

اصطناع المركب 8- كينولينيل-2- توليل الفوسفات الهدروجينية وتحديد قدرته الاستخلاصية لأيونات المغنزيوم (II) والفاناديوم (V) والنيكل (II) من أوساطها المائية

د. معين نعمان *

فيصل أحمد **

(تاريخ الإيداع 2019/ 11/17 . قَبْلَ للنشر في 2020/ 3 / 8)

□ ملخص □

حُضِرَ المركب 8- كينولينيل-2- توليل الفوسفات الهدروجينية ذو الصيغة الكيميائية المجملة $C_{16}H_{14}PNO_4$ بهدف استخدامه كمستخلص بالمذيب لأيونات المغنزيوم (II) والنيكل (II) والفاناديوم (V) من أوساطها المائية .

حُدِّدَت مواقع بعض الروابط الكيميائية والزرر الوظيفية فيه باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR ، NMR كما حُدِّدَت بعض الخواص الفيزيائية (درجة الانصهار، اللون و المظهر) ، وأيضاً النسبة المئوية لبعض العناصر الموجودة فيه : الفوسفور 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 .

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

* أستاذ مساعد في الكيمياء اللاعضوية : قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية

** طالب دكتوراه في الكيمياء اللاعضوية : قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية

Synthesis of quinolin-8-yl tolyl hydrogen phosphite and determination of its extraction capacity of magnesium ions (II), vanadium (V) and nickel (II) from its aqueous media

Dr: Moein Nouaman *
Student: Faisal Ahmed **

(Received 17/11 /2019. Accepted 8/ 3 /2020)

□ ABSTRACT □

The compound quinolin-8-yl tolyl hydrogen phosphite with the chemical formula $C_{16}H_{14}PNO_4$ was prepared for used as a solvent extract of magnesium ions (II), nickel (II) and vanadium (V) from their aqueous media.

Some chemical bonds and functional groups are located in it using the MNR , IR infrared spectroscopy, some physical properties (melting point, color and appearance) were determined. The percentage of some elements in it was determined: phosphorus and carbon 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 were also calculated.

Keywords: Extraction (liquid - liquid), vanadium extraction, nickel extraction, magnesium extraction, synthesis of phosphorus ester organic compounds.

* Assistant Professor in Inorganic Chemistry: Department of Chemistry - Faculty of Science – Tishreen University–Lattakia .

** PhD student in Inorganic Chemistry: Department of Chemistry - Faculty of Science –Tishreen University - Lattakia.

المقدمة:

ينتج عن المنشآت الصناعية الضخمة وخصوصاً النفطية منها مخلفات صناعية تحوي على العديد من العناصر المعدنية الضارة بالبيئة ، تسبب هذه العناصر تلوثاً كبيراً في المياه الجوفية و البحار و الأنهار والبحيرات 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 [1].

إن تقنية الاستخلاص (سائل - سائل) باستخدام المركبات العضوية الشيلاتية (متعددة الاسنان) تعد طريقة من أهم طرائق الفصل السهلة والصدقية للبيئة والفعالة جدا للكشف عن الآثار المعدنية في المحلول ، وإن الطريق الأمثل للوصول إلى عملية فصل ناجحة تتمثل بانتقاء وتطوير مرتبطات تحوي على زمر وظيفية لديها أزواج الكترونية حرة تساعد في عملية تعقيدها مع الأيونات المعدنية من خلال روابط تساهمية [2- 4]

لُحظ من خلال الدراسات المرجعية أن هناك العديد من الايونات المعدنية التي تشكل مع بعض الكواشف الشيلاتية (متعددة الاسنان) معقدات ملونة تحمل الجسر O - P- O تذوب بالمذيبات العضوية بشكل جيد ولا تذوب في الماء ويدخل في تركيب هذه الكواشف مجموعات وظيفية تحوي ذرات مانحة للالكترونات مثل N , O, S حيث تشكل روابط تساهمية مع الايونات المعدنية وحيث تنتقل هذه الايونات من الطور المائي إلى الطور العضوي من خلال تشكيل المعقدات [5].

إن تحضير المركبات العضوية الإسترية 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 والمعدنية والوسائط مثل المركب: ثنائي-(2-ايتيل هكسيل) حمض الفوسفوريك صيغته (C₁₆H₃₅PO₄) ورمزه [6-12] (D2EHPA) .

اهمية البحث واهدافه:

❖ أهداف البحث

- 1- اصطناع مركب جديد باسم 8- كينولينيل-2- توليل الفوسفات الهيدروجينية وتحديد بعض من خواصه واستخدامه كمستخلص لبعض الايونات المعدنية (Mg(II) ، Ni(II) ، V(V) على أساس التعقيد وتحضير معقداته مع تلك الايونات ودراسة بعض خواصه وفق الامكانات المتوفرة .
- 2- دراسة إمكانية المرتبطة لفصل بعض الايونات المعدنية بعضها عن بعض على اساس التعقيد مخبرياً وتطبيقياً.

❖ أهمية البحث

- 1- رفق حقول المعرفة بطرائق جديدة لاصطناع المرتبطات والمعقدات واستخلاص الأيونات المعدنية على أساس التعقيد .
- 2- قد يكون لهذه المعقدات أهمية في بعض مجالات العلوم الكيميائية والصيدلانية والطبية حيث تستخدم في المعالجات السرطانية وفي تقنيات التفاعلات الكيميائية كمحفزات [13].
- 3-

مواد البحث وطرائقه

1- أدوات البحث :

- جهاز تقطير بسيط ، حوجلات ، مكثفات ، مبخر دوار ، قمع بوخزر ، محرك مغناطيسي ، ميزان حرارة ، سخانة (تحريك + حرارة) ، ماصات سعة (1، 2، 5، 10) ml ، أنابيب عدد خمسة ومدرجة (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 الامتصاص الذري AAS (GBC- SAVANTA VAR3.11A)
- جهاز التحليل الضوئي (السيكتروفوتومتري) (UV-visible spectrophotometer)
- جهاز الليكو لتحديد نسبة الكربون في المواد العضوية (LECO- F10- Apparatus)

3- مكان البحث واجراء القياسات:

☒ مخبر مصفاة بانياس المركزي

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

3- المواد المستخدمة :

صوديوم (Na) من انتاج شركة Qualikems (نيودلهي-الهند) ، كلوريد النيكل ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) وكلوريد المغنيزيوم ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) من انتاج شركة merk (المانيا) ، حمض الكبريت (H_2SO_4) من انتاج شركة SCP (انكلترا) ، اوكسيد الفاناديوم (V) من انتاج شركة BDH (انكلترا) ، تولوين من انتاج شركة Riedel (انكلترا) ، اكرالين من انتاج شركة Riedel (انكلترا) ، أسيتون من انتاج شركة شام لاب للكيمواويات (عدرا- سوريا) ، كحول من انتاج شركة شام لاب للكيمواويات (عدرا- سوريا)، مولبيدات الامونيوم من انتاج شركة merk (المانيا) ، كبريتات الهدرازين انتاج شركة BDH (انكلترا) .

طريقة البحث :

صُنِعَ مركب عضوي جديد 8- كينولينيل-2- توليل الفوسفات الهيدروجينية ($C_{16}H_{14}PNO_4$) بهدف استخدامه كمستخلص بالمذيب لأيون النيكل (II) والفلانديوم (V) والمغنزيوم (II) من أوساطها المائية حيث حُدِدت هوية المركب و نسبة بعض العناصر الموجودة فيه مثل: الفوسفور (P) والكربون (C) ، وحُضرت له محاليل في المذيب ، ودرست بعض العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص مثل زمن الخلط اللازم لتحقيق التوازن وتأثير تركيز المرتبطة في الطور العضوي و تأثير حموضة الوسط في الوسط المائي وأيضاً نسبة الطور المائي إلى الطور العضوي . كما حسبت النسبة المئوية للاستخلاص.

• حُدِدت نسبة الفوسفور في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية ASTM D-3231

تعتمد هذه الطريقة على إذابة كمية محددة من المركب العضوي في مذيب عضوي (بنزن) ثم التخلص من المواد العضوية في المركب بوجود وسيط اوكسيد الزنك في فرن بدرجة حرارة $550^{\circ}C$ وتحل البقايا بحمض الكبريت المركز ثم يعامل الناتج مع مولبيدات الامونيوم - وكبريتات الهيدرازين فينتج معقد أزرق من الموليبيدات ، تقاس نسبة الفوسفور في المعقد عند طول موجة 820 nm في خلية 5 cm بواسطة جهاز السبكتروفوتومتر وفق القانون التالي وحسب المرجع [14] .

$$P = P_1 / W$$

P : تركيز الفوسفور ppm ، P1 : تركيز الفوسفور على المنحني المعياري ، W : وزن العينة .

• حُدِدت نسبة الكربون في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية UOP- 703

توزن كمية من المركب المحضر في جفنة من السيراميك وتمزج بكمية محددة من بودرة مؤكسدة (ملعقة من بودرة الحديد (Fe) + حلقة من النحاس (Cu) + ملعقة من القصدير (Sn) المحبب بحيث تشكل طبقة تغطي المركب ثم تدخل إلى حجرة الاحتراق لمدة $30/30$ ثانية تؤخذ نواتج الاحتراق بواسطة تيار نقي من الهواء الى حجرة تحوي معدن الانتنومان Sb من أجل ازالة الكلوريد وأكسيد المغنزيوم من أجل إزالة الكبريت ان وجد ثم يساق الناتج الى انبوب تسخين لتحويل CO إلى CO_2 و H_2 إلى H_2O ويُمْتَص 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] ، وفق القانون التالي :

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

A : القراءة على الجهاز ، W : وزن العينة.

تفاعلات تحضير المركب: $C_{16}H_{14}PNO_4$ من مواد الأساسية حيث يرمز له هنا ولاحقاً بالرمز (HA).

1 - تحضير مركب ثلاثي كلوريد فوسفوريل $POCl_3$:

• تُعتبر مركبات ثلاثي كلوريد اوكسي الفوسفور مركبات سامة ، لذلك يجب أن يتم التعامل بها أو معها ضمن ساحة .

- يُوضع في حوجلة سعتها (100ml) مزودة بعنق واحد كمية من خماسي كلوريد الفوسفور PCl_5 وزنها (20.83g)(0.1mo) مع كمية من خماسي اكسيد الفوسفور (P_4O_{10}) وزنها (28.4g) (0.1 mol).
• تُغلق الحوجلة بمكثف مرتد ينتهي بأنبوب يحتوي $CaCl_2$ (لمنع دخول الرطوبة إلى التفاعل وفي جو خامل من غاز النتروجين) بعد ذلك يتم تسخين محتوى الحوجلة بالتدريج حتى ذوبان المركبين ، إذ يلاحظ فوران بعد بدء التفاعل لايلبث أن يتكاثف البخار الناتج ويرتد إلى الحوجلة (انصهار المركبين بشكل كلي دليل على انتهاء التفاعل) ، ثم يسخن بعد ذلك لفترة وجيزة ثم تبرد الحوجلة، ويوصف التفاعل بالمعادلة التالية:



- يُنقل ناتج التفاعل من الحوجلة إلى جهاز تقطير بسيط ، يُقطر الناتج عند الدرجة $(106)^\circ C$ وهي درجة غليانه عند الضغط الجوي النظامي.

2- تحضير مركب اورتو كريسولات الصوديوم C_7H_7ONa

- يُضاف كمية من اورتو الكريسول النقي (0.1mol)(10.95g) إلى حوجلة سعة (500 ml) بعنق واحد تحوي كمية (2.3g) (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 اورتو كريسولات الصوديوم يبرد المزيج حسب المعادلة (1).
ملاحظة : يتم العمل تحت الساحبة من أجل تجنب حدوث الانفجار أو الحريق.

3- تحضير مركب: 8- كينولينيل فوسفورو ثنائي كلوريدات $C_9H_6PNO_2Cl_2$

- يُوضع كمية من 8- هيدروكسي كينولين (14.5g) (0.1 mol) إلى حوجلة سعة (500 ml) تحوي كمية من معدن الصوديوم النقي (2.3g) (0.1 mol) الموجودة في مذيب من الاكزالين الخالي من الرطوبة (في جو خامل من غاز النتروجين) مع التحريك لمدة نصف ساعة يُسخن المزيج إلى الدرجة $(105)^\circ C$ حتى انصهار كامل الصوديوم فيتشكل راسب اصفر هو عبارة عن اوكسي كينولات الصوديوم حسب المعادلة (2) .
• يُضاف إلى محتويات الحوجلة السابقة (ناتج المعادلة (2)) كمية (15.3g) (0.1 mol) من $POCl_3$ بعد ذلك تُوضع الحوجلة مع محتوياتها في حمام ثلجي لأن التفاعل ناشر للحرارة ومع التحريك لمدة ثلاث ساعات ، يُسخن بعدها المزيج الناتج إلى الدرجة $(150)^\circ C$ لمدة نصف ساعة لترسيب كلوريد الصوديوم الناتج عن التفاعل وللحصول على انحلال جيد للمركب المطلوب ، يبرد ويرشح الناتج لفصل الراسب مع الاحتفاظ بالرشاحة حسب المعادلة (3) .

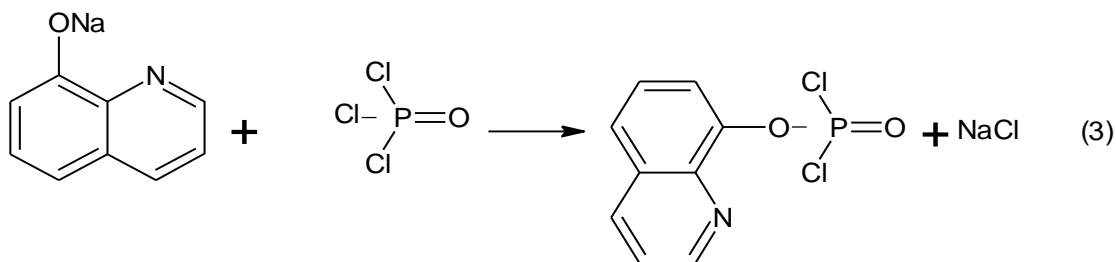
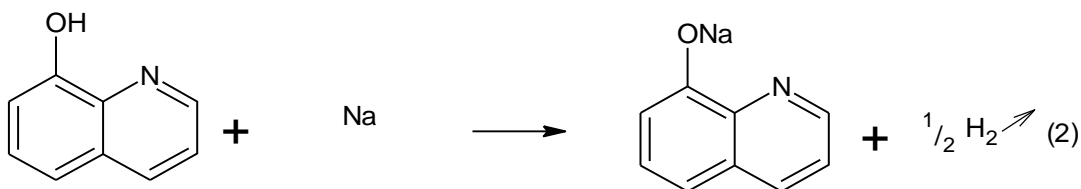
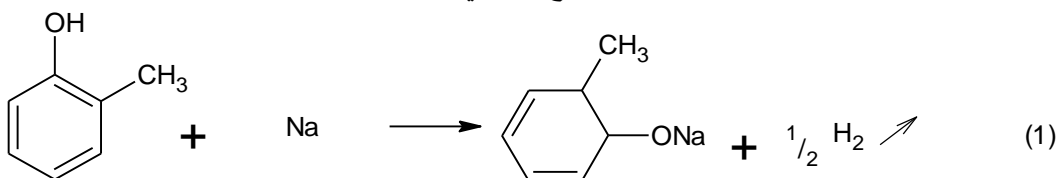
4- تحضير مركب 8- كينولينيل أورتو تولويل فوسفورو كلوريدات $C_{16}H_{13}PNO_3Cl$

- يمزج الناتجين في المعادلتين (1) و (3) في حوجلة واحدة و يحرك المزيج لمدة ثلاث ساعات ثم يُسخن حتى الغليان لمدة ساعتين يُرشح الناتج وهو ساخن لفصل (NaCl) بشكل جيد عن الرشاحة ، ثم تُوضع الحوجلة في المبخر الدوار لتقطير الرشاحة وتخليص المذيب (الاكزالين) منها ، ينتج عن العملية راسب لزج برتقالي اللون حسب المعادلة (4).

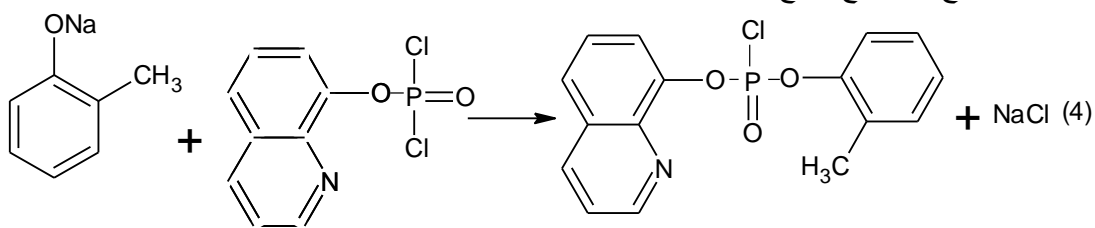
5- تحضير المركب: 8- كينولينيل-2- تولويل الفوسفات الهيدروجينية $C_{16}H_{14}PNO_4$ ويرمز اختصاراً له (HA).

• يعامل الراسب الناتج عن المعادلة رقم (4) بمحلول ماءات الصوديوم (0.1mol) فيتشكل مركب بني فاتح مائع قليلاً و لزوج مع الترقيد لمدة اسبوعين يتصلب و يغسل بالاستون و يعاد بلورته بالتولوين ثم يجفف وقد قيست درجة انصهاره وقد كانت $65^{\circ}C$

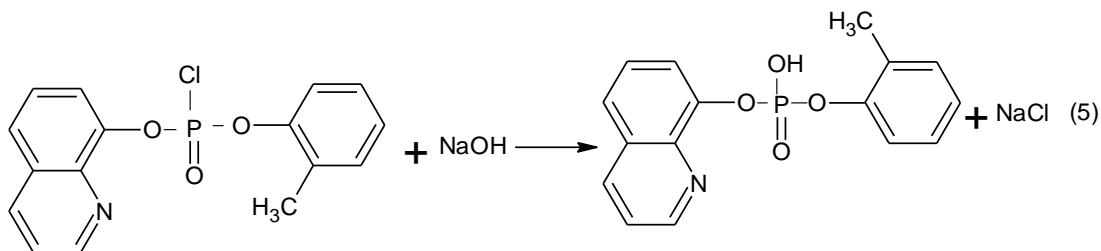
• المعادلات التالية تبين مراحل التفاعل وفق المرجع الألماني [16]:



• يضاف الناتج الأول مع الناتج الثالث:



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



تنفيذ عملية الاستخلاص :

• لإجراء تجارب الاستخلاص على كل من أيونات النيكل (II) والفاناديوم (V) والمغنزيوم (III). حُضرت محاليل مائية حاوية على تراكيز (0.01) mol من كلوريد النيكل المائي ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) وكلوريد المغنزيوم المائي ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) وأوكسيد الفاناديوم (V_2O_5) كل على حدا بعد إذابة أوكسيد الفاناديوم في حمض الكبريت المركز [17-20].

• مُزجت حجوم متماثلة من المحاليل المائية الحاوية على الايونات المذكورة سابقاً مع المحاليل العضوية المرتبطة (HA) في انابيب اختيار سعة كل واحد منها (20 ml) مجهزة بسدادة زجاجية محكمة الاغلاق (5 ml من الطور العضوي الحاوي على المرتبطة بتركيز (0.01) M والمنحلة بالاكزالين و 5 ml من الطور المائي الحاوي على الايونات المذكورة بتركيز (0.01) M) 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 والمغنزيوم الموجودة في الطور المائي بواسطة جهاز UV-VIS كما عينت التراكيز في الطور العضوي بأخذ الفرق بين الطور المائي البدائي الأولي قبل عملية الاستخلاص وتركيز الطور المائي بعد عملية الاستخلاص [21-25].

ملاحظة : لا تكون المرتبطة HA بالشكل الملحي الصوديومي كون نسب التفاعل (1:1).

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

النتائج والمناقشة :

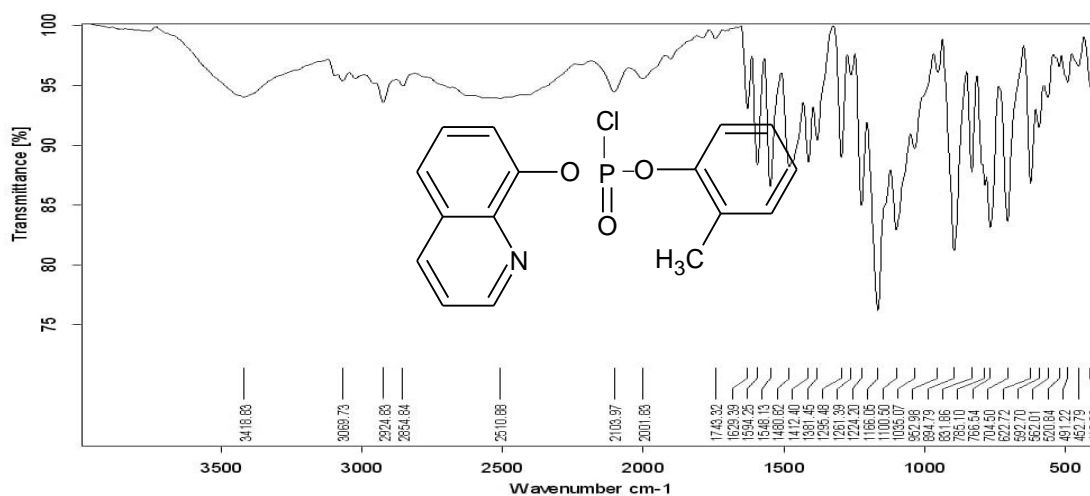
• شُخص المركب المصنع بواسطة مطيافية ماتحت الحمراء IR و حددت نسبة بعض العناصر الموجودة فيه.

1 - مطيافية IR :

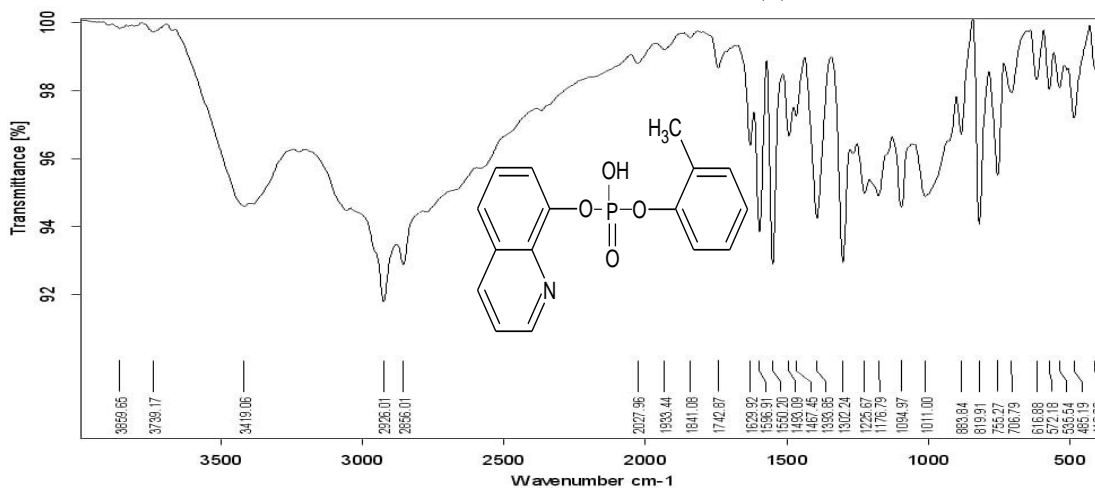
• أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل (1) للمركب $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{PNO}_3\text{Cl}$ عصابات امتصاص cm^{-1} (1548,1480) تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود عصابة الامتصاص الحادة عند cm^{-1} 1594 إلى اهتزاز الرابطة (C = N) كما تعود عصابة الامتصاص cm^{-1} (1224) إلى اهتزاز الرابطة (P = O) وعصابة الامتصاص cm^{-1} (491) إلى اهتزاز الرابطة (P-Cl) وعصابة الامتصاص cm^{-1} (1629) إلى اهتزاز الرابطة ($-\text{CH}_3$).

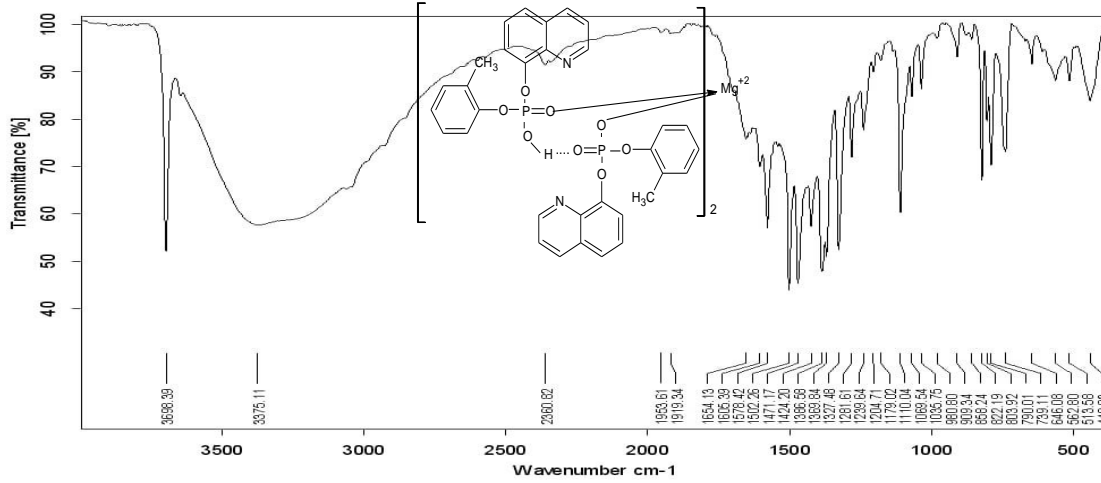
• أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل (2) للمركب $C_{16}H_{14}PSNO_4$ (HA) عصابة امتصاص عريضة عند 3418 cm^{-1} تعود الى اهتزاز الرابطة (O-H) كذلك عصابات امتصاص عند $1548, 1480\text{ cm}^{-1}$ تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود عصابة الامتصاص الحادة عند 1596 cm^{-1} الى اهتزاز الرابطة (C = N) كما تعود عصابة الامتصاص 1224 cm^{-1} الى اهتزاز الرابطة (P = O) وايضاً تعود عصابة الامتصاص 1629 cm^{-1} الى اهتزاز الرابطة (-CH₃).

• أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل (3) للمعدن (HA + Mg) تشكل عصابة امتصاص جديدة وحادة 3698 cm^{-1} كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص 1224 cm^{-1} الى 1210 cm^{-1} والعائدة الى اهتزاز الرابطة (P = O) و لوحظ أيضاً انزياح عصابة الامتصاص 3419 cm^{-1} الى 3375 cm^{-1} والعائدة الى اهتزاز الرابطة (O-H) وهذا يدل على ان التعقيد تم بين ذرتي الأكسجين التابعتين للروابط (P = O ، O-H ، O) وذرة المغنيزيوم وهذا يتوافق مع نظرية برونشند للحموض القاسية واللينة وأيضاً للأسس القاسية واللينة و ما يقع بينهما ، وبما أن Mg^{+2} حمض قاسي يفضل الارتباط مع الأكسجين ذو الاساس القاسي وتشكيل معقد ثابت حسب المرجع الألماني [26-27].



الشكل (1) يبين : طيف IR للمركب $C_{16}H_{13}PNO_3Cl$

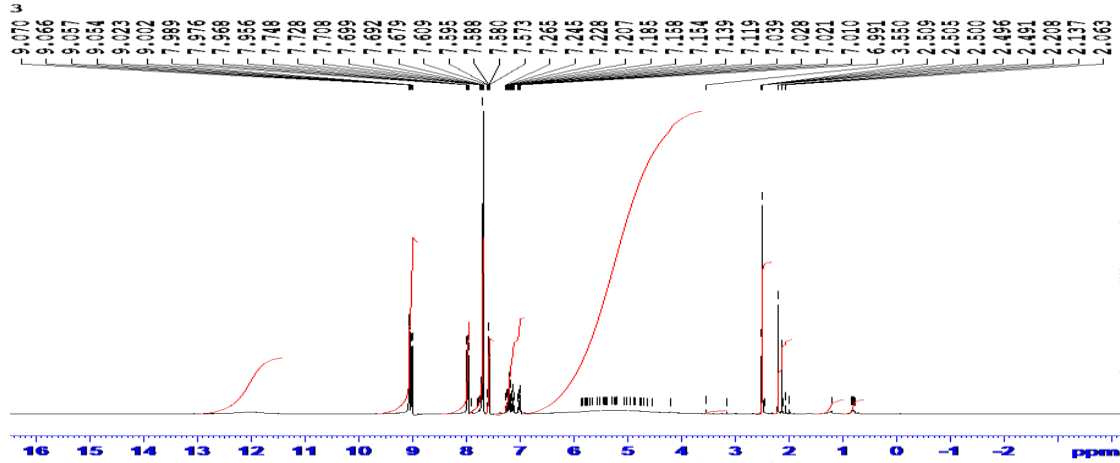


الشكل (2) يبين طيف IR للمركب $C_{16}H_{14}PNO_4$ (HA)

الشكل (3) يبين طيف IR للمعدن (HA + Mg)

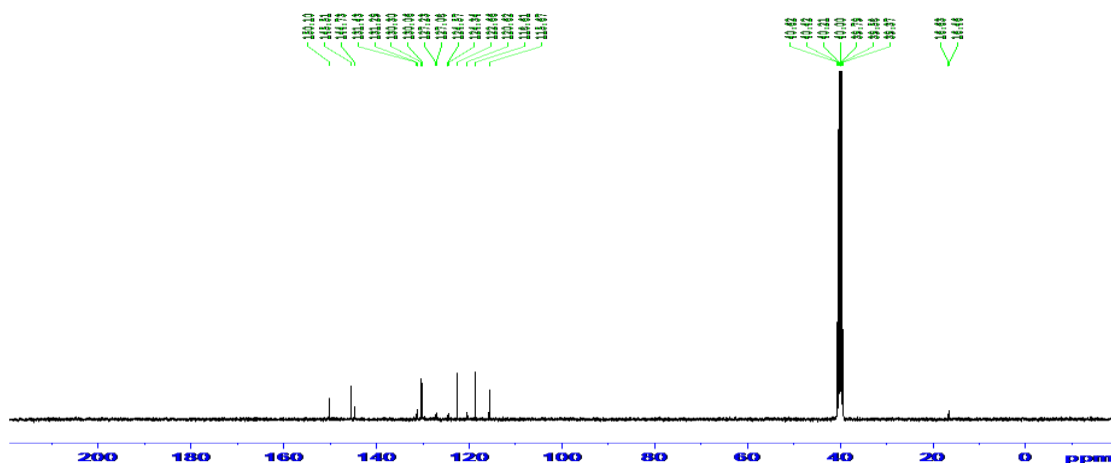
2- مطيافية الطنين المغناطيسي NMR : $^1H-NMR-a$

أظهر الطيف المسجل إشارة انتقال كيميائي $\delta=4.2$ ppm لتعود لزمرة (OH) كما أظهرت إشارات انتقال في المجال ppm $\delta=9.002-6.99$ تعود إلى بروتونات الحلقات العطرية كذلك أظهر إشارة انتقال ppm $\delta=9.023$ وهي تعود لبوتون زمرة الايمين ($-CH=N-$) وأظهر إشارة انتقال ppm $\delta=2.137$ تعود لبوتونات الزمرة ($-CH_3$)

الشكل (4) : يبين مطيافية ^1H-NMR للمركب $C_{16}H_{14}PNO_4$ $^{13}C-NMR . b$

أظهر الطيف المسجل إشارة للانتقال الكيميائي $\delta = 150.2$ ppm تعود إلى ذرة الكربون في زمرة اليمين $(-HC=N-)$ كما تعود الإشارة للانتقالات في المجال $\delta = (150-112)$ ppm تعود لذرات الكربون في الحلقات العطرية (فينول ، 8- هيدروكسي كينولين) كما أظهر الطيف انتقال كيميائي $\delta = 18.6$ ppm تعود إلى ذرة الكربون في الزمرة $(-CH_3)$.

3



الشكل (5) يبين طيف ^{13}C -NMR للمركب $C_{16}H_{14}PNO_4$

2- نتائج التحليل العنصري (C, P) للمركب المحضر :

كانت نتائج التحليل العنصري للمركب (HA) متوافقة بشكل تقريبي مع القيم المحسوبة نظرياً له ،

كما هو موضح في الجدول (1).

الجدول رقم (1) يبين نتائج التحليل العنصري للمركب (HA)

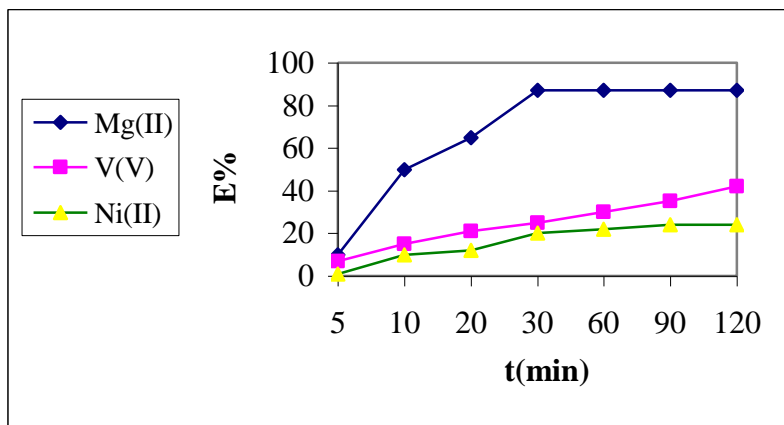
Phosphor %	Carbon %	التحليل العنصري
9.82	60.96	النسبة المئوية للذرات نظري
8.80	58.4	النسبة المئوية للذرات عملي

3- نتائج دراسة قدرة الاستخلاص للمرتبطة (HA) :

أجريت تجارب الاستخلاص على الأيونات : $Mg(II)$ و $Ni(II)$ و $V(V)$ وذلك باستخدام المرتبطة (HA) ، وإن الشروط المثالية لاستخلاص الأيونات المذكورة حددت 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.

3-1 تأثير الزمن على نسبة الاستخلاص :

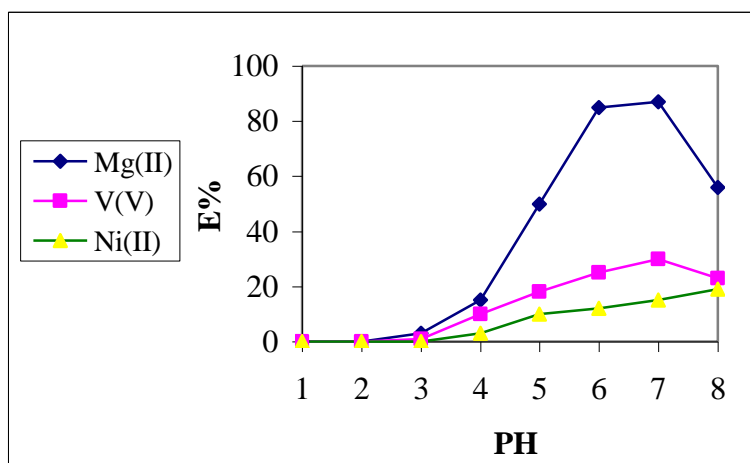
درس مردود الاستخلاص بتغير زمن التحريك في المجال (0-120) دقيقة وقد تبين نتيجة الدراسة أن تحريك وخط الطورين العضوي والمائي مع بعضها مدة ساعتين هو زمن كافي للوصول إلى حالة التوازن بين الأطوار ويبدو من الشكل (4) أن التوازن بين الطورين يبدأ بالتوضع بعد مرور (30) دقيقة من الزمن تقريباً ولكن لمزيد من التأكد تم تحريك وخط العينات لمدة ساعتين .



الشكل (6) يبين العلاقة بين الزمن ونسبة استخلاص كل من Mg(II), V(V), Ni(II)

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

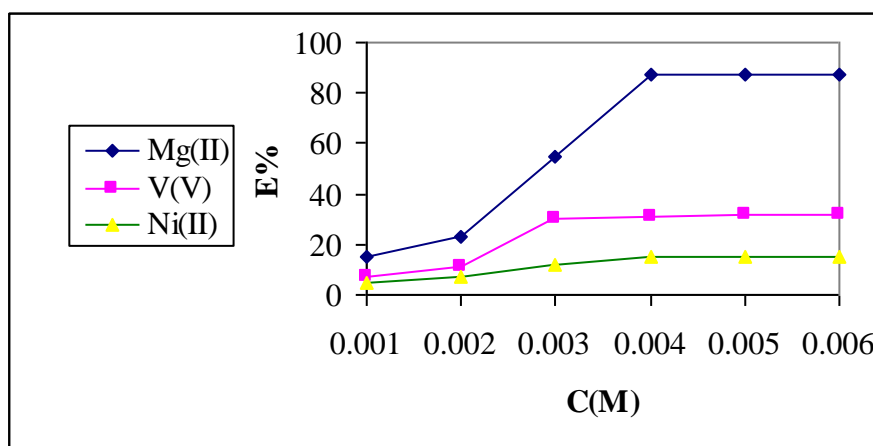
ان الانتقائية المرجوة في غالبية تجارب الاستخلاص تعتمد بشكل أساسي على المراقبة الدقيقة لقيمة ال PH. لذلك تم دراسة تأثير قيمة ال PH للطور المائي على مردود الاستخلاص وذلك باستخدام محاليل موقية من فوسفات أحادية الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم. ويبين الشكل (5) أن أفضل مجال لقيمة ال PH تكون فيها نسبة الاستخلاص 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 للمغنزيوم الثنائي التكافؤ .



الشكل (7) : يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة ونسبة استخلاص كل من Mg(II) , V(V) , Ni(II)

3-3- تأثير تركيز المرتبطة على نسبة الاستخلاص :

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 0.004) بالنسبة لايون المغنيزيوم (87%) بينما التركيز (M 0.003) لايون الفاناديوم(25%) ولأيون النيكل (7%).



الشكل (8) : يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة ونسبة استخلاص كل من Mg(II), V(V), Ni(II)

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

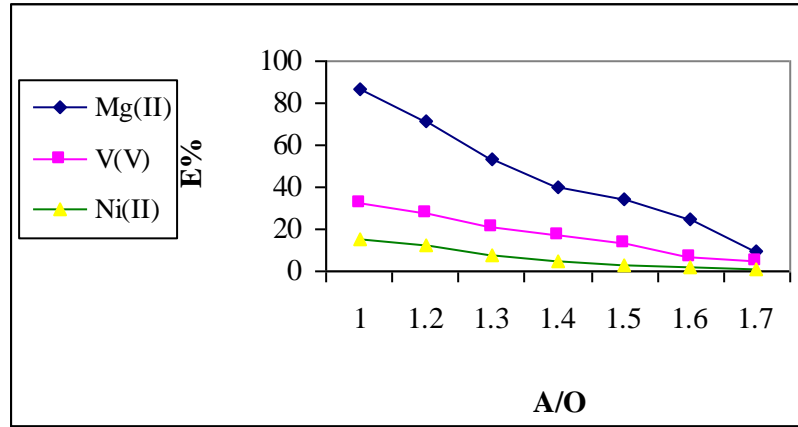
إن نسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O) هو واحد من العوامل المهمة التي تؤثر في فعالية الاستخلاص ويؤثر فيه تأثير كبيراً . أن العلاقة بين نسبة الاستخلاص (E) والنسبة (A/O) يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية:

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

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

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

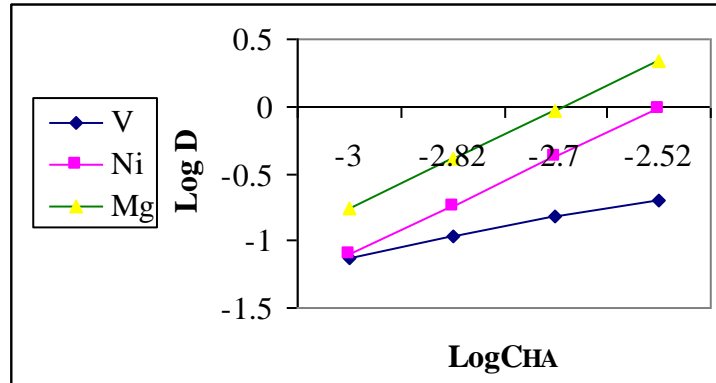
توضح العلاقة السابقة أن مردود الاستخلاص (E) ينخفض بازدياد النسبة (A/O) كما هو مبين بالشكل رقم (7) والسبب في ذلك هو أن تركيز الايونات لكل من الفاناديوم والنيكل والمغنيزيوم تقل بازدياد حجم الطور المائي A.



الشكل (9) يبين العلاقة بين النسبة (A/O) ونسبة الاستخلاص كل من Mg(II), V(V), Ni(II)

3-5- دراسة نسبة المرتبطة إلى الأيون في المعقد

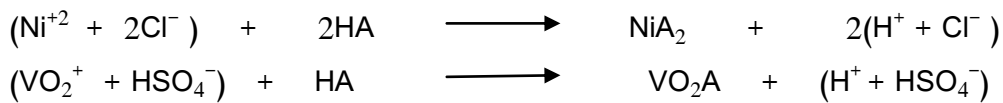
حددت استكويومترية المعقدات المتشكلة بالنسبة إلى أيونات النيكل والفاناديوم والمغنيزيوم وذلك من تجارب دراسة تغير تركيز المرتبطة HA على مردود الاستخلاص ، حيث تم تمثيل لوغارتيم نسبة التوزع LogD مع لوغارتيم المرتبطة Log HA بيانياً نتيجة لهذا التمثيل تم الحصول على مستقيم ميله يمثل النسبة الاستكويومترية للمعقدات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

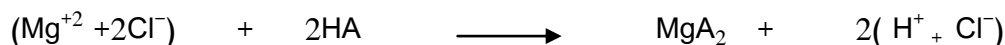


الشكل (10) : يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة وعامل التوزع D لكل من Mg(II) , V(V) , Ni(II)

ويمكن كتابة معادلة تفاعل المرتبطة (HA) مع كل أيون Ni(II) وايون الفاناديوم V(V) والمغنيزيوم (II)

كمايلي:





الاستنتاجات والتوصيات :

- حضر مركب جديد يحتوي على ذرات أزوت وأوكسجين مانحة للإلكترونات تساعد في تشكيل المعقدات مع أيونات المغنزيوم (II) والنيكل (II) والفاناديوم (V).
- أبدت المرتبطة مقدرة عالية على استخلاص أيونات المغنزيوم وكانت النسبة 87% في حين كانت ضئيلة في استخلاص أيونات الفاناديوم 25% وأيون النيكل 7%.
- إن زمن التحريك اللازم لتمام الاستخلاص كان بحدود 30 دقيقة .
- كان مردود الاستخلاص للمرتبطة أعلى مايمكن في مجال الوسط الحامضي الضعيف والمعتدل

تقريباً

- كانت قدرة المرتبطة (HA) الاستخلاصية عالية عند التركيز (0.004) m/L لأيونات المغنزيوم في حين كانت ضعيفة لأيونات الفاناديوم والنيكل عند التركيز (0.003) m/L .
- زيادة حجم الطور المائي إلى الطور العضوي يؤدي إلى انخفاض نسبة الاستخلاص.
- أظهرت التجارب ان ليس هناك أي مساهمة من قبل المذيب في نقل هذه الشوارد الى الطور العضوي.

المراجع

- [1]- SHIRI, Y. Z, ZAMANI , A.A ,NDYAFTIAN. *Amelioration of extraction - separation efficiency of Mg(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 . 66 pp , 2009,98 -103 .

- [2]- STARY, J. *The solvent 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 N2O2 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 of metals with macrocyclic reagents and its analytical applications* .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] DINSMOOR, D. *Vanadium Complementary Medicine* ,3(2011).
- [14] American Society for Testing and Materials *Method for phosphorus in organic material* , Designation , American, ASTM- D3231-99,1999,
- [15] Universal Oil Products . *Carbon on catalyst by (leco) wide range determinator*.UOP-703.
- [16]- Elektrolyt- gleichgewichte und Elektro chemie, Lehrbuchs , VEB Deutscher rerlag für ,Grunds to ffindustrie leipzig1984 (50- 122).

[17] Anand, A. *Vanadium(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 gallium and 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 transfer 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 containing $V(O_2)(RCO_2H)(H_2O)_2$ 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 October 2017, Pages 407–414.

[23] Hutton, M, Tbara, D. *Reagent selection for recovery of nickel and cobalt from nitric acid nickel laterite leach solutions by solvent extraction*. Australia, Volume 77, June 2015, Pages 42–51

[24] JING, X, CAO, H, WANG, P. *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.

[26] *VER Deutscher verlag für Grundstoffindustrie*. Leipzig. 1976 VLN(152–915)29/76.

[27] *VER Deutscher verlag für Grundstoffindustrie*. Leipzig. 1985 VLN (152–915)33/85.