

دراسة التأثير البنيوي لبعض المركبات العضوية الفوسفورية على استخلاص المنغنيز من محاليلها المائية

الدكتور : فيصل أحمد *

(تاريخ الإيداع ١٠/١٦ / ٢٠٢٤ - تاريخ النشر ٣/٢٣ / ٢٠٢٥)

□ ملخص □

حُضرت المركبات العضوية الفوسفورية التالية:

1- $(C_{15}H_{12}PSNO_3)(O- فنيل، O- كينولينيل-٨ يل- ثيو الفوسفات الهيدروجينية)$

٢- $(C_{18}H_{13}PSN_2O_3)(O, O- (دي) ٨- كينولينيل-٨ يل- ثيو الفوسفات الهيدروجينية)$

٣- $(C_{18}H_{13}PN_2O_4)(O, O- (دي) كينولين-٨ يل- الفوسفات الهيدروجينية)$

بهدف استخدامها كمستخلصات بالمذيب لأيونات المنغنيز (II) من أوساطها المائية وُحددت مواقع بعض الروابط الكيميائية والزمر الوظيفية فيه باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR ، NMR ، كما حُددت النسبة المئوية لبعض العناصر الموجودة فيه : الفوسفور والكربون والكبريت وفقاً للطرائق المذكورة في المراجع العالمية UOP و ASTM ودرست 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 والصدقية للبيئة والفعالة جدا للكشف عن الآثار المعدنية في المحاليل، وإن الطريق الأمثل للوصول إلى عملية فصل ناجحة تتمثل بانتقاء وتطوير مرتبطات تحتوي على زمر وظيفية لديها أزواج الكترونية حرة تساعد في عملية تعقيدها مع الأيونات المعدنية [1-4].

لُوحظ 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 للإلكترونات مثل N, O, S حيث تشكل روابط تساندية أو روابط تساهمية أو كلاهما معاً مع الأيونات المعدنية، وتنتقل هذه الأيونات من الطور المائي إلى الطور العضوي من خلال تشكيل المعقدات [5-6].

❖ أهداف البحث:

تحضير بعض المركبات العضوية الفوسفورية ودراسة تأثيرها البنيوي على استخلاص أيونات المنغنيز (II) من أوساطها المائية حيث أصبح استخلاص هذا العنصر واسترداده هدف رئيسي من أجل تحويله إلى مواد ذات قيمة مادية و اقتصادية وتخفيف 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 بوخزر، ميزان حرارة، سخانة (تحريك + حرارة)، ماصات. أنابيب زجاجية مدرجة (٣٠ ml)، بياشر، مبرد عكوس، قمع، حامل معدني، ورق ترشيح، أرلنماير بأحجام مختلفة

الأجهزة المستخدمة:

• جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).

FT/IR- spectrum- Fourier Transform Jascow -Infrared Spectrophotometer

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

• جهاز الطنين المغناطيسي (^{13}C NMR – ^1H NMR) (هيئة الطاقة الذرية)

٢- مكان البحث واجراء القياسات:

❖ مخبر مصفاة بانياس المركزي (٢٠٢٣).

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

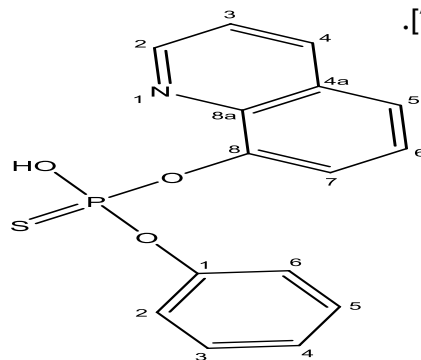
٤- المواد المستخدمة :

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 للكيمواويات (سوريا)، كحول من انتاج شركة شام لاب للكيمواويات (سوريا)، خماسي كلوريد الفوسفور (PCl_5) وثلاثي كلوريد الفوسفور (PCl_3) من انتاج شركة merek (المانيا).

طريقة البحث:

حضرت المرتبطات التالية:

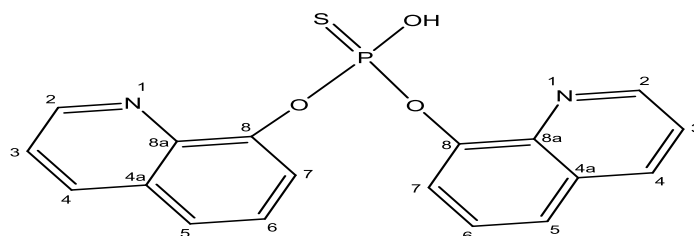
١- المركب الأول : Thio-hydrogen – ((O-phenyl,O-quinolin-8yl phosphate ويرمز له (HA) [7].



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

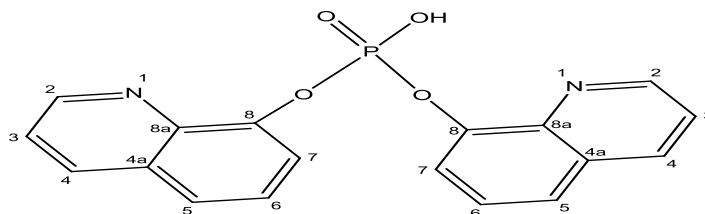
٢- المركب الثاني: (O,O-(di)quinolin-8yl- Thio-hydrogen phosphate) ويرمز له

(HB) [8].



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

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



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

القسم العملي:

طريقة الاستخلاص :

لإجراء تجارب الاستخلاص لأيونات المنغنيز (II)، حُضر محلول مائي من كلوريد المنغنيز بتركيز 0.01 mol/L كما حُضرت محاليل عضوية من المركبات المحضرة (HA, HB) بتركيز 0.02 mol/L أما المرتبطة (HC) بتركيز 0.01 mol/L .

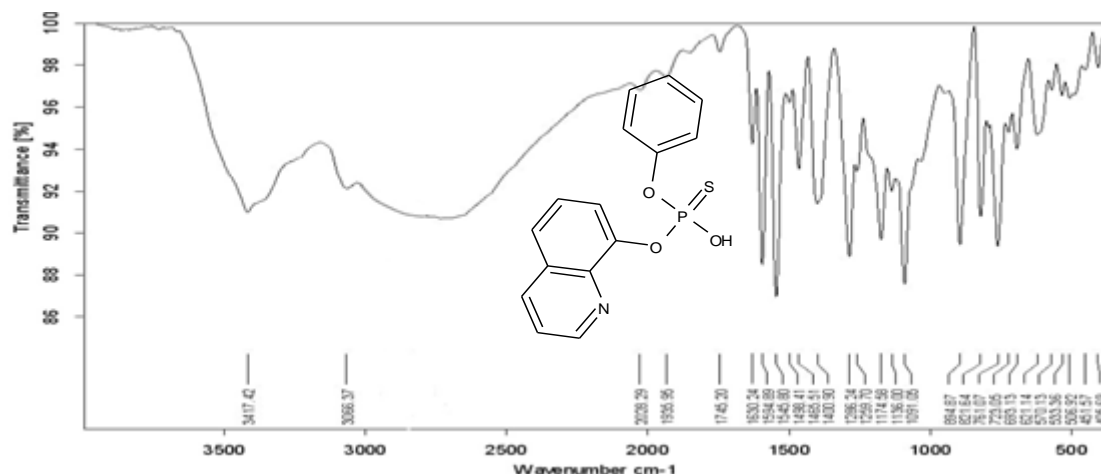
مُزجت حجوم متماثلة من المحاليل المائية الحاوية على الأيون المذكور مع المحاليل العضوية للمرتبطات (HA, HB, HC) في أنابيب اختبار سعة كل واحد منها (20ml) مجهزة بسدادة زجاجية، (٥ml) من الطور العضوي الحاوي على المرتبطة المنحلة بالتولوين و(٥ml) من الطور المائي الحاوي على الأيون المذكور، وجرى خلطها بواسطة آلة تدور رأساً على عقب عند درجة حرارة الغرفة وبعد عملية التحريك تركت المحاليل لتهدأ لمدة ساعتين بعد ذلك فُصل الطورين عن بعضهما البعض بواسطة قمع فصل وجرى تحديد تركيز المنغنيز الموجود في الطور المائي بواسطة جهاز UV-VIS كما عيّنت 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 المحضرة مع المحلول المائي من أيونات المنغنيز، وقد أظهرت التجارب عدم وجود أي مساهمة من قبل المذيب في نقل هذه الأيونات إلى الطور العضوي .

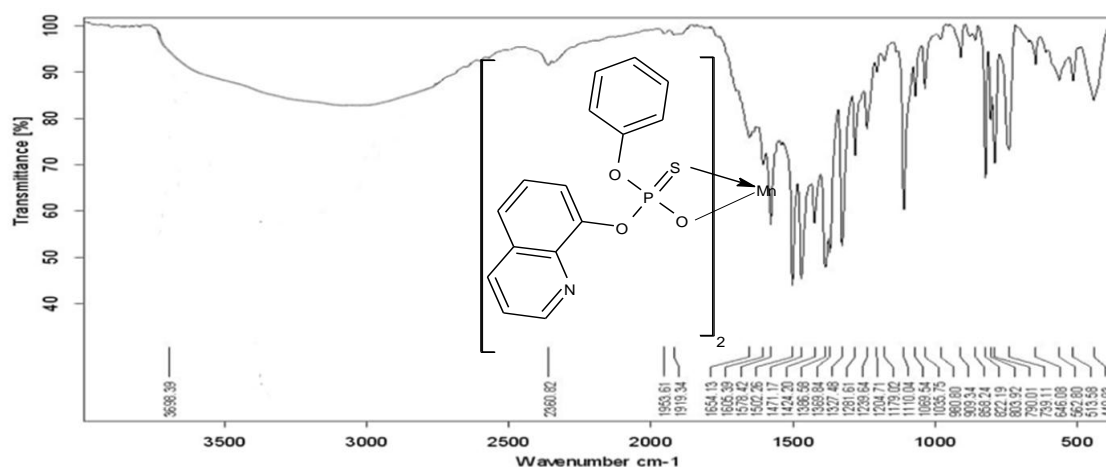
النتائج والمناقشة:

وُصفت المرتبطات المحضرة بواسطة أطياف (IR) و (NMR) و التحليل العنصري EA.

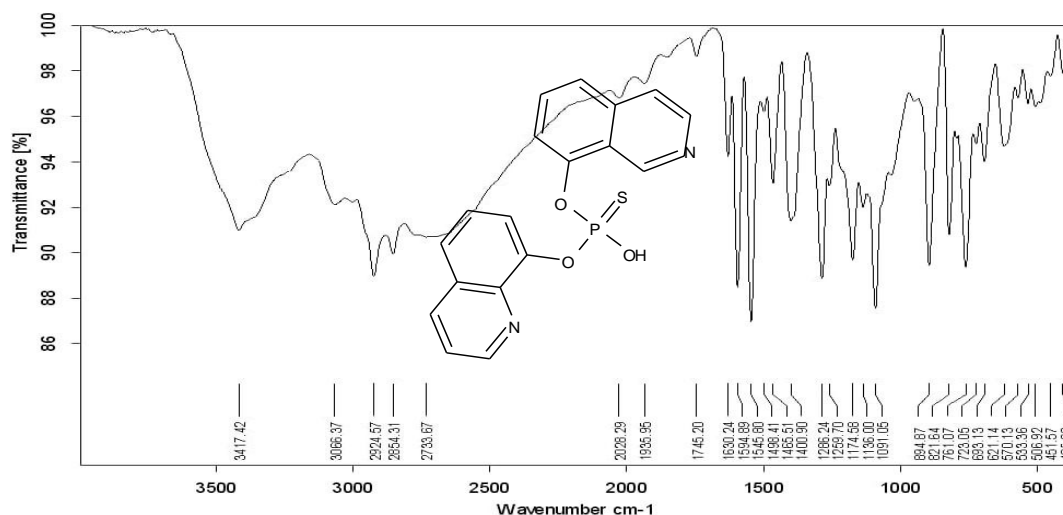
١ - مطيافية IR : أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل (٤) للمركب $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{PSNO}_3$ (HA) حزمة امتصاص عريضة عند 3417 cm^{-1} تعود إلى اهتزاز الرابطة (O-H) كذلك عصابات امتصاص عند $1594, 1498 \text{ cm}^{-1}$ تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود حزمة الامتصاص 761 cm^{-1} إلى اهتزاز الرابطة (P = S) .

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

أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٥) للمعقد $(2HA + Mn)$ اختفاء حزمة امتصاص العائدة للرابطة $(O-H)$ كما لوحظ انزياح حزمة الامتصاص cm^{-1} (٧٦١) إلى cm^{-1} (٧٣٩) والعائدة إلى اهتزاز الرابطة $(P = S)$ 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 للحموض القاسية والليونة وأيضاً للأسس القاسية والليونة وما يقع بينهما إذ يقع أيون المنغنيز Mn^{2+} على الحدود (حمض محايد) لذلك يفضل الارتباط مع ذرة الكبريت ذات الحموضة الليونة وذرة الأكسجين ذات الحموضة القاسية وتشكيل معقد ثابت [12].

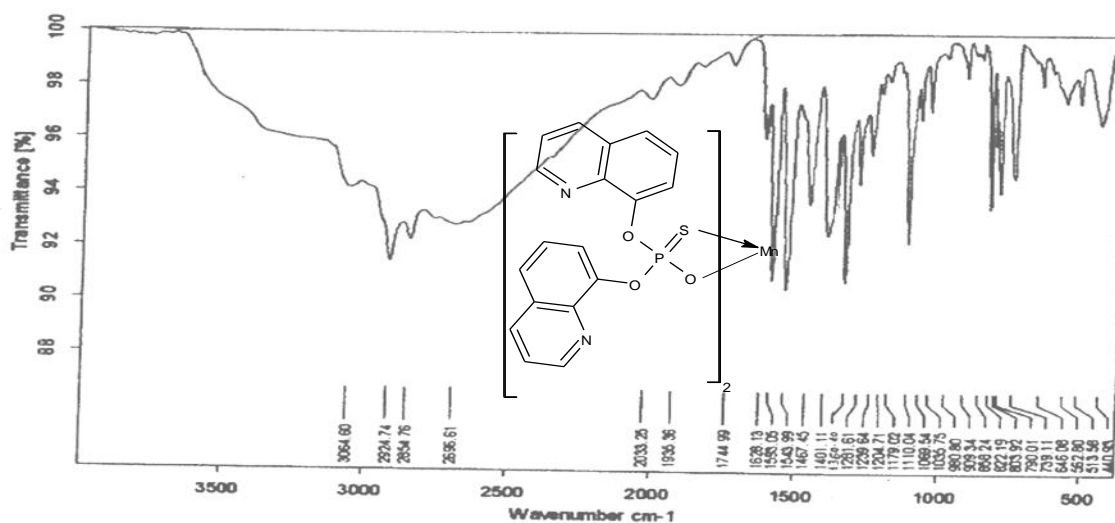
الشكل (٥): يبين : طيف IR للمعقد $(2HA + Mn)$

أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٦) للمركب $(C_{18}H_{13}PSN_2O_3)$ (HB) حزمة امتصاص عريضة عند cm^{-1} (3417) تعود الى اهتزاز الرابطة $(O-H)$ كذلك عصابات امتصاص عند cm^{-1} (1596, 1465) تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود حزمة الامتصاص الحادة عند cm^{-1} (1400) إلى اهتزاز الرابطة $(C=N)$ وتعود حزمة الامتصاص cm^{-1} (٧٦١) إلى اهتزاز الرابطة $(P = S)$.



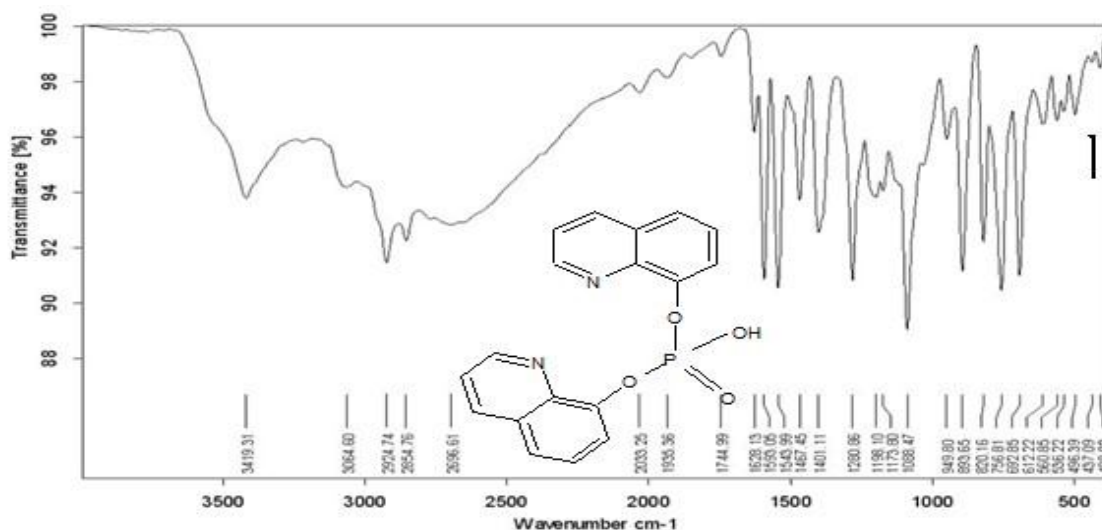
الشكل (٦): طيف IR للمركب $(HB) C_{18}H_{13}PSN_2O_3$

أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٧) للمعقد $(2HB + Mn)$ اختفاء حزمة امتصاص العائدة للرابطة $(O-H)$ كما لوحظ انزياح حزمة الامتصاص $cm^{-1} (711)$ إلى $cm^{-1} (739)$ والعائدة إلى اهتزاز الرابطة $(P = S)$ وبدل ذلك على أن ارتباط أيون المنغنيز مع المرتبطة تم مع ذرة الأوكسجين في الرابطة $(O-H)$ وذرة الكبريت في الرابطة $(P = S)$ وهذا يتوافق مع نظرية بيرسون للحموض القاسية 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 الأكسجين ذات الحموضة القاسية وتشكيل معقد ثابت.

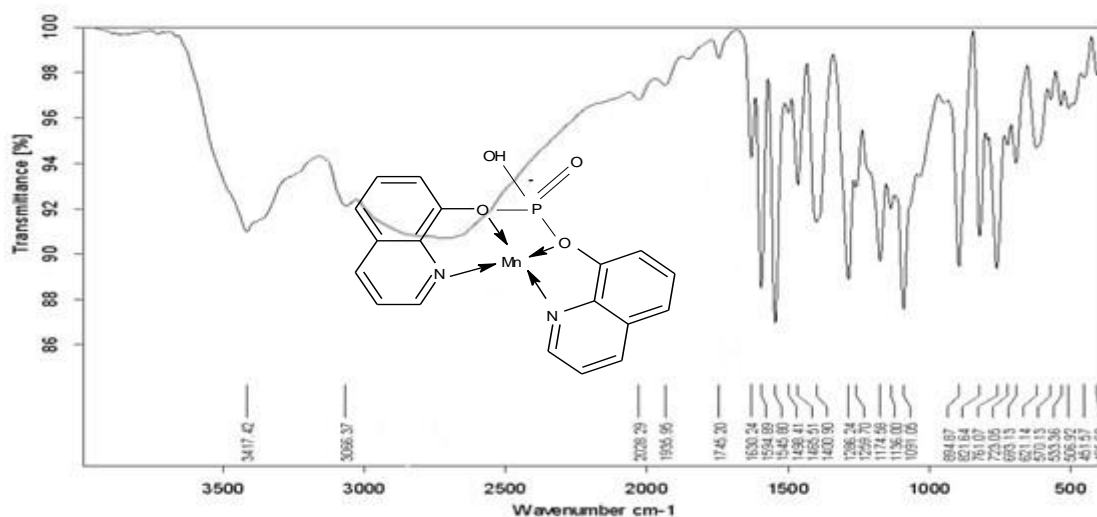


الشكل (٧): طيف IR للمعقد $(2HB + Mn)$

أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٨) للمركب $C_{18}H_{13}PN_2O_4$ (HC) حزمة امتصاص عريضة عند $cm^{-1} (3419)$ تعود إلى اهتزاز الرابطة $(O-H)$ وعصابات امتصاص عند $cm^{-1} (1598, 1543, 1467, 1401, 1364, 1280, 1239, 1204, 1174, 1110, 1083, 1035, 990, 973, 934, 893, 872, 790, 738, 646, 608, 567, 513, 410)$ تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود حزمة الامتصاص $cm^{-1} (1280)$ إلى اهتزاز الرابطة $(P = O)$.

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

أظهرت الطيف المسجلة بالشكل (٩) للمعدن (HC+Mn) انزياح حزمة امتصاص cm^{-1} (١٦٢٨) إلى cm^{-1} (١٧٢٥) والعائدة إلى اهتزاز الرابطة (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 التابعتين للروابط (P-O ، C-N) وأيون المنغنيز وهذا يتوافق مع نظرية بيرسون للحموض القاسية واللينة وأيضاً للأسس القاسية واللينة و ما يقع بينهما، وبما أن Mn^{2+} حمض محايد يفضل الارتباط مع الأكسجين ذو الأساس القاسي والآزوت ذو الحمض اللين وتشكيل معقد ثابت [13].



الشكل (٩): يبين : طيف IR للمعدن (HC+Mn)

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

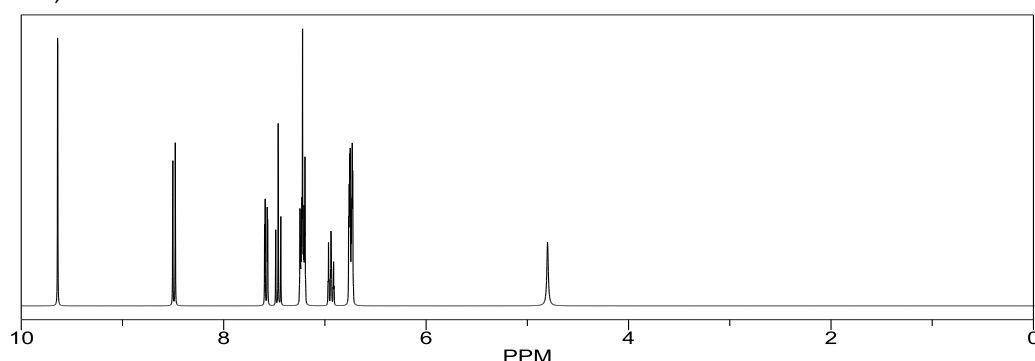
٢-١ مطيافية الطنين المغناطيسي NMR والتحليل العنصري للمركب HA:

a) 1H NMR (DMSO- d_6); δ (ppm)

Quinolone: δ =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).

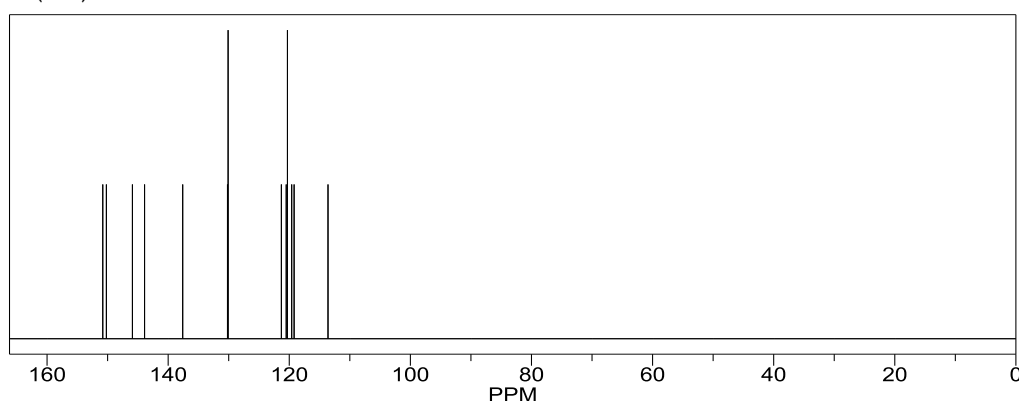


الشكل (١٠): يبين طيف ^1H NMR للمركب (HA)

b) ^{13}C NMR (DMSO- d_6) ; 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 ^{13}C NMR للمركب (HA)

• نتائج التحليل العنصري (C,S,P) للمركب (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)

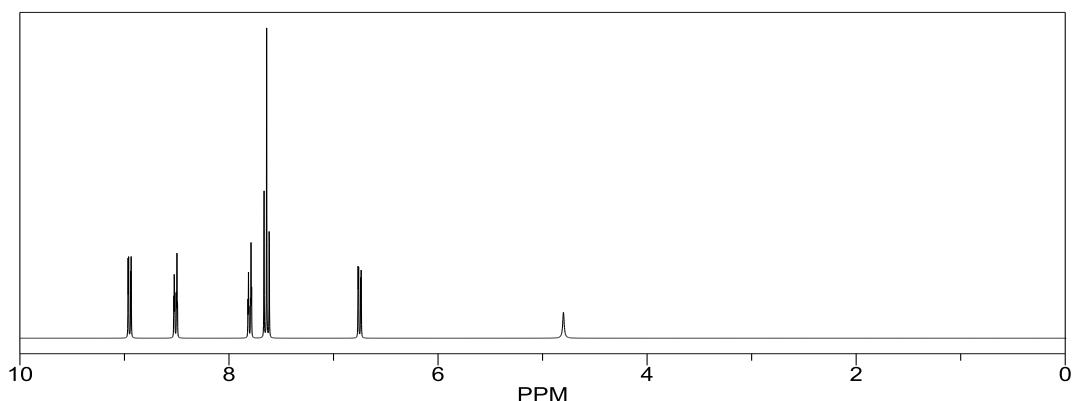
التحليل العنصري	الكربون %	الكبريت %	الفوسفور %
النسبة المئوية للعناصر نظري	٥٦.٩٦	١٠.١٢	٩.٨
النسبة المئوية للعناصر عملي	٥٥.٣	٩.٧	٩.١٢

٢ - ٢ مطيافية الطنين المغناطيسي NMR والتحليل العنصري للمركب HB:

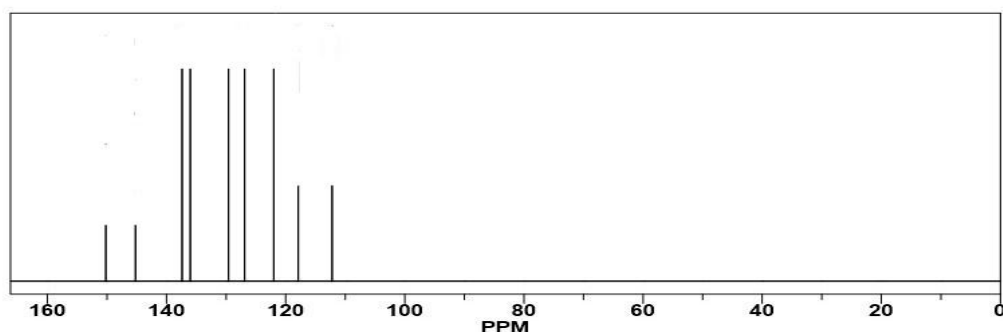
a) ^1H NMR (DMSO- d_6); δ (ppm)

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 للمركب (HB)b) ^{13}C NMR (DMSO- d_6); $\delta(\text{ppm})$

$\delta=150.2(\text{C}2)$; $122(\text{C}3)$; $136(\text{C}4)$; $132(\text{C}4a)$; $117.9(\text{C}5)$; $126.9(\text{C}6)$;
 $112.2(\text{C}7)$; $145(\text{C}8)$; $130(\text{C}8a)$.

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

- نتائج التحليل العنصري (C,S,P) للمرتبط (HB) :

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)

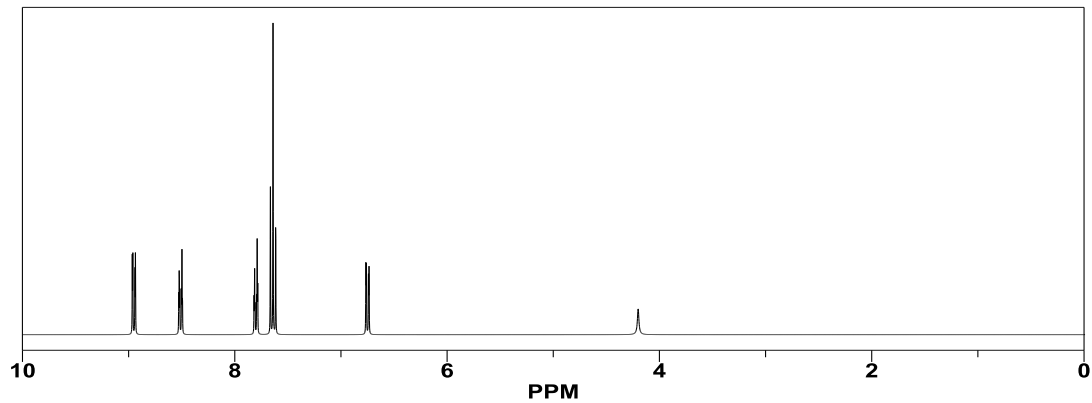
التحليل العنصري	الكربون %	الكبريت %	الفوسفور %
النسبة المئوية للعناصر نظري	٥٦.٩٦	١٠.١٢	٩.٨
النسبة المئوية للعناصر عملي	٥٥.٣	٩.٧	٩.١٢

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

a) ^1H NMR (DMSO- d_6); $\delta(\text{ppm})$

$\delta=4.2(\text{s}, 1\text{H}, \text{OH})$; $8.95(\text{d}, 1\text{H}, \text{C}2)$; $7.64(\text{t}, 1\text{H}, \text{C}3)$; $8.51(\text{d}, 1\text{H}, \text{C}4)$

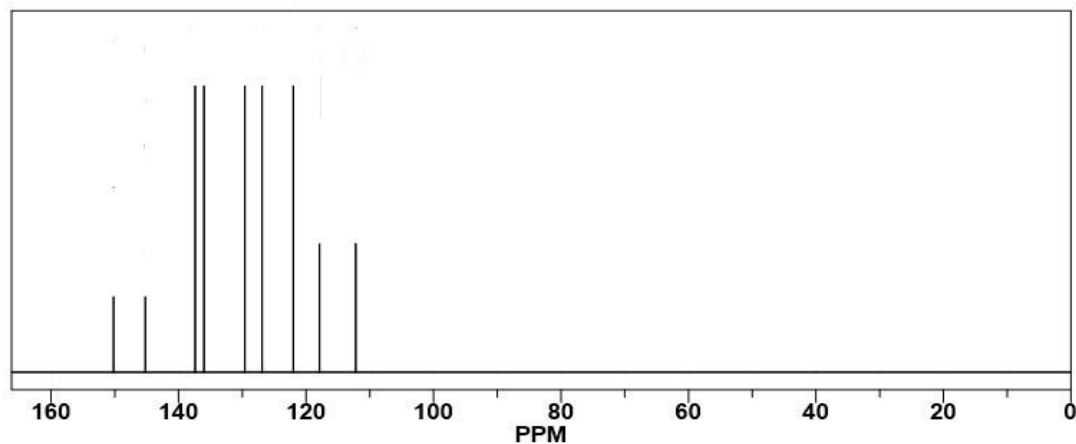
$7.80(\text{d}, 1\text{H}, \text{C}5)$; $7.64(\text{t}, 1\text{H}, \text{C}6)$; $6.75(\text{d}, 1\text{H}, \text{C}7)$.



الشكل (١٤): يبين طيف ^1H - NMR للمركب (HC)

b) ^{13}C NMR (DMSO-d₆) ; δ (ppm)

$\delta=150.2(\text{C}2)$; $122(\text{C}3)$; $136(\text{C}4)$; $132(\text{C}4\text{a})$; $117.9(\text{C}5)$; $126.9(\text{C}6)$;
 $112.2(\text{C}7)$; $145(\text{C}8)$; $130(\text{C}8\text{a})$.



الشكل (١٥): يبين طيف ^{13}C - NMR للمركب (HC)

• - نتائج التحليل العنصري (C,P) للمركبة (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	الكربون %	الفوسفور %
النسبة المئوية للعناصر نظري	٦١.٣٧	٨.٧٩
النسبة المئوية للعناصر عملي	٥٩.٣	٩.١٢

ملاحظة:

⊗ حُدد نسبة الكبريت في المركبات المحضرة اعتماداً على الطريقة المرجعية - ASTM D-1266

[14] 70.

⊗ حُددت نسبة الفوسفور في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية-ASTM D

[15] 3231 .

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

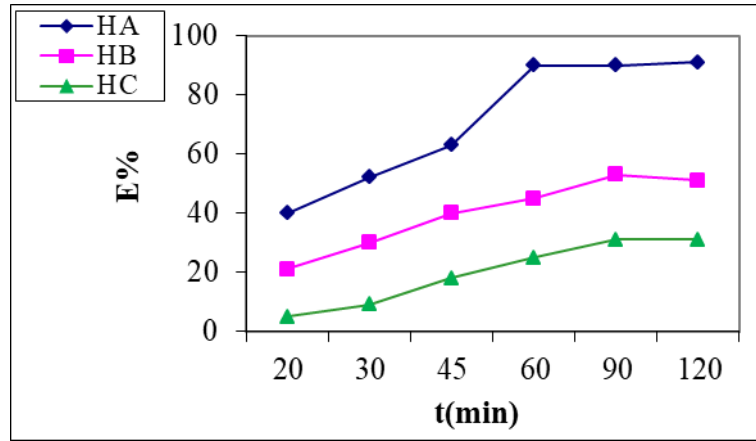
703 [16].

٣- نتائج دراسة قدرة استخلاص المرتبطات (HA,HB,HC) لأيونات المنغنيز (Mn^{2+}):

أجريت تجارب الاستخلاص على أيونات Mn^{2+} وذلك باستخدام المرتبطات (HA,HB,HC)، وإن الشروط المثالية لاستخلاص الأيون المذكور 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 [17].

٢-١ تأثير الزمن في نسبة الاستخلاص

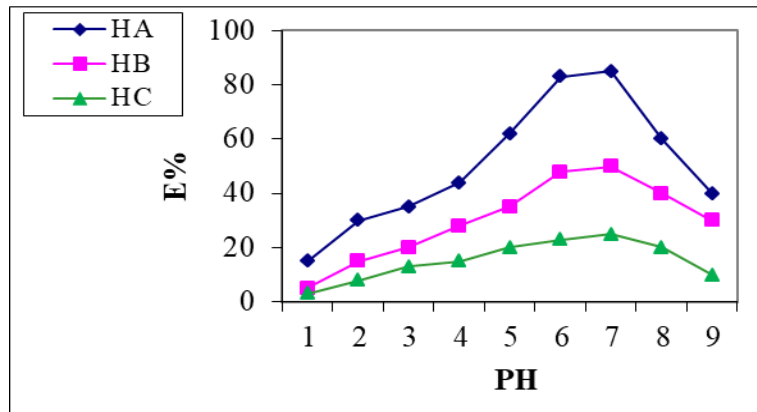
درست نسبة الاستخلاص بتغير الزمن في المجال (٠ - ١٢٠) min دقيقة وقد تبين نتيجة الدراسة أن أفضل نسبة استخلاص لأيونات المنغنيز هو (٦٠) min عند استخدام المرتبطة (HA) أما عند استخدام المرتبطتين (HB,HC) كان أفضل نسبة استخلاص هو (٩٠) min كما هو مبين بالشكل (١٦).



الشكل (١٦): يبين العلاقة بين الزمن ونسبة استخلاص أيون المنغنيز

٢-٢ تأثير تغير قيم pH في نسبة الاستخلاص:

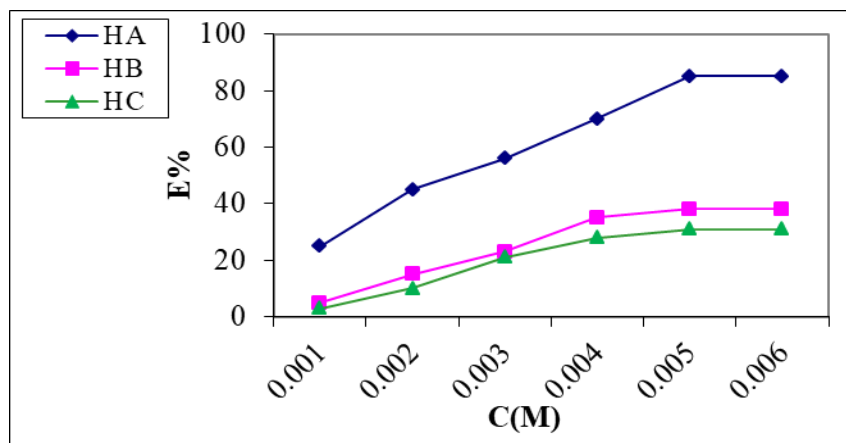
إن الانتقائية المرجوة في غالبية تجارب الاستخلاص تعتمد بشكل أساسي على المراقبة الدقيقة لقيمة الـ pH. لذلك تم دراسة تأثير قيمة الـ pH للطور المائي في نسبة الاستخلاص وذلك باستخدام محاليل موقية من فوسفات أحادية الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم، ويبين الشكل (١٧) أن أفضل مجال لقيمة الـ pH تكون فيها نسبة الاستخلاص أعظمية هي (6-7)، وإن نسبة الاستخلاص كانت قليلة عند قيم الـ pH المنخفضة والمرتفعة، ويمكن تفسير ذلك أنه في الوسط الحمضي 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 للأيون المدروس في الطور المائي وبالتالي تعثر عملية تشكيل المعقد مع المرتبطة الموجودة 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 المنغنيز

٢-٣ تأثير تركيز المرتبطة:

درس تأثير تركيز المرتبطة في الطور العضوي في نسبة الاستخلاص وذلك باستخدام تراكيز مختلفة للمرتبطات المدروسة مع ثبات قيمة الـ pH الوسط. يبين الشكل (١٨) أن أعلى نسبة استخلاص لأيون المنغنيز كانت عند استخدام المرتبطة (HA) بتركيز (٠.٠٠٠٥M) (٩١%) بينما عند استخدام (HB, HC) (٣٨%, ٣٣%) على الترتيب.



الشكل (١٨) : يبين العلاقة بين تركيز المرتبطات المدروسة ونسبة استخلاص لأيون المنغنيز

٢-٤ تأثير نسبة الطور المائي على الطور العضوي:

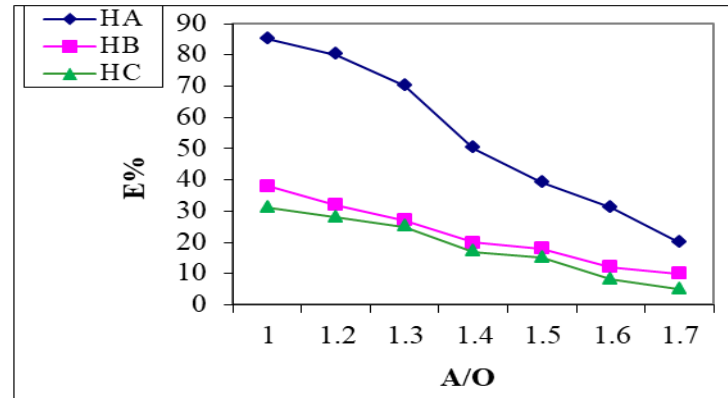
إن نسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O) هو واحد من العوامل المهمة التي تؤثر في فعالية الاستخلاص ويؤثر فيه تأثيراً كبيراً. إن العلاقة بين نسبة الاستخلاص (E) والنسبة (A/O) يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية [20]:

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

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.

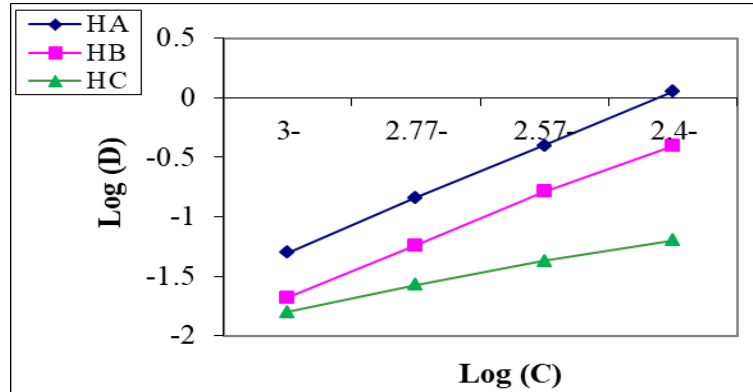
توضح العلاقة السابقة أن نسبة الاستخلاص (E) تتخفض بازدياد النسبة (A/O) كما هو مبين بالشكل رقم (١٩) والسبب في ذلك هو أن تركيز أيون المنغنيز يقل بازدياد حجم الطور المائي A.



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

٥. دراسة نسبة المرتبطة إلى الأيون في المعقد:

حددت استوكيومترية المعقدات المتشكلة بالنسبة إلى أيون المنغنيز وذلك من تجارب دراسة تغير تركيز المرتبطات (C_{HA} , C_{HB} , C_{HC}) على نسبة الاستخلاص، حيث تم تمثيل اللوغارتم العشري لمعامل التوزع $\log(D)$ مع اللوغارتم العشري لتركيز المرتبطة $\log(C)$ بيانياً و نتيجة لهذا التمثيل تم الحصول على مستقيم ميله يمثل النسبة الاستوكيومترية للمعقدات المتشكلة بين الأيون المذكور والمرتبطات المدروسة وفي حالة المرتبطين (HA, HB) كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً (٢) أي أن نسبة الارتباط بين أيون المنغنيز والمرتبطتين كانت (١:٢) مرتبطة : أيون وفي حال المرتبطة (HC) كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً (١) أي أن 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

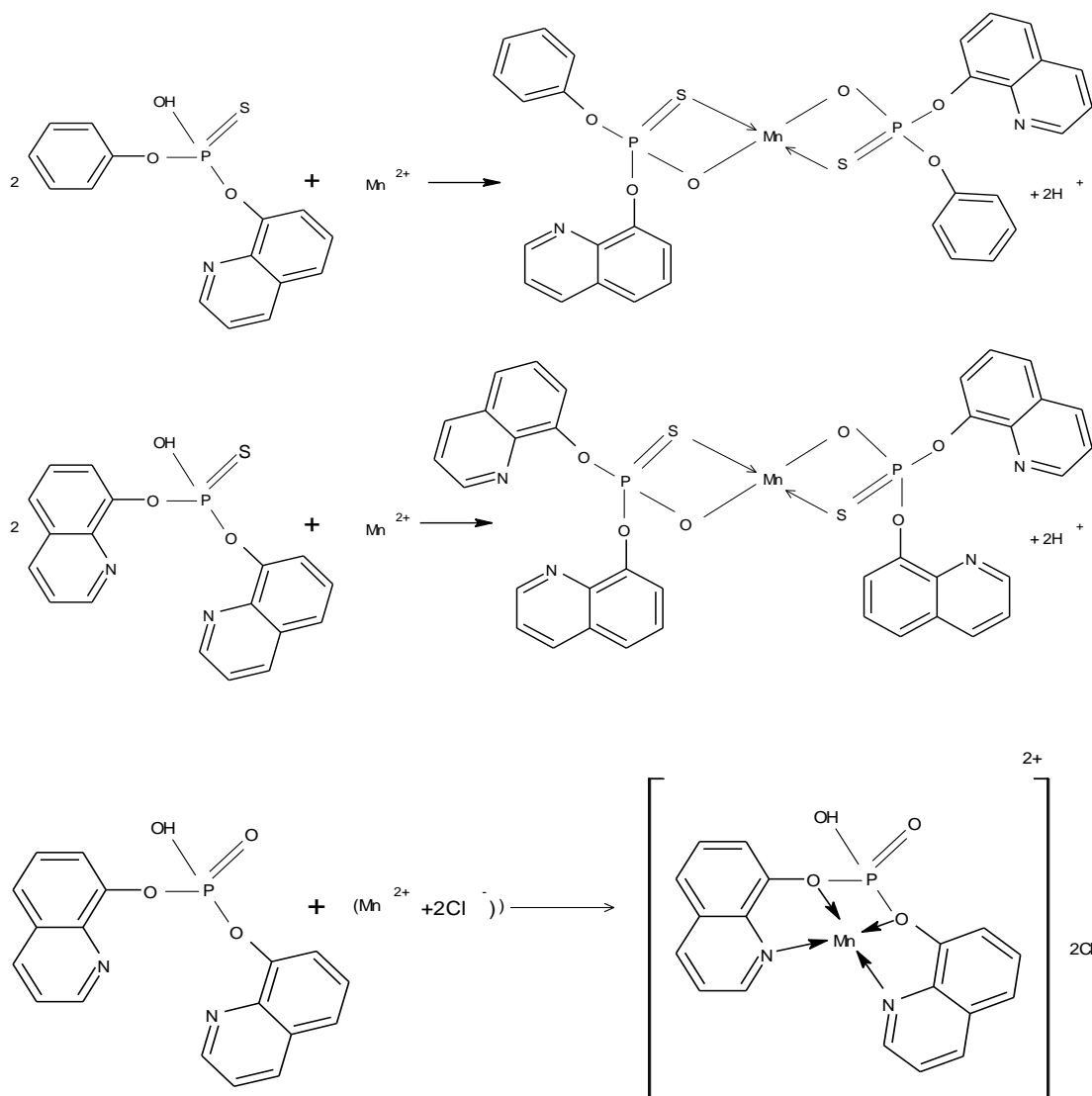
• المعادلات المقترحة لتفاعل المرتبطات المحضرة (HA, HB, HC) مع أيونات المنغنيز.

إن المرتبطات المحضرة تحوي ذرات مانحة ومستقبلة للإلكترونات فهي من الممكن أن تشكل روابط تساندية أو روابط تبادل أيوني ويمكن كتابة معادلة تفاعل هذه المرتبطات مع أيون $Mn(II)$ كمايلي:

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 معتدلة ويتشكل معقد ملحي .



الاستنتاجات والتوصيات :

١ - الاستنتاجات:

- إنّ المركبات المحضرة تحتوي على ذرات آزوت وأوكسجين وكبريت مانحة للإلكترونات تساعد في تشكيل المعقدات مع أيونات $Mn(II)$.
- 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 ٣٣% عند استخدام المرتبطة (HC)، ويعود السبب في انخفاض نسبة استخلاص أيونات المنغنيز إلى الإعاقة الفراغية الناتجة عن الحلقات العطرية في المركبين (HB HC) (التأثير البنوي للمرتبطات).
- يؤدي إدخال حلقة عطرية إلى جسم المرتبطتين (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 (٦٠) .

- عند دراسة تغير قيم ال pH بتغير نسبة الاستخلاص للأيون المدروس باستخدام المرتبطات المحضرة حصلنا على أعلى قيم للاستخلاص في الوسط الحمضي الضعيف والمعتدل 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 (0.0005) m/L .
 - 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 بنى 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 H₂SO₄ 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 NH₄VO₃*.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 C₁₅H₁₂PSNO₃ 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 C₁₈H₁₃PSN₂O₃ 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 $C_{18}H_{13}PN_2O_4$ 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 $C_{16}H_{14}PSNO_3$ 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.

[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 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] 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.