الباب الثاني

تركيبة وصفات المبادلات الأيونية

Structure and Properties of Ion Exchangers

ظهرت منتجات عديدة مختلفة مصنعة وغير مصنعة لمبادلات أيونية والأهم في ذلك هو للمبادلات الأيونية الراتنجية (الصمغية) مبادلات أيونية – فحوم نباتية، مبادلات أيونية معدنية، مبادلات أيونية محضرة غير عضوية، وأنواع أخرى عديدة من المبادلات ولكن الآن ليست ذات أهمية، ومازال هناك العديد من المبادلات الأيونية يمكن استخدامها لأغراض خاصة. والتركيب الأساسي لدولاب العمل. هو نفس الشكل البنائي من حيث هيكل المبادل الأيوني وبالشحنة الفائضة الكهربية وأيضا الأيونات المقابلة أو أيونات العد هي شائعة لكل المبادلات الأيونية. وبالرغم من وجود تلك الأنواع المختلفة للمبادلات تظهر الفروق الواضحة في السلوك. كما أن الصفات الظاهرية للمبادلات الشائعة للمواد سيتم تناولها في هذا الموضوع :

المبادلات الأيونية المعدنية : Mineral Ion Exchangers

الشائع من المبادلات الأيونية المعدنية: هو سيليكات الألومنيوم البلورية. خصائص هذه المجموعة من المواد هو الزيوليت والذي يحوى معادن مثلاً **analcite** أنالكيت بتركيبة **$Na\ (Si_2\ AlO_6)\ H_2O$**، كابازيت **chabzite** بتركيبة **$Ca,\ Na\ (Si_2\ Alo_6)\ 6H_2O$** وهارموتوم **harmotome** بتركيبة **$K,\ Ba\ (Si_6\ Al_2O_{14})\ H_2O$**، هيولانديت **heulindite** بتركيبة **(Si_3 AlO_6) $5H_2O$** ونتروليت **natrolite** بتركيبة **$Na_2\ (Si_3\ AlO_{10})\ 2H_2O$**.

كل تلك المبادلات تأخذ شكل بنائي ثلاثي الأبعاد لمرات – مساحات داخلية متصلة في شبكة الألومونيوم والتركيبة الشبكية تتكون من رابع أكسيد السيليكون **SiO_4**.

شكل (1) وكما هو مبين بأن الشائع من الذرات هي ذرات الأكسجين. ويلاحظ أن **(Al)** ثلاثي التكافؤ، والشبكة حاملة لشحنة كهربية أولية واحدة لكل ذرة ألومونيوم. هذه الشحنة متزنة بواسطة كاتيونات قاعدية أو كاتيونات قاعدية أرضية والتي لا تحتل موضع ثابت على الشبكة، وهى تتحرك في القنوات في شبكية الشكل

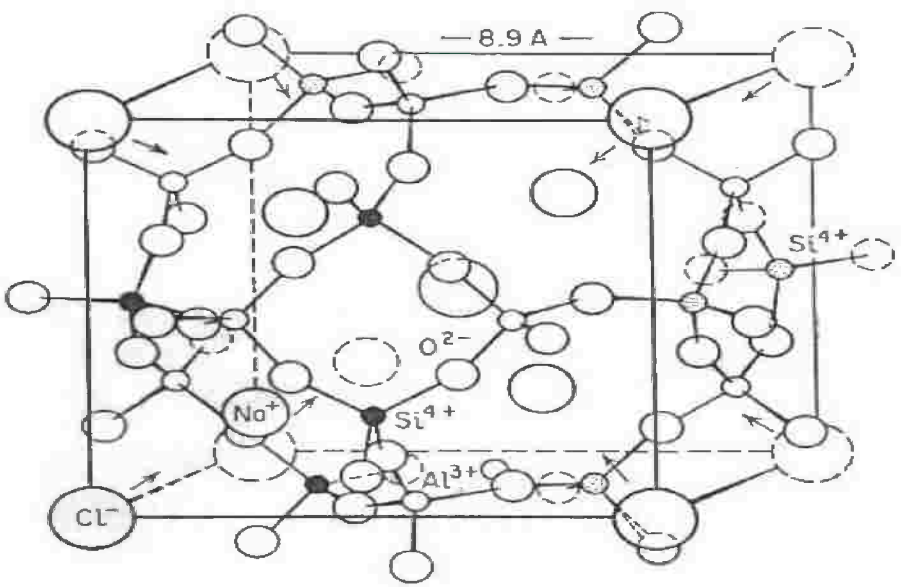
البنائي التركيب للمركب الصلب. هذه الأيونات تعمل على أنها أيونات عد أو مقابلة، وهذه الأيونات التي عليها تتم عملية التبادل مع غيرها من العناصر الأخرى المقابلة والمساوية لنفس الإشارة.

وأنواع أخرى من سيليكات الألومنيوم بصفات كاتيونية، غير محكمة السطح البنائي وتحمل أيونات مقابلة – عد بين سطوح الشبكة وصفات هذا النوع منها "الطفلة" **montmorillonite clay** وأيضا **beidellite** بتركية تقريبية:

$Al_2 [Si_4 O_{10} (OH)_2] n H_2O$, $Al_2 [(OH)_2 Al Si_3O_9OH] 4H_2O$ على التوالي.

ويمكن أن تنتفخ في أحد الأبعاد وذلك بواسطة زيادة المساحة الداخلية لتلك المبادلات.

جلوكونيت **Glauconite**-حديدو سيليكات الألومنيوم تحتوى على تبادلية بوتاسيوم، والشبكة البللورية لها على الأصح كثيفة ومتماسكة ولهذا فإن حدوث التبادل الكاتيونى فقط على سطح البلورة، ومع ذلك، هذه المواد لها سعة تبادل كاتيونية خاصة في الشكل الفردي.



شكل (1) تركيبة الصودالايت $Na_4 [Si_3 Al_3 ClO_{12}]$ – حيث الأسهم تشير إلى القنوات التي تربط فجوات الشكل البنائي لمبادل سيليكات الألومنيوم .

سـيليكات ألومونيـوم أخـرى كمبـادلات أنيونيـة. والأمثلـة لهـذا النـوع والحامل للأنيونات OH^-، Cl^-، $PO4^{3-}$ للمبادلات **Kaolinite** – كاولينيت وفلسبار – سيليكات الألومونيوم وينتسب أيضا لمادة الصوداليت (معدن شفاف ذو بريق) ومجموعة – كونسيرنيت. ومهما يكن فمعدن المبادلات الأنيونية المستخدمة للأغراض العملية هي أباتيت بتركيب $[Ca_5 (PO_4)_3]$ F، أباتيت الهيدروكسيل $[Ca_5(PO_4)_3]$ OH والزوليت – عبارة عن معادن معتدلة نسبيا ومقاومة للخدش. والفتحات أو المسامات لهذا النوع أقل اتساع في نصف القطر وهى حوالي من 3 وحتى 9 أنجستروم، وأكثر تماسكا عن المبادلات الأخرى، وأقل انتفاخا، والأيونات المتواجدة في الممرات تعتبر منعدمة الحرية. وهذا يعطى صفة التبادلية الإختيارية لأيونات الجزيئات الصغيرة الحجم أما الكبيرة لا تستطيع التكيف معها

تحضير المبادلات الأيونية غير العضوية :

Synthetic Inorganic Ion Exchangers

المحاولة الأولى لتحضير مبادلات تشابه الزيوليت **(Zeolite)** كانت عام **1912**. والمبادل التجارى المحضر والمتداول – الكاتيونى هو بواسطة انصهار مخاليط من الصودا والبوتاسيوم – بوتاش والفلسبار – سيليكات الألومنيوم والكاولين – الصلصال، وهو ما يستخدم في الخزف الصينى. فيما بعد حضرت مبادلات كاتيونية مع تحسن في الصفات وذلك بترسيب مواد كاوية من محاليل حامضية لكبريتات الألومونيوم وسيليكات الصوديوم تتبعة عملية تجفيف للمادة الجيلاتينية المترسبة فى التركيبة الكيميائية لها.هذا المبادل الجيلاتينى (البرميتيت) – **Permutite** مشابه للزيوليت الطبيعى.

وفى الأعوام الحديثة – زيوليتات عديدة لتركيبة بلورية منتظمة أمكن تحضيرها. والشائع المحضر منها هو بواسطة التحضير الحراري –

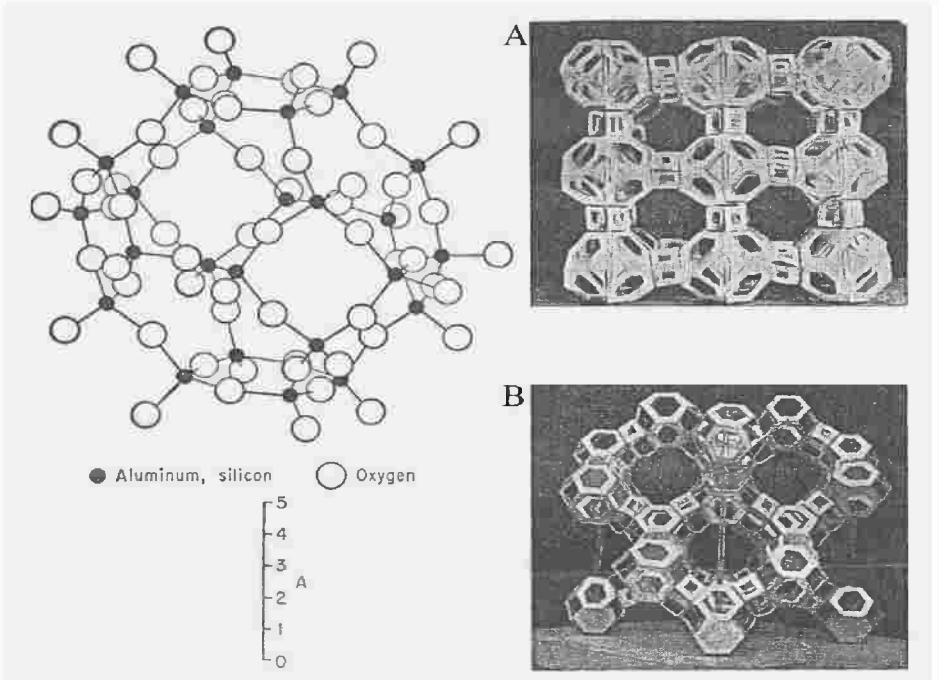
المائي، والتي تدخل البلورات عند حرارة عالية من المحلول المحتوى للسيليكا، الألومينا... والقاعدة: هذه النواتج مشابهة للمواد الطبيعية، وهى مبادلات قليلة الأهمية معمليا. ومهما يكن، فإنه يمكن استخدامها كمواد ماصة ذات خصوصية عالية، وهذا بسبب ضيق اتساع الممرات لها وهى متماسكة. ولها القدرة للاختيارية لبعض العناصر الأقل في نصف القطر عن نصف القطر لها.

كما حضرت أنواع أخرى لشركة – لينر لأنواع متاحة تجارياً لأنصاف أقطار من **10** وحتى **13** ومن **3** إلى **5** أنجستروم.

كذلك أجريت محاولات أخرى لتحضير مبادلات أيونية بأشكال بنائية مختلفة غير سيليكات الألومونيوم. حيث يستبدل السيليكون جزئيا أو كليا بواسطة عناصر رباعية التكافؤ مثل: التيتانيوم، القصدير أو عناصر أخرى ثلاثية مثل المنجنيز، الفانديوم والفوسفور. وعموما صفات تلك النواتج ليست مرضية.

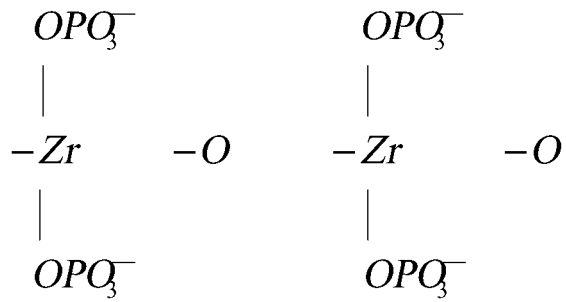
عديد من جلاتينات أكاسيد مائية والتي تشتمل أكسيد الحديد Fe_2O_3، كرومات Cr_2O_3، أكسيد الألومونيوم Al_2O_3، أكسيد البزموتBi_2O_3،أكسيد التيتانيوم TiO_3، أكسيد الزركونيوم ZrO_2 أكسيد الثوريومThO_2أكسيد القصدير SnO_2أكسيد المولبيديوم MoO_3 وأكسيد التنجستين WO_3 - كل تلك مبادلات كاتيونية – أمفوتيرية عند قيم أرقام أيدروجينية أعلى من قيمهم الكهربية المتساوية (التي تتراوح ما بين **4.8** لأكسيد القصدير SnO_2 و **9.8** لأكسيد الثوريوم ThO_2).

وعلى أي حال هذه المواد تعتبر نادرة، ووجد أن تلك المواد تذوب في محاليل الأحماض والقواعد. أما أكاسيد الزركونيوم، والقصدير تعتبر مقاومة لتلك المحاليل وثابتة.



شكل (2) تركيب المبادل ليندا – وحدة التركيب عبارة عن مكعب ثماني السطح (الشمال) حزمة وحدة مكعب ثماني الأسطح كما في الشكل A ، والآخر كما في الشكل B

حديثا أمكن تحضير مبادلات كاتيونية بصفات أكثر إرضاءاً وذلك من أكاسيد المجموعة الرابعة مع مجاميع أكاسيد حمضية للمجموعة الخامسة والسادسة. مثل تلك الأنواع فوسفات الزركوتيوم بنسب متغيرة ما بين P_2O_5 : ZrO_2 والتي أمكن تحضيرها بواسطة الترسيب مع فوسفات قاعدي أو حمض الفوسفوريك من محلول كلوريد الزركوتيوم. كذلك مواد آخري مماثلة يمكن تحضيرها مستخدما الزرنيخ والمولبيديك وأكسيد التنجستين بدلا من حمض الفوسفوريك والتيثاتيوم والقصدير والنوريوم. وناتج المحصلة لهذا المبادل لا يذوب في الماء. وعملية الترسيب وإيجاد الشكل التركيبي البنائي ليست محددة للآن. والتركيب المماثل لتلك المبادلات على النحو الآتي:



والسعة لمثل تلك المبادلات لها أعلى من 12 ملى مكافئ/ جرام جاف وتعتبر عالية عن المبادلات العضوية الراتنجية، ولها ثباتية حرارية عالية ومقاومتها للإشعاع. ولكنها تميل إلى فقد المجموعات الأيونية عند محاليل حمضية عالية وتحضيرها ليس بالسهل في شكل أجسام ثابتة ميكانيكيا لأحجام مناسبة.

راتنجات التبادل الأيوني (الصمغية) Ion – Exchange Resin

هذا النوع من المبادلات مهمة، وكلها لنماذج جيلاتينية (دولاب العمل) – الشكل البنائي والتي تعرف بالنسيج وهى عديمة النظام وهذا النسيج يحمل مجموعات أيونية وأنواع هذه المجاميع هي :

زرنيخيك فوسفونيك كربوكسيل سلفونيك

وهو ما يعرف بالراتنجات الكاتيونية.

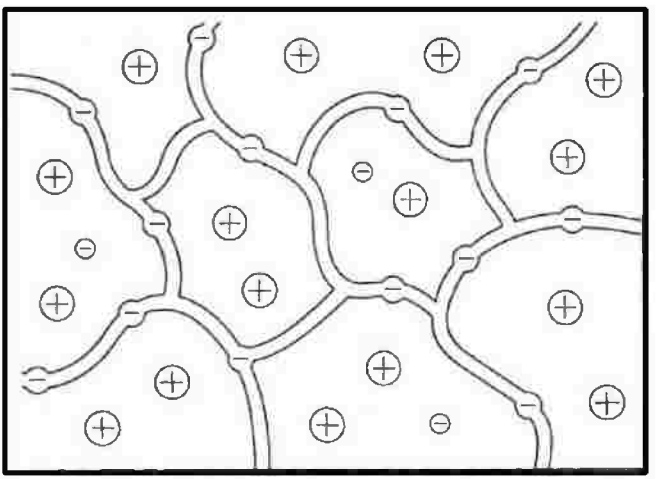
والمجاميع :

كبريتيد رباعى الأمونيوم ثلاثى الأمونيوم الألمونيوم

في المبادلات الأنيونية .

والراتنجات الأيونية تعتبر عديد إليكتروليت مترابط عرضي. والشكل البنائي النسيجى للراتنجات يعتبر كاره للماء **hydrophobic**،

وعند إدخال المجموعة الأيونية من المجاميع السابقة تجعلها محبة للماء والجزيئات الطويلة **(aliphatic)** مع تلك المجموعات الأيونية تذوب في الماء. وأما الراتنجات العطرية والتي يتم فيها إدخال أربطة عرضية لتعطى ثلاثي المحور لا تذوب في الماء، وبالتالي عدم إذابيتها في المذيبات العضوية أو الحمضية والقلوية وثابتة في مدى حراري مناسب. وحال النسيج فى مثل تلك الحالة يعتبر بلاستيكي ويمكن لها أن تتمدد أو تنتفخ في وجودها مع الماء. أنظر الشكل (3).



شكل (3) تركيبة المبادل الأيوني

وهى غير متجانسة الممرات. وعموما تعتمد الصفات الكيميائية على عدة عوامل وهى التركيب، درجة التشبيك العرضي، عدد الأيونات المتواجدة في وحدة الجزيء. نعين درجة الربط الشبكي على الاتساع أو حجم الاتساع للبقاء الشبكي (النسيجي) وعلى قدرة انتفاخ الراتنج، وعلى حرية أيونات العد (المقابلة) في الراتنج. فالشبكية الواسعة يعتبر الربط الشبكي لها غير موجود بكثرة، يكون الانتفاخ لها أكبر وربما يصل إلى حجم **100** أنجستروم. ولكن بالعكس بالنسبة لوجود عديد من الأربطة الداخلية الكثيرة فيكون الراتنج شديد الصلابة وأكثر مقاومة لعملية التحطيم والخدش (أو الاحتكاك).

وتعتبر الثباتية الكيميائية للراتنج الحرارية غير محددة. كما أن المواد التي تتلف الراتنجات تدريجيا هي الأكسدة، وهى فقد المجموعات الأيونية الثابتة – كما أن معظم الراتنجات التجارية الصناعية ثابتة تجاه كل المذيبات العضوية. ولكن بالنسبة للمواد المؤكسدة القوية فهي يمكن أن تتحطم. وعموما الراتنجات ثابتة في المدى من درجات الحرارة حتى حوالي **100°C** وأكثر من ذلك تتفحم وهذا بالنسبة للراتنجات الكاتيونية وبالنسبة للراتنجات الأنيونية تصل حتى **60°C**.

كما أن عدد الأيونات الثابتة فى الراتنج هو ما يحدد سعة الراتنج. وأن العامل المهم لمجموعات الحمض والقاعدة هو الشدة الأيونية، فالحمض الضعيف مثلا – يمثل المجموعة الكربوكسيلية ($-COO^-$) وهذه المجموعة تتأين عند رقم أيدروجينى عال ما بين **(5 , 6)** مثلاً ولكن ترتبط بأيون الأيدروجين عند رقم أيدروجينى أدنى (2,1) مثلا. كذلك المجموعة القوية للحمض ($-SO^-_3$) تتأين وحتى فى وجود رقم أيدروجينى أدنى. كذلك المجموعة القاعدية الضعيفة مثل مجموعة $-NH_3$ تفقد بروتون مكونة مجموعة عديمة الشحنة مثل $-NH_2$، عند رقم أيدروجينى عال، ولكن القوية – المجموعة الرباعية $N^+(C_2H_5)_3$ ثابتة التأين عند رقم أيدروجينى، وهذا يسبب التعادل المستمر للشحنات الثابتة مع زيادة أو نقص في الرقم الأيدروجينى.

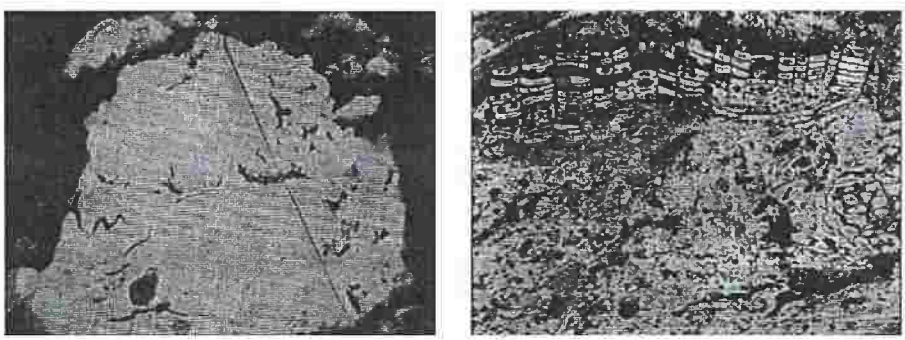
كما أن المجموعات الأيونية الثابتة مرتبطة بإحتيارية الراتنج. فمثلا مجموعة السلفونيك لها إحتيارية لأيون الفضة مثلا، بينما مجموعة الكربوكسيل تفضل العناصر القلوية الكاتيونية مثلا.

فحومات التبادل الأيوني: Ion – Exchange Coals

معظم فحومات التبادل الأيوني طبيعية، من حيث احتوائها على مجاميع كربوكسيل، وبالتالي يمكن استخدامها كمبادلات أيونية كاتيونية.على أي حال مثل تلك الفحومات تتشرب الماء بشكل كبير.

وتتكسر بسهولة بالمواد القلوية وتميل إلى عملية الببتزه (التجزىء). فذلك يجب أن نجعلها ثابتة قبل الاستخدام كمواد تبادل. فمثلا فحومات الفحم الحجرى تعالج بواسطة محاليل من أملاح النحاس، الكروم، الألومونيوم. أما الفحومات الوامضة تعالج بواسطة هيدروكسيد الصوديوم أو حمض الهيدروكلوريد، وبالتالي تصبح معالجة ثابتة كيميائية.

كما أن معظم فحومات اللجنيت والبتيومينى (القارية) والإنثراسيت يمكن تحويلها لمبادلات كاتيونية قوية بالسلفنة، وذلك باستخدام حمض الكبريتيك المدخن. يتم إضافة مجموعة السلفونيك مع مجموعة الكربوكسيل المكونة من عملية الأكسدة، وفى نفس الوقت، عملية المعالجة بواسطة حمض الكبريتيك تحدث لتفاعلات عديدة التكثيف، لتكوين فحمة جلاتينية – أنظر الشكل (4) .



شكل (4) صورة من الفحم الحجري الناعم في الحالة الطبيعية (اليمين)، وبعد عملية السلفنة (اليسار). ويلاحظ أن الطبيعي يأخذ تركيبة مسام كبيرة، وبعد السلفنة يصبح أكثر تجانساً.

مواد أخرى تمتلك صفات التبادل الأيوني:

Other materials with Ion exchange properties

بالإضافة إلى المبادلات الأيونية السابقة المذكورة، فالعديد من الصفات الأخرى لمواد أيونية تبادلية مثل ألومينا، حمض الجينيك **"alginic acid"**، الكولوديون – **"collodion"**، والقراتين **"keratin"**. وما زال الكثير لمواد يمكن تحويلها إلى مبادلات أيونية بواسطة المعالجة

الكيميائية – فمن المواد العديدة والتي تحمل مجموعات "ionogenic"- مبادل أيونى جيلاتينى غير ذائب يمكن تناوله بتكريس بسيط بوجود عوامل تستخدم مثل هذا العامل الفورمالدهيد، بكتين، إيبى كلوروهيدرين – وكمثال لهذه الأنواع: الخشب، الورق، القطن أيضا يمكن سلفنتها أو فسفرتها بواسطة حمض الفوسفوريك. كذلك اللجنين، الثانين وبالتالي من الأفضل تربيطها قبل الاستخدام.

المبادلات الأيونية السائلة : Liquid ion exchangers

من المعلوم بأن المبادلات الأيونية سواء العضوية منها أو غير العضوية مواد صلبة لا تذوب في الماء أو المذيبات العضوية الأخرى، ومع ذلك يمكن تحضير مبادلات أيونية (سوائل) ملفتة للانتباه. هذه المبادلات الأيونية تحضر بإذابة مركبات حاملة مجموعات **lonogonic** – حرة أيونية في مذيبات منها الكيروسين ثلاثي كلوروأنيلين أو كلوروفورم، زايلين بحيث لا تمتزج مع الماء. كذلك المركبات الأليفاتية الأمينية أيضا تعتبر مبادلات أيونية أنيونية. الأحماض الدهنية وثنائي الكيل فوسفات مبادلات كاتيونية.

والمبادلات الأيونية تمتلك صفات متقدمة، منها، سهلة التحضير، يمكن تحضيرها بعدة مجموعات أيونية مختلفة السعة.

تختلف المبادلات الأيونية السائلة عن الصلبة في عدة نقاط منها أنها تمتص الماء بكمية قليلة، ثابت العزم لها منخفض، المجموعة الدالة غير ملتصقة مع الشكل البنائي الصلب وتنتشر خلال سطح المبادل الأيوني.

عموما لم يتم اكتشاف المبادلات السائلة حديثا ولكن حوالي في أواخر القرن العشرين حيث درس **Beutner** - الأغشية الزيتية، والتي كانت نقطة البداية للمبادلات الأيونية السائلة.

❖❖❖ ❖❖❖ ❖❖❖