

الكيمياء التحليلية الفصل التاسع – الجزء الثاني د. جاسم محمد

المرحلة الثانية تقنيات الفصل بطرائق غير مباشرة

انظمة الاستخلاص:

تصنف بصورة عامة إلى:

- أ. النظام الاول: هو استخلاص الجزيئات البسيطة باستخدام مذيبات خاملة، والقوى المؤثرة هي قوة فيزيائية على الاغلب، على الرغم من ان دور القوى الكيميائية (كتكوين اواصر هيدروجينية ينبغي ان لا يستهان بها).
- ب. النظام الثاني: هو الذي يعتمد التفاعلات الكيميائية لتكوين جزيئات جديدة قابلة للاستخلاص.

أ. استخلاص جزيئات بسيطة بمذيب عضوي:

نظام الاستخلاص هنا، يعتمد على توزيع الجزيئات البسيطة مثل جزيئة اليود I_2 بين طورين، احدهما مائي والاخر عضوي (غير قطبي) لا يمتزج مع الطور المائي من جهة، ولا يوجد تاثير متبادل بين الطورين من جهة اخرى. ان اختلاف ذوبانية الجزيئة في الطورين هي التي ستحدد نسبة توزيعها على الاغلب، وبما ان جزيئات مثل اليود هي جزيئات تساهمية فتكون ذوبانيتها في الطور العضوي على مثل جزيئة اليود I_2 التي تتوزع بين طور مائي واخر عضوي غير قطبي مثل رابع كلوريد الكربون (CCl_4) حيث ان ذوبانية اليود في الطور العضوي اكبر بكثير مما هو عليه في الطور المائي وبالتالي فسوف يؤدي ذلك إلى استخلاص اليود بواسطة CCl_4 .

توضيح:

ان التاثير المتبادل بين جزيئات المذيب العضوي هو اقل من ذلك التاثير الموجود بين جزيئات الماء. وهذا يعني ان الطاقة في الطور العضوي تكون اقل

مما هي في الطور المائي، فيكون الطور العضوي مهيا لاستقبال مثل هذه الجزيئات (وخاصة اذا كانت كبيرة الجزيئات) اكثر من الطور المائي.

هناك عدة ملاحظات حول نسبة التوزيع D.

1. ان نسبة التوزيع (D) تزداد لصالح الجزيئات الكبيرة فمثلا نسبة توزيع الانيلين (-NH₂) بين الماء والبنزين هي (D=10) بينما نسبة توزيع (2- نفثيل امين) بين الماء والبنزين هي (D=280) والسبب هو كبر الجزيئة الاخيرة.

مثال اخر: على حجم الجزيئة هو الغازات الخاملة من الهيليوم He إلى الزينون Xe، حيث تزداد ذوبانيتها في المذيب العضوي بزيادة الوزن الذري.

2. زيادة طول السلسلة الهيدروكربونية يؤدي إلى زيادة نسبة التوزيع بمقدار (D=4) تقريبا لكل مجموعة (-CH₂) جديدة تضاف إلى السلسلة فمثلا:



3. وجود ذرات هالوجينية (I, Br, Cl) يؤدي إلى زيادة استخلاص جزيئات المذاب من قبل الطور العضوي.

4. يلاحظ انخفاض نسبة التوزيع (D) عندما يحوي المركب أو الجزيئة المراد استخلاصها على مجموعة (-OH) أو مجموعة (-COOH)، أي تكون الذوبانية لصالح الطور المائي بسبب قابلية هذه المواد على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء.

ب. النظام الذي يعتمد التفاعلات الكيميائية:

يلاحظ ان الاملاح اللاعضوية المتمية لها قابلية ذوبان في الماء اكبر من قابلية ذوبانها في المذيبات العضوية مثل البنزين، والكلوروفورم، بينما ان المركبات العضوية يكون اكثر ذوبانية في المذيبات العضوية في ذوبانيتها في الماء ما لم تكن حاوية على مجاميع محبة للماء (سامحة للماء مثل مجاميع الهيدروكسيل والكاربوكسيل والسلفونيك) بصورة كافية.

ومن الممكن اذن خفض أو تقليل ذوبانية الاملاح اللاعضوية في الماء عن طريق تفاعلها مع الكواشف العضوية وتكوين مركبات أو جزيئات جديدة مع الكاشف العضوي المضاف بشكل معقدات مع الايونات الفلزية والمعقدات غير المشحونة المتكونة من الكواشف العضوية والكاتيونات تكون على الاغلب سهلة الذوبان في المذيبات العضوية وصعبة الذوبان في الماء (قوى التشتت).

1. اتحاد ايوني: Ion Association

قيم تكوين المعقدات من اتحاد مجموعة ايونية تمثل الجزء اللاعضوي مع مجموعة ايونية معاكسة لها بالشحنة تمثل الكاشف العضوي ينتج عنها معقدات متعادلة غير مشحونة سهلة الذوبان في المذيبات العضوية تسمى هذه المعقدات بالازواج الايونية وتكون على نوعين:

أ. يكون الفلز ضمن المجموعة السالبة (الانيون) ويكون الكاشف العضوي ضمن المجموعة الموجبة (الكاتيون مثل اتحاد عضوي كبير يحوي على ايون مثل Tetraphenylarsionium $[(C_6H_5)_4AS]^+$ مع ايون فلزي مثل ReO_4^- فيتكون الزوج الايوني $[(C_6H_5)_4AS]^+[ReO_4]^-$

ب. يكون الفلز ضمن المجموعة الموجبة مثل الزوج الايوني الناتج من استخلاص نترات اليورانيل $UO_2(NO_3)_2$ بواسطة الكحول الابيوتيلي حيث تشترك جزيئات المذيب في تكوين الزوج الايوني.



2. المعقدات الناتجة عن طريق تكوين اواصر تناسقية:

بين الكاشف العضوي والايون الفلزي مكون معقدات مذبذبة مستقرة مثل الكاشف العضوي CupFerron ذو الصيغة والذي يكون مع الحديد الثلاثي (Fe^{3+}) معقد حلقي هو Ferric Cupferron

تأثير الدالة الحامضية (pH) على النسبة المئوية للاستخلاص E%:

ان النسبة المئوية لاستخلاص ايون الفلز المذاب الذي تكافؤه (n) تتأثر بالدالة الحامضية حسب المعادلة:

$$\log K^* + npH = \log E - \log (100 - E)$$

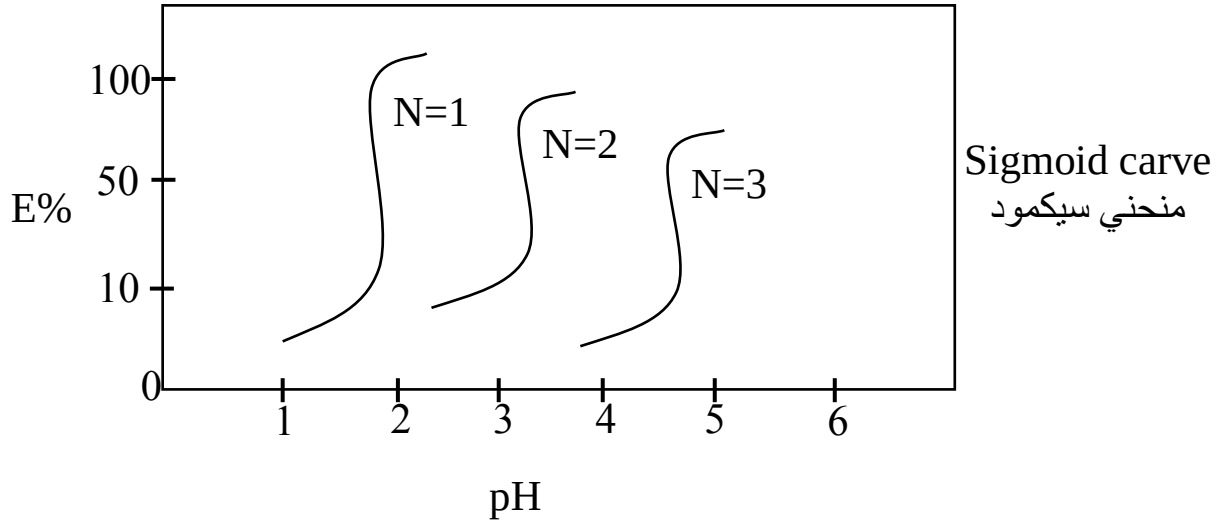
حيث:

E: النسبة المئوية للاستخلاص لايون الفلز.

n: تكافؤ الفلز.

K*: ثابت (هو مجموع ثوابت تفكك المعقد والكاشف).

عند رسم E مقابل PH المحلول نحصل على منحنى بشكل حرف S وان انحدار هذا المنحنى يعتمد على قيمة (n) تكافؤ الفلز.



ان المعقدات المخلبية أو الحلقية تكون عادة عالية الاستقرار في الطور المائي الذي يسهل عملية الاستخلاص، حيث كلما ازداد استقرار المعقد قلت ذوبانيته في الطور المائي، هذا يعني زيادة في كفاءة الاستخلاص.

س/ يبين الجدول التالي الدالة الحامضية لافضل استخلاص للايونات التالية:

العنصر	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Ag^+	Sn	Co	Ni, Zn
PH	1	1-2	1-2	6-9	7-9	8

كيف يمكن استخلاص كل من النحاس Cu^{2+} والزنك الثنائي Hg^{2+} اذا كانت الدالة الحامضية لكليهما بحدود (1-2) أو بمعنى اخر كيف يمكن السيطرة على عملية الاستخلاص لكل ايون على حدة.

ج/ يمكن جعل الفصل انتقائي بطريقتين:

1. السيطرة على الدالة الحامضية (PH) للمحلول.

2. استخدام عوامل المحجب أو المواسك.

وبسبب كون الدالة الحامضية لاستخلاص كل من Cu^{2+} , Hg^{2+} متقاربة (2-1) لذلك يفضل استخدام عوامل الحجب. فعند $\text{pH}=2$ يستخلص كل من النحاس الثنائي Cu^{2+} والزنك الثنائي Hg^{2+} على شكل داي ثايزونات في رابع كلوريد الكربون وعند اضافة محلول مائي لـ EDTA إلى هذا النظام سوف يحصل تنافس بين EDTA (عامل حجب) من جهة وبين داي ثايزونات من جهة اخرى على ايون Cu^{2+} , Hg^{2+} .

وبما ان معقد الزئبق مع EDTA اضعف في معقد الزئبق مع داي ثايزون بينما معقد النحاس مع داي ثايزون اضعف من معقد النحاس مع EDTA، فالنتيجة ان النحاس سيبقى بشكل معقد مع EDTA ويكون ذائب في الطور المائي، بينما يكون الزئبق بشكل معقد مع الداي ثايزون ويكون ذائب في الطور العضوي (CCl_4) .

ملاحظة:

ان ثابت التكوين (k_f) لمعقد الزئبق مع EDTA 10^{22}

ان ثابت التكوين (k_f) لمعقد النحاس مع EDTA 10^{18}

بينما ان ثابت استخلاص ($k_{ex.}$) لمعقد الزئبق مع الداي ثايزون 10^{27}

وثابت استخلاص ($k_{ex.}$) لمعقد النحاس مع الداى ثايزون $= 10^{10}$
 العملية تؤدي إلى استخلاص الزئبق دون النحاس باستخدام عامل الحجب
 EDTA أي ان الزئبق ينتقل إلى الطور العضوي بينما يبقى النحاس في الطور
 المائي وبذلك يتم فصل الايونين.
 $pH_{\frac{1}{2}}$: يمثل قيمة pH التي يتم عندها استخلاص 50% من ايون الفلز أي
 عندما تكون قيمة $E\% = 50$.

$\log K^* + npH = \log E - \log (100 - E)$
 وعندما تكون $E = 50$ فان pH تكون مساوية $pH_{\frac{1}{2}}$ وبالتعويض في المعادلة
 السابقة:

$$\log k^* + npH_{\frac{1}{2}} = \log 50 - \log(100 - 50)$$

$$\log k^* + npH_{\frac{1}{2}} = 0$$

$$pH_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{n} \log k^*$$

يمكن فصل ايونين فلزيين من بعضهما البعض باستخلاص اذا كان الفرق بين
 $pH_{\frac{1}{2}}$ لاستخلاص كل منهما كبيرا.

معامل الاستخلاص (α):

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B}$$

حيث ان α معامل الاستخلاص بين الايونين الفلزيين A, B D_A , D_B نسبة
 توزيع الايون A والايون B على التوالي بين الطورين العضويين والمائي.

العلاقة بين معامل الاستخلاص

$$\alpha = 10^{n(\Delta pH_{\frac{1}{2}})}$$

حيث:

$$DpH_{\frac{1}{2}} = pH_{\frac{1}{B^2}} - pH_{A-\frac{1}{2}}$$

تقنيات الاستخلاص:

هناك طريقتان تستخدمان في عملية الاستخلاص السائلي:

1. الطريقة البسيطة وطريقة الدفعات الصغيرة: Batch extraction

تستخدم بشكل واسع في عمليات الاستخلاص بالمذيب ويكون استخدامها ناجح عندما تختلف نسبة توزيع المكونات المطلوب فصلها اختلافا كبيرا وتجري عادة في قمع الفصل الاعتيادي كما هو الحال في استخلاص اليود في الطور المائي باستخدام حجم معين من الطور العصوي (CCl_4 مثلا) حيث يتوزع اليود بين طورين لحين الوصول إلى حالة التوازن الحركي ويتطلب الامر ربما في هذه الطريقة ضبط الدالة الحامضية لغرض السيطرة على عملية الفصل بالاستخلاص.

2. طريقة الاستخلاص المستمر: Continuous Extraction

تستخدم في فصل أو استخلاص المكونات التي لها نسب توزيع واطئة حيث يجري توزيع المكون المطلوب استخلاصه مئات المرات للحصول على نقاوة عالية وتعتبر طريقة كفوءة.