الاستخلاص بالمذيبات

اعداد : أ.د شيخة الغنام

أنظمة الاستخلاص

- أهم الشروط الواجب توافرها في المذاب حتى يمكن استخلاصه من المحلول المائي أن يكون متعادلا حتى تقل قوى التجاذب بينه و بين الماء.
- هناك ثلاثة أنظمة لاستخلاص المواد المذابة من الوسط المائي:

١- النظام الاول: استخلاص الجزيئات المتعادلة التساهمية مثل I_2.

٢- النظام الثاني: استخلاص المركبات الفلزية المعقدة المخلبية المتعادلة.

٣- النظام الثالث: استخلاص المعقدات الايونية المشتركة (المزدوجة)

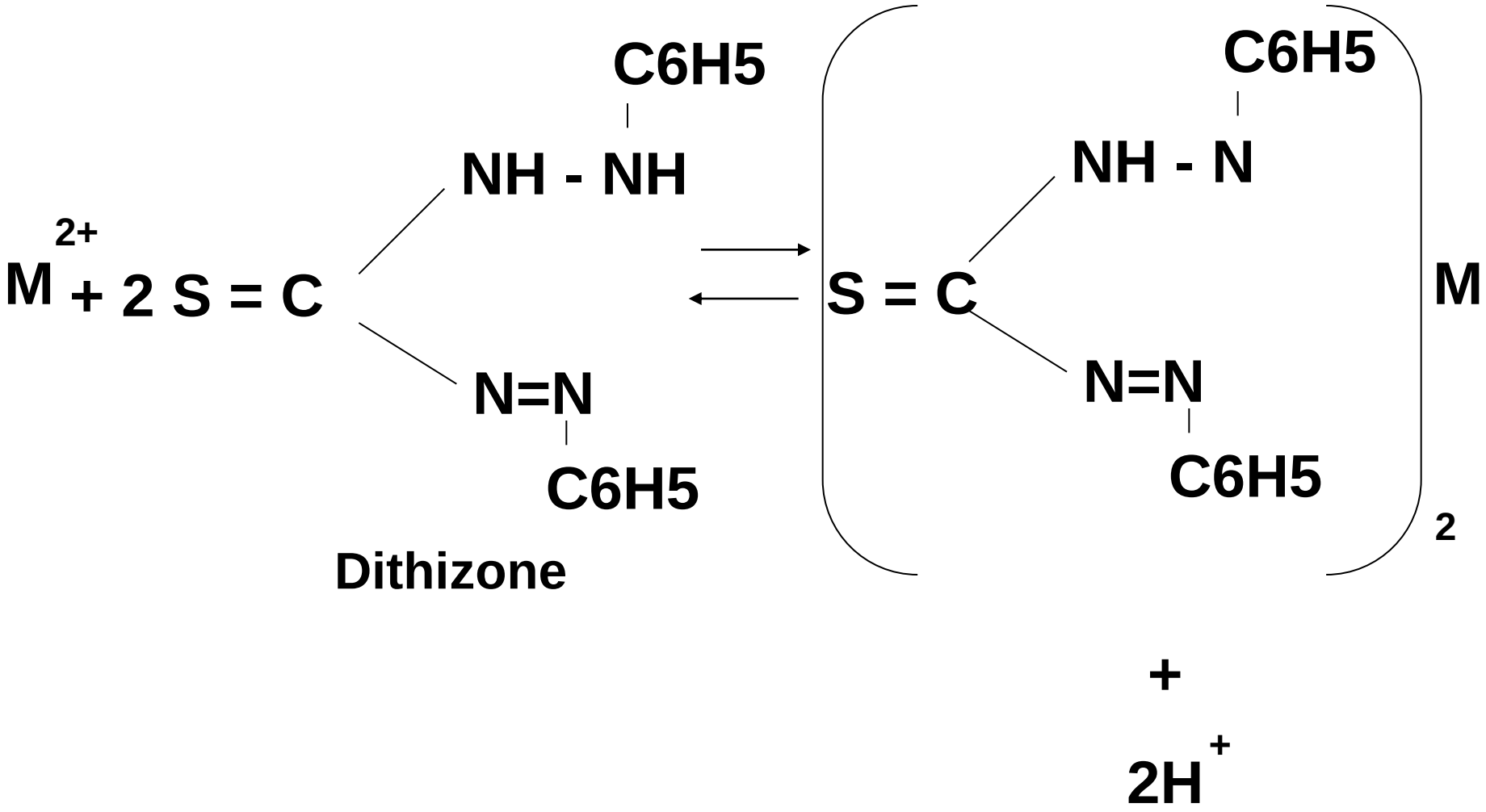
استخلاص الفلزات

- من أهم تطبيقات الاستخلاص فصل كاتيونات الفلزات.
- جزيئات المركبات العضوية المتعادلة تميل الى الذوبان في المذيبات العضوية المتعادلة ولا تذوب في الماء بينما الايونات تبقى في الماء لذا عند استخلاص الايونات بالمذيب العضوي لابد من معادلة شحنتها باضافة مادة تتفاعل مع الايون الفلزي ليكون مركب متعادل شبه عضوي مثل المركب المعقد الفلزي المخلبي المتعادل أو المركب المعقد الفلزي المشترك.

استخلاص المعقدات الفلزية المخلبية

- تعتمد الطريقة على تكوين جزئ مخلبي عن طريق تفاعل أيون الفلز مع عامل تعقيد عضوي مخلبي يحتوي على مجموعتين وظيفيتين أو أكثر قادرة على منح الكترونات.
- المركبات المخلبية الناتجة من هذا التفاعل ذات طبيعة عضوية و لذلك غالبا لا تذوب في الماء و انما تفضل المذيبات العضوية و لذلك يسهل استخلاصها.
- معظم عوامل التعقيد المخلبية هي حموض ضعيفة تتأين في الماء حسب قوة الحمض و عند تفاعلها مع أيون الفلز يحل الاخير محل أيون الهيدروجين في الحمض الضعيف و يتكون المعقد المخلبي المتعادل.

استخلاص المعقدات الفلزية المخلبية



عامل التعقيد المخلبي Hz

أيون الفلز M^{2+}

$H^+ + z^-$

$M^{2+} + 2z^- \rightleftharpoons (Mz_2)_w$

$(Hz)_w$

(الطبقة المائية)

(الطبقة العضوية)

$(Hz)_o$

$(Mz_2)_o$

$(Hz)_w \rightleftharpoons (Hz)_o$

$$K_{DHz} = \frac{[Hz]_o}{[Hz]_w} \quad (1)$$

$(Hz)_w \rightleftharpoons H^+ + z^-$

$$K_a = \frac{[H^+][z^-]}{[Hz]_w} \quad (2)$$

$M^{2+} + 2z^- \rightleftharpoons (Mz_2)_w$

$$K_f = \frac{[Mz_2]_w}{[M^{2+}][z^-]^2} \quad (3)$$

$(Mz_2)_w \rightleftharpoons (Mz_2)_o$

$$K_{DMz_2} = \frac{[Mz_2]_o}{[Mz_2]_w} \quad (4)$$

اعداد أ. شيخة الغنام

$$Dc = \frac{[Mz_2]o}{[M^{2+}]w}$$

$$K_{DMz_2} = \frac{[Mz_2]o}{[Mz_2]w}$$ من المعادلة (4)

$$[Mz_2]o = K_{DMz_2}\,[Mz_2]w$$

$$K_f = \frac{[Mz_2]w}{[M^{2+}][z^-]^2}$$ من المعادلة (3)

$$[Mz_2]o = K_{DMz_2}\,K_f\,[M^{2+}][z^-]^2$$

$$K_a = \frac{[H^+][z^-]}{[Hz]w}$$ من المعادلة (2)

$$[Mz_2]o = \frac{K_{DMz_2} \cdot K_f\,[M^{2+}] \cdot K_a^2 \cdot [Hz]w^2}{[H^+]^2}$$

$$[Mz_2]o = \frac{KDMz_2 \cdot Kf\,[M^{2+}] \cdot Ka^2 \cdot [Hz]w^2}{[H^+]^2}$$

$$K_{DHz} = \frac{[Hz]o}{[Hz]w}$$ من المعادلة (1)

$$[Mz_2]o = \frac{KDMz_2 \cdot Kf\,[M^{2+}] \cdot Ka^2 \cdot [Hz]o^2}{[H^+]^2 \cdot K^2_{DHz}}$$

$$Dc = \frac{[Mz_2]o}{[M^{2+}]w}$$

$$Dc = \frac{KDMz_2 \cdot Kf \cdot Ka^2 \cdot [Hz]o^2}{[H^+]^2 \cdot K^2_{DHz}}$$

$$Dc = K\,\frac{[Hz]o^2}{[H^+]^2}$$

$$Dc = \frac{KDMz_2 \cdot Kf \cdot Ka \cdot [Hz]o}{[H^+]^2 \cdot K^2_{DHz}}$$

$$Dc = K \frac{[Hz]^2_o}{[H^+]^2}$$

- نسبة توزيع أيون الفلز لا تعتمد على تركيزه.
- نسبة التوزيع تعتمد على تركيز العامل المخلبي و الرقم الهيدروجيني.
- كلما كان المعقد المخلبي أكثر ثباتاً كلما كان الاستخلاص أقرب الى التمام.
- كلما زادت حمضية العامل المخلبي كلما كان الاستخلاص أقرب الى التمام.

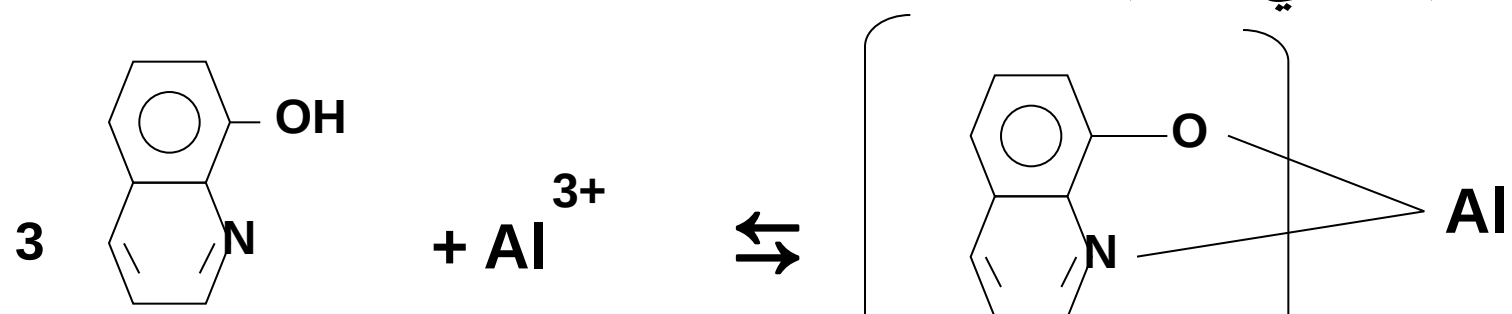
معامل الفصل β

- معامل الفصل β : هو العامل الذي عن طريقه يمكن معرفة مدى كفاءة فصل فلزين عند رقم هيدروجيني معين و تركيز محدد من العامل المخلبي.

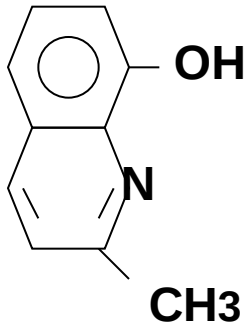
$$Dc = \frac{KDMz_2 \cdot Kf_2 \cdot Dc_1 Ka \cdot [Hz]^2 Kf_1 \cdot K_{DMzn1}}{\beta = [H_{Dc}]^2 \cdot K_{DHz} \quad Kf_2 \cdot K_{DMzn2}}$$

نستنتج ان مدى كفاءة فصل الفلزات تعتمد على ثوابت تكوين معقداتها مع العامل المخلبي و على ذوبانية هذه المعقدات في كل من المذيب العضوي و الماء.

- يمكن تحسين انتقائية العامل المخلبي عن طريق تغيير طفيف في تركيبه فمثلا:



8- hydroxyquinoline



2-methyl-8- hydroxyquinoline

➤ **الاعاقة التجسمية steric hindrance : هي أثر التوزيع الفراغي للجزيئات في اعاقة التفاعل.**

- **يمكن تحسين انتقائية الاستخلاص عن طريق :**

١- استعمال عوامل حجب تكون معقدات أيونية ثابتة مع أيونات الفلزات المراد استبعادها و بالتالي تمنع استخلاصها.

٢- التحكم في الرقم الهيدروجيني.

استخلاص المعقدات الايونية المشتركة

- المعقدات الايونية المشتركة تتكون عن طريق اتحاد أيون الفلز مع جزيء مكون مركب يحمل شحنة ثم يزدوج مع أيون اخر يخالف له في الشحنة ليكون أيون مزدوج.

في هذا النوع من الاستخلاص لابد من توفر الشروط التالية:

١- ايجاد الظروف اللازمة لتكوين الايون الفلزي المعقد

٢-ايجاد الظروف اللازمة لتكوين أيون مزدوج كبير

٣- ايجاد مذيب عضوي قادر على اذابة الايون المزدوج

إعداد: أ.د. شيخة الغنام