وما يقع بينهما إذ يعتبر أيون النيكل Zn²⁺ حمض محايد لذلك يفضل الارتباط مع ذرة الكبريت ذات الحموضة الليينة وذرة الأوكسجين ذات الحموضة القاسية وتشكيل معقد ثابت.



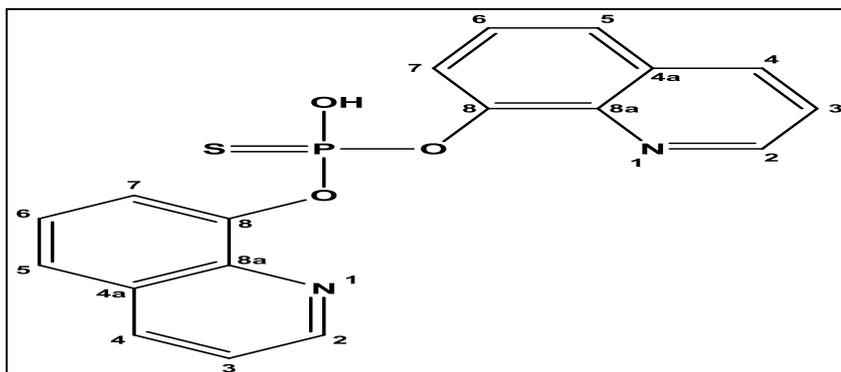
الشكل (2): يبين مطيافية IR للمعقد $(C_{18}H_{12}PSNO_3)_2Zn$

أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل (3) للمعقد (3) ($HA + Mg$) انزياح عصابة امتصاص cm^{-1} (1286) إلى cm^{-1} (1259) والعائدة إلى اهتزاز العائدة للرابطة (C-N) ، كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص cm^{-1} (1198) إلى cm^{-1} (1225) والعائدة إلى اهتزاز الرابطة (P-O) وهذا يدل على أن التعقيد تم بين ذرتي الأكسجين التابعتين للروابط (C-N ، P-O) وأيون المغنيزيوم وهذا يتوافق مع نظرية بيرسون للحموض القاسية واللينة وأيضاً لئأسس القاسية واللينة و ما يقع بينهما، وبما أن Mg^{2+} حمض قاسي يفضل الارتباط مع الأكسجين ذي الاساس القاسي وتشكيل معقد ثابت حسب المرجع الألماني[13].



الجدول (3): يبين مقارنة قمم امتصاص بعض الروابط للمركب HA اعتماداً على مطيافية IR

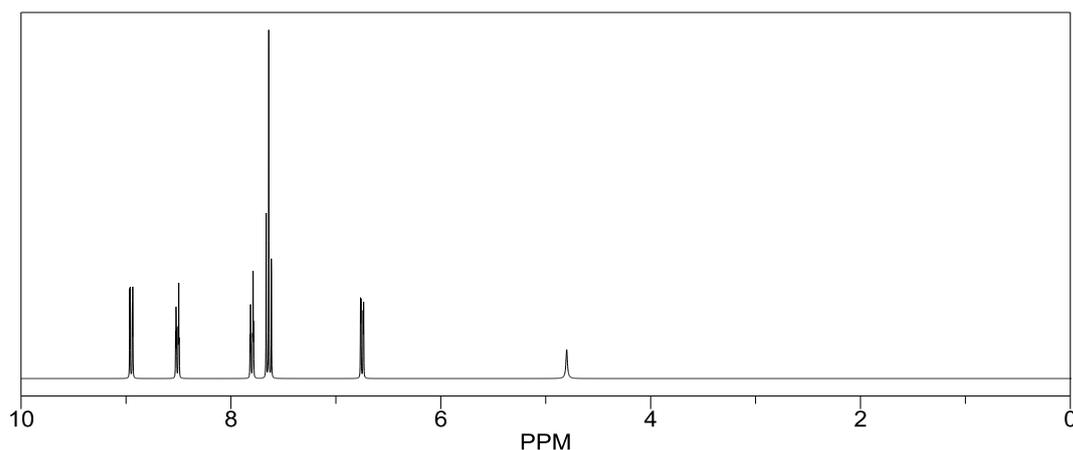
مطيافية الطنين المغناطيسي NMR للمركب HA:



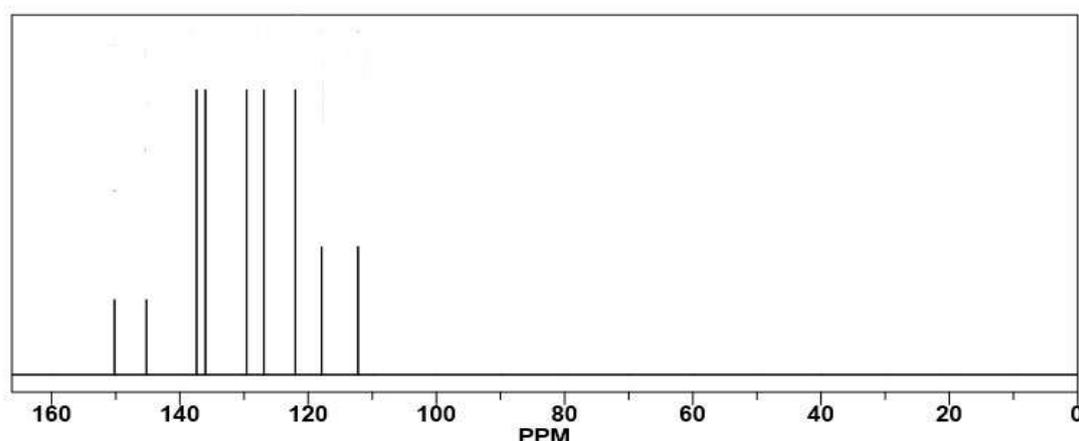
الشكل (4): يبين الصيغة المفصلة للمركب HA

a) $^1\text{H-NMR}$ & (PPM)

δ =4.8(s,1H,OH) ; 8.95(s,1H,C2); 7.64(s,1H,C3) ; 8.51(s,1H,C4)
7.80(s,1H,C5) ; 7.64(s,1H,C6); 6.75(s,1H,C7).

b) $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO-d₆) ;& (ppm)

δ =150.2(C2) ; 122(C3) ; 136(C4) ; 132(C4a) ; 117.9(C5) ; 126.9(C6) ; 112.2(C7) ;
145(C8) ; 130(C8a).



- نتائج التحليل العنصري (C,S,P) للمرتبطة (HA) :
كانت نتائج التحليل العنصري للمركب متوافقة مع القيم المحسوبة نظرياً لها، كما هو موضح في الجدول (2).

الجدول رقم (2) يبين: نتائج التحليل العنصري للمركب (HA)

التحليل العنصري	Carbon %	Sulfur %	PHosphorous %
النسبة المئوية للعناصر نظري	56.96	10.12	9.8
النسبة المئوية للعناصر عملي	55.3	9.7	9.12

ملاحظة:

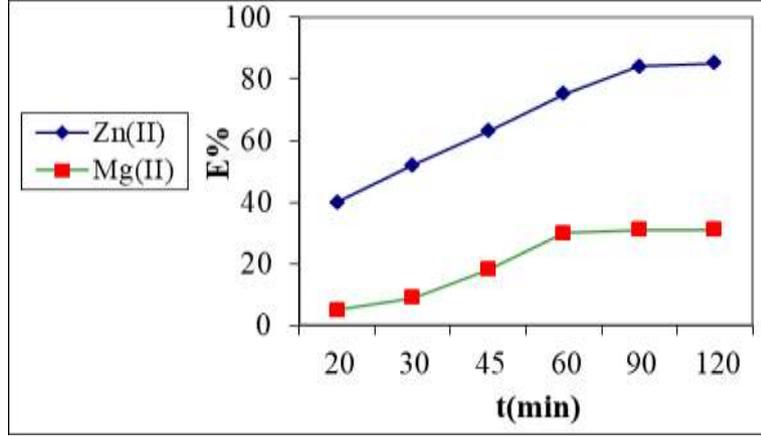
- حُددت نسبة الكبريت في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية ASTM D--1266 – 70 [14].
- حُددت نسبة الفوسفور في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية ASTM D-3231 [15].
- حُددت نسبة الكربون في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية UOP- 703 [16].

2 - نتائج دراسة القدرة الاستخلاص للمرتبطة (HA) :

أجريت تجارب الاستخلاص على أيونات Zn(II) و Mg(II) وذلك باستخدام المرتبطة (HA)، وإن الشروط المثالية لاستخلاص الأيونات المذكورة حددت من خلال العلاقة بين نسبة الاستخلاص وتغير المتحولات التجريبية مثل زمن الخلط وتركيز المرتبطة في الطور العضوي وحجم الطور المائي إلى العضوي وتغير قيمة PH الطور المائي.

1. تأثير الزمن في نسبة الاستخلاص

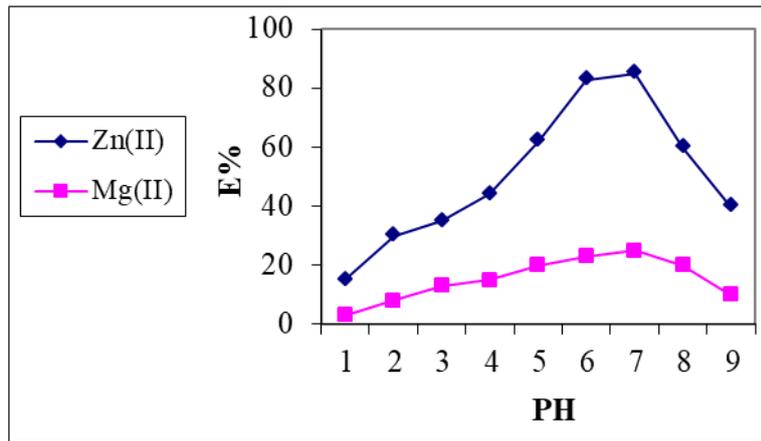
درست نسبة الاستخلاص بتغير الزمن في المجال (0 - 120) دقيقة وقد تبين نتيجة الدراسة أن أفضل نسبة استخلاص عند أقل زمن هو (90) دقيقة كما هو مبين بالشكل (4).



الشكل (4): يبين العلاقة بين الزمن ونسبة استخلاص كل من Mg(II), Zn(II)

2. تأثير تغير قيم pH في نسبة الاستخلاص

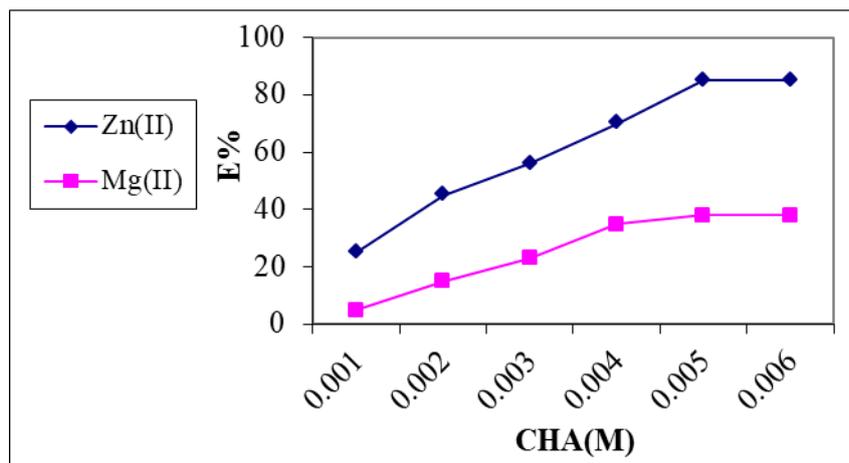
إن الانتقائية المرجوة في غالبية تجارب الاستخلاص تعتمد بشكل أساسي على المراقبة الدقيقة لقيمة الـ pH. لذلك تم دراسة تأثير قيمة الـ pH للطور المائي في نسبة الاستخلاص وذلك باستخدام محاليل موقية من فوسفات أحادية الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم، ويبين الشكل (5) أن أفضل مجال لقيمة الـ pH تكون فيها نسبة الاستخلاص أعظمية هي (6-7)، وإن نسبة الاستخلاص كانت قليلة عند قيم الـ pH المنخفضة والمرتفعة، ويمكن تفسير ذلك أنه في الوسط الحامضي يمكن للمرتبطة أن تتبرتن بوجود شوارد الهيدروجين وبالتالي لا يمكن أن تشكل معقد مع الأيونات المعدنية الموجبة الموجودة فيه. أما في الوسط القلوي، يمكن تفسير التناقص بالمردود بتشكيل رواسب الهيدروكسيد للأيونات المدروسة في الطور المائي وبالتالي تعثر عملية تشكل المعقد مع المرتبطة الموجودة في الطور العضوي. لكن في الوسط المعتدل والحامضي الخفيف كانت أفضل قيم للاستخلاص نظراً إلى ثبات هذه المرتبطة في هذا المجال حيث أبدت المرتبطة خصائص انتقائية بالنسبة للمغنيز الثنائي التكافؤ [17].



الشكل (5) : يبين العلاقة بين قيم pH ونسبة استخلاص كل من Mg(II), Zn(II)

3. تأثير تركيز المرتبطة

درس تأثير تركيز المرتبطة في الطور العضوي في نسبة الاستخلاص وذلك باستخدام تراكيز مختلفة للمرتبطة مع ثبات قيمة الـ pH الوسط. يبين الشكل (6) أن أعلى نسبة استخلاص كانت عند التركيز (0.005M) بالنسبة لأيونات الزنك (90%) بينما لأيونات المغنيزيوم (30%).



الشكل (6): يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة HA ونسبة استخلاص كل من Zn(II), Mg(II)

4. تأثير نسبة الطور المائي على الطور العضوي

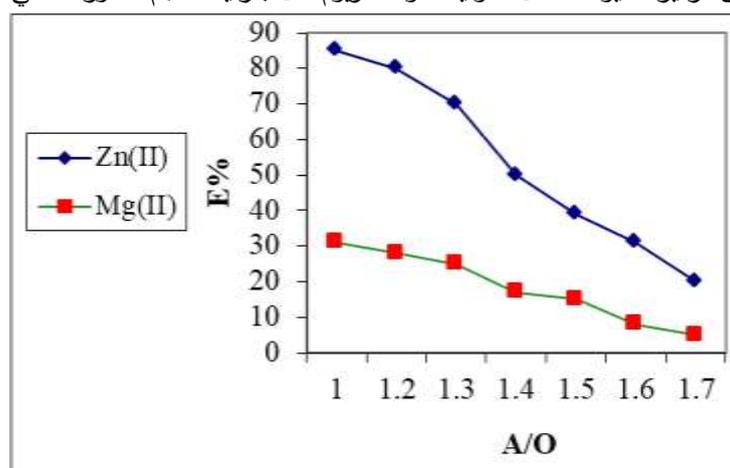
إن نسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O) هو واحد من العوامل المهمة التي تؤثر في فعالية الاستخلاص ويؤثر فيه تأثير كبيراً. أن العلاقة بين نسبة الاستخلاص (E) والنسبة (A/O) يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية [18]:

$$E\% = \frac{D}{D + A/O} * 100$$

حيث:

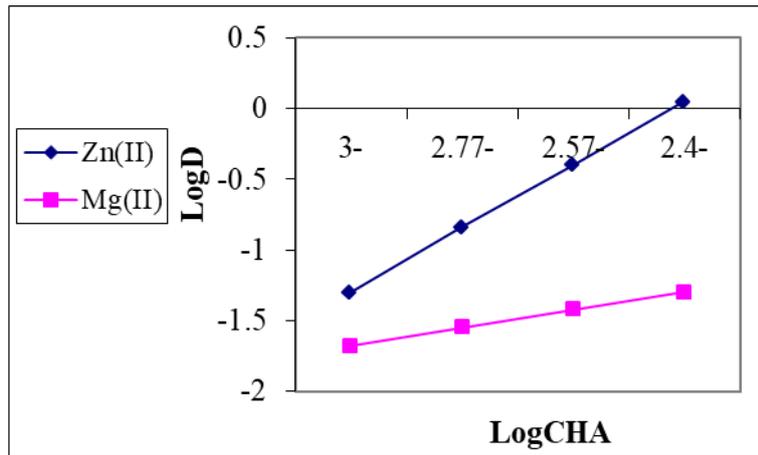
D/ هي نسبة التوزع وتساوي تركيز الأيون المعدني في الطور العضوي على تركيزه في الطور المائي.
A/ هي حجم الطور المائي /O هي حجم الطور العضوي.

توضح العلاقة السابقة أن نسبة الاستخلاص (E) تنخفض بازدياد النسبة (A/O) كما هو مبين بالشكل رقم (7) والسبب في ذلك هو أن تركيز الأيونات لكل التوتياء والمغنسيوم تقل بازدياد حجم الطور المائي A.



الشكل (7): يبين العلاقة بين النسبة (A/O) ونسبة الاستخلاص كل من أيونات Zn (II), Mg(II)

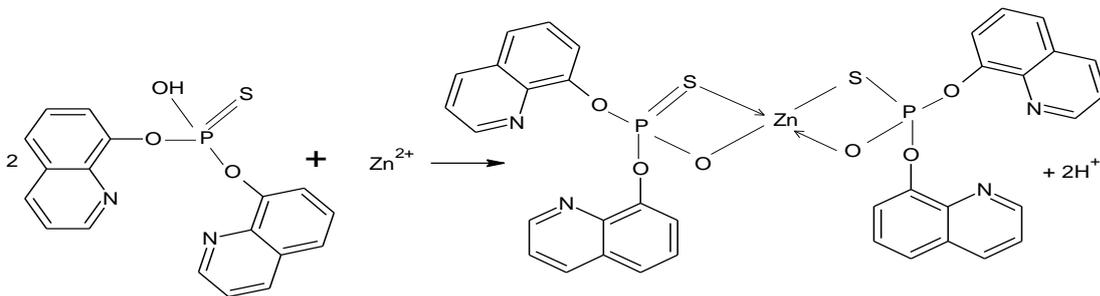
حددت استكمومية المعقدات المتشكلة بالنسبة إلى أيونات التوتياء او الزنك والمغنيزيوم وذلك من تجارب دراسة تغير تركيز المرتبطة C_{HA} على نسبة الاستخلاص، حيث تم تمثيل اللوغارتم العشري لمعامل التوزع $LogD$ مع اللوغارتم العشري لتركيز المرتبطة $LogC_{HA}$ بيانياً نتيجة لهذا التمثيل تم الحصول على مستقيم ميله يمثل النسبة الاستكمومية للمعقدات المتشكلة بين الأيونات المذكورة والمرتبطة وفي حالة المنغيز كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً (2) أي أن نسبة الارتباط بين أيون الزنك والمرتبطة كانت (1:2) مرتبطة : أيون وفي حال أيون المغنيزيوم كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً (1) أي أن نسبة الارتباط بين أيون المغنيزيوم والمرتبطة كانت (1:1) مرتبطة: أيون كما هو مبين بالشكل (8).

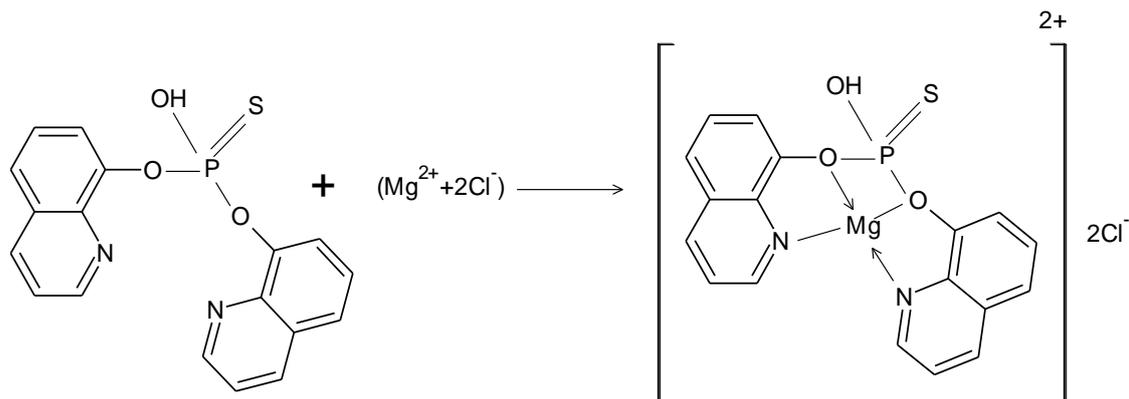


الشكل (8): يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة HA وعامل التوزع D لكل من أيونات Zn (II), Mg(II)

• المعادلات المقترحة لتفاعل المرتبطة HA مع أيونات المنغيز والمغنيزيوم:

ان المرتبطة المحضرة تحوي ذرات مانحة ومستقبلة للالكترونات فهي من الممكن أن تشكل روابط تساندية أو روابط تبادل أيوني ويمكن كتابة معادلة تفاعل المرتبطة (HA) مع كل ايون Zn(II) وايون الفاناديوم Mg(II) كمايلي: التفاعل الأول : حيث تلعب المرتبطة دور الحمض ويكون التفاعل تبادل أيوني أما التفاعل الثاني فهو تلعب المرتبطة دور مرتبطة معتدلة ويتشكل معقد ملحي .





الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- يستنتج من الدراسات الطيفية وغيرها إن المركب المحضر الجديد هو المركب المطلوب و الذي يحتوي على ذرات أزوت وأوكسجين و كبريت مانحة للإلكترونات تساعد في تشكيل المعقدات مع أيونات $Mg(II)$ ، $Zn(II)$.
- أبدت المرتبطة مقدرة عالية على استخلاص أيونات الزنك وكانت النسبة 90% في حين كانت ضئيلة في استخلاص أيونات المغنيزيوم 30% ويعود السبب في انخفاض نسبة استخلاص المغنيزيوم إلى الإعاقة الفراغية الناتجة عن حلقات العطرية في المركب HA .
- من خلال دراسة أفضل زمن للتحرير للحصول على أفضل نسبة استخلاص كان بحدود 90 دقيقة .
- تبين من خلال دراسة تغير قيم ال PH بتغير مردود استخلاص للأيونيين باستخدام المرتبطة المحضرة أعلى مايمكن في مجال الوسط الحامضي الضعيف والمعتدل تقريباً.
- تبين من خلال دراسة تغير قيم استخلاص أيون الزنك بدلالة تغير تركيز المرتبطة في الطور العضوي عند قيمة PH ثابتة كانت أفضل قيمة عند التركيز 0.005 m/L لأيون الزنك .
- زيادة حجم الطور المائي إلى الطور العضوي يؤدي إلى انخفاض مردود الاستخلاص.
- أظهرت التجارب ان ليس هناك أي مساهمة من قبل المذيب في نقل هذه الشوارد الى الطور العضوي.

التوصيات:

- دراسة البنية البلورية للمركب المحضر والمعقد الناتج بعد عملية التعقيد مع الأيونات المعدنية باستخدام مطيافية XR-D .
- دراسة مطيافية NMR للمعقدات الناتجة عن التعقيد.
- العمل على تحضير مركبات عضوية فوسفورية أخرى تمتلك بنى مختلفة وتعمل على استخلاص أيونات معدنية مختلفة وبمردود جيد.

References:

- [1] CASNY, D.R. *Towards hydroperoxo vanadium complexes: the X-ray crystal structure of a peroxovanadium(V) complex containing $V(O_2)(RCO_2H)(H_2O)_2$ cluster with hydrogen bond inter linkages*, Chem Commun, Cambridge, U.K., 2001, 921–922.
- [2] WEN, J ; NING , H. *Modeling of liquid–liquid extraction of vanadium with primary amine N1923 in H_2SO_4 medium*. Volume 177, 2018 Pages 57–65.
- [3] SHIRI, Y, Z ; ZAMANI, A, A. *Amelioration of extraction - separation efficiency of ZN(II) , Cd(II) and Pb (II) ions with bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid in the presence of a water - soluble N4 - type Schiff base ligand separation and purification technology*, v.66pp, 2009.98-103.
- [4] SUGITA, I; HIROYUKI, O. *Solvent extraction research and development* ,Japan ,vol . 24, no 2, 2017. 61-69.
- [5] FAKHARI, A, R; KHORRAMI, A, R. 2005, *Synthesis and analytical application of a novel tetradentate N_2O_2 Schiff base as achromogenic reagent for determination of nickel in some natural food samples* , talanta, v.66, pp, 2005, 813-817.
- [6] JING, X ; Cao, H. *Rapid selective extraction of V(V) from leaching solution using annular centrifugal contactors and stripping for NH_4VO_3* , technology, Volume 187, 2017, Pages 407-414.
- [7]- BEKLEMISHEV, C, G; DMITRIENKO, S, G. *Solvents extraction of metals with macrocyclic reagents and its analytical applications* , new York, 1997, 615-625.
- [8] NEELAKANTAM, F, A. 2009, *Preparation of benzalacetophenone, their using in the extraction of Fe(III), Ni(II), V(II), U(II)*, Molecules, 23, 86.
- [9] NOUAMAN, M; AHMED, F. 2019. *Synthesis of $C_{16}H_{14}PSNO_3$ and determination of some of its physical properties and extraction capacity of vanadium ions (V) and nickel (II) from their aqueous media*. Tishreen University , Lattakia, Syria ,6-8.
- [10] NOUAMAN, M; AHMED, F. 2020, *Synthesis of quinolin-8-yl tolyl hydrogen phosphate and determination of its extraction capacity of magnesium ions (II), vanadium (V) and nickel (II) from its aqueous media*. Tartus University, Syria ,6-8.
- [11] Zharg, D; Qizhao. 2020, *Sustainable recovery of nickel, molybdenum, and vanadium from spent hydroprocessing catalysts by an integrated selective route*.
- [12] Chauhan, A; Klerk, A. 2021, *Acidified Ionic Liquid Assisted Recovery of Vanadium and Nickel from Oilsands Bitumen*, American Chemical Society, USA, 35, 7, 5963–5974.
- [13] VER Deutscher verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig .1976 VLN 152-915/29/76.
- [14] American Society for Testing and Materials. 1999, *stander test method for sulfur in petroleum products (lamp method)*, American, ASTM- D1266-70.
- [15] American Society for Testing and Materials. 1999, *Method for phosphorus in organic material* , Designation, American, ASTM- D3231-99.
- [16] Universal Oil Products. *Carbon on catalyst by (leco) wide range determinator*. UOP-703,
- [17] George, A ; Veni, X. 2022, *Regeneration study of MB in recycling runs over nickel vanadium oxide by solvent extraction for photocatalytic performance for wastewater treatments* ,Tamil Nadu , India, Volume 211, 112970.
- [18] Chmielewski ,S; Urbtiski, W. 1997, *Separation technologies for metals recovery from industrial wastes* ,Poland. 45, 333-344.
- [19] Wang, Y ; Yuan, H. *Research on extraction of zinc from spent pickling solution using Aliquat 336*, Hydrometallurgy, Australia, Volume 193, May 2020, 105322.
- [20] Liu, B; Han, C. *Extraction and separation of strategic precious Ag from low-grade Mn-Ag ores in China: A short review of co-leaching and selective leaching processes*, Hydrometallurgy, Australia, Volume 227, August 2024, 106316.

