

الباب العاشر

سلوك الراتنجات في المذيبات الالامائية والممتزجة
Behavior in Nonaqueous Mixed Solvents

يمكن أن يحدث التبادل الأيوني بين المواد الصلبة والمحلول لو اجتمعت عدة متطلبات، كما يجب أن يكون المذيب المستخدم في الوسط لعمليات التبادل الأيوني يأخذ صفة الامتزاج، ووجود أيونات في كلا من المحلول والمادة الصلبة (المبادل) يعنى أن الأيونات يجب أن تكون حرة للتحرك من وإلى أمكنة "مواقع" التبادل، لحدوث عملية التبادل واحد بالآخر. وهذا يعنى أيضا أن المذاب والمجموعات الدالة للمادة الصلبة يجب أن تكون متفككة جزئيا.

وهذا يتطلب تركيب مسامي أو شبكة بلاستيكية يمكن أن تتمدد أو تتنفخ في المذيب، أو فتحات شبكة بلورية، كما لا يجب أن يتحطم المبادل في وسط المذيب.

فلو فرضنا أن المذيب هو الماء والصلب هو المبادل الأيوني، تلك الشروط يمكن تطبيقها، فالماء وبسبب ارتفاع ثابت العزل الكهربائي ويعتبر ثابت العزل له كبير عن أي مذيب آخر، وأفضل مذيب لمعظم المواد غير العضوية وعدد لا بأس به من المواد العضوية (الأحماض)، القواعد، والأملاح. والإليكتروليئات القوية، فبالتعريف يتفكك كاملا في وسط الماء والمحاليل المائية للإليكتروليئات غالبا ضعيفة والمتراكبات القوية تحتوى على أيونات لتراكيز قابلة للقياس وبالنسبة للمبادل الأيوني مطلقة ثابتة ولها تبادل أيوني في الأنظمة المائية.

ومهما يكن فالماء يعتبر المذيب الذي يسمح للتبادل الأيوني أن يأخذ عدة أمكنة. وتوجد مذبيبات أخرى بثوابت عزل كهربائي عالية من أن الإليكتروليتي يمكن أن يتفكك أو يتحطم أو يذوب وفي نفس الوقت المبادل الأيوني لا يتأثر— مثل تلك المذبيبات الفورمالدهيد حيث $DC = 126$ الأمونيا الجافة $DC = 22$ ، الإيثيلين جليكول $DC = 41$ ، الميثانول $DC = 32$ ، الإيثانول $DC = 26$ ، الأسيتون $DC = 27$ والمذبيبات الثلاثة الأخيرة على الخصوص لهم أداء مهم في التبادل الأيوني، ويمكن استخدامهم مع أو

بدون إضافة ماء. كما توجد أحماض عضوية تذوب بشدة في هذه المذيبات الثلاثة الأخيرة عن الماء إلى أبعد حدود توجد عدة حالات يمكن أن تستخدم فيها المذيبات لأداء تأثيرا لا يمكن التوصل إليه في وجود الماء فقط مثلا.

وفى تطبيقات محددة للمبادل الأيوني لا تبادل يلاحظ لأيونات العد. مثال: المبادلات الأيونية في بعض الأحيان ربما تستخدم كسطح ماص أو عامل مساعد، مثل تلك الحالات لا يلاحظ حدوث تأين له يذكر. ونظرية التبادل الأيوني أساسا على هذا الشكل يمكن أن يطبق لأي مذيب، بالطبع تأثير طبيعة المذيب على الإذابة، التفكك، المماه للمذاب وسلوك المبادل الأيوني. هذه الخصوصية محددة، وتأثيرات أو مؤثرات أخرى جانبية مع المذيبات العضوية عنها مع الماء. وسوف نقوم بشرحها، ولا توجد محاولات للمعالجة أجريت لها، حيث لا تجارب برهانية أو نظريات أساسية دقيقة.

التبادل الأيوني في الأنظمة غير المائية :

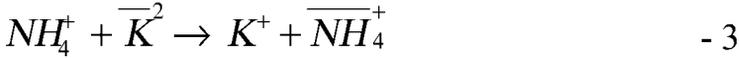
من منظور الشكل النظري: يمكن أن تقسم المذيبات إلى قسمين. القسم الأول ويشمل الماء الذي يتأين جزئيا ويكون أنيونات وكاتيونات، وربما يشارك في التبادل الأيوني. القسم الثاني: لا تتفكك أو لا تتأين. مثال: لمذيب لامائي للمجموعة الأولى الأمونيا الجافة (لامائي) وهو مشابه للماء ويوضح بالشكل الآتي :



حيث مجموعة NH_4^+ مشابهة لمجموعة أيون الأيدروجين في H_3O^+ وتأخذ نفس صفة الأمونيا اللامائية، وأيون NH_2^- مثل OH^- . والمبادل الكاتيوني في الشكل NH_4^+ للامائي يمكن أن يستخدم لإزالة أميد البوتاسيوم KNH_2 من الأمونيا اللامائية.



وينشط الراتنج مرة أخرى بمحلول من كلوريد الأمونيوم .



هذه العملية في 2 ، 3 تطابق تماما في إزالة القاعدة مثل KOH من المحلول المائي بواسطة عملية التبادل الكاتيوني لراتنج في الشكل الأيدروجيني، ثم ينشط الحمض مرة أخرى بواسطة حمض الأيدروكلوريك.

نموذج آخر للمجموعة الثانية: ألا وهو الأسيتون عدد لا بأس به من الإليكتروليات تذوب أو على الأقل تتفكك جزئياً فيه. مثل تلك القواعد في الوسط المائي عندما لا يوجد حمض أو قاعدة. هذه الخصوصيات يمكن ملاحظتها وهي :

1- إليكتروليات تتفكك في الأسيتون ليست بشدة كما في الماء وهذا يعود إلى ثابت العزل الكهربائي للأسيتون، واستثناء دونان يعتبر أقل كفاءة ومن هنا التبادل الأيوني قد يصاحبه امتصاص إليكتروليتي واضح والتبادل الأيوني في محاليل الأسيتون يشبه التبادل للمحاليل اللا إليكترولية المائية الضعيفة للراتنجات ضعيفة التفكك " التآين " .

2- يتفكك الأسيتون حفزياً بواسطة راتنج قاعدي قوى في الشكل الهيدروكسيدي، كما توجد راتنجات يمكن أن تتفكك بواسطة الأسيتون وبالتالي لا يمكن استخدامها في وسط الأسيتون.

3- المعدل واللاتزان في نظام أسيتون كمذيب يتأثر بشدة في وجود ماء التي ربما تتكون في أساس موضوع العملية (مثل بتفاعل لتفكك قاعدة مع راتنج في الشكل الأيدروجيني). حيث يتجمع الماء بواسطة الراتنج وغالبا ربما كميات صغيرة لها تأثير قوى على سلوك النظام.

ومع مذبيبات أخرى من المجموعة الثابتة الموضع أيضا مشابه. تعقيدات ربما قد تنشأ عندما يحدث مزج للمذبيبات مثل كحول - ماء، أسيتون - ماء، ديوكسان - ماء كأنظمة لمخاليط والتي سوف نشرحها فيما بعد.

الانتفاخ في المذبيبات النقية :

يتأتى انتفاخ راتنجات التبادل الأيوني في الماء إلى ميل المجموعات الأيونية الثابتة وأيونات العد لعملية الهيدرلة، والنشاط الأزموزي لأيونات العد، التناظر الكهروإستاتيكي بين المجموعات الأيونية الثابتة المتجاورة وتتمدد الشبكة البلاستيكية حينئذ حتى الوصول إلى الانتفاخ المتزن. والانتفاخ المتزن هو اتزان للقوى الأسموزية والقوى الكهربائية الإستاتيكية المتزنة بواسطة ميل الشبكة المتمددة للانكماش.

والانتفاخ في المذبيبات اللامائية القطبية تعتبر أيضا مشابهة تماما كما في الماء. فميل الأيونات للإماهة والفرق للضغط الأسموزي والتناظر الكهروإستاتيكي بين المجموعات الثابتة هما أكثر العوامل أهمية. فالمذيب الأقل قطبية، الأضعف لميل الماء مع الأيونات والأقل ثابت عزل كهربى للمذبيبات هو الأقوى تفاعل بين الأيونات ذات الشحنة المعاكسة. ولهذا فعملية تكوين زوج أيون ion-pair والتجمع هو المؤكد، والنشاطية الأسموزية للأيونات في الراتنجات سوف تختزل، أو مما يؤدي إلى اختزال في النشاطية الأسموزية للأيونات، وبالتالي التناظر الكهروإستاتيكي بين الشحنات الثابتة قوية مع انخفاض لثابت العزل الكهربى، على الأقل إذا جاز هذا التعبير فالشحنة لا تتعادل بواسطة التجميع مع أيونات العد، وهذا التأثير يؤدي إلى زيادة الانتفاخ.

وبسبب هذا التأثير المضاد. فللتنبؤات النظرية لاعتماد الانتفاخ على القطبية وثابت العزل الكهربى للمذيب صعبة التقدير. أجريت تجارب لتبرهن على أن الانتفاخ في المذيب القطبي أكبر عنه في المذيب الأقل قطبية فمثلا للماء (81 = DC) وهو الأكثر وضوحا عن المذبيبات ذات

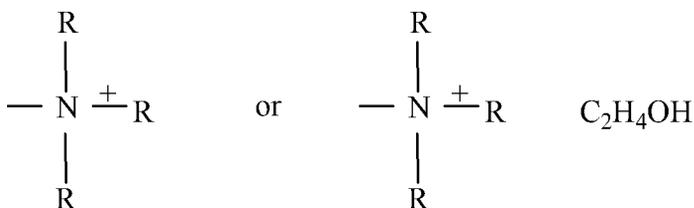
الأقل في ثابت العزل. ما عدا وجدت خصوصيات لتلك القاعدة، فمثلا مع راتنجات حمضية ضعيفة في الشكل الأيدروجيني ومع المبادلات الأيونية. وغالبا مع الراتنجات القوية الحمض، خصوصا في الشكل الأيدروجيني وكثيرا ما يوجد أن الانتفاخ ذات ثابت العزل الكهربائي ما بين (46 , 50) يعتبر قوى عن ما هو موجود في الماء النقي. ولكن بالنسبة للميثانول أو الإيثانول (32 , 26) على التوالي ثابت العزل، عادة الراتنج يكون أقل انتفاخا عن الماء. ولكن في الأوساط اللاقطبية يكون الانتفاخ صعب جدا، وسوف نقدم شرح لبعض من تلك الاستثناءات.

يعتمد ميل الماء على أيونات العد وعلى طبيعة المذيب. فمثلا الماء يلاحظ أن المبادل في الشكل البوتاسي ينتفخ بشدة. ومن هنا يلاحظ مثلا Li^+ أقل نصف قطر وله ميل قوى لعمل إمامة عالية، فهذا الوضع ربما يكون السلوك العكسي في مذيبيات مثل الكحولات، من حيث أن الإمامة تعتبر أقل وضوحا، فوجود تلك المعرفة للإمامة الأيونية والتجمع في المذيبيات المختلفة تعتبر غير كافية لعمل إشارة حول حقيقة الانتفاخ للمبادل الأيوني في الأشكال المختلفة، وبمعنى أن سلوك الانتفاخ للراتنج قد يستغل لاشتقاق مدى الإمامة في الأشكال الأيونية المختلفة في الراتنج.

وفرق الضغط الأسموزي، التناظر الكهروإستاتيكي، وميل الإمامة ليست فقط القوى التي ربما تنشأ في انتفاخ المبادل.. والمذيبيات غير القطبية مثلا (البنزين، الطولين) ربما تعزز لانتفاخ بواسطة تفاعل لندن مع المكونات العضوية لشبكة الراتنج أو مع أيونات العد العضوية. وتبعاً للقاعدة القديمة "أصابع اليد المتشابكة" ربما نتوقع أن تشابه التركيب لجزيئات المذيب والمكونات العضوية للراتنج يؤيد الانتفاخ.

مثلا: مقارنة وجد أن لراتنج كاتيوني ضعيف H^+ له انتفاخ عال في الميثانول عن الماء وأيضا يلاحظ أن القوى الكهروإستاتيكية والأسموزية

عديمة المساعدة وهذا بسبب التأين غير التام، وبالتالي يكون الميل القوى للمجموعة الكربوكسيلية للمذيب. ولكن بالنسبة للمجموعات القوية فى الأشكال القلوية يلاحظ أن الانتفاخ أكثر فى الماء عن الكحول. حيث يكون التأين عال، وبالتالي الضغط الأسموزى والقوى الكهروإستاتيكية يكون لها أهمية. كذلك الراتنجات القوية تنتفخ فى الكحولات عن الماء وبالتالي الشكل الأيوني له تأثير ضعيف. هذه الراتنجات حاملة لمجموعات أيونية ثابتة متصلة بمركبات عضوية كما فى :



والميل لتلك المجموعات للمذيبات العضوية قوية نسبيا- وفى نفس الوقت، المجموعة الاستبدالية تضمن أدنى مسافة ممكنة بين مركز المجموعة الثابتة وأيون العد وبالتالي يعزز التفكك فى المذيبات الأقل فى ثابت العزل نسبيا. وراتنجات هذا النوع تنتفخ فى البنزين والكيروسين.

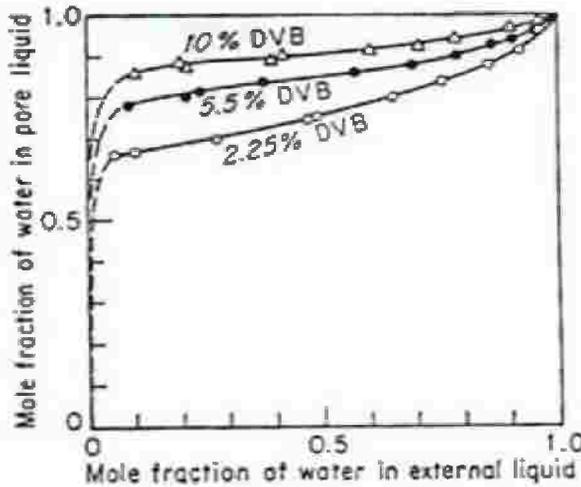
الانتفاخ فى المذيبات المتزجة :

عندما تضع راتنج جاف فى نظام لمخلوط من ماء - أسيتون، يلاحظ أن التشرب من كلا المذيبين معا. ومهما يكن فأحد المكونات قد يفضل بواسطة الراتنج عن الآخر.

وعموما أحد تلك المكونات يعرف بالمذيب والآخر بالمذاب. ويمكن تطبيق القاعدة لامتناس الالليكتروليت. ففي حالة الأسيتون- ماء، المعظم للراتنجات تفضل الماء وهذا يقود إلى التفاعل الكهروإستاتيكي بين الأيونات أو المجموعات القطبية للراتنج. وجزئيات المذيب القطبية أو لتفاعل لندن وعموما هي ضعيفة جدا. والقياس الملائم والموثوق به للميل هو مدى الانتفاخ للراتنج فى المذيب النقي وقيس على ذلك المذيبات

الأخرى بنسبة العزم الثنائي القطبي dipole moment لتلك المواد. وهذا التأثير يكون واضحا مع راتنجات ذات درجات تشابك عالية، وتركيز أيوني عال، وبمحاليل نسبة مائية قليلة، وهذا يؤدي إلى ميل قوى للأيونات فى الراتنج لتكوين إطار هيدردة (غلاف مائي). والماء حينئذ هو المفضل مع المذيبات العضوية اللاقطبية مثل البنزين الذي لا يمتزج مع الماء. ويلاحظ أن الراتنج المبلل لا يفقد الماء عندما يتم غسله بواسطة تلك المذيبات. هذا التأثير مهم عمليا.

بيانات عملية أجريت على الانتفاخ فى المذيبات العضوية والمرتجة ولكن ما زالت غير كافية - شكل (1).



شكل (1) : امتصاص الماء المفضل من وسط - ماء - أسيتون راتنج كاتيوني - H^+

السعة :

القواعد المتبعة فى السعة فى الوسط المائى يمكن أن تطبق على الوسط اللامائى مع إبداء بعض الخصوصيات. السعة للمجموعة الأولى تعتمد على الحامضية النسبية للوسط، وبنفس الطريق السعة للمبادلات الأيونية الضعيفة الحمضية والقاعدية فى الوسط المائى معتمدة على الأس الأيدروجينى للمحلول.

مثال: السعة فى الأمونيا الجافة تعتبر دالة لقيمة الأس الأمونيومى

PNH_4^+

وبالنسبة للمجموعة الثانية ربما نتوقع أن كل المجموعات الدالة للراتنج تعتبر فعالة وأن السعة الوزنية لكل كمية معينة من الراتنج. ومع المذيبات التي تعطى انتفاخ قليل، فالسعة الملحوظة العملية ربما تكون أقل عن النظرية، حيث عملية الوصول إلى حالة الاتزان بطيئة، كذلك كمية من الراتنج تظل متعزز الوصول لأيونات العد من المحلول.

وكثيرا ما يكون التبادل الأيوني فى المذيبات العضوية يبنى على امتزاز الإليكتروليت القوى. مثلا، وجدت راتنجات غير تامة الجفاف كل مجموعة تمتص أكثر من أربع جزيئات من حمض الأسيتيك فى وسط مكون من بنزين - زيت وأكثر من واحد ونصف من كلوريد الكوبلت فى الأسيتون، وبالتالي تكون السعة أكبر من الأنظمة المائية، وربما توجد قيم عالية مضللة عند قياسات لسعة التبادل الأيوني، تعتبر غير صحيحة للإليكتروليت الممتص.

وعلى العموم هذا التأثير مفهوم فى صورة شاملة ولكن التنبؤ عنه بصورة دقيقة لم يتم إدراكه حتى الآن.

التبادل الأيوني والامتصاص المتزن :

كما هو واضح من المناقشات السابقة نجد أن التبادل الأيوني والامتزاز المتزن كثيرا ما يتأثر من مذيبات الوسط. وهذا ما نلاحظه أن الاتزان يعتمد على درجة التأين للمجموعة الثابتة والوسط المما، الضغط الأسموزى، تكوين المتراكب، وبعض التفاعلات الخصوصية، كل تلك الظواهر تتأثر بشدة بواسطة طبيعة المذيب. فمع المذيبات المختلطة يتم التوزيع اللا منتظم لمكونات المذيب وهو عامل إضافي ويؤثر على الاتزان. وعموما عملية الاتزان الأيوني فى المذيبات اللامائية والمذيبات المختلطة تناولها العديد من الباحثين، ولكن النظرية ما زالت بعيدة عن

التطبيق عند ظروف معينة، كما أن التفاعل للعوامل المختلفة والعوامل المعاكسة التي تعتبر معقدة، وأيضا قليل منها غير معلوم حول العوامل ذاتها، ونتائج عملية يمكن أن تفسر بشكل مؤقت فقط. وفي الشرح القادم، قليل فقط ملفت للنظر وسوف نشير إليها.

تتأثر عملية الاتزان بواسطة تغير المذيب لتفاعلات معينة مثل تكوين المتراكبات المتواجدة. وهذا يعنى أن الإذائية معتمدة على طبيعة المذيب، وسوف نعطي مثال نموذجي لمتراكب السيانو-فضة فمع الإليكتروليت المائي ليس من الممكن إزاحة هذا المتراكب من المبادلات الأنيونية القوية. ولكن مع حمض الأيدروكلوريك في الوسط ماء - أسيتون، فإن العنصر النبيل يمكن إزاحته. مثال آخر ألا وهو بإضافة الكحول الإليفاني على اتزان التبادل الأنيوني لمتراكب الكلورو - chloro- complexes، حيث أن وجود الكحول يعزز من تكوين المتراكب، فتنقية فصل المعادن بواسطة التبادل الأنيوني بإضافة الكحولات، ويمكن أن يمتد إلى عناصر أخرى لمتراكبات والتي تعتبر شديدة في الوسط المائي.

فطبقا للقاعدة يعتبر الامتزاز الإليكتروليتي قوى في وجود المذيبات العضوية والمختلطة عنها في الماء فقط كمذيب. فمع المذيبات العضوية النقية، الأقل في ثابت العزل يعزز التفكك وتكوين الزوج الأيوني وتختزل جهد دونان وفي وجود مثلاً: ماء - أسيتون، ماء- ديوكسان حيث يتجمع الماء في الراتنج أو يتراكم، والإليكتروليت المحب للماء يفضل الأكثر مائية وسط .

ففي الأنظمة لمذيبات عضوية نقيه، فحدة الامتزاز متعلقة بالإذائية، ومماه المذاب في المذيب. وكمثال الإذائية العالية للحمض العضوي في الإيثانول، وعليه فمن السهل إزاحة الحمض بواسطة الإيثانول من الراتنج. والفروق البسيطة في الامتصاص يمكن استخدامها للفصل الكمي للإليكتروليات غير العضوية.

فمثلا كبريتات كلا من الكوبلت والنيكل يمكن فصلهما بالمبادل الأيوني بمصهور اليوريا كمذيب.

وفى الأنظمة بمذيبات مختلطة حيث يمكن اعتبار الامتزاز الإليكتروليت كتوزيع للمذاب بين سطحين لسائلين أي بين سائل مسامي وسطح سائل خارجي ويعمل الراتنج كحامل صلب للسائل المسامي. وفى نفس الوقت هو المسئول عن الفرق فى تركيبة المذيب للسطحين. فتوزيع الإليكتروليت يعتمد أولا على الفرق فى الإمالة والتفكك فى السطحين وبالطبع على التفاعل مع المكونات الأخرى للراتنج مثلا: وسط أسيتون - ماء يمكن استخدام هذا النظام لتعزيز الاختيارية للراتنج القوى الحمضية. كذلك نفضل امتصاص كلوريد البوتاسيوم فى هذا الوسط يعتبر شديد الامتزاز عن العناصر الكلورودية الأخرى، وعليه فإن زيادة الأسيتون يزيد الإمتزازية.

هذه الطريقة والتي يتبين فيها اختلاف الإمتزازية مع اختلاف تركيبة الوسط تستخدم فى عمليات الفصل المعادن الإشعاعية والنظائر.... وهكذا.

الحركية :

قانون المعدل للتبادل الأيوني فى وسط لامائى إلى حد ما مختلف عنه فى الأنظمة المائية. وبرغم ذلك يبدو بأمان أن نفترض أن الميكانيكية أو التقنية الأساسية للتبادل الأيوني فى كلتا الحالتين متماثلة، والفرق فقط فى السلوك نجده ضروري ومهم للقواعد العامة والمقيدة فى الأنظمة المائية.

فخطوة معدل التعيين فى التبادل الأيوني هو الانتشار الداخلى لأيون العد فى المبادل ذاته أو خلال السائل الملاصق (فيلم) فالأدنى فى التحرك هو المسئول عن عملية المعدل الكلى. ففي أنظمة المذيبات العضوية، فإن التحركية لأيونات العد فى الراتنج كما هو متبأ به مسبقا أقل عنها

فى الوسط المائى؁ وهذا بسبب انتفاخ المبادل الأقل وكذلك التفاعل الكهرواستاتيكى مع الشحنات الثابتة الأقوى. وعموما فالانتشار بالجسيم هو الأدنى فى المعدل وبالتالي هو خطوة المعدل.

والمعدل للتبادل الأيونى فى أنظمة بمذبيات عضوية تقريبا إلى حد ما أقل مقارنة فى الأنظمة المائية وهذا بسبب أن الانتشار بالجسيم تبعا للقاعدة منخفض جدا. وخصوصا المعدل قليل عندما الانتفاخ غير مفيد (لا معنى له) وكذلك عندما تكون لزوجرة المذيب عالية. وفى مثل تلك الحالات لا يصل الإتران غالبا فى أيام؁ وبالتالي يتم إختيار مذيب مهم لهدف إيجاد معدل التبادل الأيونى. وتبعا لذلك فإن المذبيات المفضلة هي التي لها ثابت عزل قطبى عال.

وأما التبادل الأيونى فى الوسط العضوي يصاحبه امتصاص إليكترولىتى جدير بالذكر. ويعتمد معدل الامتزاز وإزالة الامتزاز على تركيز المحلول غالبا لو أن الانتشار بالجسيم هو معدل التحكم؁ وقد يحدث انحراف يذكر؁ وعموما يهمل.

ويمكن تناول وضع خاص عندما يجرى التبادل الأيونى فى مذبيات مائية - عضوية؁ فالراتنج يمتص الماء فى مسامه؁ وهذا يعنى أن الامتزاز الإليكترولىتى يعتبر قوى داخل الراتنج؁ والتحركية أيضا تكون عالية لأيون العد؁ وهذا بسبب ضمان أن الماء على الأقل أدى إلى انتفاخ الراتنج؁ وهذا يقرر أنه فى حالة معدل التبادل الأيونى يمكن أن يزداد بزيادة إضافة الماء إلى المذيب العضوي. وعموما فى المذبيات العضوية عديمة الامتزاز مع الماء يكون معدل التبادل عال عندما نستخدم المبادل فى حالة مبللة ويظل الماء فى الراتنج أينما وجد.

وقد أجريت برهنة على حركية التبادل الأيونى فى وسط لامائى وفى أوساط ممتزجة ما زالت بالأحرى ضئيلة إلى هذا الحد؁ ومع ذلك نتائج التجارب التي تم الحصول عليها مطابقة كيميا مع التقديرات النظرية.

الصفات الكهروكيميائية :

القياسات الكهروكيميائية مع المبادلات الأيونية تم إجراؤها في الأنظمة اللامائية. تم قياس جهد التركيز خلال أغشية المبادل الأيوني في الأمونيا اللامائية (الجافة). والإيثانول كمذيب. ويمكن استخدام النتائج لتقييم نسبة أعداد الحمل ومعامل النشاطية لأيونات العد. ففي الأصل، يمكن استخدام أغشية التبادل الأيوني كأغشية أقطاب لتعيين النشاطية غير المعلومة في المحاليل اللامائية، بشرط إتاحة الأغشية والسماحية النفاذية والأقطاب القياسية المناسبة لقياس فرق الجهد وفي المتناول.

