

دراسة التأثير البنوي لبعض المركبات العضوية الفوسفورية على استخلاص المنغنيز من محليلها المائية

الدكتور : فيصل أحمد *

(تاريخ الإيداع ١٠/١٦ - تاريخ النشر ٢٣/٣/٢٠٢٤)

مُلْخَص □

حضرت المركبات العضوية الفوسفورية التالية:

- ١ (C₁₅H₁₂PSNO₃) -O، O- فنيل، - كينولينيل - ٨ يل - ثيو الفوسفات الهdroجينية
- ٢ (C₁₈H₁₃PSN₂O₃) -O، O- (دي) - ٨ كينولينيل - يل - ثيو الفوسفات الهdroجينية
- ٣ (C₁₈H₁₃PN₂O₄) -O، O- (دي) كينولين - ٨ يل - الفوسفات الهdroجينية

بهدف استخدامها كمستخلصات بالمندب لأيونات المنغنيز (II) من أوساطها المائية وحددت مواقع بعض الروابط الكيميائية والزمر الوظيفية فيه باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء IR ، كما حددت النسبة المئوية لبعض العناصر الموجودة فيه : الفوسفور والكربون والكبريت وفقاً للطراائق المذكورة في المراجع العالمية UOP و ASTM و درست النسبة المئوية لاستخلاص الأيون المذكور.

كلمات مفتاحية : استخلاص سائل - سائل، استخلاص المنغنيز، اصطناع المركبات العضوية الفوسفورية.

* حاصل على شهادة الدكتوراه في الكيمياء اللاعضوية- قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية.

Study of the structural influence of some organophosphorus compounds on the extraction of manganese from their aqueous solutions

Dr: Faisal Ahmed *

(Received 16/10/2024.Accepted 23/3/2025)

□ABSTRACT □

The following organophosphorus compounds were prepared:

1-(C₁₅H₁₂PSNO₃) (O-phenyl,O-quinolin-8yl -Thio-hydrogen phosphate).

2-(C₁₈H₁₃PSN₂O₃)(O,O-(Di)quinolin-8yl- Thio-hydrogen phosphate).

3-(C₁₈H₁₃PN₂O₄)(O,O-(Di)quinolin-8yl-hydrogen phosphate).

In order to use them as solvent extracts of manganese (II) ions from their aqueous media, the positions of some chemical bonds and functional groups were determined using IR and NMR spectroscopy, and the percentage of some elements present in it was determined: Phosphorus, carbon and sulfur according to the methods mentioned in the international references UOP and ASTM, and the percentage of extraction of the mentioned ion was studied.

Keywords: Liquid-liquid extraction, manganese extraction, synthesis of organic phosphorus compounds.

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

مقدمة:

إن تقنية الاستخلاص (سائل-سائل) باستخدام المركبات العضوية الفوسفورية (متعددة الاسنان) تعد طريقة من أهم طرائق الفصل السهلة والصديقة للبيئة والفعالة جداً للكشف عن الآثار المعدنية في المحاليل، وإن الطريق الأمثل للوصول إلى عملية فصل ناجحة تتمثل بانتقاء وتطوير مرتقبات تحتوي على زمر وظيفية لديها أزواج الكترونية حرة تساعد في عملية تعقيدها مع الأيونات المعدنية [٤-١].

لُوِظَ من خلال الدراسات المرجعية أن هناك العديد من الأيونات المعدنية التي تشكل مع بعض الكواشف 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 للاكترونات مثل N, O, S حيث تشكل روابط تساندية أو روابط تساهمية أو كلاهما معًا مع الأيونات المعدنية، وتنقل هذه الأيونات من الطور المائي إلى الطور العضوي من خلال تشكيل المعقدات [٥-٦].

❖ أهداف البحث:

تحضير بعض المركبات العضوية الفوسفورية ودراسة تأثيرها البنوي على استخلاص أيونات المنغنيز (II) من أوساطها المائية حيث أصبح استخلاص هذا العنصر واسترداده هدف رئيسي من أجل تحويله إلى مواد ذات قيمة مادية واقتصادية وتحفيض أثاره البيئية الضارة.

❖ أهمية البحث:

- أهمية بيئية واقتصادية
- انتقاء أفضل المركبات العضوية الفوسفورية المحضرة لاستخلاص أيونات المنغنيز على أساس التعقيد.

❖ مواد البحث وطرائقه

١- أدوات البحث :

جهاز تقطير بسيط، حوجلات، مبخر دوار، قمع بوخر، ميزان حرارة، سخانة (تحريك + حرارة)، ماصات، أنابيب زجاجية مدرجة (٣٠ ml)، بيابر، مبرد عكوس، قمع، حامل معدني، ورق ترشيح، أرلنماير بأحجام مختلفة

الأجهزة المستخدمة:

- جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).
- جهاز 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 (السبكتروفوتومتر) (UV-visible spectrophotometer)

• جهاز الليكو لتحديد نسبة الكربون في المواد العضوية (LECO- F10- Apparatus)

• جهاز الطنين المغناطيسي ($^1\text{H NMR}$ - $^{13}\text{C NMR}$) (هيئة الطاقة الذرية)

- ٢- مكان البحث واجراء القياسات:

❖ مخبر مصفاة بانياس المركزي (٢٠٢٣).

❖ مخبر الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء - جامعة طرطوس (٢٠٢٤).

٤- المواد المستخدمة :

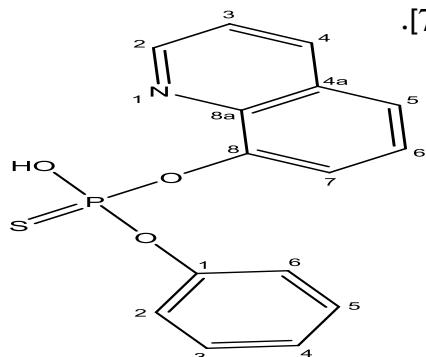
صوديوم (Na) من انتاج شركة Qualikems (نيودلهي-الهند)، كلوريد المنغنيز (MnCl_2)، حمض الكبريت (H_2SO_4) من انتاج شركة SCP (انكلترا)، تولوين من انتاج شركة Riedel (انكلترا)، أسيتون من انتاج شركة شام لاب للكيماويات (سوريا)، كحول من انتاج شركة شام لاب للكيماويات (سوريا)، خماسي كلوريد الفوسفور (PCl_5) وثلاثي كلوريد الفوسفور (PCl_3) من انتاج شركة merek (المانيا).

طريقة البحث:

حضرت المرتبطات التالية:

١- المركب الأول : ((O-phenyl,O-quinolin-8yl - Thio-hydrogen

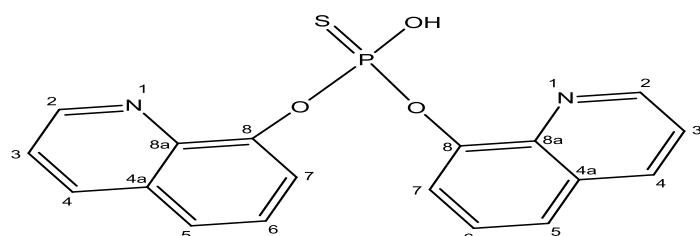
. [7] phosphate) ويرمز له (HA).



الشكل(١): يبين الصيغة الكيميائية البنوية للمركب (HA)

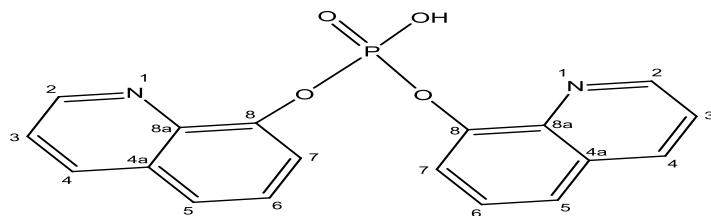
٢- المركب الثاني: ((O,O-(di)quinolin-8yl- Thio-hydrogen phosphate) ويرمز له

. [8] (HB)



الشكل(٢): يبين الصيغة الكيميائية البنوية للمركب (HB)

٣- المركب الثالث: (HC) ويرمز له (O,O-(di)quinolin-8yl-hydrogen phosphate) [٩].



الشكل(3): يبين الصيغة الكيميائية البنوية للمركب (HC)

القسم العملي:

طريقة الاستخلاص:

لإجراء تجارب الاستخلاص لأيونات المنغنيز (II)، حضر محلول مائي من كلوريد المنغنيز بتركيز mol/L (٠٠١) كما حضرت محليل عضوية من المركبات المحضر (HA,HB) بتركيز mol/L (٠٠٢) أما المرتبطة (HC) بتركيز mol/L (٠٠١).

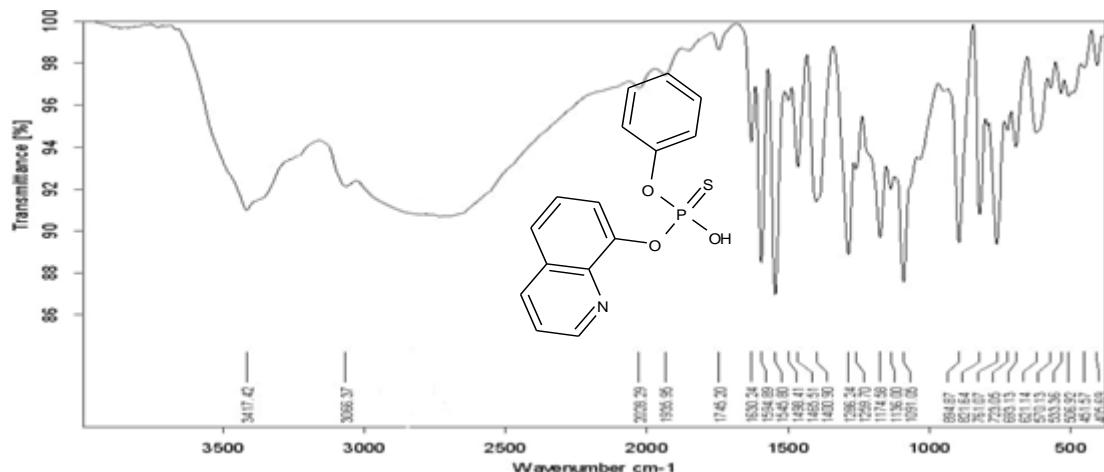
مزجت حجوم متماثلة من محلاليل المائية الحاوية على الأيون المذكور مع محلاليل العضوية للمرتبطات (HA,HB,HC) في أنابيب اختبار سعة كل واحد منها (20ml) مجهزة بسدادة زجاجية، (٥ml) من الطور العضوي الحاوي على المرتبطة المنحلة بالتولوين و (٥ml) من الطور المائي الحاوي على الأيون المذكور، وجرى خلطها بواسطة آلة تدور رأساً على عقب عند درجة حرارة الغرفة وبعد عملية التحريك تركت محلاليل لتهداً مدة ساعتين بعد ذلك فصل الطورين عن بعضهما البعض بواسطة قمع فصل وجرى تحديد تركيز المنغنيز الموجود 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 [10-11].

قبل إجراء عملية الاستخلاص استخدم المذيب فقط (تولوين) دون وجود المرتبطات المحضر مع محلول المائي من أيونات المنغنيز، وقد أظهرت التجارب عدم وجود أي مساهمة من قبل المذيب في نقل هذه الأيونات إلى الطور العضوي.

النتائج والمناقشة:

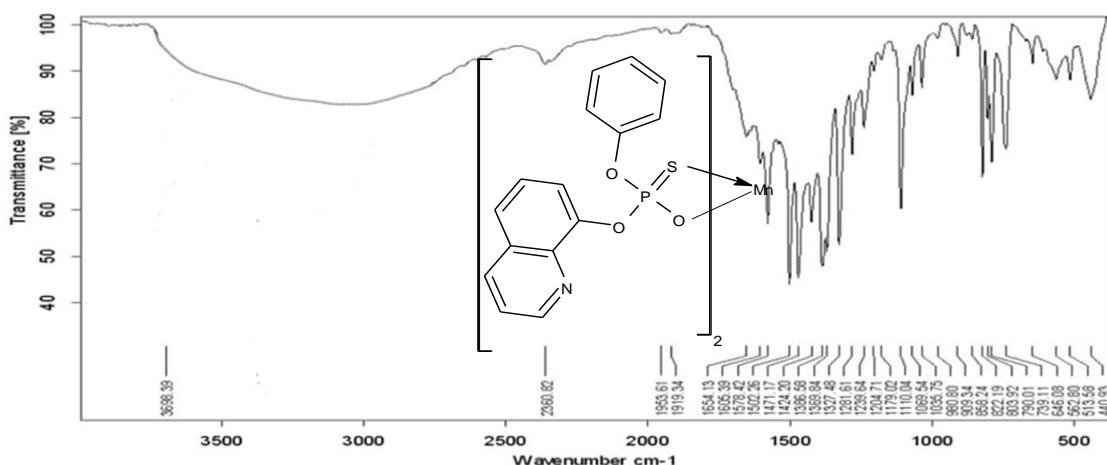
وُصفت المرتبطات المحضر بواسطة أطيف (IR) و (NMR) و التحليل العنصري EA.

١ - مطيفية IR : أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٤) للمركب $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{PSNO}_3$ (HA) حزمة امتصاص عريضة عند cm^{-1} (٣٤١٧) تعود إلى اهتزاز الريطة (O-H) كذلك عصابات امتصاص عند cm^{-1} (١٥٩٤, ١٤٩٨) تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود حزمة امتصاص cm^{-1} (٧٦١) إلى اهتزاز الرابطة (P = S).



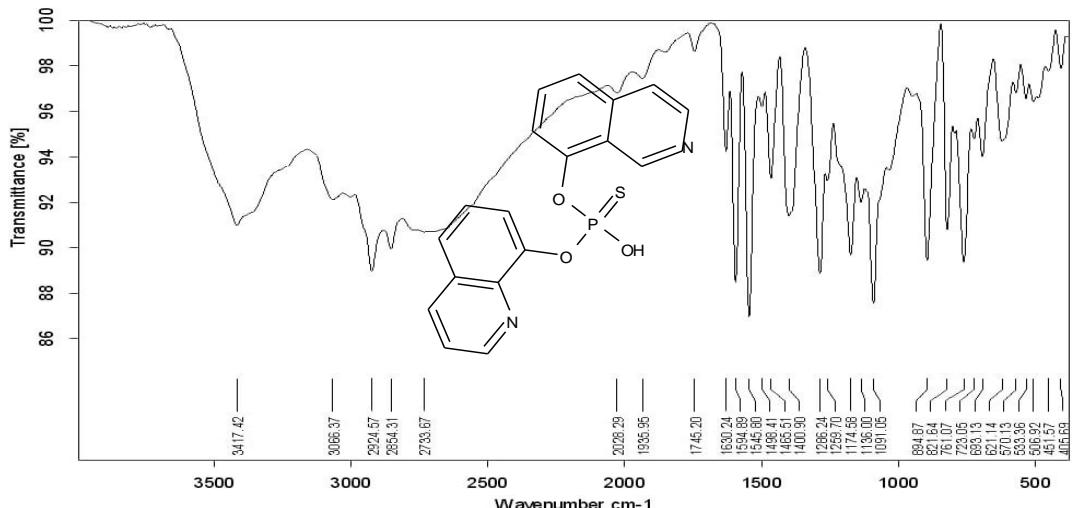
الشكل (٤): يبين : طيف IR للمركب (HA) $C_{15}H_{12}PSNO_3$

أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٥) للمعد (2HA + Mn) اختفاء حزمة امتصاص العائنة للرابطة (O-H) كما لوحظ انزياح حزمة الامتصاص cm^{-1} (761) إلى cm^{-1} (739) والعائنة إلى اهتزاز الرابطة (O-H) (P = S) ويدل ذلك على أن ارتباط أيون المنغنيز مع المرتبطة تم مع ذرة الاوكسجين في الرابطة (O-H) وذرة الكبريت في الرابطة (P = S) وهذا يتوافق مع نظرية بيرسون للحوموضة القاسية واللينة وأيضاً للأسس القاسية واللينة وما يقع بينهما إذ يقع أيون المنغنيز Mn^{2+} على الحدود (حمض محاید) لذلك يفضل الارتباط مع ذرة الكبريت ذات الحوموضة اللينة وذرة الأكسجين ذات الحوموضة القاسية وتشكيل معقد ثابت [12].



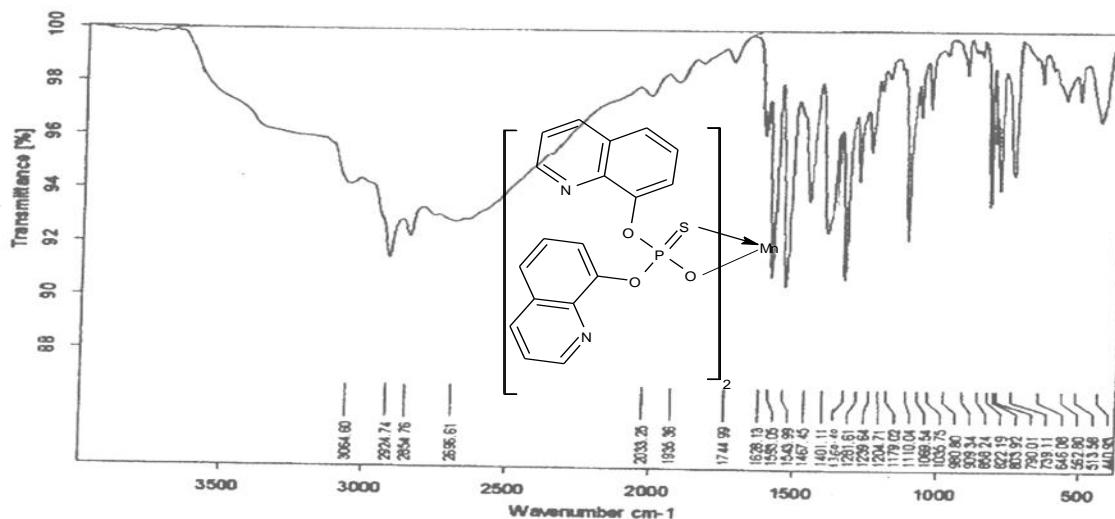
الشكل (٥): يبين : طيف IR للمعد (2HA + Mn)

أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٦) للمركب (HB) $(C_{18}H_{13}PSN_2O_3)$ حزمة امتصاص عريضة عند cm^{-1} (3417) تعود إلى اهتزاز الرابطة (O-H) كذلك عصابات امتصاص عند cm^{-1} (1596, 1465) تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود حزمة الامتصاص الحادة عند (1400 cm^{-1}) إلى اهتزاز الرابطة (C=N) وتعود حزمة الامتصاص cm^{-1} (761) إلى اهتزاز الرابطة (P = S).



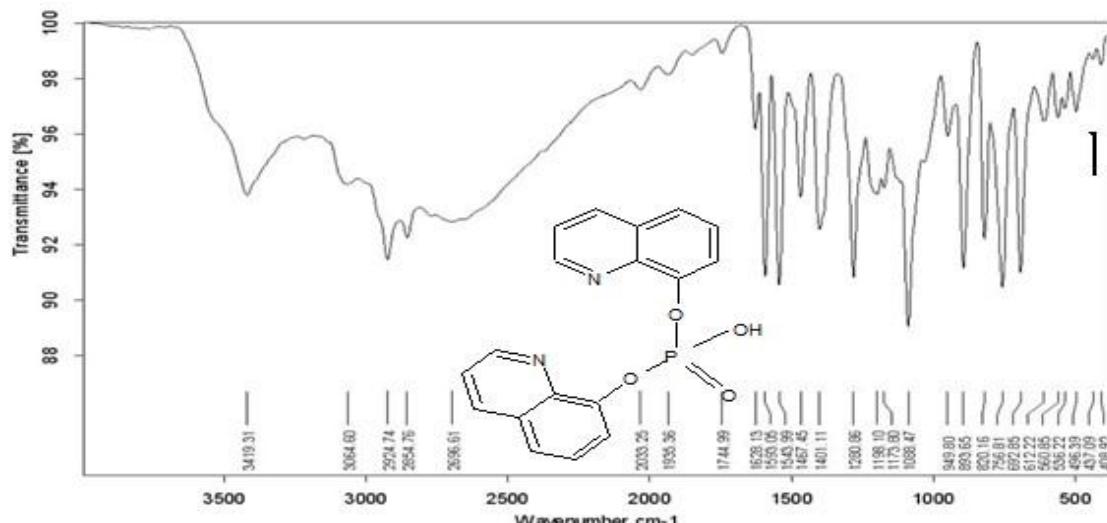
الشكل (٦): يبين : طيف IR للمركب $(\text{HB}) \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{PSN}_2\text{O}_3$

أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٧) للمعقد $(2\text{HB} + \text{Mn})$ اختفاء حزمة امتصاص العائدة ل الرابطة $(\text{O}-\text{O})$ كما لوحظ ازياح حزمة الامتصاص cm^{-1} (٧٣٩) إلى cm^{-1} (٢٦١) والعائدة إلى اهتزاز الرابطة $(\text{P} = \text{S})$ ويدل ذلك على أن ارتباط أيون المنغنيز مع المرتبطة تم مع ذرة الأوكسجين في الرابطة $(\text{O}-\text{H})$ وذرة الكبريت في الرابطة $(\text{P} = \text{S})$ وهذا يتوافق مع نظرية بيرسون للموضع القاسي واللينة وأيضاً للأسس القاسية واللينة وما يقع بينهما إذ يقع أيون المنغنيز Mn^{2+} على الحدود لذلك يفضل الارتباط مع ذرة الكبريت ذات الحموضة اللينة وذرة الأوكسجين ذات الحموضة القاسية وتشكيل معقد ثابت.



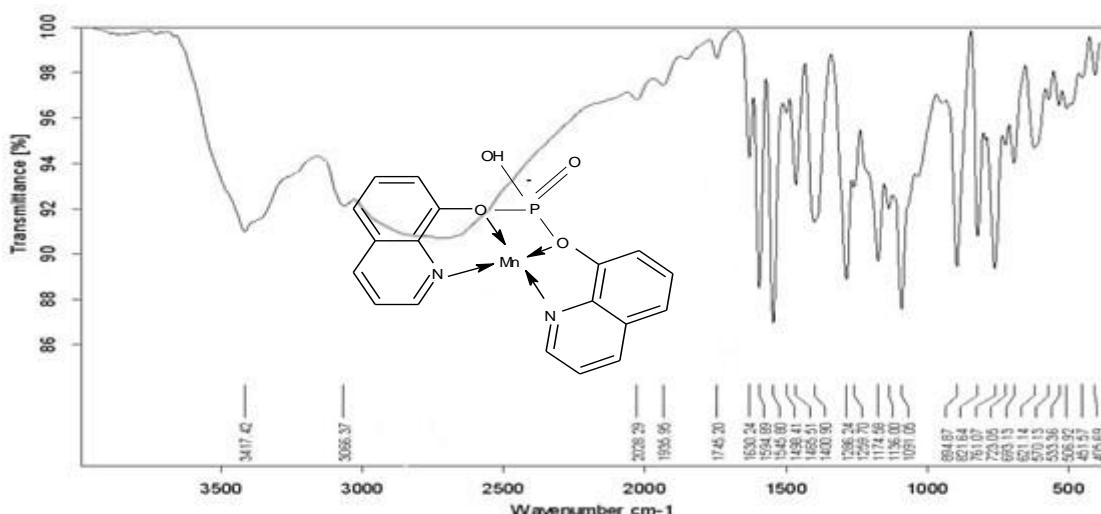
الشكل (٧): يبين : طيف IR للمعقد $(2\text{HB} + \text{Mn})$

أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٨) للمركب $(\text{HC}) \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{PN}_2\text{O}_4$ (HC) حزمة امتصاص عريضة عند cm^{-1} (٣٤١٩) تعود إلى اهتزاز الرابطة $(\text{O}-\text{H})$ وعصابات امتصاص عند cm^{-1} (١٤٦٢, ١٥٤٣, ١٥٩٨) تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود حزمة الامتصاص cm^{-1} (١٢٨٠) إلى اهتزاز الرابطة $(\text{P} = \text{O})$.



الشكل (٨): يبين : طيف IR للمركب $(HC) C_{18}H_{13}PN_2O_4$

أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٩) للمعقد $(HC+Mn)$ انزياح حزمة امتصاص cm^{-1} (١٦٢٨) إلى cm^{-1} (١٦٢٥) والعائدة إلى اهتزاز للرابطة $(C-N)$ ، كما لوحظ انزياح حزمة الامتصاص cm^{-1} (٧٥٦) إلى cm^{-1} (٧٢٣) والعائدة إلى اهتزاز الرابطة $(P-O)$ مع بقاء حزمة الامتصاص التابعة للرابطة $(O-H)$ وهذا يدل على أن التعقيد تم بين ذرتي الأكسجين والآزوت التابعين للروابط $(C-N, P-O)$ وأيون المنغنيز وهذا يتوافق مع نظرية بيرسون للحموض القاسية واللينة وأيضاً للأسas القاسية واللينة و ما يقع بينهما، وبما أن Mn^{2+} حمض محيد يفضل الارتباط مع الأكسجين ذو الأساس القاسي والآزوت ذو الحمض اللين وتشكيل معقد ثابت [13].



الشكل (٩): يبين : طيف IR للمعقد $(HC+Mn)$

٢- مطيافية الطنين المغناطيسي NMR والتحليل العنصري ES للمركبات المحضرة:

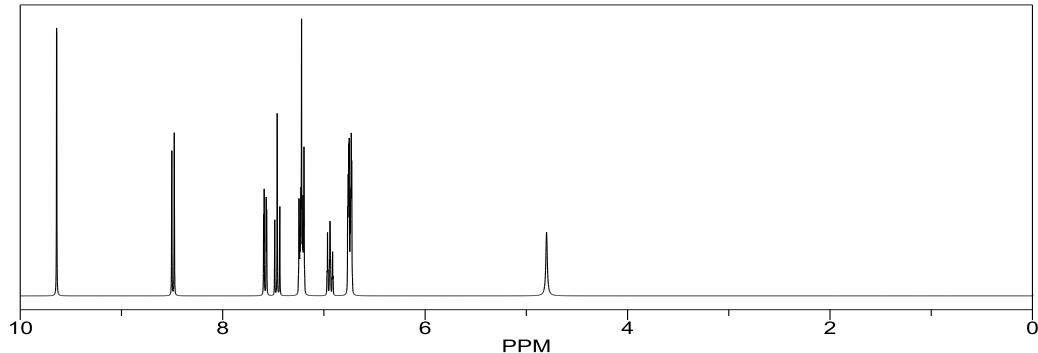
٢-١ مطيافية الطنين المغناطيسي NMR والتحليل العنصري للمركب HA:

a) 1H NMR (DMSO-d6); δ (ppm)

Quinolone: $\delta=4.8(d,1H,OH)$; 9.64 (d,1H,C2); 8.49(t,1H,C3) ;

7.58(d,1H,C4); 7.22(t,1H,C5) ; 7.46(t,1H,C6); 6.75(d,1H,C7).

Phenol: 6.74(d,1H,C2) ;7.22(t,1H,C3) ;6.94(d,1H,C4) ;7.22(d,1H,C5);6.74(t,1H,C6).

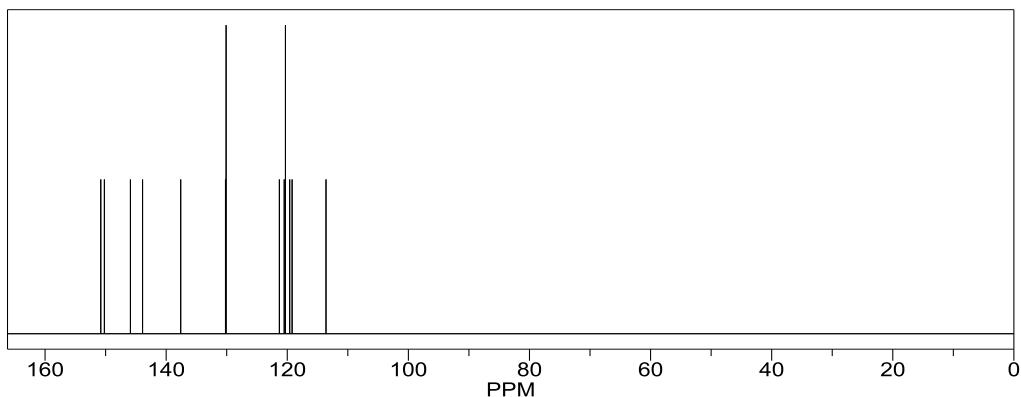


الشكل (١٠): يبين طيف ¹H NMR للمركب (HA)

b) ¹³ C NMR (DMSO-d6) ; δ (ppm)

Quinolone: δ =145.9(C2) ; 143.9(C3) ; 120.5(C4) ; 137.6(C4a) ; 119.6(C5) ; 130.2(C6) ; 113.6(C7) ; 150.8(C8) ; 119.2(C8a).

Phenol: δ =150.2(C1) ; 120.3(C2) ; 130(C3) ; 121.3(C4) ; 130.2(C5) ; 120.3(C6).



الشكل (١١): يبين طيف ¹³C NMR للمركب (HA)

نتائج التحليل العنصري (C,S,P) للمرتبطة (HA) :

كانت نتائج التحليل العنصري للمركب متوافقة مع القيم المحسوبة نظرياً لها، كما هو موضح في الجدول (١).

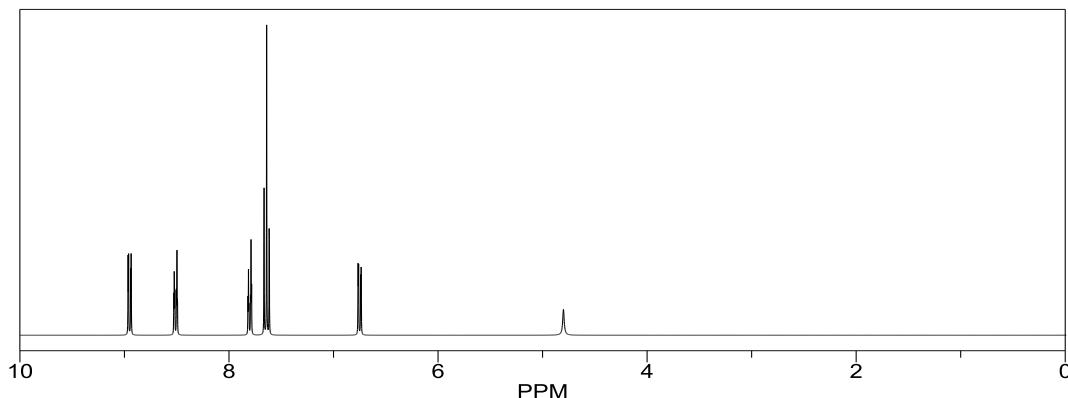
الجدول رقم (١) يبين: نتائج التحليل العنصري للمركب (HA)

التحليل العنصري	الكربون %	الكربون %	الفوسفور %
النسبة المئوية للعناصر نظري	٥٦.٩٦	١٠.١٢	٩.٨
النسبة المئوية للعناصر عملي	٥٥.٣	٩.٧	٩.١٢

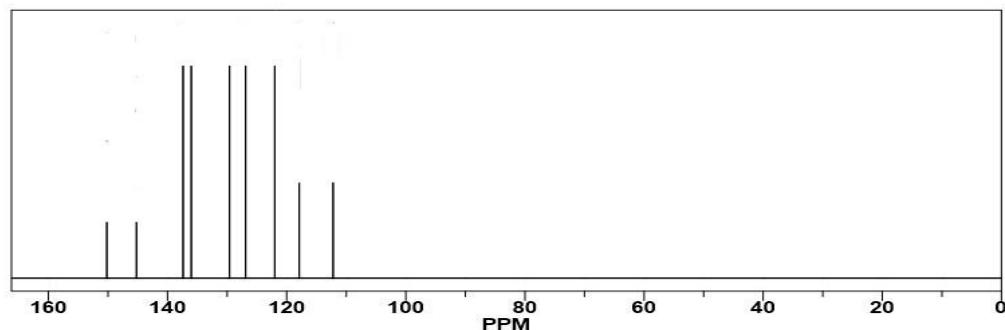
٢ - مطابقية الطنين المقاطيسي NMR والتحليل العنصري للمركب HB:

a) ¹H NMR (DMSO-d6); δ (ppm)

δ =4.8(s,1H,OH) ; 8.95(d,1H,C2); 7.68(t,1H,C3) ; 8.51(d,1H,C4) 7.80(d,1H,C5) ; 7.62(t,1H,C6); 6.75(d,1H,C7).

الشكل (١٢): يبين طيف ^1H NMR (HB) للمركب (HB)b) ^{13}C NMR (DMSO-d6) ; δ (ppm)

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

الشكل (١٣): يبين طيف ^{13}C NMR (HB) للمركب (HB)

نتائج التحليل العنصري (C,S,P) للمرتبطة (HB) :

-

كانت نتائج التحليل العنصري للمركب متوافقة مع القيم المحسوبة نظرياً لها، كما هو موضح في الجدول (٢).

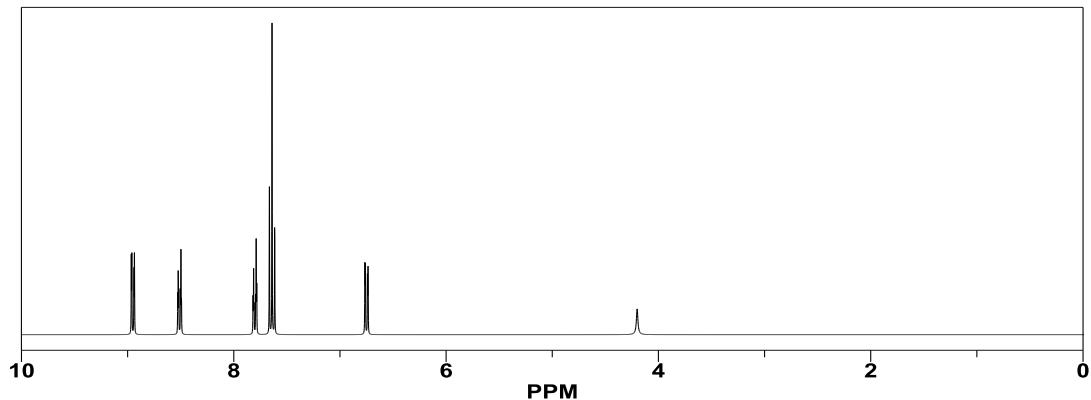
الجدول رقم (٢) يبين: نتائج التحليل العنصري للمركب (HA)

الفوسفور %	الكربون %	الكربون %	التحليل العنصري
٩.٨	١٠.١٢	٥٦.٩٦	النسبة المئوية للعناصر نظري
٩.١٢	٩.٧	٥٥.٣	النسبة المئوية للعناصر عملي

٢-٣ مطيافية الطنين المغناطيسي NMR والتحليل العنصري للمركب HC:

a) ^1H NMR (DMSO-d6); δ (ppm)

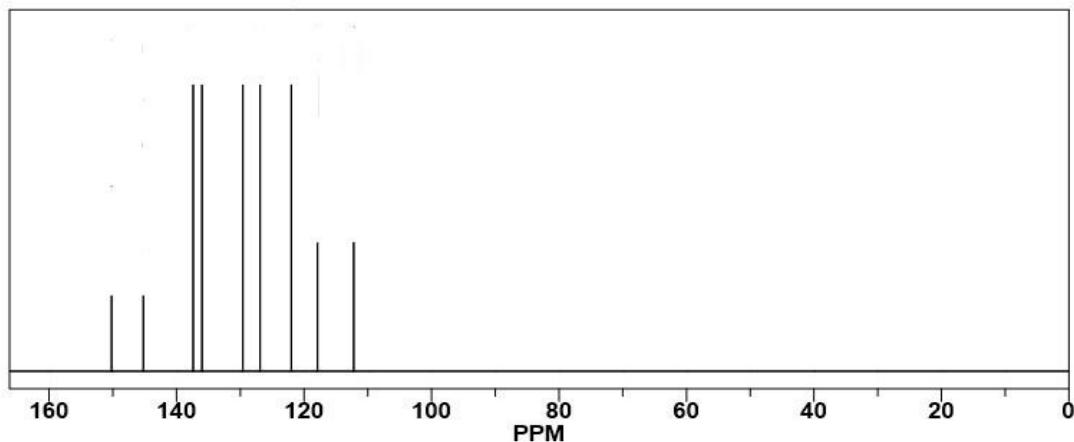
δ =4.2(s,1H,OH) ; 8.95(d,1H,C2) ; 7.64(t,1H,C3) ; 8.51(d,1H,C4)
7.80(d,1H,C5) ; 7.64(t,1H,C6) ; 6.75(d,1H,C7).



الشكل (٤) : يبين طيف ^1H NMR للمركب (HC)

b) ^{13}C NMR (DMSO-d6) ; δ (ppm)

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



الشكل (٥) : يبين طيف ^{13}C NMR للمركب (HC)

- نتائج التحليل العنصري (C,P) للمرتبطة (HC) :

كانت نتائج التحليل العنصري للمركب متوافقة مع القيم المحسوبة نظرياً لها، كما هو موضح في الجدول (3).

الجدول رقم (٣) يبين: نتائج التحليل العنصري للمركب (HA)

التحليل العنصري	النسبة المئوية للعناصر نظري	النسبة المئوية للعناصر عملي
الفوسفور %	الكربون %	
٨.٧٩	٦١.٣٧	
٩.١٢	٥٩.٣	

ملاحظة:

حدد نسبة الكبريت في المركبات المحضرة اعتماداً على الطريقة المرجعية - ASTM D-1266 [14] 70

حدد نسبة الفوسفور في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية-ASTM D [15] 3231

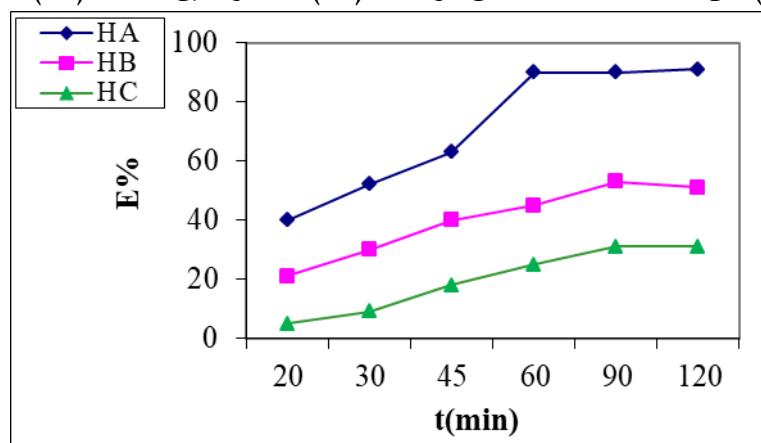
حددت نسبة الكربون في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية UOP-☒

. [16] 703

٣- نتائج دراسة قدرة استخلاص المرتبطات (HA,HB,HC) لأيونات المنقذ (Mn²⁺) :
أجريت تجارب الاستخلاص على أيونات Mn²⁺ وذلك باستخدام المرتبطات (HA,HB,HC)، وإن الشروط المثالية لاستخلاص الأيون المذكور حدّدت من خلال العلاقة بين نسبة الاستخلاص وتغير المتحولات التجريبية مثل زمن الخلط وتركيز المرتبطة في الطور العضوي وحجم الطور المائي إلى العضوي وتغيير قيمة pH الطور المائي [17].

١- تأثير الزمن في نسبة الاستخلاص

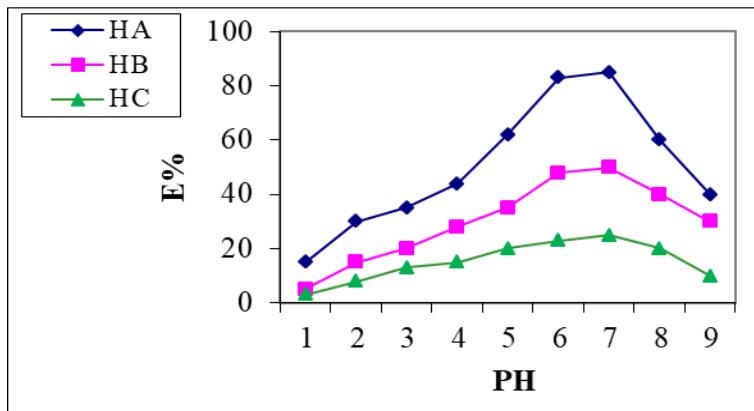
درست نسبة الاستخلاص بتغيير الزمن في المجال (٢٠-١٢٠) min دقة وقد تبين نتيجة الدراسة أن أفضل نسبة استخلاص لأيونات المنقذ هو (٦٠) min عند استخدام المرتبطة (HA) أما عند استخدام المرتبطتين (HB,HC) كان أفضل نسبة استخلاص هو (٩٠) min كما هو مبين بالشكل (١٦).



الشكل (١٦): يبيّن العلاقة بين الزمن ونسبة استخلاص أيون المنقذ

٢- تأثير تغيير قيم pH في نسبة الاستخلاص:

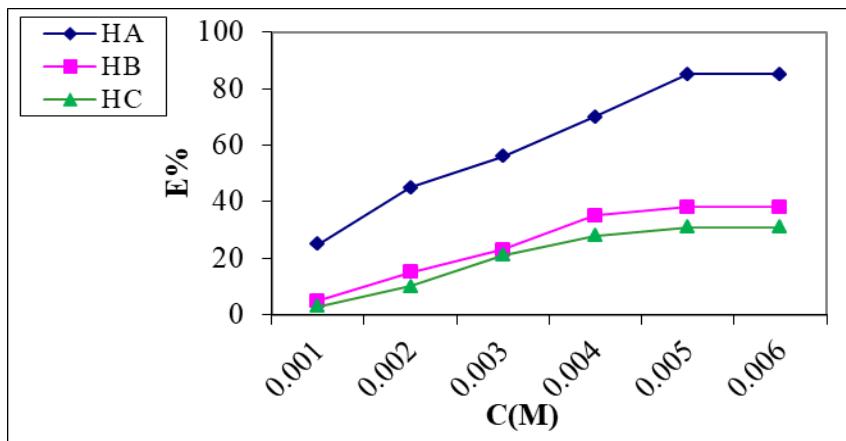
إن الانتقائية المرجوة في غالبية تجارب الاستخلاص تعتمد بشكل أساسى على المراقبة الدقيقة لقيمة pH. لذلك تم دراسة تأثير قيمة pH للطور المائي في نسبة الاستخلاص وذلك باستخدام محليل موقية من فوسفات أحادية الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم، ويبين الشكل (١٧) أن أفضل مجال لقيمة pH تكون فيها نسبة الاستخلاص أعظمية هي (6-7)، وإن نسبة الاستخلاص كانت قليلة عند قيم pH المنخفضة والمرتفعة، ويمكن تفسير ذلك أنه في الوسط الحمضي يمكن للمرتبطة أن تترى بوجود شوارد الهيدروجين وبالتالي لا يمكن أن تشكل معقد مع الأيونات المعدنية الموجبة الموجودة فيه. أما في الوسط القلوي، يمكن تفسير التناقص بالمردود بتشكل روابض الهيدروكسيد للأيون المدروس في الطور المائي وبالتالي تتعثر عملية تشكيل المعقد مع المرتبطة الموجدة في الطور العضوي. وبالتالي كانت أفضل قيم للاستخلاص في الوسط الحمضي الضعيف والوسط المعتدل نظراً إلى ثبات هذه المرتبطات في هذا المجال [18-19].



الشكل (١٧) : يبين العلاقة بين قيم pH ونسبة استخلاص أيون المنقذ

٢-٣ تأثير تركيز المرتبطة:

درس تأثير تركيز المرتبطة في الطور العضوي في نسبة الاستخلاص وذلك باستخدام تركيزات مختلفة للمرتبطة المدروسة مع ثبات قيمة pH الوسط. يبين الشكل (١٨) أن أعلى نسبة استخلاص لأيون المنقذ كانت عند استخدام المرتبطة (HA) بتركيز (٥٠٠٠٥M) (٩١%) بينما عند استخدام (HB, HC) على (٣٨%, ٣٣%) على الترتيب.



الشكل (١٨) : يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة المدروسة ونسبة استخلاص لأيون المنقذ

٤-٢ تأثير نسبة الطور المائي على الطور العضوي:

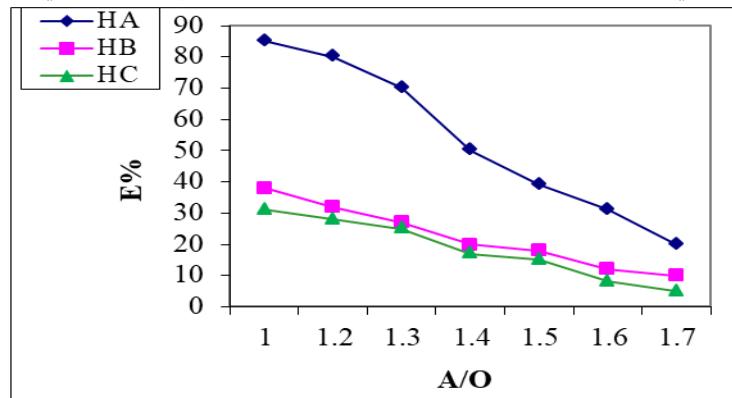
إن نسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O) هو واحد من العوامل المهمة التي تؤثر في فعالية الاستخلاص و يؤثر فيه تأثيراً كبيراً . إن العلاقة بين نسبة الاستخلاص (E) والنسبة (A/O) يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية : [20]

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

حيث: D/E 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.

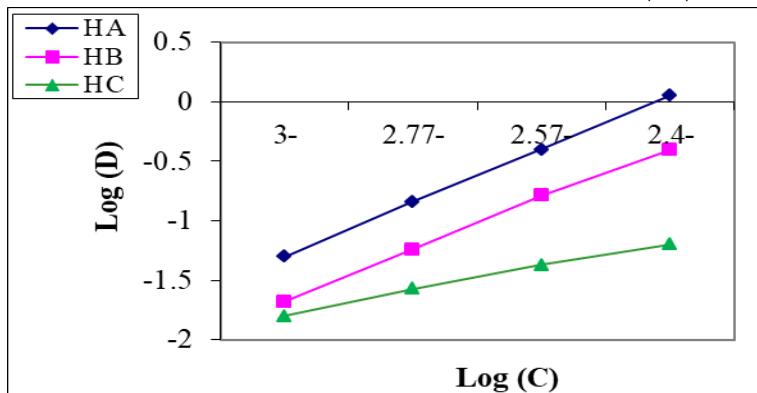
توضح العلاقة السابقة أنَّ نسبة الاستخلاص (E) تتحفظ بازدياد النسبة (A/O) كما هو مبين بالشكل رقم (١٩) والسبب في ذلك هو أنَّ تركيز أيون المنغنيز يقل بازدياد حجم الطور المائي A .



الشكل (١٩): يبين العلاقة بين النسبة (A/O) ونسبة الاستخلاص لأيون المنغنيز باستخدام المرتبطات المدروسة

٥. دراسة نسبة المرتبطة إلى الأيون في المعقد:

حدَّدت استيكيمترية المعقَّدات المتشكّلة بالنسبة إلى أيون المنغنيز وذلك من تجرب دراسة تغير تركيز المرتبطات (C_{HA}, C_{HB}, C_{HC}) على نسبة الاستخلاص، حيث تم تمثيل اللوغارتم العشري لمعامل التوزع (D) مع اللوغارتم العشري لتركيز المرتبطة ($\log(C)$) بيانياً و نتيجة لهذا التمثيل تم الحصول على مستقيم ميله يمثل النسبة الاستيكيمترية للمعقَّدات المتشكّلة بين الأيون المذكور والمرتبطات المدروسة وفي حالة المرتبطين (HA,HB) كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً (٢) أي أنَّ نسبة الارتباط بين أيون المنغنيز والمرتبطين كانت (١:٢) مرتبطة : أيون وفي حال المرتبطة (HC) كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً (١) أي أنَّ نسبة الارتباط بين أيون المنغنيز والمرتبطة كانت (١:١) مرتبطة : أيون كما هو مبين بالشكل (٢٠).



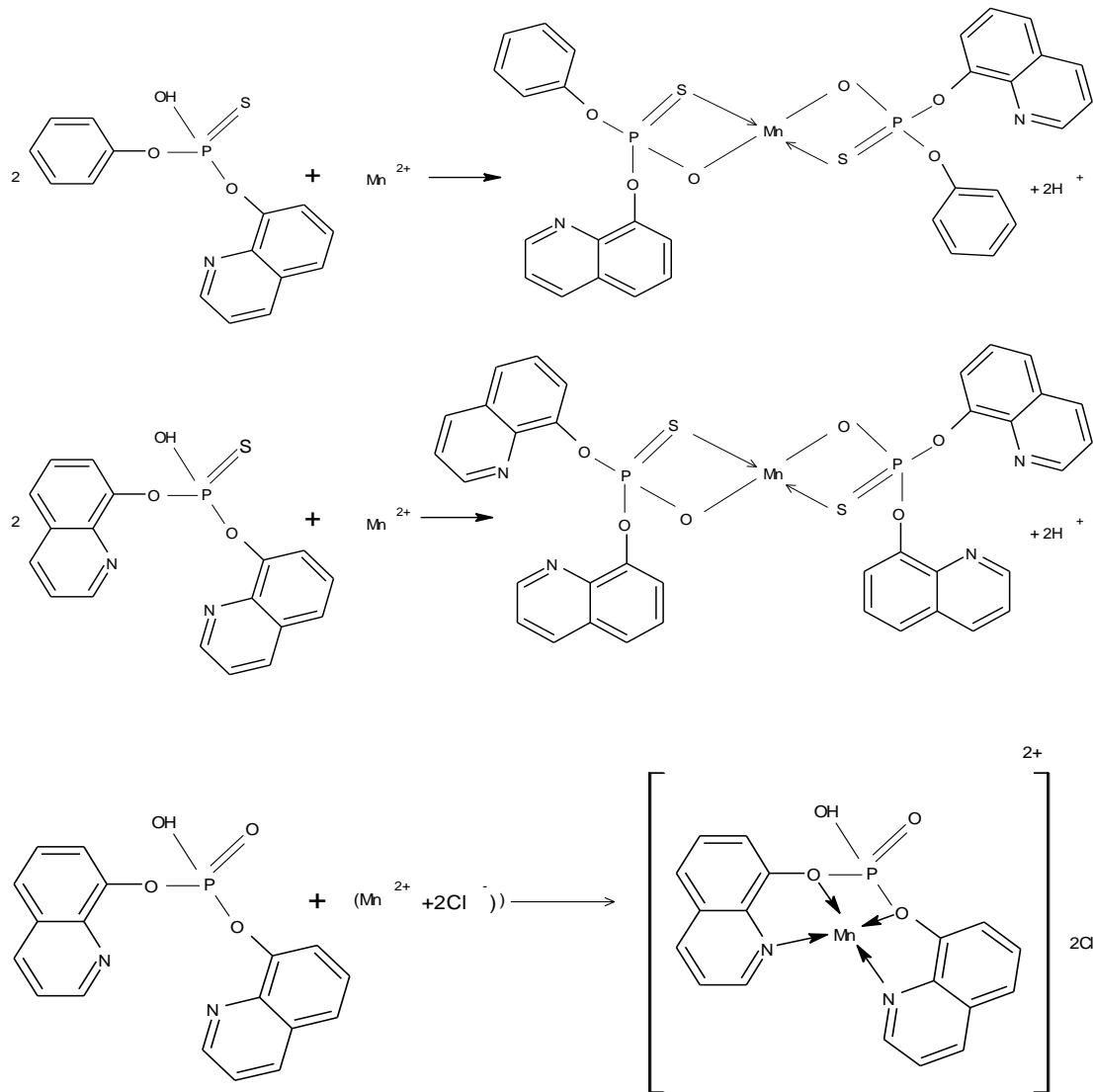
الشكل (٢٠): يبين العلاقة بين تركيز المرتبطات (HA, HB, HC) وعامل التوزع D لأيون المنغنيز

• المعادلات المقترنة لتفاعل المرتبطات المحضرة (HA, HB, HC) مع أيونات المنغنيز.

إنَّ المرتبطات المحضرة تحوي ذرات مانحة ومستقبلة للاكترونات فهي من الممكن أن تشكَّل روابط تساندية أو روابط تبادل أيوني ويمكن كتابة معادلة لتفاعل هذه المرتبطات مع أيون (II) $Mn^{(II)}$ كمالي: التفاعل الأول: تلعب المرتبطة (HA) دور الحمض ويكون التفاعل هنا تبادل أيوني.

التفاعل الثاني: تلعب المرتبطة (HB) أيضاً دور الحمض ويكون التفاعل تبادل أيوني.

التفاعل الثالث: تلعب المرتبطة (HC) دور مرتبطة متعدلة ويشكل معقد ملحي .



الاستنتاجات والتوصيات :

١- الاستنتاجات:

- إن المركبات المحضرة تحتوي على ذرات آزوت وأوكسجين وكبريت مانحة للاكترونات تساعد في تشكيل المعقدات مع أيونات Mn^{2+} .
- أبدت المرتبطة (HA) مقدرة عالية على استخلاص أيونات المنغنيز حيث كانت النسبة ٩١٪ في حين كانت نسبة الاستخلاص ضئيلة ٣٨٪ عند استخدام المرتبطة (HB)، و ٣٪ عند استخدام المرتبطة (HC)، ويعود السبب في انخفاض نسبة استخلاص أيونات المنغنيز إلى الإعاقة الفراغية الناتجة عن الحلقات العطرية في المركبين (HC HB) (التأثير البنائي للمرتبطة).
- يؤدي إدخال حلقة عطرية إلى جسم المرتبطين (HB, HC) إلى زيادة زمن الاستخلاص ويعود ذلك إلى أن الحلقة العطرية تقلل من انحلالية المرتبطة في المذيب.
- تم الحصول على أفضل نسبة استخلاص لأيونات المنغنيز عند الزمن ٦٠ min.

- عند دراسة تغير قيم pH بتغير نسبة الاستخلاص للأيون المدروس باستخدام المرتبطات المحضرة حصلنا على أعلى قيم للاستخلاص في الوسط الحمضي الضعيف والمعدل تقريباً.
- عند دراسة تغير نسبة استخلاص أيونات المنغنيز بدلالة تغير تركيز المرتبطات المحضرة في الطور العضوي عند قيمة pH ثابتة حصلنا على أعلى قيم استخلاص عند التركيز L/m (٠٠٠٥) .
- يؤدي زيادة حجم الطور المائي إلى الطور العضوي إلى انخفاض مردود الاستخلاص.
- لوحظ عدم مساهمة المذيب في نقل الأيونات إلى الطور العضوي.

٢- التوصيات:

- دراسة البنية البلورية للمركبات المحضرة والمعقدات الناتجة بعد عملية التعقيد باستخدام مطيافية XR-D.
- دراسة مطيافية NMR للمعقدات الناتجة عن التعقيد.
- العمل على تحضير مركبات عضوية فوسفورية أخرى تمتلك بني مختلفة وتعمل على استخلاص أيونات معدنية مختلفة وبمردود جيد.

References

- [1] TENG,Q; YANG,Z; WANG,H.2023,*Recovery of vanadium and nickel from spent-residue oil hydrotreating catalyst by direct acid leaching solvent extraction* Nonferrous Met, Soc,China 33,325–336.
- [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] LUIS, P ; ALEX,S.2020,*Optimization of nanofiltration for treatment of acid mine drainage and copper recovery by solvent extraction*.*Hydrometallurgy*, 195: 105361.
- [4] 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, Pages 407-414.
- [5] SUGITA,I;HIROYUKI,O.2017,*Solvent extraction research and development* ,Japan ,vol . 24 , no 2, 61-69.
- [6] 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.
- [7] AHMED,F.2019, *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*. Tartus University, Tartus ,Syria,7-1
- [8] NOUAMAN,M;AHMED,F.2024, *Synthesis of compound has the total Chemical formula $C_{18}H_{13}PSN_2O_3$ and determination of some of its physical properties and extraction capacity of ions Znic (II) and magnesium (II) ions from*

their aqueous media. Tishreen University , Lattakia,Syria

[9] Ahmed,F.2024, *Synthesis of compound (Di)(quinoline-8-yl)hydrogen phosphate has the total Chemical formula C₁₈H₁₃PN₂O₄ and determination of some of its physical properties and extraction capacity of ions copper (II) and calcium (II) ions from their aqueous media.* Tartus University, Tartus ,Syria.

[10] Nouaman,M;Ahmed,F.2019,*Synthesis of C₁₆H₁₄PSNO₃ 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.

[11]- Azerbaijan chemical journal .(2020),*he study of the conditions for the recovery of vanadium, gallium and nickel from the ash residue at burning of fuel oil by sinter and leaching methods.* Azerbaijan,146-52.

[12] VER,A.*Deutscher verlag für Grundstoffindustrie.*Leipzig.1976VLN (152-915)29/76.

[13] VER,A.*Deutscher verlag für Grundstoffindustrie.*Leipzig .1985 VLN (152-915)33/85.

[14] American Socity for Testing and Materials.1999,*stander test method for sulfur in petroleum products (lamp method),*American, ASTM- D1266-70.

[15] American Socity 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] Chen,R; Feng,C.2022,*Stepwise separation and recovery of molybdenum, vanadium, and nickel from spent hydrogenation catalyst.*Elsevier, China,volum 213.

[18] 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.*

[19] Wang,y ; Yuan,H.2020, *Research on extraction of zinc from spent pickling solution using Aliquat 336,* Hydrometallurgy, Australia, Volume 193,105322.

[20] Liu,B; Han,C.2024, *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, 106316.