

## اصطناع المركب $C_{16}H_{14}PSNO_3$ وتحديد بعض من خواصه الفيزيائية وقدرته الاستخلاصية لأيونات الفاناديوم (V) والنيكل (II) من أوساطها المائية

الدكتور معين نعمان\*

فيصل أحمد \*\*

(تاريخ الإيداع 25 / 8 / 2019. قُبِلَ للنشر في 11 / 11 / 2019)

### □ ملخص □

حُضِرَ المركب اورتو الكريزول- اوكسي الكينولينات تيو هيدروكسي الفوسفات أوألفوسفوريل ذو الصيغة الكيميائية  $C_{16}H_{14}PSNO_3$  المجملة بهدف استخدامه كمستخلص بالمذيب لأيونات معدني النيكل (II) والفاناديوم (V) من أوساطها المائية .

حُدِدَت هوية المركب باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR وحددت بعض الخواص الفيزيائية (درجة الانصهار، اللون و المظهر) ، كما حُدِدَت نسبة بعض العناصر الموجودة في المركب المحضر: الكبريت والفوسفور والكربون وفقاً للطرق المذكورة في المراجع العالمية UOP و ASTM ودرست بعض العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص مثل زمن التحريك لتحقيق التوازن و تركيز المرتبطة في الطور العضوي وتأثير حموضة الوسط ونسبة الطور المائي إلى الطور العضوي . كما حسبت النسبة المئوية للاستخلاص وثابت الاستخلاص.

**الكلمات المفتاحية:** استخلاص (سائل - سائل) ، استخلاص الفاناديوم ، استخلاص النيكل ، اصطناع مركبات عضوية فوسفورية .

\* أستاذ مساعد - الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية- سورية

\*\* طالب دكتوراه - الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية- سورية

البريد الإلكتروني: [Feisal\\_Ahmad@yahoo.com](mailto:Feisal_Ahmad@yahoo.com)

## 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

Dr. Moein Nouaman \*

Faisal Ahmed \*\*

(Received 25 / 8 / 2019. Accepted 11 / 11 / 2019)

### □ ABSTRACT □

The ortho-chrysol-oxy-quinolines ThiO-hydroxy-phosphate or phosphorous was formulated with the chemical formula  $C_{16}H_{14}PSNO_3$  to be used as a solvent extract of nickel (II) and vanadium (V) ions from their aqueous media.

The identification of the compound was determined using IR 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 water-to-organic ratio. The percentage of extraction and the extraction constant were also calculated.

**Keywords:** Extraction (liquid - liquid) , Extraction of vanadium, extraction of nickel, synthesis of phosphorous compounds.

---

\* Assistant Professor - Inorganic Chemistry- Department of Chemistry - Faculty of Science – Tishreen University–Lattakia- Syria

\*\* PhD student - Inorganic Chemistry- Department of Chemistry - Faculty of Science –Tishreen University – Lattakia- Syria.

## مقدمة:

إن المياه والمخلفات الصناعية الناتجة عن الصناعات المختلفة غالباً ما تكون ملوثة بمجموعة من العناصر الكيميائية الضارة والسامة ، وبما ان لهذه العناصر تأثيرات سلبية على البيئة يجب إزالتها أو تخفيض تركيزها ما أمكن من هذه المياه قبل وصولها إليها ، و بالإضافة إلى الأهمية البيئية يمكن ان تكون لبعض هذه العناصر مردود اقتصادي كونها عالية الثمن وتدخل في العديد من الصناعات الاقتصادية الهامة والمفيدة [1].

تُعد تقنية الاستخلاص (سائل - سائل) باستخدام مركبات عضوية (شيلات) وخاصة العضوية الفوسفورية من أسهل الطرق والصديقة للبيئة والفعالة [2-4] .

لوحظ من خلال الدراسات المرجعية أن هناك العديد من الأيونات 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 [5].

إن تحضير المركبات العضوية الفوسفورية وتعقيدها مع العناصر المعدنية يعد واحدة 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 والتبادل الأيوني والوسائط [6-12] .

## أهمية البحث وأهدافه:

### ❖ أهداف البحث

- اصطناع مرتبطة أستر أورثو الكريزول - أوكسي الكينولينات تيو هيدروكسي الفوسفات جديدة وتعقيدها مع بعض المعادن الانتقالية (Ni(II) ، V(V) ودراسة بنيتها وبعض خواصها وفق الامكانات المتوفرة.
- دراسة إمكانية المرتبطة لفصل بعض الأيونات المعدنية بعضها عن بعض على اساس التعقيد أكاديمياً وتطبيقياً.

### ❖ أهمية البحث

- رفد حقول المعرفة بطرائق 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 و مواد

### 1- أدوات البحث :

جهاز تقطير بسيط ، حوجلات ، مكثفات ، مبخر دوار ، قمع بوخزر ، محرك مغناطيسي ، ميزان حرارة ، سخانة (تحريك + حرارة) ، ماصات سعة (1ml ، 2 ، 5 ، 10ml)

أنابيب عدد خمسة ومدرجة (30ml) ، بياشر، مبرد عكوس ، قمع ، حامل معدني ، ورق ترشيح ، أرلينات 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 (السيكتروفوتوميتر) (UV-visible spectrophotometer)
  - جهاز المصباح ذو الفتيل لتحديد نسبة الكبريت الكلي في المواد العضوية (The wick lamp )
  - جهاز الليكو لتحديد نسبة الكبريت في المواد العضوية (LECO- F10- Apparatus )
- 3- مكان البحث واجراء القياسات:

☒ مخبر مصفاة بانياس المركزي

☒ مخبر الكيمياء اللاعضوية للدراسات العليا - قسم الكيمياء - جامعة تشرين

4- المواد المستخدمة :

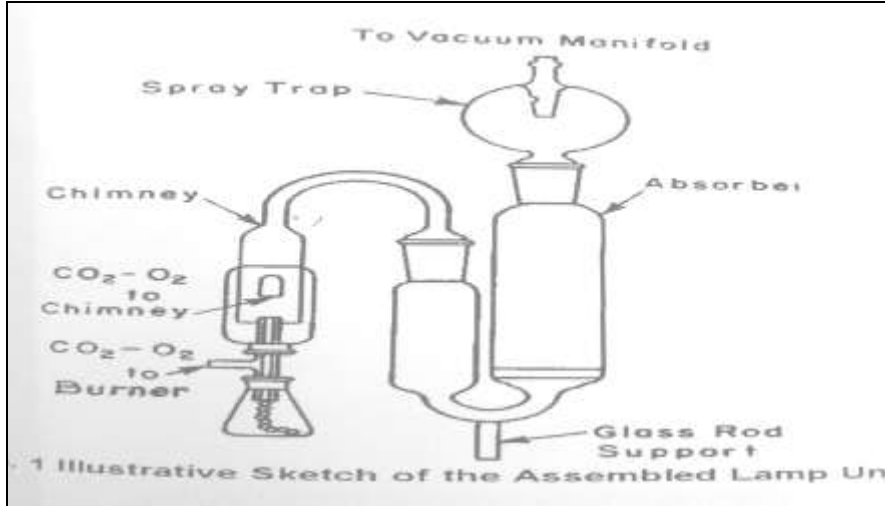
معدن الصوديوم (98%) من انتاج شركة Qualikems (نيودلهي-الهند) ، كلوريد النيكل ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ) من انتاج شركة merek (المانيا) ، حمض الكبريت من انتاج شركة SCP (انكلترا) ، اوكسيد الفاناديوم ( $V_2O_5$ ) من انتاج شركة BDH (انكلترا) ، تولوين من انتاج شركة Riedel (انكلترا) ، اكرالين من انتاج شركة Riedel (انكلترا) ، أسيتون من انتاج شركة شام لاب للكيمائيات (عدرا- سوريا) ، كحول من انتاج شركة شام لاب للكيمائيات (عدرا- سوريا) ، مولبيدات الامونيوم من انتاج شركة merek (المانيا) ، كبريتات الهذرازين انتاج شركة BDH (انكلترا) .

### طريقة البحث :

صُنِعَ مركب أستر أورثو الكريزول - أوكسي الكينولينات تيو هيدروكسي الفوسفات جديد بهدف استخدامه كمستخلص بالمذيب لأيون النيكل والفاناديوم من أوساطها المائية ، حيث حُددت هوية المركب و نسبة بعض العناصر الموجودة فيه مثل: الكبريت والفوسفور والكربون ، وحُضرت له محاليل في المذيب ، ودُرست بعض العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص مثل زمن الخلط وتحقيق التوازن وتركيز المرتبطة في الطور العضوي وحموضة الوسط في الوسط المائي ونسبة الطور المائي إلى الطور العضوي . كما حُسبت النسبة المئوية للاستخلاص وثابت الاستخلاص .

### • حُدد نسبة الكبريت في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية 70 – 1266 – ASTM D :

تعتمد على إذابة المركب العضوي في مذيب عضوي قابل للاشتعال (كيروسين) ثم حرق العينة بواسطة جهاز مصباح ذو فتيل وفي حيز مغلق ويتم تهوية المكان بمزيج غازي مؤلف من 70%  $CO_2$  و 30%  $O_2$  لمنع تشكل أكاسيد الآزوت اما اكاسيد الكبريت المتشكلة يتم سوقها إلى وعاء امتصاص يحوي ماء أوكسجيني لأكسدة ثاني اوكسيد الكبريت إلى ثالث أوكسيد الكبريت وتشكيل حمض الكبريت في المحلول ثم يعاير الناتج حجماً بمحلول نظامي من ماءات الصوديوم حسب المرجع [13].



الشكل (1) يبين جهاز المصباح ذو الفتيل

- **حُدِّدَت نسبة الفوسفور في المركب المحضراً اعتماداً على الطريقة المرجعية ASTM D-3231** تعتمد هذه الطريقة على إذابة المركب العضوي في مذيب عضوي (بنزين) ثم التخلص من المواد العضوية في المركب بوجود وسيط اوكسيد الزنك في فرن بدرجة حرارة  $550^\circ C$  والبقايا من المركب تحل بحمض الكبريت المركز ثم يعامل الناتج مع مولبيدات الامونيوم - وكبريتات الهيدرازين فينتج معقد أزرق من الموليبيدات وتقاس نسبة الفوسفور في المعقد عند طول موجة  $820\text{ nm}$  في خلية  $5\text{ cm}$  بواسطة جهاز سيكتروفوتومتر حسب المرجع [14] من خلال العلاقة التالية:

$$P = P_1 / V$$

P : تركيز الفوسفور ppm ، P1 : تركيز الفوسفور على المنحني المعياري ، V : حجم العينة .

- **حُدِّدَت نسبة الكربون في المركب المحضراً اعتماداً على الطريقة المرجعية UOP- 703** توزن كمية من المركب المحضراً في جفنة من السيراميك وتمزج بكمية محددة من بودرة مؤكسدة (ملعقة من بودرة الحديد + حلقة من النحاس + ملعقة من القصدير المحبب) بحيث تشكل طبقة تغطي المركب ثم تدخل إلى حجرة الاحتراق لمدة  $30$  ثانية تؤخذ نواتج الاحتراق بواسطة تيار نقي من الهواء الى حجرة تحوي معدن الانتيموان من أجل ازالة الكلوريد واكسيد المغنزيوم من ازالة الكبريت ثم يذهب الناتج الى انبوب تسخن من أجل تحويل  $CO$  إلى  $CO_2$  و  $H_2$  إلى  $H_2O$  يمتص الماء بواسطة ماص رطوبة بينما يمتص  $CO_2$  بواسطة مناخل في درجة حرارة المحيط ويمرر على مقياس ترموستات الذي بدوره يعطي قراءة ومن خلالها يمكن تحديد نسبة مئوية ل  $CO_2$  حسب المرجع [15] ، حسب القانون التالي :

$$\text{Carbon W\%} = A/W$$

A : القراءة على الجهاز ، W : وزن العينة

طريقة تحضير المركب:  $C_{16}H_{14}PSNO_3$  من المواد الأساسية له ويرمز له هنا ولاحقاً اختصاراً بالرمز (HL).

### 1 - تحضير مركب ثلاثي كلوريد تيوفوسفوريل $PSCl_3$ :

- تُعتبر مركبات ثلاثي كلوريد الفوسفور وثلاثي كلوريد تيوفوسفوريل مركبات سامة ، لذلك يجب أن يتم التعامل بها أو معها ضمن ساحة .
- يوضع في حوجلة (100ml) مزودة بعنقين حجم وزنه (68.75g)(0.5mol) من ثلاثي كلوريد الفوسفور  $PCl_3$  ، وكمية من الكبريت الأصفر (S) مقدارها (16g) (0.5 mol) ، ثم يضاف بواسطة قمع زجاجي كمية مقدارها 2-3 mg من كلوريد الألومنيوم  $AlCl_3$  كوسيط .
- تُغلق إحدى فتحات الحوجلة بمكثف مرتد ينتهي بأنبوب يحتوي  $CaCl_2$  (لمنع دخول الرطوبة إلى التفاعل)، ثم يحرك المزيج بعد إغلاق الفتحة الأخرى من الحوجلة بسدادة زجاجية محكمة ، بعد ذلك يتم تسخين محتوى الحوجلة بالتدريج 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 (100 كل دفعة) ( الهدف من إضافة الماء هو التخلص من  $PCl_3$  المتبقي غير المتفاعل وإزالة الكبريت S أيضا 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 و يقطر عند الدرجة  $125^\circ C$  في عدة تجارب من تحضيره فكان المرود حوالي 65% فما فوق حسب المرجع [15].

### 2- تحضير مركب أورثو كريزولات الصوديوم $C_7H_7ONa$

- يُضاف كمية من أورثو الكريزول النقي (10.95g)(0.1mol) إلى حوجلة سعة (500 ml) تحوي كمية (92.3) (0.1 mol) من معدن الصوديوم النقي الموجود في مذيب الاكزالين الخالي من الرطوبة يحرك المزيج لمدة ربع ساعة ثم يسخن حتى انصهار الصوديوم في الدرجة  $105^\circ C$  مع استمرار التحريك لمدة (3-4) ساعات يتشكل راسب ابيض هو عبارة عن مركب أورثو كريزولات الصوديوم يبرد المزيج حسب المعادلة (1).

### 3- تحضير مركب تيو فوسفوريل أوكسي كينولين ثنائي كلوريد $C_9H_6PNOSCl_2$

- يُضاف كمية من 8- هيدروكسي كينولين (14.5g) (0.1 mol) إلى حوجلة سعة (500 ml) تحوي كمية من معدن الصوديوم النقي (92.3) (0.1 mol) الموجودة في مذيب من الاكزالين الخالي من الرطوبة (في جو خامل) مع التحريك لمدة نصف ساعة ثم التسخين حتى انصهار كامل الصوديوم فتشكل راسب اصفر هو عبارة عن اوكسي كينولات الصوديوم حسب المعادلة (2) .

• يُضاف إلى محتويات الحوجلة السابقة كمية (g17) (mol 0.1) من  $PSCl_3$  بعد وضع الحوجلة مع محتوياتها في حمام ثلجي لأن التفاعل ناشر للحرارة ومع التحريك لمدة ثلاث ساعات يسخن بعدها المزيج الناتج لمدة نصف ساعة لترسيب كلوريد الصوديوم الناتج عن التفاعل والحصول على انحلال جيد للمركب المطلوب بعد ذلك يبرد ويرشح الناتج لفصل الراسب مع الاحتفاظ بالرشاحة حسب المعادلة (3) .

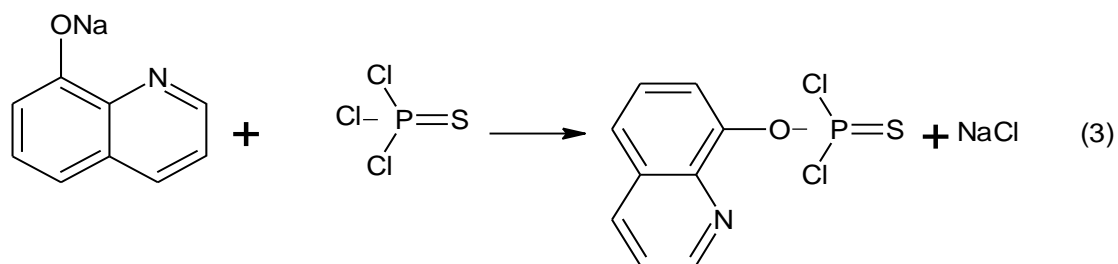
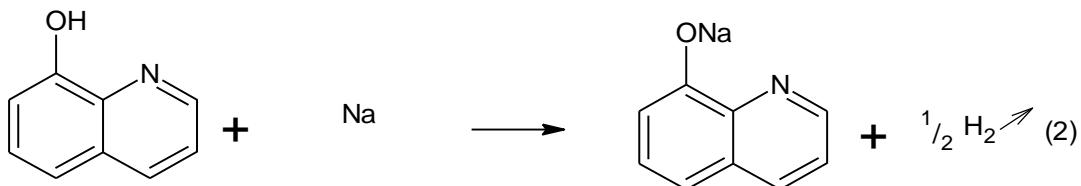
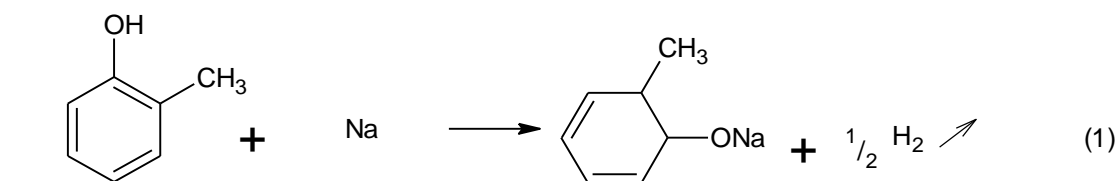
#### 4- تحضير مركب اورتو الكريزول- اوكسي الكينولينات تيو كلوريد الفوسفوريل $C_{16}H_{13}PNO_2SCI$

يمزج الناتجين في المعادلتين (1) و(3) في حوجلة واحدة و يحرك المزيج لمدة حوالي ثلاث ساعات ثم يسخن حتى الغليان لمدة ساعتين يبرد الناتج وتوضع الحوجلة في المكثف الدوار لتقطير المذيب (الاكزالين) ينتج عن العملية راسب برتقالي اللون يجفف ويعاد بلورته بالاسيتون وقد قيست درجة انصهاره التي بلغت  $141^\circ C$  حسب المعادلة (4).

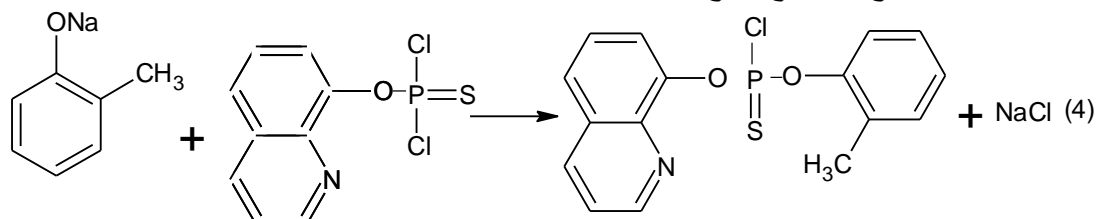
#### 5- تحضير المركب: $C_{16}H_{14}PSNO_3$ ويرمز اختصاراً له (HL)

• يعامل الراسب الناتج عن المعادلة رقم (4) بمحلول ماءات الصوديوم تركيز (0.1mol) فيتشكل مركب بني مائع قليلاً و لزوج مع الترقيد لمدة اسبوعين يتصلب و يغسل بالاستون و يعاد بلورته ثم يجفف وقد قيست درجة انصهاره التي بلغت  $117^\circ C$  حسب المرجع [16].

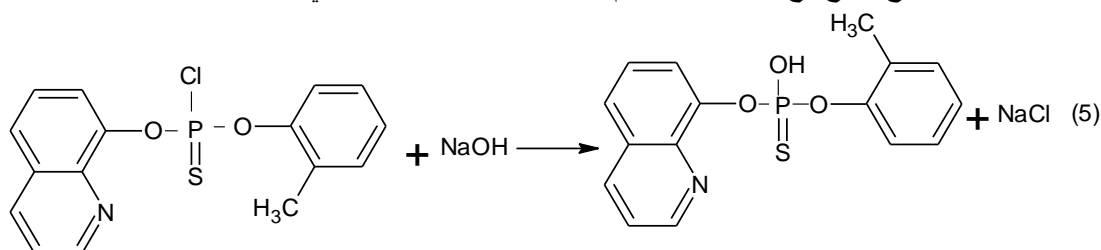
• المعادلات التالية تبين مراحل التفاعل:



• يضاف الناتج الأول مع الناتج الثالث:



- يعامل الناتج الرابع مع ماءات الصوديوم للحصول على المركب النهائي .



### طريقة الاستخلاص :

- لإجراء تجارب الاستخلاص على كل من أيونات النيكل (II) والفاناديوم (V). حُضرت محاليل مائية حاوية على تراكيز (0.01) mol من كلوريد النيكل المائي وأوكسيد الفاناديوم كل على حدا بعد إذابة أوكسيد الفاناديوم في حمض الكبريت المركز [17] .
- مُزجت حجوم متماثلة من المحاليل المائية الحاوية على الايونات المذكورة مع المحاليل العضوية للمربطة (HL) في انابيب اختيار سعة كل واحد منها (20 ml) مجهزة بسدادة زجاجية ( 5ml من الطور العضوي الحاوي على المرتبطة بتركيز (0.01) mol المنحلة بالاكزالين و 5ml من الطور المائي الحاوي على الايونات المذكورة بتركيز (0.01) mol) وجرى خلطها بواسطة آلة تدور رأساً على عقب عند درجة حرارة الغرفة وبعد عملية التحريك تركت المحاليل لتهدأ مدة ساعتين بعد ذلك فُصل الطورين بواسطة قمع فصل وجرى تحديد كل من تركيز الفاناديوم و النيكل الموجودة في الطور المائي بواسطة جهاز UV-VIS كما عينت التراكيز في الطور العضوي بأخذ الفرق بين الطور المائي البدائي الأولي وتركيز الطور المائي بعد عملية الاستخلاص .
- قبل إجراء عملية الاستخلاص استخدم المذيب فقط (اكزالين) دون وجود المربطة (HL) مع المحاليل المائية لكل من الفاناديوم والنيكل وقد أظهرت التجارب ان ليس هناك أي مساهمة من قبل المذيب في نقل هذه الشوارد الى الطور العضوي .

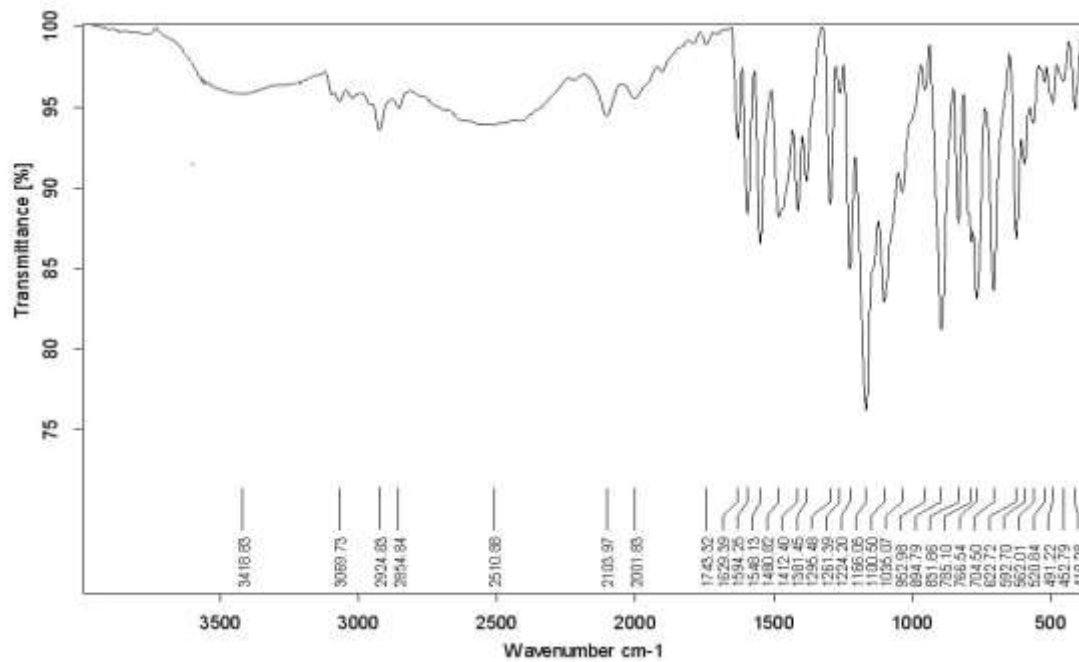
### النتائج والمناقشة :

- شُخص المركب المصنع بواسطة مطيافية ماتحت الحمراء و حددت نسبة بعض العناصر الموجودة فيه

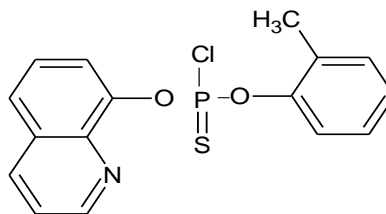
#### 1 - مطيافية IR :

- أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل (1) للمركب  $C_{16}H_{13}PNO_2S$  عصابات امتصاص  $cm^{-1}$  (1548,1480) تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود عصابة الامتصاص الحادة عند  $cm^{-1}$  (1594) إلى اهتزاز الرابطة (C = O) كما تعود عصابة الامتصاص  $cm^{-1}$  (704) إلى اهتزاز الرابطة (P = S) وعصابة الامتصاص  $cm^{-1}$  (491) إلى اهتزاز الرابطة (P - Cl) .

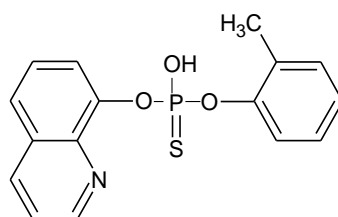
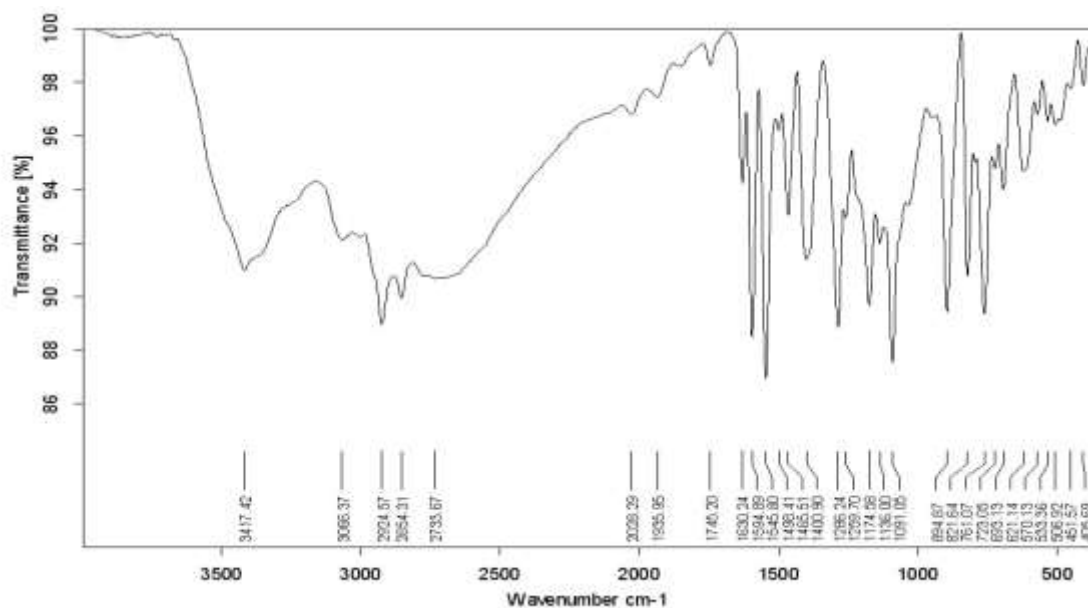




- أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (2) للمركب  $C_{16}H_{14}PSNO_3$  (HL) عصابة امتصاص عريضة عند  $cm^{-1}$
- (3418) تعود الى اهتزاز الربطة (O-H) كذلك عصابات امتصاص عند  $(1548,1480) cm^{-1}$  تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود عصابة الامتصاص الحادة عند  $1594 cm^{-1}$  إلى اهتزاز الرابطة (C = O) كما تعود عصابة الامتصاص  $cm^{-1}$  (704) إلى اهتزاز الرابطة (P = S) .



الشكل (2) يبين : مطيافية IR للمركب  $C_{16}H_{13}PNO_2SCI$



الشكل (3) يبين : مطيافية IR للمركب  $C_{16}H_{14}PSNO_3$

## 2 - نتائج التحليل العنصري (C,S,P) للمركب (HL) :

كانت نتائج التحليل العنصري للمركب (HL) متوافقة مع القيم المحسوبة نظرياً لها ، كما هو موضح في الجدول (1).

الجدول رقم (1) يبين :نتائج التحليل العنصري للمركب (HL)

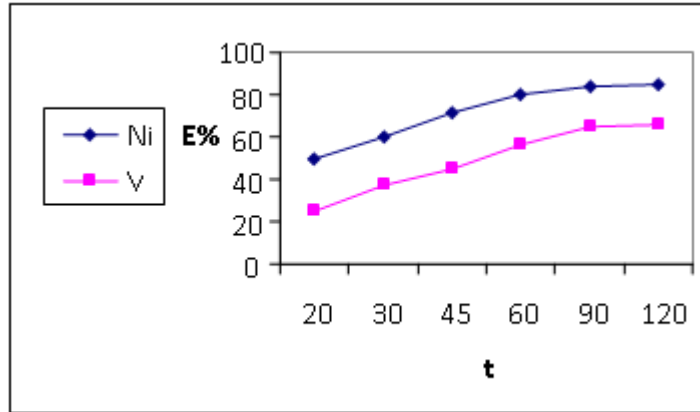
Phosphor %	Sulpher %	Carbon %	التحليل العنصري
9.36	9.66	50.7	النسبة المئوية للذرات نظري
8.80	9.01	48.4	النسبة المئوية للذرات عملي

## 3 - نتائج دراسة القدرة الاستخلاص للمرتبطة (HL) :

أجريت تجارب الاستخلاص على الأيونات  $Ni(II)$  و  $V(V)$  وذلك باستخدام المرتبطة (HL) ، وإن الشروط المثالية لاستخلاص الأيونات المذكورة حُددت من خلال العلاقة بين نسبة الاستخلاص وتغير المتحولات التجريبية مثل زمن المزج وتركيز المرتبطة في الطور العضوي وحجم الطور المائي إلى العضوي وتغير قيمة PH الطور المائي.

**1-3 تأثير الزمن على نسبة الاستخلاص :**

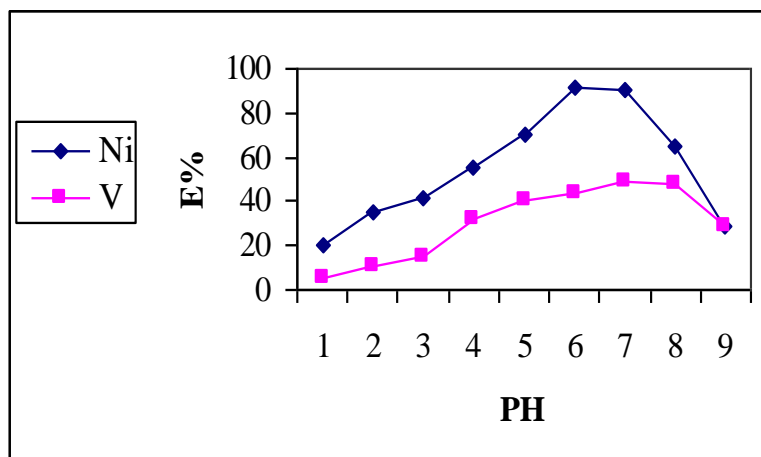
دُرس مردود الاستخلاص بتغيير زمن التحريك في المجال (0-120) دقيقة وقد تبين نتيجة الدراسة أن تحريك و خلط الطورين العضوي والمائي مع بعضها مدة ساعتين هو زمن كافي للوصول إلى حالة التوازن بين الأطوار ويبدو من الشكل (4) أن التوازن بين الطورين يبدأ بالتوضع بعد مرور (90) دقيقة من الزمن تقريباً ولكن لمزيد من التأكد تم تحريك و خلط العينات لمدة ساعتين .



الشكل (4) يبين العلاقة بين الزمن ونسبة استخلاص كل من (V) (V) و (II) Ni

**2-3- تأثير تغير قيم PH على نسبة الاستخلاص:**

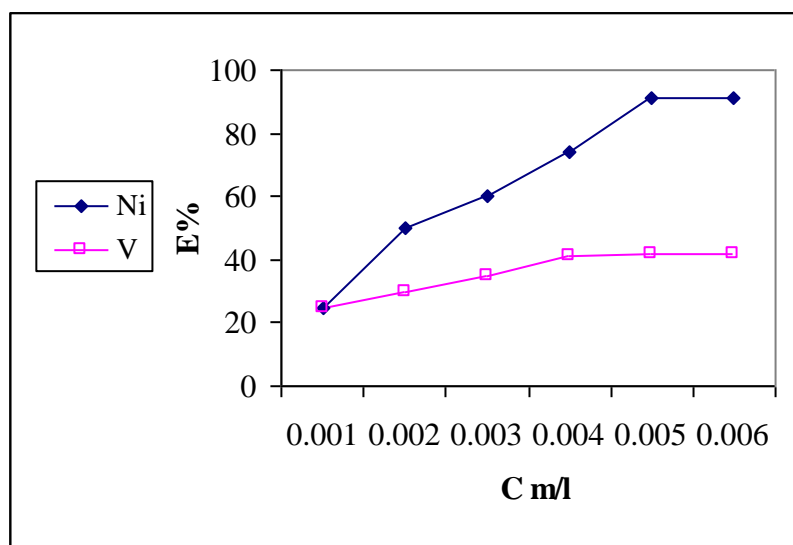
ان الانتقائية المرجوة في غالبية تجارب الاستخلاص تعتمد بشكل أساسي على المراقبة الدقيقة لقيمة ال PH. لذلك تم دراسة تأثير قيمة ال PH للطور المائي على مردود الاستخلاص وذلك باستخدام محاليل موقية من فوسفات أحادية الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم. ويبين الشكل (5) أن أفضل مجال لقيمة ال PH تكون فيها نسبة الاستخلاص أعظمية هي (6-7) ، وان مردود الاستخلاص كان منخفضاً عند قيم ال PH المنخفضة والمرتفعة ويمكن تفسير ذلك أنه في الوسط الحامضي يمكن للمرتبطة ان تتبرتن بوجود شوارد الهيدروجين وبالتالي لايمكن ان تتعقد مع الايونات المعدنية الموجبة الموجودة فيه ، وفي الوسط القلوي يمكن تفسير التناقص بالمردود بتشكيل رواسب الهيدروكسيد للايونات 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 نظرا الى ثبات هذه المرتبطة في هذا المجال حيث ابدت المرتبطة خصائص انتقائية بالنسبة للنيكل الثنائي التكافؤ .



الشكل (5) : يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة ونسبة استخلاص كل من V(V) , Ni (II)

### 3-3- تأثير تركيز المرتبطة :

درس تأثير تركيز المرتبطة في الطور العضوي على مردود الاستخلاص وذلك باستخدام تراكيز مختلفة للمرتبطة مع ثبات قيمة ال PH الوسط يبين الشكل(6) أن أعلى مردود للاستخلاص كان التركيز ( M 0.005 ) بالنسبة لايونات النيكل (91%) بينما التركيز ( M 0.004 ) لايونات الفاناديوم(41%)



الشكل (6) : يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة ونسبة استخلاص كل من V (V) , Ni (II)

### 3-4- تأثير نسبة الطور المائي على الطور العضوي:

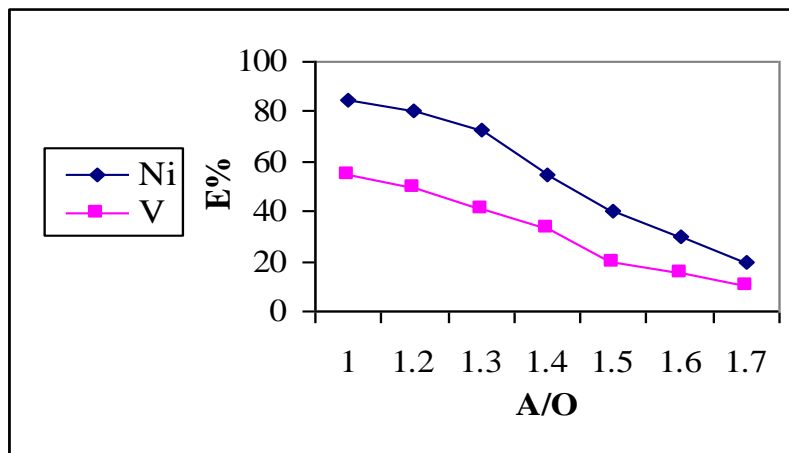
إن نسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O) هو واحد من العوامل المهمة التي تؤثر في فعالية الاستخلاص ويؤثر فيه تأثير كبيراً . أن العلاقة بين نسبة الاستخلاص (E) والنسبة (A/O) يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية:

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

حيث /D/ هي نسبة التوزع وتساوي تركيز الايون المعدني في الطور العضوي على تركيزه في الطور المائي.

• / A/ هي حجم الطور المائي /O/ هي حجم الطور العضوي .

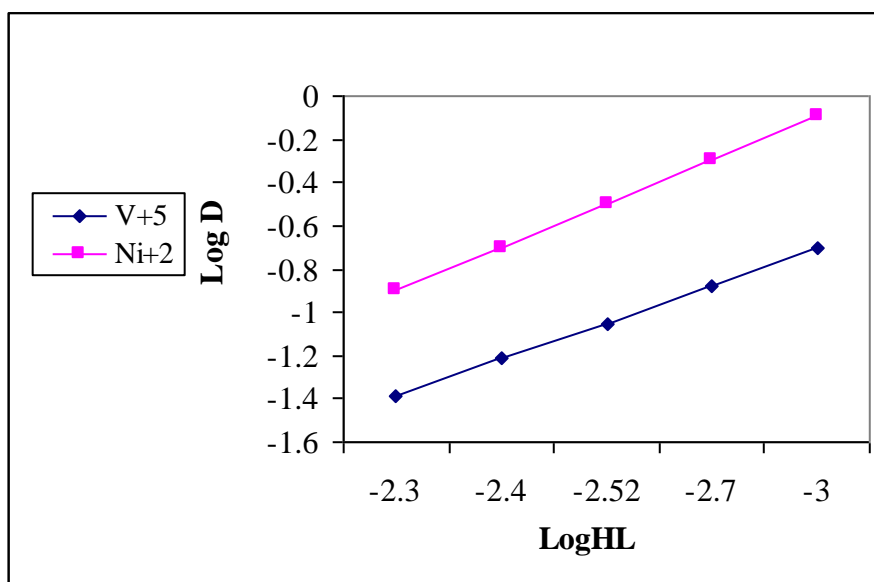
توضح العلاقة السابقة أن مردود الاستخلاص (E) ينخفض بازياد النسبة (A/O) كما هو مبين بالشكل رقم (7) والسبب في ذلك هو أن تركيز الايونات لكل من الفاناديوم والنيكل تقل بازياد حجم الطور المائي A.



الشكل (7) يبين العلاقة بين النسبة (A/O) ونسبة الاستخلاص كل من Ni(II), V(V)

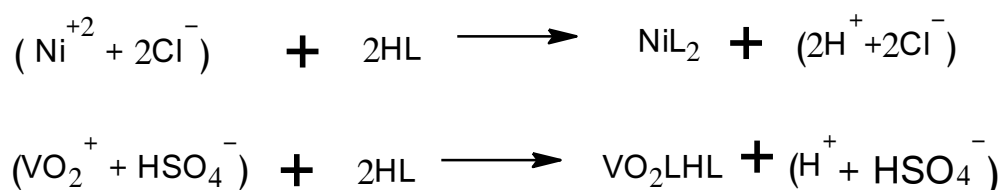
### 5-3- دراسة نسبة المرتبطة إلى الايون في المعقد

حددت استوكيومترية المعقدات المتشكلة بالنسبة إلى أيونات النيكل والفاناديوم وذلك من تجارب دراسة تغير تركيز المرتبطة HL على مردود الاستخلاص ، حيث تم تمثيل لوغارتيم نسبة التوزع LogD مع لوغارتيم المرتبطة Log HL بيانياً نتيجة لهذا التمثيل تم الحصول على مستقيم ميله يمثل النسبة الاستوكيومترية للمعقدات المتشكلة بين الايونات المذكورة والمرتبطة .وفي الحالات جميعها كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً (2) أي أن نسبة الارتباط بين الأيونات المذكورة والمرتبطة كانت (1:2) مرتبطة : أيون.



الشكل (8) : يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة وعامل التوزع D لكل من Ni(II), V(V)

- ان المرتبطة المحضرة تحوي ذرات مانحة ومستقبلة للالكترونات فهي من الممكن أن تشكل روابط تساندية أو روابط تبادل أيوني ويمكن كتابة معادلة تفاعل المرتبطة (HL) مع كل ايون Ni(II) وايون الفاناديوم V(V) كمايلي:



### الاستنتاجات والتوصيات :

- إن المركب المحضر الجديد يحتوي على ذرات أزوت وأوكسجين و كبريت مانحة للإلكترونات تساعد في تشكيل المعقدات مع أيونات Ni(II) ، V(V).
- أبدت المرتبطة مقدره عالية على استخلاص أيونات النيكل وكانت النسبة 91% في حين كانت ضئيلة في استخلاص أيونات الفاناديوم 41% مقارنة مع النيكل.
- إن زمن التحريك اللازم لتمام الاستخلاص كان بحدود 90 دقيقة .
- كان مردود الاستخلاص للمرتبطة أعلى مايمكن في مجال الوسط الحامضي الضعيف والمعتدل تقريباً
- كانت مقدره الاستخلاص عالية للمرتبطة عند التركيز (0.005) m/L لأيون النيكل .
- 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.

### References

- [1]- SHIRI, Y. Z, ZAMANI , A.A ,NDYAFTIAN. *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 N<sub>4</sub> - type Schiff base ligand , separation and purification technology* , v . 66 pp , 2009,98 -103 .
- [2]- STARY, J. *The solvext extraction of metal chelates* , pergamon press, oxford,lindon,1964.720-725.
- [3]- FAKHARI , A. R. KHORRAMI , A . R. Neimi,H.*Synthesis and analytical application of a novel tetradentate N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff base as achromogenic reagent for determination of nickel in some natural food samples* , talanta,v.66,pp,2005,813-817.
- [4]- SEKINE, T, HASEGAWA, Y. *Solvent extraction in chemistry*,Marceldekker ,new York.1977,819-830.
- [5]- BEKLEMISHEV, C,G.DMITRIENKO, S, G. *Solvents extraction oofmetalswith macrocyclic reagents and its analytical applicatios* .new York.1997,615-625.
- [6] SUGITA,I. HIROYUKI,O.*Solvent extraction research and development Japan* .vol . 24 , no 2, 2017 , 61-69.
- [7]- VITOLO, M, SEGGIANI ,S, FILIPI, C. *Recovery of vanadium from heavy oil Orimulsion fly ashes*, Hydrometallurgy 57 (2000) 141-149 .
- [8] AKITA, T, MAEDA, H, TAKEUCHI,S.*Recovery of vanadium and nickel in fly ash from heavy oil*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 62 ,1995,345–350.

- [9] NEELAKANTAM, F. A. *Preparation of benzalacetophenone, their using in the extraction of Fe(III), Ni(II), V(II), U(II), Molecules*, 23 ,2009,86.
- [10] VOGEL, I, LOND, I. *Polymer and their chemical reactions Research*, J. Saudi Chem. 32,2009,233.
- [11] RABAN, G.Kandil, J. *Preparation of Tetraoxacyclohexadecane as crown ethers.*, Chem. soc 881 ,1983,409.
- [12] MOHAMMED, G,A . *Spectrophotometric Method For The Determination Of Vanadium In Residue Crude Oil at Mulla-abdulla Gas Statio* , University of Tikrit-College of Pharmacy.11,2009,180.
- [13] American Society for Testing and Materials. *stander test method for sulfur in petroleum products (lamp method)*, American, ASTM- D1266-70,1999,
- [14] American Society for Testing and Materials *Method for phosphorus in orgnic material* , Designation , American, ASTM- D3231-99,1999,
- [15] Universal Oil Products . *Carbon on catalyst by (leco) wide range determinator*.UOP-703,
- [16] VER *Deutscher verlag für Grundstoffindustrie*. Leipzig .1976 VLN 152-915/29/76.
- [17] Anand,A .*Vandium(V) oxide  $V_2O_5$  reacts with acids to give which type of the salt- $VO_2^+$* . Indian Institute of Technology,2018,12.
- [18] TSUBOI, S, KASAI, E. KUNUGITA, I.*Recovery of galliumand vanadium from coal fly ash*, J. Chem.Eng. 24 ,1991, 15-20.
- [19] SASAKI , M , Oshimg ,Y. B . *Solvent Extra.Res.DEV.Jpa*,23 ,2016,1-8.
- [20] KOADAMSON ,P.B . *Proton transfen reactions of hydrazine –Borane .Tartu, Estonia*, 131,2009,7444-7446
- [21] CASNY, D. R . *Towards hydroperoxo vanadium complexes: the X-ray crystal structure of a peroxovanadium(v) complex containingV(O2)(RCO2H)(H2O)2 cluster with hydrogen bond inter linkages*,Chem.Commun.Cambridge,U.K.,2001,921–922.
- [22] 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, 31 October2017,Pages407-414.
- [23] Hutton, M , Tbane , D . *Reagent selection for recovery of nickel and cobalt from nitric acid nickel laterite leach solutions by solvent extraction*. Australlia ,Volume 77, June2015,Pages 42-51.
- [24] JING , X , CAO, H , WANG , P .ning *High-efficient extraction of vanadium and its application in the utilization of the chromium-bearing vanadium slag.china* Volume 301, 1 October 2016, Pages 132-138
- [25] WEN, J, NING , H . *Modeling of liquid–liquid extraction of vanadium with primary amine N1923 in  $H_2SO_4$  medium* Volume 177, May 2018, Pages 57-65.