

اصطناع المركب $C_{15}H_{12}PSNO_3$ وتحديد بعض من خواصه الفيزيائية وقدرته الاستخلاصية لأيونات الفاناديوم (V) والنيكل (II) والمغنزيوم (II) من أوساطها المائية

الدكتور: فيصل أحمد*

(تاريخ الإيداع 8 / 11 / 2022 – تاريخ النشر 24 / 4 / 2023)

□ ملخص □

حُضر المركب (O-phenyl)O-(8-quinolines)Thio-hydrogen phosphate ذو الصيغة الكيميائية المجملة $C_{15}H_{12}PSNO_3$ بهدف استخدامه كمستخلص بالمذيب لأيونات النيكل (II) والفاناديوم (V) والمغنزيوم (II) من أوساطها المائية .

حُدثت بنية المركب باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR ومطيافية الطنين المغناطيسي NMR وحددت بعض الخواص الفيزيائية (درجة الانصهار، اللون و المظهر) ، كما حُدثت نسبة بعض العناصر الموجودة في المركب المحضر: الكبريت والفوسفور والكربون وفقاً للطرائق المذكورة في المراجع العالمية UOP و ASTM ودرست 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 الفاناديوم ، استخلاص النيكل.

*حاصل على الدكتوراه ، قسم الكيمياء، كلية العلوم ، جامعة تشرين، اللاذقية.

Synthesis of $C_{15}H_{12}PSNO_3$ and determination of some of its physical properties and extraction capacity of ions vanadium (V) , nickel (II) and magnesium (II) ions from their aqueous media

Dr:Faisal Ahmed *

(Received 8/11/2022.Accepted 24/4/2023)

□ABSTRACT □

The O-phenyl-O-quinolines Thio-hydrogen phosphate or phosphorous was formulated with the chemical formula $C_{15}H_{12}PSNO_3$ to be used as a solvent extract of nickel (II) , vanadium (V) 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 vanadium, extraction of nickel.

* holds a Ph.D, Department of Chemistry, Faculty of Science ,Tishreen University , Lattakia.

المقدمة:

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 الاستغادة 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 والصدقية للبيئة والفعالة [1] .

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

كما إن تحضير المركبات العضوية الإسترية 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-(٢- إيتيل هكسيل) حمض الفوسفوريك صيغته $(C_{16}H_{35}PO_4)$ ورمزه (D2EHPA) حيث قام العالمين (Zamani) و(Shiri) بدراسة كفاءته باستخلاص أيونات $Mg(II)$ ، $Pb(II)$ ، $Cd(II)$ [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 O- (فنيل) O-(٨-كينولين) تيو الفوسفات الهيدروجينية جديدة وتعقيده مع بعض المعادن الانتقالية $Ni(II)$ ، $V(V)$ ، $Mg(II)$ ودراسة بنيته وبعض خواصه وفق الامكانات المتوفرة.
- دراسة إمكانية المركب لفصل بعض الايونات المعدنية بعضها عن بعض على اساس تشكيل معقدات مخبرياً وتطبيقاً.

❖ 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.

مواد البحث وطرائقه

١-أدوات البحث :

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

٢-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 (السبكتروفوتومتري) (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)

٣-مكان البحث وإجراء القياسات:

- ☒ مخبر مصفاة بانياس المركزي

- ☒ مخابر الكيمياء في كلية العلوم -جامعة طرطوس (٢٠٢٢).

٤- المواد المستخدمة :

معدن الصوديوم (٩٨%) من انتاج شركة Qualikems (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)، أسيتون من انتاج شركة chem lab للكيمواويات (سوريا) ، كحول من انتاج شركة chem lab للكيمواويات (سوريا) ، (٨)-هدروكسي كينولين من انتاج BDH (انكلترا)، كلوريد المغنيزيوم $MgCl_2$ انتاج شركة MERK (المانيا).

طريقة البحث :

صُنِعَ مركب جديد (O-phenyl)O-(8-quinolines)Thio-hydrogen phosphate بهدف استخدامه كمستخلص بالمذيب لأيونات النيكل والغاناديوم والمغنزيوم من أوساطها المائية ، وُحَدِدَت بنية المركب و نسبة بعض العناصر الموجودة فيه مثل: الكبريت والفوسفور والكربون ، وُحَضِرَت له محاليل في المذيب ، وُدْرِسَت 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 حُسِبَت النسبة المئوية للاستخلاص [8-9] .

طريقة تحضير المركب: $C_{15}H_{12}PSNO_3$

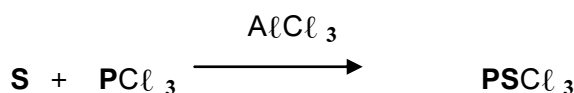
يحضر المركب (O-phenyl)O-(8-quinolines)Thio-hydrogen phosphate من موادها الأساسية ويرمز لها هنا ولاحقاً بالاختصار (HA) [10].

١. 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 (68.75) g (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 وضع في الفتحة الأخرى من الحوجلة ميزان حرارة زئبقي ذو مجال كبير ، بعد ذلك يتم تسخين الحوجلة بالتدرج ويبطئ 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:

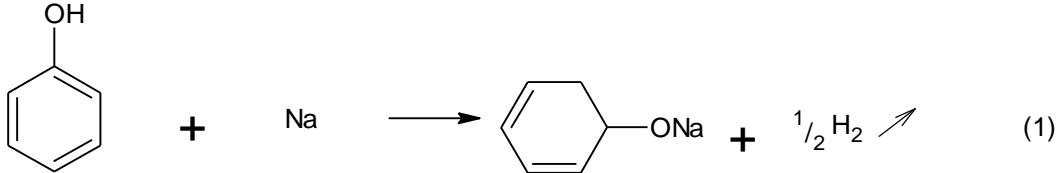


يُنقل ناتج التفاعل من الحوجلة إلى قمع فصل ، يضاف 300ml ماء مقطر إليه على ثلاث دفعات منفصلة (100ml كل دفعة) (الهدف من إضافة الماء هو التخلص من PCl_3 المتبقي غير المتفاعل وإزالة الكبريت S أيضاً إن وجد)، يخض محتوى قمع الفصل (يجب أن يكون الخض خفيفاً حتى لا يتشكل مستحلب) ، بعد عملية الخض يترك القمع ليستقر 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.

٢. تحضير مركب فينولات الصوديوم (Sodium phenolate) C_6H_5ONa

يُضاف كمية من الفينول النقي (0.1 mol) (9.411g) إلى حوجلة ثنائية الفتحة سعة (500 ml) تحوي كمية (2.3g) (0.1 mol) من معدن الصوديوم النقي الموجود في مذيب الاكزالين الخالي من الرطوبة

حسب التفاعل (1) بعد أن يركب عليها مبرد عكوس مزود أعلاه بأنبوب يحوي $CaCl_2$ لمنع الرطوبة من الدخول إلى الحوجلة ويُوضع في الفتحة الأخرى من الحوجلة ميزان حرارة زئبقي، يحرك المزيج لمدة ربع ساعة ثم يسخن حتى انصهار الصوديوم في الدرجة $105^\circ C$ مع استمرار التحريك لمدة (4) ساعات يتشكل راسب ابيض هو عبارة عن مركب فينولات الصوديوم بعد ذلك يبرد المزيج.

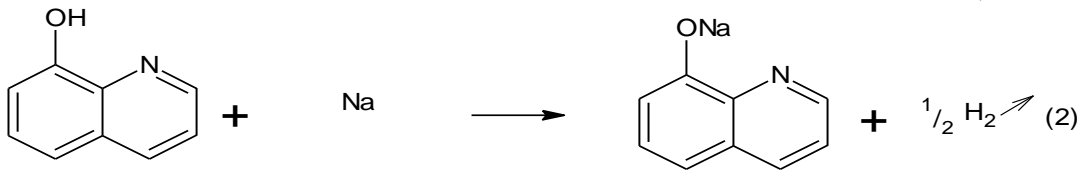


ملاحظة: يمكن إنجاز التفاعل السابق باستخدام NaOH لكن نحتاج جهاز السكسوليه.

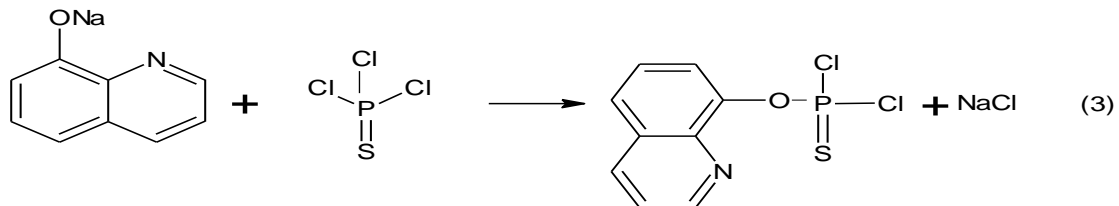
٣. تحضير مركب O-(8-كينولين) ثنائي كلوريد تيو الفوسفوريل $C_9H_6PNOSCl_2$

O-(8-quinoline)thiophosphoryl dichloride

يُضاف كمية من 8-هيدروكسي كينولين (14.0g) (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) مع التحريك لمدة نصف ساعة حسب المعادلة (2) ثم التسخين حتى انصهار كامل الصوديوم فتشكل راسباً أصفر هو عبارة عن أوكسي كينولات الصوديوم.



توضع الحوجلة مع محتوياتها في حمام ثلجي ثم يُضاف إلى محتوياتها كمية (17 g) (0.1 mol) من $PSCl_3$ لأن التفاعل ناشر للحرارة ومع التحريك لمدة ثلاث ساعات حسب المعادلة (3) ، يسخن بعدها المزيج الناتج لمدة نصف ساعة لترسيب كلوريد الصوديوم الناتج عن التفاعل والحصول على انحلال جيد للمركب المطلوب ، ثم يبرد ويرشح الناتج لفصل الراسب مع الاحتفاظ بالرشاحة.

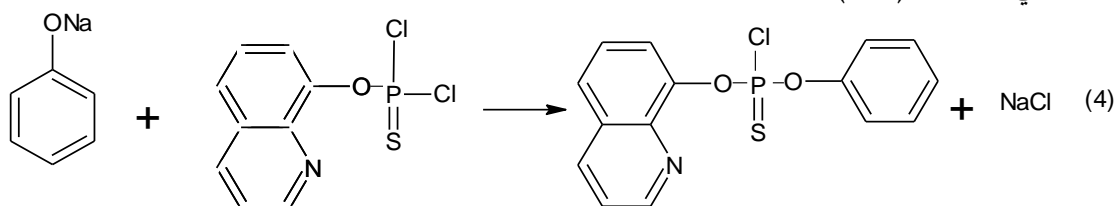


٤. تحضير مركب O-(فنيل)O-(8-كينولين) ثنائي كلوريد تيو الفوسفوريل $C_{15}H_{12}PNO_2S$

O-(phenyl)O-(8-quinoline) thiophosphoryl chloride

يضاف الناتج في المعادلة (3) إلى الناتج في المعادلة (1) 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)

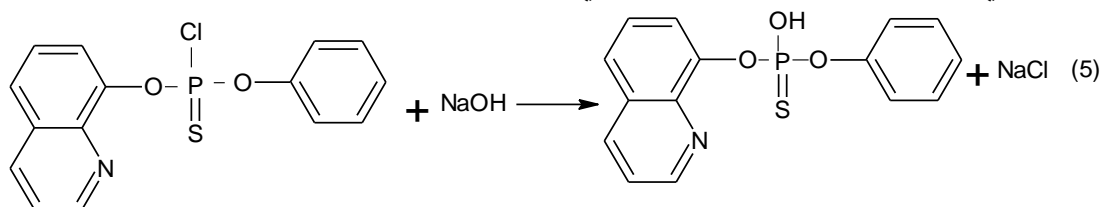
ينتج عن العملية راسب برتقالي اللون حسب المعادلة (٤)، يجفف ويعاد بلورته بالأسيتون وقد قيست درجة انصهاره التي بلغت 141°C .



٥. تحضير المرتبطة: O- فنيل-O-(٨-كينولين) ثيو الفوسفات الهيدروجينية

(O-phenyl)O-(8-quinolines)Thio-hydrogen phosphate

يُعامل الراسب الناتج عن المعادلة رقم (٤) بمحلول ماءات الصوديوم تركيز (٠.١ mol) حسب المعادلة (٥) فيتشكل مركب بني مائع قليلاً و لزوج مع الترقيد لمدة اسبوعين يتصلب و يغسل بالأسيتون و يعاد بلورته بالكحول الإيثيلي ثم يجفف وقد قيست درجة انصهاره التي بلغت 117°C .



طريقة الاستخلاص :

- لإجراء تجارب الاستخلاص على كل من أيونات النيكل (II) والفاناديوم (V) والمغنسيوم (II). حُضرت محاليل مائية حاوية على تراكيز 0.01 mol/L من كلوريد النيكل المائي وكلوريد المغنسيوم وأوكسيد الفاناديوم كل على حدا بعد إذابة أوكسيد الفاناديوم في حمض الكبريت المركز [12-13].

- مُزجت حجوم متماثلة من المحاليل المائية الحاوية على الايونات المذكورة مع المحاليل العضوية للمرتبطة (HA) في انابيب اختيار سعة كل واحد منها (20ml) مجهزة بسدادة زجاجية (٥ ml من الطور العضوي الحاوي على المرتبطة بتركيز 0.01 mol/L) المنحلة بالاكزالين و ٥ ml 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 فُصل الطورين عن بعضهما البعض بواسطة قمع فصل وجرى تحديد كل من تركيز الفاناديوم و النيكل والمغنسيوم 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 الفاناديوم والنيكل والمغنسيوم وقد أظهرت التجارب ان ليس هناك أي مساهمة من قبل المذيب في نقل هذه الشوارد الى الطور العضوي .

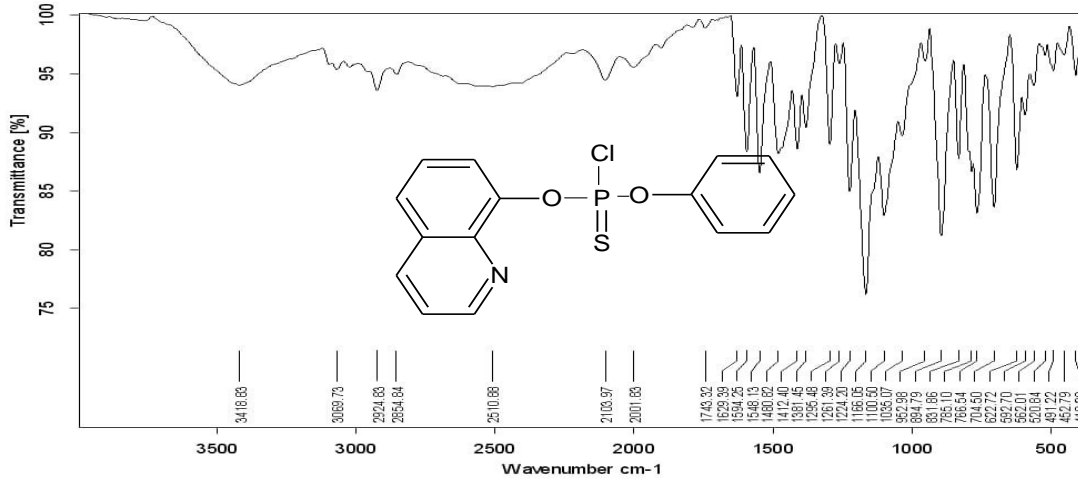
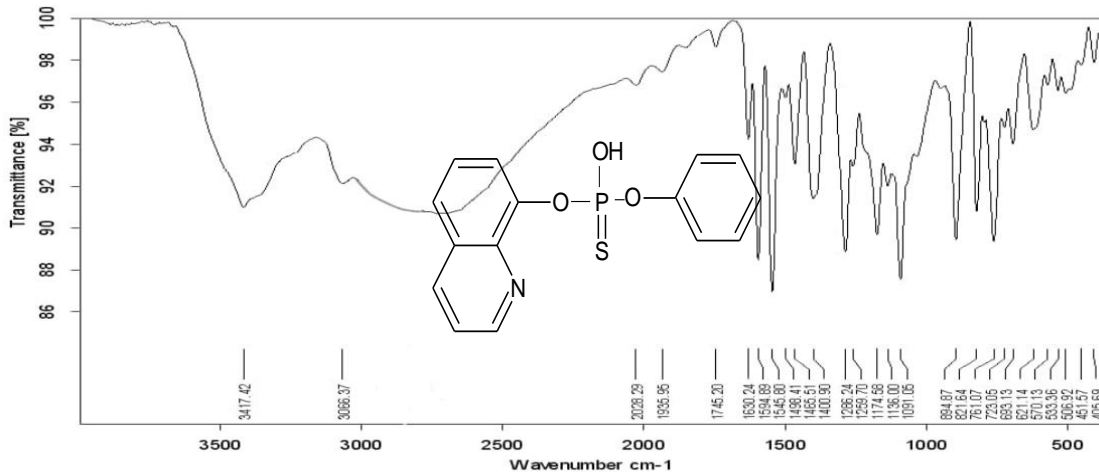
النتائج والمناقشة :

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

١ - مطيافية IR :

• أظهر طيف الأشعة ماتحت الأحمر (الشكل ١) للمركب $C_{15}H_{11}PSNO_2Cl$ عصابات امتصاص cm^{-1} (1594, ١٤٨0) تعود للروابط المضاعفة في الحلقات العطرية كما تعود عصابة الامتصاص عند cm^{-1} ١٤١٢ إلى اهتزاز الرابطة (C=N) وتعود عصابة الامتصاص cm^{-1} (٧٦٦) إلى اهتزاز الرابطة (P =) S وعصابة الامتصاص cm^{-1} (٤٩١) إلى اهتزاز الرابطة (P - Cl).

• أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل (٢) للمركب $C_{15}H_{12}PSNO_3$ (HA) عصابة امتصاص عريضة عند cm^{-1} (٣٤١7) تعود إلى اهتزاز الرابطة (O-H) كذلك عصابات امتصاص عند cm^{-1} (1594, ١٤٩٨) تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود عصابة الامتصاص cm^{-1} (761) إلى اهتزاز الرابطة (P = S).

الشكل (١): يبين: طيف IR للمركب $C_{15}H_{11}PSNO_2Cl$ الشكل (٢): يبين: طيف IR للمركب $C_{15}H_{12}PSNO_3$ (HA)

الجدول (١): يبين مقارنة قيم امتصاص بعض الروابط للمركب HA اعتماداً على مطيافية IR

$C_{15}H_{12}PSNO_3$	$C_{15}H_{10}PSNO_2Cl$	أهم قيم اهتزازت الروابط cm^{-1}
1400	1412	C=N اهتزاز امتطاطي
٧٦١	٧٦٦	P=S اهتزاز امتطاطي
(1594 , 1498)	(1594, 1480)	C=C اهتزاز امتطاطي
—	491	P-Cl اهتزاز امتطاطي
٣٤١٧	—	O-H اهتزاز امتطاطي

مطيافية الطنين المغناطيسي NMR للمركب HA:

a) 1H NMR (DMSO-d₆); &(ppm)

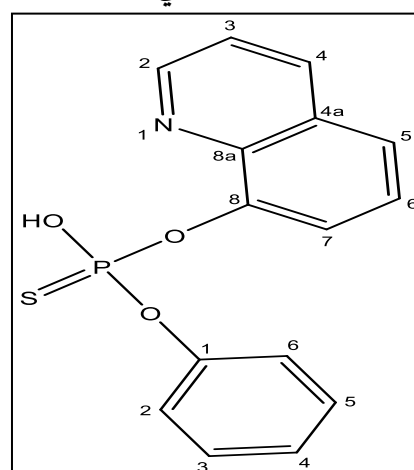
Quinolone:

&=3.55(s,1H,OH) ; 9.002(s,1H,C2)

7.679(s,1H,C3) ; 7.609(s,1H,C4)

7.748(s,1H,C5) ; 7.679(s,1H,C6)

7.010(s,1H,C7).



الشكل (٣): يبين الصيغة المنشورة للمركب المحضر

Phenol: 7.021(s,1H,C2) ; 7.028(s,1H,C3) ; 7.010(s,1H,C4) ; (s,1H,C5).

C NMR (DMSO-d₆) ; & (ppm) ^{13}C

Quinolone: &=151.2(C2) ; 121(C3) ; 134(C4) ; 132(C4a) ; 117.2(C5) ; 128(C6) ; 117(C7) ; 145(C8) ; 130(C8a).

Phenol: &=152.2(C1) ; 121(C2) ; 130(C3) ; 120(C4) ; 130.2(C5) ; 120.7(C6).

• 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 (٢) يبين: نتائج التحليل العنصري للمركب (HA)

التحليل العنصري	Carbon %	Sulfur %	PHosphorous %
النسبة المئوية للعناصر نظري	٥٦.٩٦	١٠.١٢	٩.٨
النسبة المئوية للعناصر عملي	٥٥.٣	٩.٧	٩.١٢

ملاحظة:

• حُدد 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].

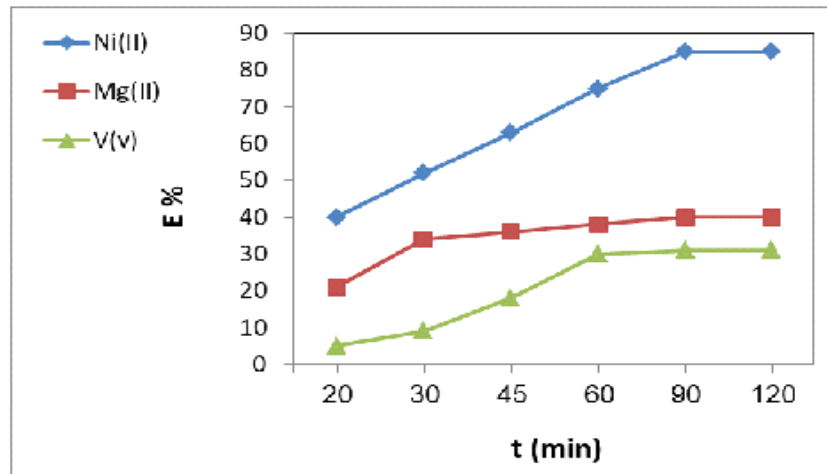
• حُددت نسبة الكربون في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية UOP- 703 [16].

٢- نتائج دراسة القدرة الاستخلاص للمرتبطة (HA) :

أجريت تجارب الاستخلاص على أيونات Ni(II) و V(v) 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.

١. تأثير الزمن في نسبة الاستخلاص

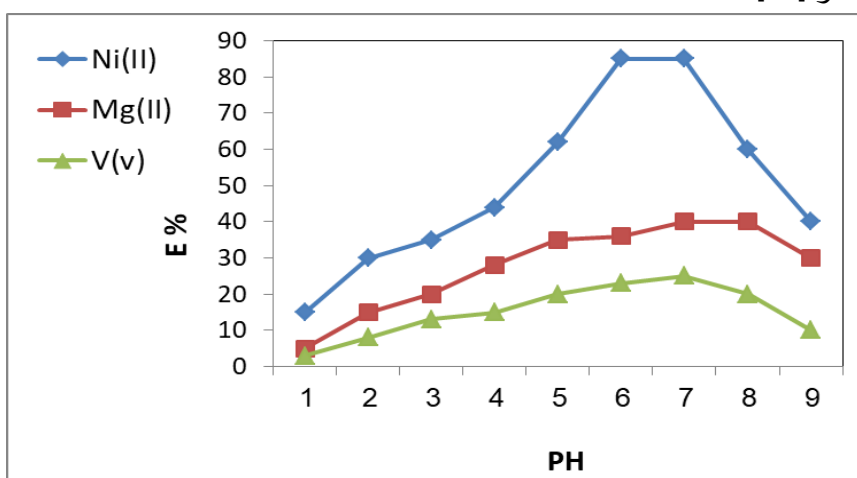
درست نسبة الاستخلاص بتغير الزمن في المجال (٠ - ١٢٠) دقيقة وقد تبين نتيجة الدراسة أن أفضل نسبة استخلاص عند أقل زمن هو (٩٠) دقيقة كما هو مبين بالشكل (٤).



الشكل (٤): يبين العلاقة بين الزمن ونسبة استخلاص كل من Mg(II), Ni (II), V(v)

٢. تأثير تغير قيم pH في نسبة الاستخلاص

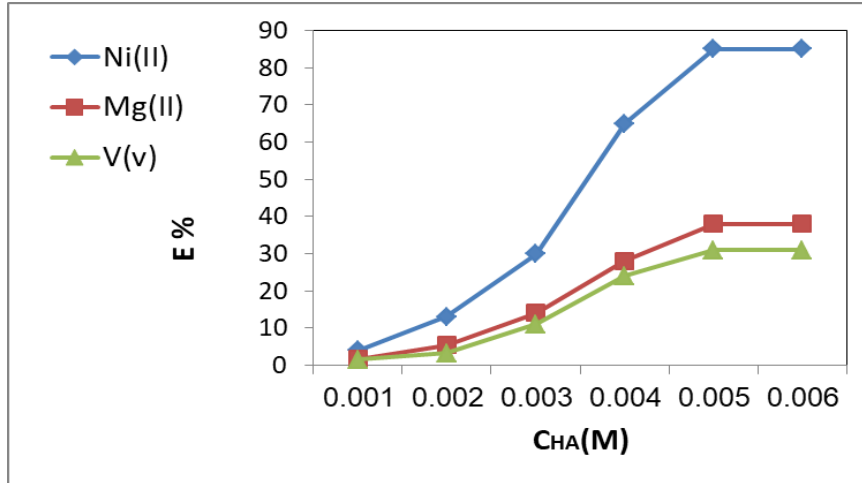
إن الانتقائية المرجوة في غالبية تجارب الاستخلاص تعتمد بشكل أساسي على المراقبة الدقيقة لقيمة الـ pH. لذلك تم دراسة تأثير قيمة الـ pH للطور المائي في نسبة الاستخلاص وذلك باستخدام محاليل موقية من فوسفات أحادية الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم، ويبين الشكل (٥) أن أفضل مجال لقيمة الـ pH تكون فيها نسبة الاستخلاص 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 للننكل الثنائي التكافؤ [17].



الشكل (٥) : يبين العلاقة بين قيم pH ونسبة استخلاص كل من Mg(II), Ni (II), V(v)

٣. 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 (٦) أن أعلى نسبة استخلاص كانت عند التركيز (٠.٠٠٠٥M) بالنسبة لأيونات الننكل (٨٥%) بينما لأيونات الفاناديوم (٣١%) ولأيونات المغنيزيوم (٣٨%).



الشكل (٦): يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة HA ونسبة استخلاص كل من $Mg(II)$, $Ni(II)$, $V(v)$

٤. 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]:

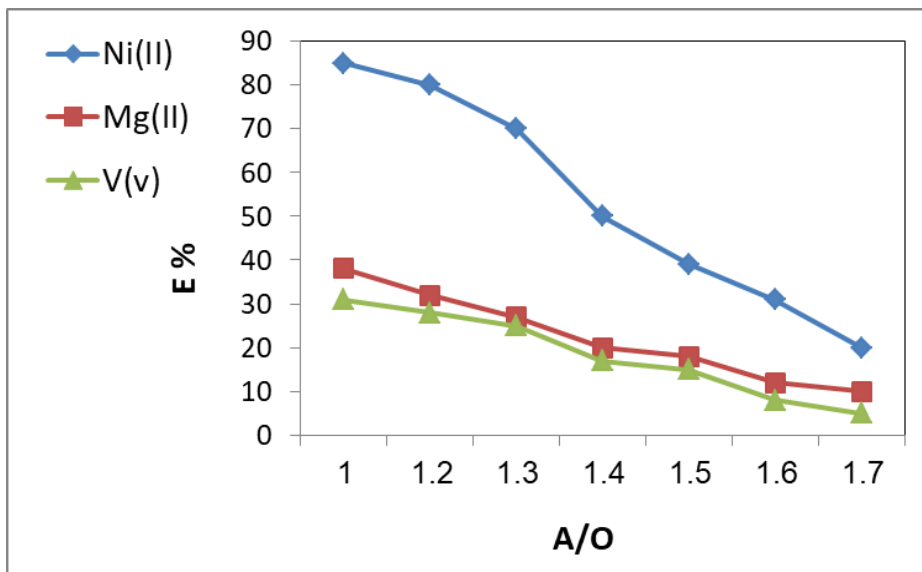
$$E\% = \frac{D}{D + A/O}$$

حيث:

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

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

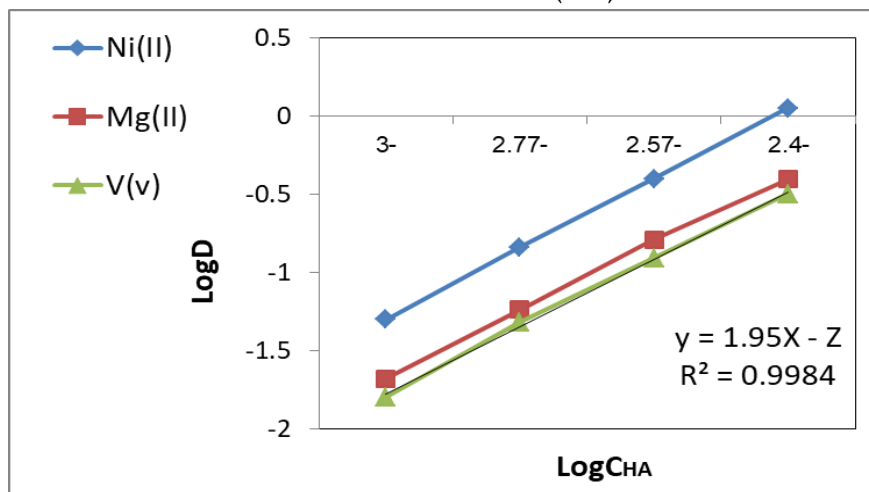
توضح العلاقة السابقة أن نسبة الاستخلاص (E) تتخفض بازدياد النسبة (A/O) كما هو مبين بالشكل رقم (٧) والسبب في ذلك هو أن تركيز الأيونات لكل من الفاناديوم والنيكل والفاناديوم تقل بازدياد حجم الطور المائي A .



الشكل (٧): يبين العلاقة بين النسبة (A/O) ونسبة الاستخلاص كل من أيونات $Mg(II)$, $Ni(II)$, $V(v)$

٥. دراسة نسبة المرتبطة إلى الايون في المعقد

حددت استكومترية المعقدات المتشكلة بالنسبة إلى أيونات النيكل والفاناديوم والمغنيزيوم وذلك من تجارب دراسة تغير تركيز المرتبطة C_{HA} على نسبة الاستخلاص، حيث تم تمثيل اللوغارتم العشري لمعامل التوزع $\log D$ مع اللوغارتم العشري لتركيز المرتبطة $\log C_{HA}$ بيانياً نتيجة لهذا التمثيل تم الحصول على مستقيم ميله يمثل النسبة الاستكومترية للمعقدات المتشكلة بين الأيونات المذكورة والمرتبطة وفي الحالات جميعها كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً (٢) كما هو مبين بالشكل (٨) أي أن نسبة الارتباط بين الأيونات المذكورة والمرتبطة كانت (١:٢) مرتبطة : أيون

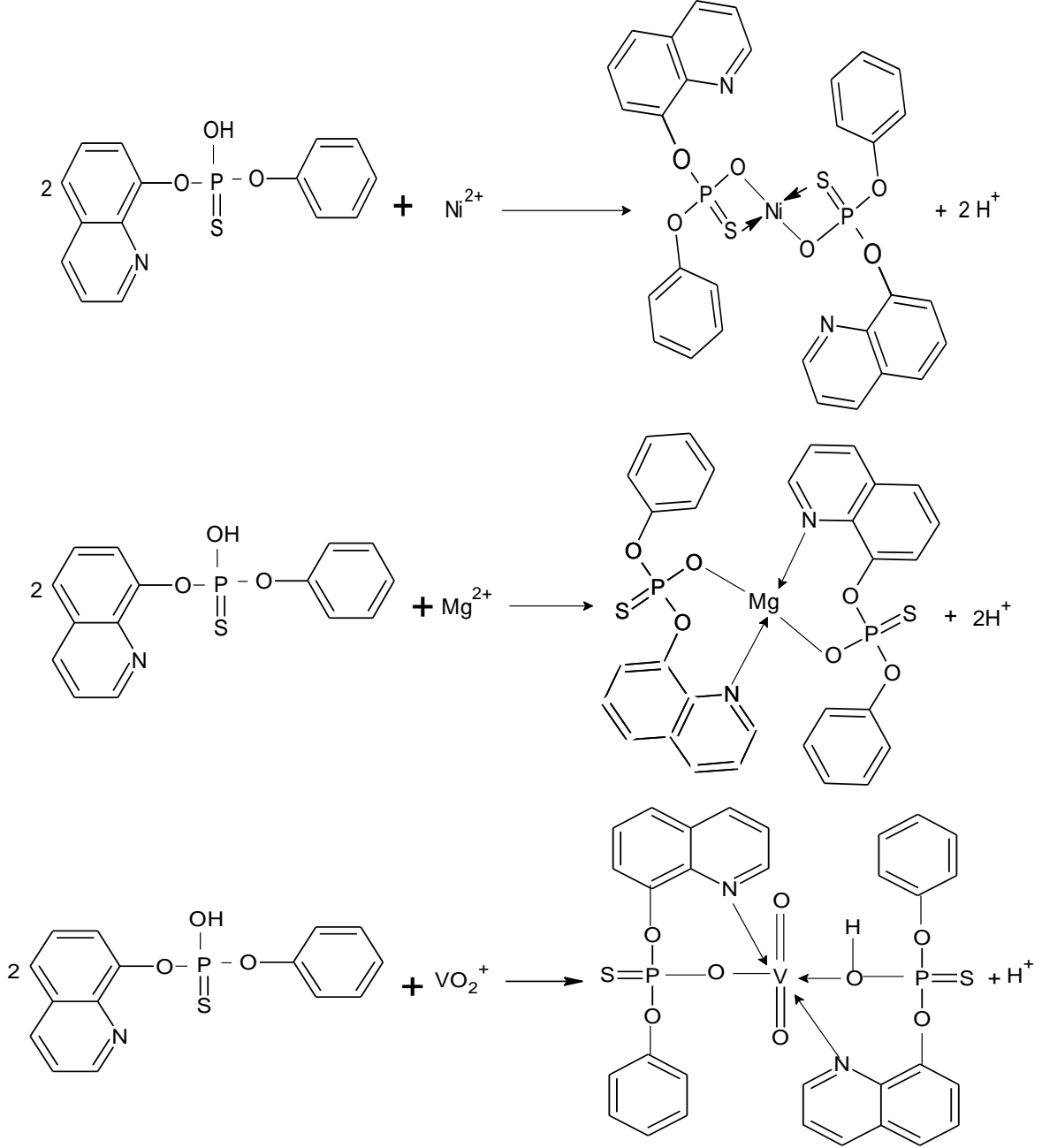


الشكل (٨): يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة HA وعامل التوزع D لكل من أيونات $Ni(II)$, $V(v)$, $Mg(II)$

• المعادلات المقترحة لتفاعل المرتبطة HA مع أيونات النيكل والمغنيزيوم والفاناديوم:

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 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 $V(V)$ ، $Mg(II)$ ، $Ni(II)$.
- أبدت المرتبطة مقدره عالية على استخلاص أيونات النيكل وكانت النسبة ٨٥% في حين كانت ضئيلة في استخلاص أيونات الفاناديوم ٣١% وأيونات المغنيزيوم ٣٨% .
- إن زمن التحريك اللازم لتمام الاستخلاص كان بحدود ٩٠ دقيقة .
- كان مردود الاستخلاص للمرتبطة أعلى مايمكن في مجال الوسط الحامضي الضعيف والمعتدل تقريباً
- كانت مقدره الاستخلاص عالية للمرتبطة عند التركيز m/L (٠.٠٠٠٥) 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] CASNY,D,R.2001,*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,921–922.
- [2] WEN, J ; NING , H . 2018, *Modeling of liquid–liquid extraction of vanadium with primary amine N1923 in H_2SO_4 medium*. Volume 177, Pages 57-65.
- [3] SHIRI,Y, Z ; ZAMANI,A,A. 2009,*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 . 66 pp , 98 -103.
- [4] SUGITA,I;HIROYUKI,O.2017,*Solvent extraction research and development* ,Japan ,vol . 24 , no 2, 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, 813-817.
- [6] JING,X ;Cao,H.2017,*Rapid selective extraction of $V(V)$ from leaching solution using annular centrifugal contactors and stripping for NH_4VO_3 ,technology*, Volume 187, Pages407-414.
- [7]- BEKLEMISHEV,C,G;DMITRIENKO, S,G.1997, *Solvents extraction oofmetalswith macrocyclic reagents and its analytical applicatios* ,new York,615-625.
- [^] 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 orgnic 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.