

الباب الثالث

التحضير

Preparation

أولى المبادلات الأيونية المحضرة: هى سيليكات الألومونيوم - غير عضوي وكثير من المحاولات تم إجراؤها لتحضير مبادلات أيونية أخرى، وقد ظهرت الآن المبادلات الأيونية العضوية والتي لها كفاءة عالية وأكثر انتشارا. ويوجد من تلك الأيونيات وبخصائص مختلفة وفى متناول اليد، ومنشورة. أنظر الجدول الذي يعطى بعض المبادلات الأيونية المختلفة. ولكن بالمسمى التجاري من الشركة المصنعة .

<u>Trade Name</u>	<u>Manufacturer</u>
Amberlite	Rohn & Haas Co., Philadelphia, Pa
De- Acidite	The Permutit Co., Ltd., London, England
Dowex	Dow Chemical Co., Midland, Mich.
Doulite	Chemical Prosess Co., Redwood City, Calif
Imac	Industrieel Mij. Activit N.V. Amestrdam, Netherlands
Ionac*	Ionac CO. Ltd., New York, N.Y.
Lewatit	Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, Germany (west)
Naleitet	National Aluminate Corp., Chicago, Ill
Permutit	Permutit Co., New York, N.Y. Permutit A.G., Berlin- Schmargendorf, Germany (west)
Permutit	Phillips&Pain- Vermorel, Paris, France
Resex, Resanex	Jos. Crosfield & Sons Ltd., Warrington, Lanes, England
Wofatit	VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen, Kr, Bitterfeld, Germany (East)
Zero- Karb	The Permutit Co., Ltd., London, England
Zerolitt	United Water Softeners, London, England

كما يوجد العديد والعديد من المبادلات المذكورة فى الكتب الرئيسية ومختلفة السعات والشركات. وبمجموعات مختلفة كذلك.

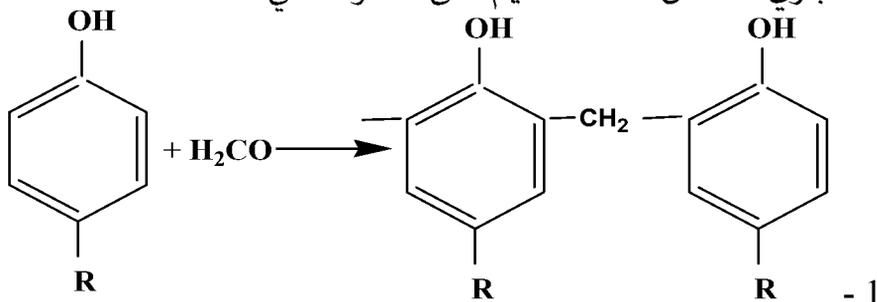
Principles : الأساسيات :

يجب أن تتم عملية التحضير لتلك المبادلات الأيونية على محاور ثلاثة - مادة نسيجية حاملة لمجموعة أيونية ثابتة - ويمكن تحقيق ذلك بواسطة

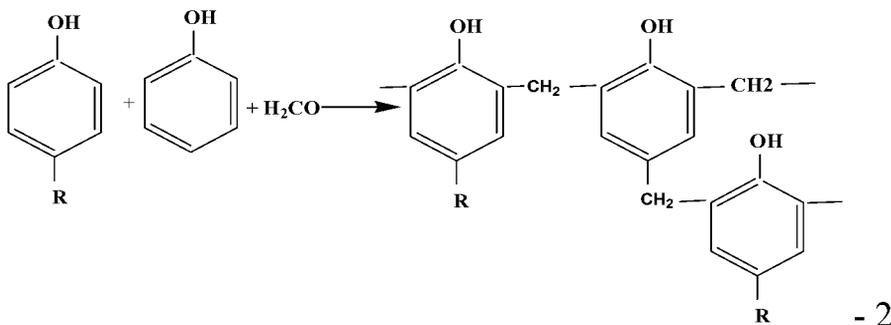
بلمرة اليكتروليت آحادى الجزىء ثم بإضافة عامل للتشبيك وبعد ذلك إدخال المجموعة الأيونية، ولا تزال عملية البلمرة فى حالة إزدياد، وبالتالي يصبح الناتج عديم الإذابة، ولكن لديه القدرة على التشرب للمذيب حتى يحدث إنتفاخ لمدى محدود بناءً على درجة التشبيك، وعموماً الزيادة فى التشبيك ربما يؤدى إلى عدم التشرب، وكذلك درجة السعة المعتمدة على عدد المجموعات الأيونية الثابتة أو الأيونات التي يمكن أن تتعدم. من هنا فإن عملية البلمرة يمكن إجراؤها كما يلي:-

عديد التكثيف: بارا فينول مع النورمالدهيد ليعطى ناتج التفاعل

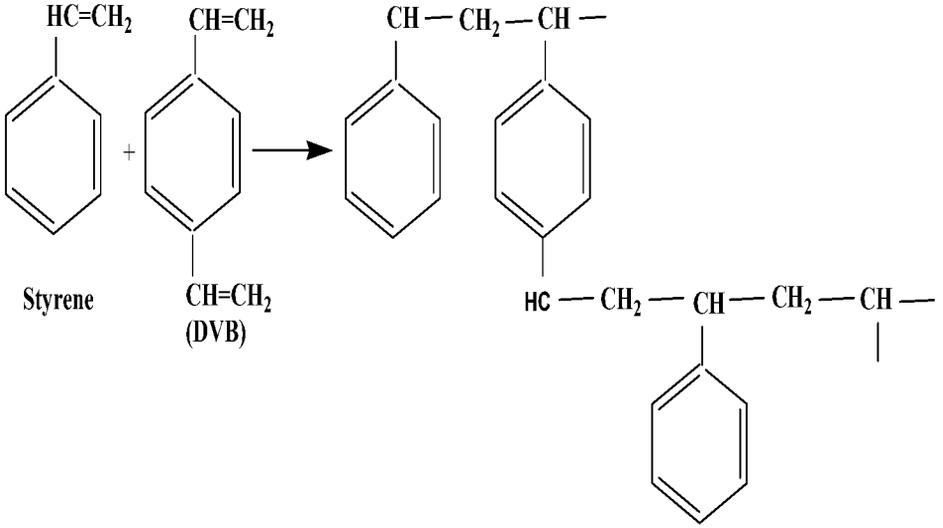
عديد الجزىء شكل خط مستقيم على النحو التالي :-



حدوث عملية الربط فقط فى موضع أورثو، موضع السبارا متعذر الربط لوجود مجموعة الكيل، والميتا متعذر كذلك. ومن ناحية أخرى. لو تم أخذ مجموعة فينول مع مجموعة ريزوسينول (بارا - ميثيل فينول) فيكون سير التفاعل كما يلي (ربط إزدواجى) مع وجود عامل التشبيك - الفورمالدهيد.



يلاحظ أن درجة التشبيك يمكن التحكم فيها وبالنسبة المطلوبة من إضافة الفورمالدهيد. بلمرة الإستايرين مع ثنائي فينيل بنزين ليعطى تشبيك للبنية الخطية.



وأيضاً يمكن التحكم في درجة التشبيك بإضافة نسبة محدودة من DVB وتلك ميزة من المميزات في التحضير. كما أن البلمرة بالتكثيف معقدة بعض الشيء، حيث لا يعتمد التركيب البنائي على تركيب المخروط ليس فقط بل أيضاً على ظروف إجراء التجربة من الحرارة، التركيز... وهكذا.

والخطوة المتبقية والمهمة وهو إدخال المجموعة الأيونية الثابتة إما خلال أو بعد عملية التكثيف، مع أحادي الجزيء الذي يحمل المجموعة الثابتة الأيونية. وسوف نتناول تحضير التبادل الأيوني:-

المبادلات الكاتيونية :

عملية تحضير المبادلات الأيونية من المبادلات والفورمالدهيد بواسطة Holmes & Adams وتم حل مشكلة إدخال المجموعات الأيونية وبكفاءة عالية إما كاتيونية أو أنيونية بقوة أيونية عالية.

كما تم التوصل إلى مجموعات قوية (سلفونية) الحمض ومجموعات ضعيفة حاملة لمجموعة (كربوكسيلية) ضعيفة الحمض. وعموماً أحماض المركبات الحلقية السلفونية قوية الحمضية عن المركبات الأليفاتية، وظهرت مجموعات أخرى حاملة لمجموعات أيونية حمضية تم تحضيرها منها:

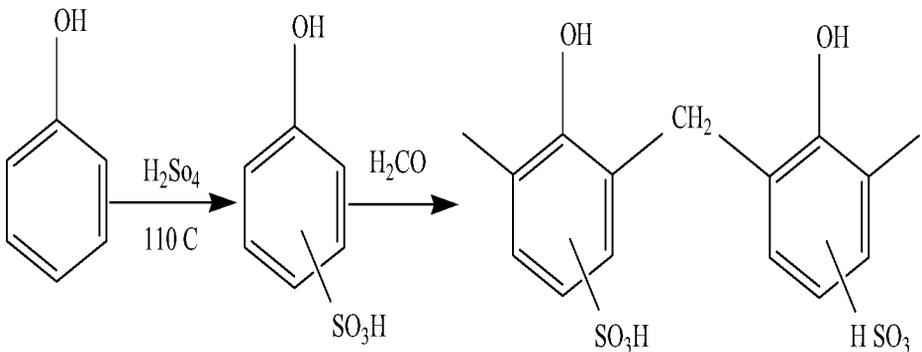
$-PO_3^{--}$	$-HPO_2^-$	$-AsO_3^{--}$	$-SeO_3^-$
PHOSPHONIC	Phosphinic	Arsenic	Selenonic

والعديد من المبادلات الأيونية ربما تحتوى على مجاميع مختلفة مختلطة، تعرف بالمبادلات الثنائية الدوال أو العديدة.

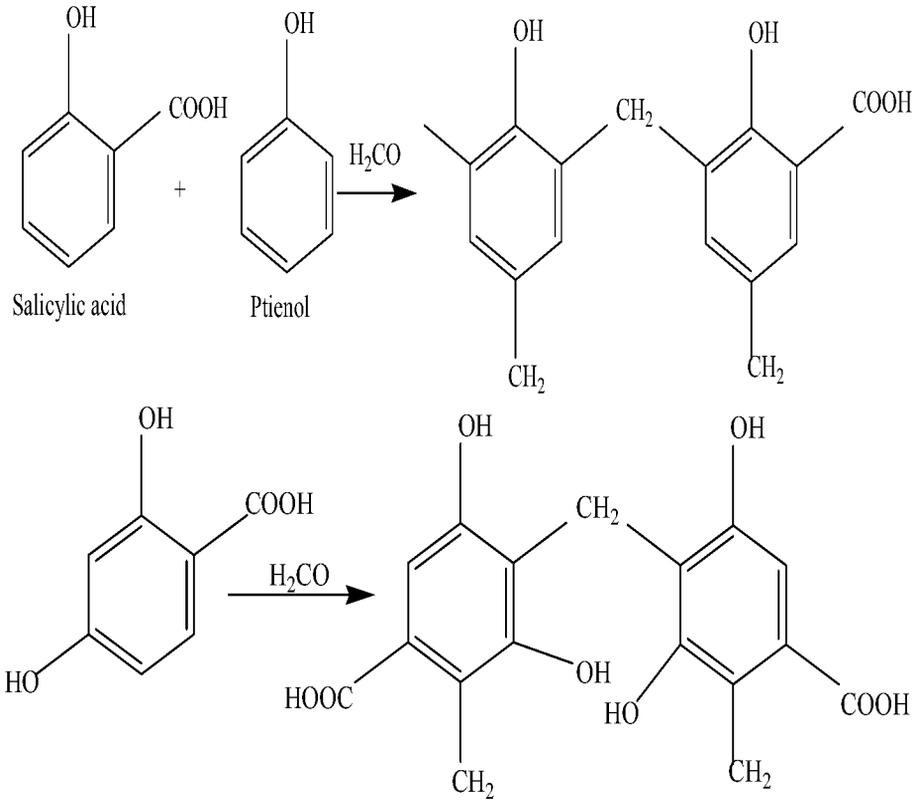
التلمر بالتكثيف :

أولى المبادلات الكاتيونية التي تم تحضيرها من تكثيف الفينول والفورمالدهيد أحادية التكافؤ، عديدة التكافؤ الريزوسينول، نافثول، التانين الطبيعي مع المجموعة الفينولية التي يمكن تطويعها بدلا من الفينول، وأخذ الدهيدات أخرى بدلا من الفورمالدهيد، علما بأن مجموعة ($-OH^-$) يمكن أن تعمل كمجموعة أيونية ثابتة، وتعتبر مثل المجموعات الأيونية ضعيفة.

ويمكن إدخال مجموعات أخرى بقوة أيونية عالية، وأبسط الطرق المستخدمة هي سلفنة الفينول قبل إجراء البلمرة كما يلي :

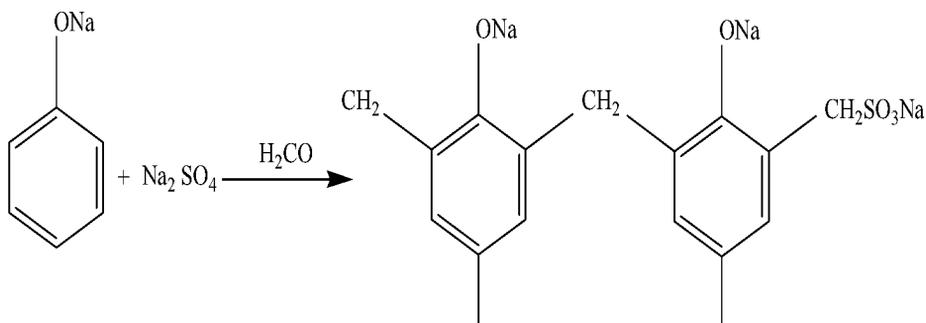


ومثل تلك المبادلات **Amberlite IR-120** مجموعة أيونية قوية وبالنسبة للمبادل الكاتيوني الضعيف على النحو التالي:



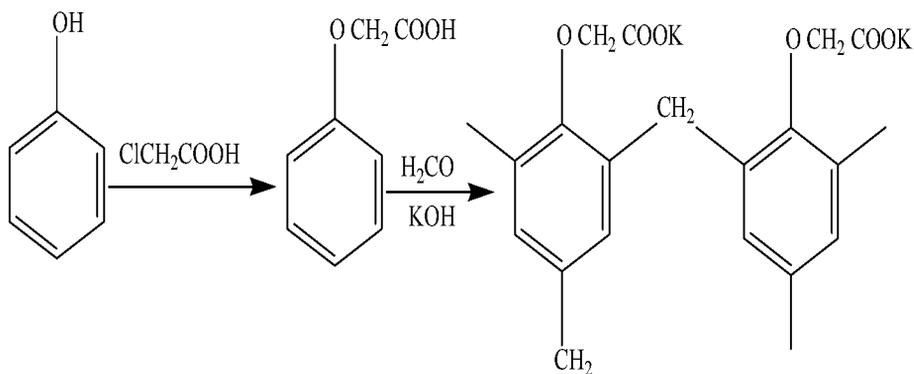
حيث لا يتطلب هنا وجود الفينول بسبب مواضع الأورثو والبارا للفينول أمكن الوصول إليه بواسطة الألدheid. ومن أمثله **Wafatit - c**، والراتجات المحضرة سابقا يلاحظ فيها أن المجموعة الأيونية متصلة مباشرة بالحلقة.

كما يمكن تحضير مجموعات أيونية ليست متصلة مباشرة بالحلقة، وهو ما يحدث من تكثيف الفينولات القلوية، كبريتات الصوديوم والفورمالدهيد ليعطى راتج لمبادل أيوني على النحو التالي:

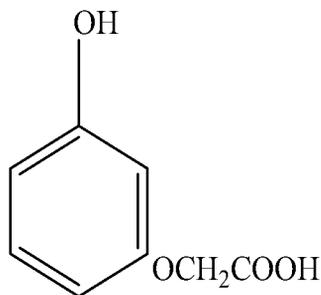


هذا النوع من المبادلات له قوة أيونية ضعيفة، ولكن يعتبر ثابت حرارياً عن السابق.

الراتنجات الحاملة لمجموعة كربوكسيلية - ضعيفة وملتصدة بحلقة البنزين بطريقة غير مباشرة تحضر على النحو التالي:-

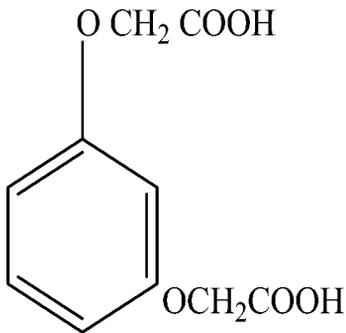


وتبعاً للقاعدة: الفينول غير المستبدل قد يضاف لتقليل عملية البلمرة، ويمكن استخدام ريزورسينول بدلاً من الفينول. وفي هذه الحالة حيث تتم الخطوة الأولى على النحو التالي :



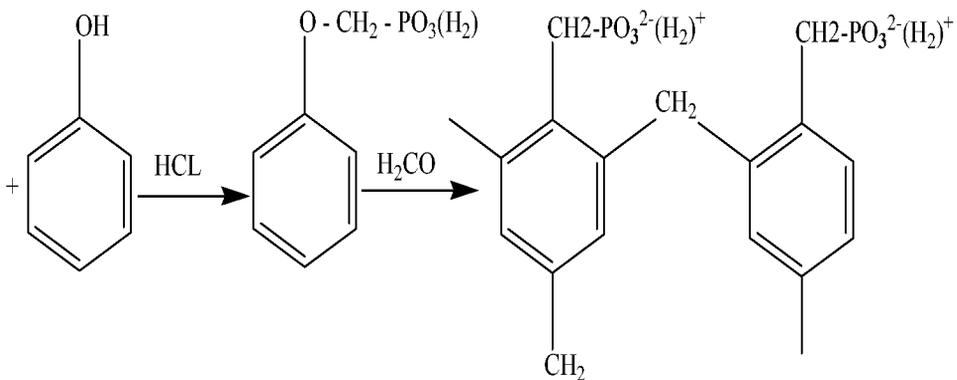
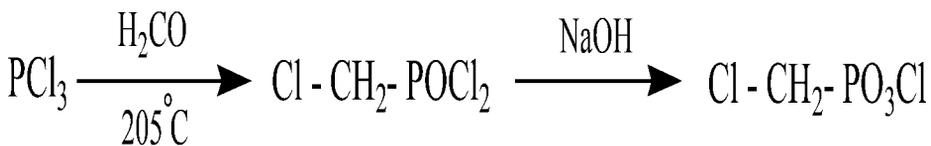
Resorcinol. mono-O- Acetic acid

وبإضافة زيادة مرة أخرى من كلورو حمض الخليك يعطى الثنائي :

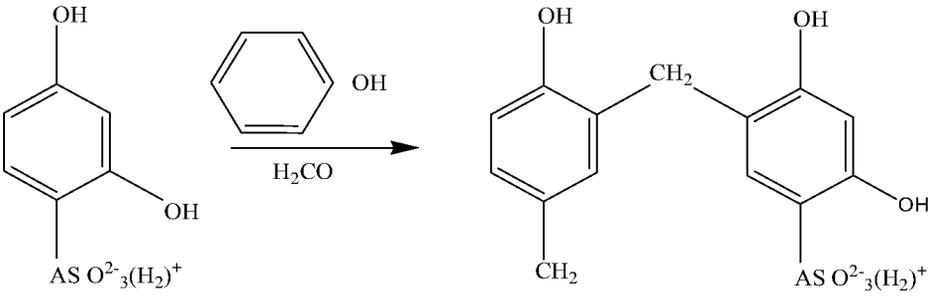


Res.- di-O- Acetic acid

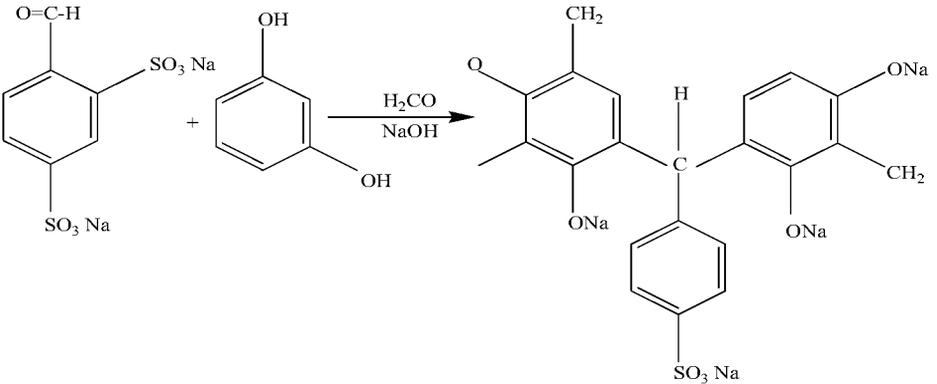
وهذا النوع يعطى مبادل قوى عن المجموعة المتصلة مباشرة بالحلقة
 مثال لهذا النوع **Lewatit CNO** .
 حديثاً تم تحضير مبادلات بمجموعة فوسفونيك.



فينولات أخرى يمكن اتخاذها بدلا من الفينول. وتجرى في وسط
 قاعدي، والراتنج المحضر لهذا النوع متوسط القوة الأيونية **Doullite C- 65** .
 راتنج بمجموعة فوسفونيك.
 كذلك مجموعات حمض الزرنبيخيك ويحضر بتكثيف الفينول مع
 الألهيد.

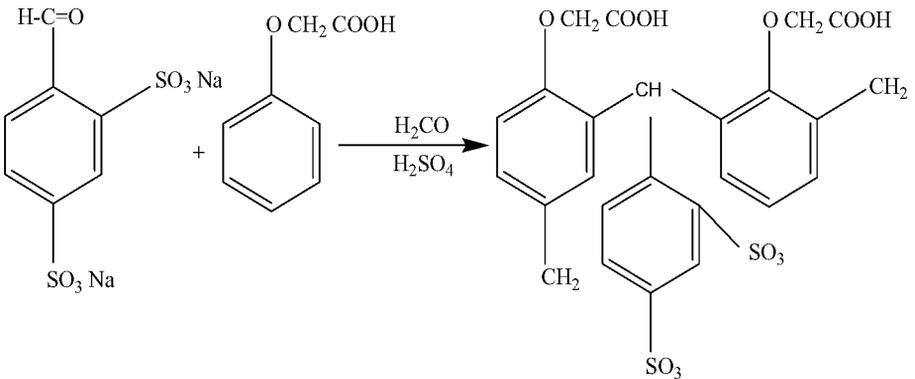


في التحضير السابق تدخل المجموعة الأيونية في تكوين الفينوليك، والألدهيد كرابط. وبأخذ البنزالدهيد ثنائي حمض السلفونيك وبتكثيفه مع فينول وألدهيد ليعطى ناتج تركيبى كما يلي:-



ومن أمثلته: **Wofatit K , KS**

كذلك يمكن تحضير راتنجات ثنائية الدالة، كما يلي:-

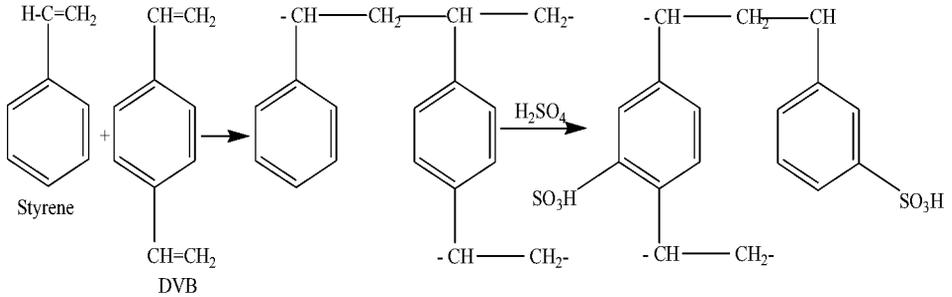


وأمثلته **Lewatit CNS**

Polymer Condensation

التبلر بالإضافة:

تتم معظم راتنجات التبادل الأيوني بالإضافة الأزواجية فقط من الفينيل. وهذا النوع له ثباتية، وله أفضلية في عملية التشبيك وحجم الحبيبة والتحكم فيه. وهذا النوع يمكن إجراؤه وذلك بإضافة عديد الإستايرين المزود بمجموعة حمض السلفونيك والتي تتم بعد عملية البلمرة بواسطة حمض الكبريتيك أو كلورو حمض السلفونيك، وإما ثنائي فنيل بنزين (DVB) - عامل تشبيك (رابط).



Permutitce, Nalcite HCR, Dowex 50, Amberlite IR – 120,
Lewalite S – 100, C – 25, Doulit C – 20.

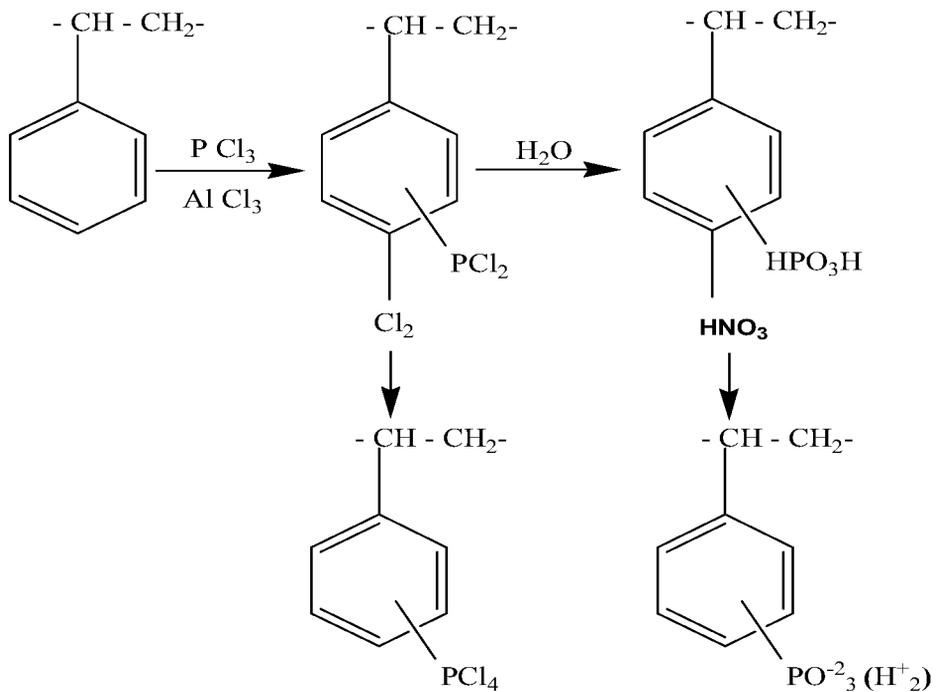
وعموما ثنائي فنيل بنزين النقي ليس في المنال، ولكن يوجد على هيئة مخلوط من إيثيل إستايرين بنسبة 45% مع DVB وكذلك المتراكب الإيثيل له أن يدخل في مجموعة التبلر، أي في تركيبة المبادل. وتشير كمية DVB إلى النسبة المئوية المضافة إلى الإستايرين. وكذلك فقد تم تحضير أنواع مختلفة التشبيك تبدأ من 0.25% وحتى 25% من DVB .

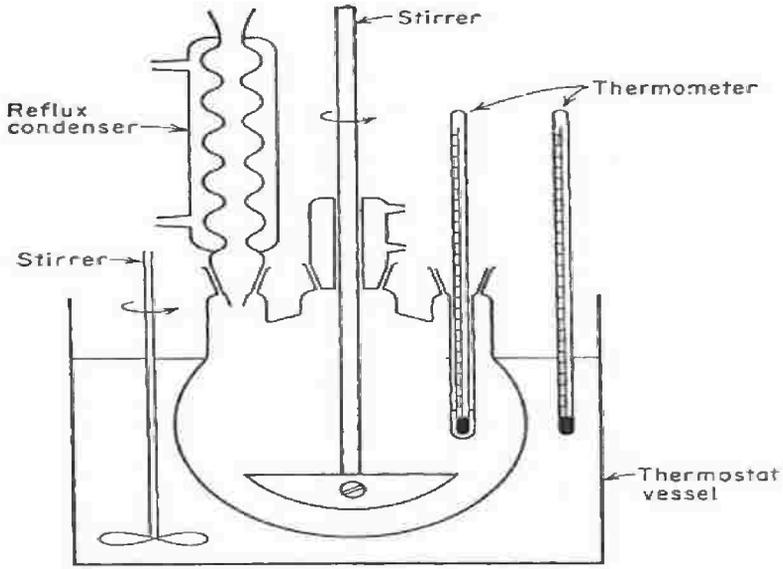
ويلاحظ كما ذكر سابقا أن زيادة درجة الربط تؤدي إلى زيادة عدم التشرب للماء وتقليل قيمة السعة للمبادل يكون أشد صلابة - والنوع المحضر من هذه المكونات تعطى حبيبات بشكل اللؤلؤ. وقد يستخدم في تلك التحضيرات فوق أكسيد البنزويل - عامل حفاز - وتتم العملية في حمام مائي - 80°C، مع الرج. والنتائج تعطى كرات معلقة في الوسط، والمعلق جيلاتيني لعديد الفينيل الكحول، ميتا اكرلات الصوديوم، سيليكات الماغنسيوم في الوسط المائي الذي يمنع تجلط الحبيبات. كما أن حجم الحبيبة يعتمد على نوع الوسط. أي لزوجة السائل، الرج،

الأمر الذي يؤدي لنتاج موحد الحجم. كما لا تظهر مشكلة عند إدخال مجموعة السلفونيك، وتتم من على الإطار الخارجي تجاه مركز الحبيبة، والتي يصاحبها انتفاخ وخروج حرارة. ويمكن أن تتشقق الحبيبة ولتفادى تلك المشكلة لابد من عمل وهو إضافة بعض المذيبات ليحدث انتفاخا ولو بسيط للحبيبة قبل إجراء إدخال مجموعة السلفونيك منها (الطولوين، نتروبنزين، ثلاثي كلوروايثان، ميثيلين كلوريد).

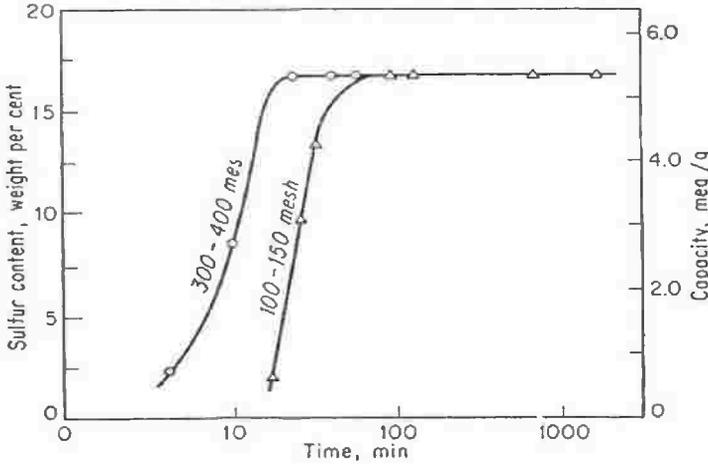
ولإجراء التجربة: نستخدم الأجهزة المبينة فى الشكل (1) مستخدما حمض الكبريتيك المركز أو كلورو حمض الكبريتيك، ولمزيد من مجاميع حمض السلفونيك وذلك بزيادة الزمن، وأخذ كميات أخرى من الحمض لعدة مرات. شكل (2).

وعملية السلفنة عملية غير مكلفة، ولا توجد وسيلة واحدة لإدخال المجموعة الأيونية الثابتة لمجموعة الإستايرين المتشابك والآن يوجد العديد من المبادلات الكاتيونية الفوسفونية أو الفوسفينيك ...





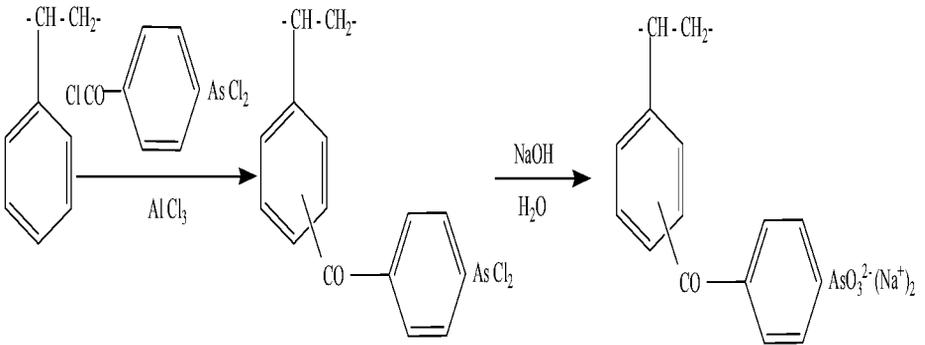
شكل (1) مجموعة بسيطة معملية لعملية التبلر



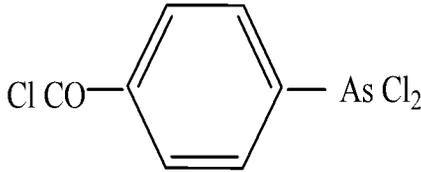
شكل (2) عملية تشييك عديد إستارين

ومن أمثلة هذا النوع **Doulite C - 62** - الفوسفينيك، **C - 63** مجموعة الفوسفينيك. وعموماً قد يمكن إستخدام ثيوكلوريد الفوسفوروز بدلاً من ثلاثي كلوريد الفوسفونيك. فى هذه الحالة يصبح المتكون ثيو حمض الفوسفينيك $-PSO_2^-(H^+)$

وبالنسبة لإدخال مجموعة الزرنيخك تعتبر مرهقة ومكلفة ويمكن وضعها كما يلي:

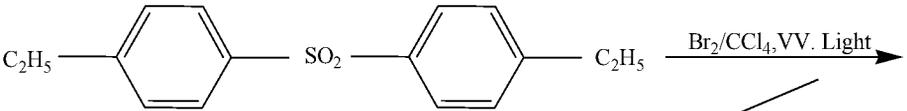
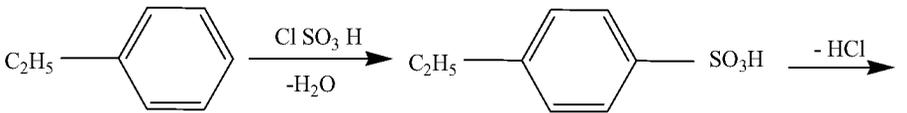


ملاحظة :

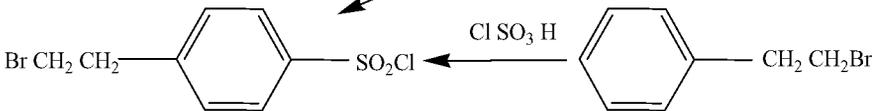


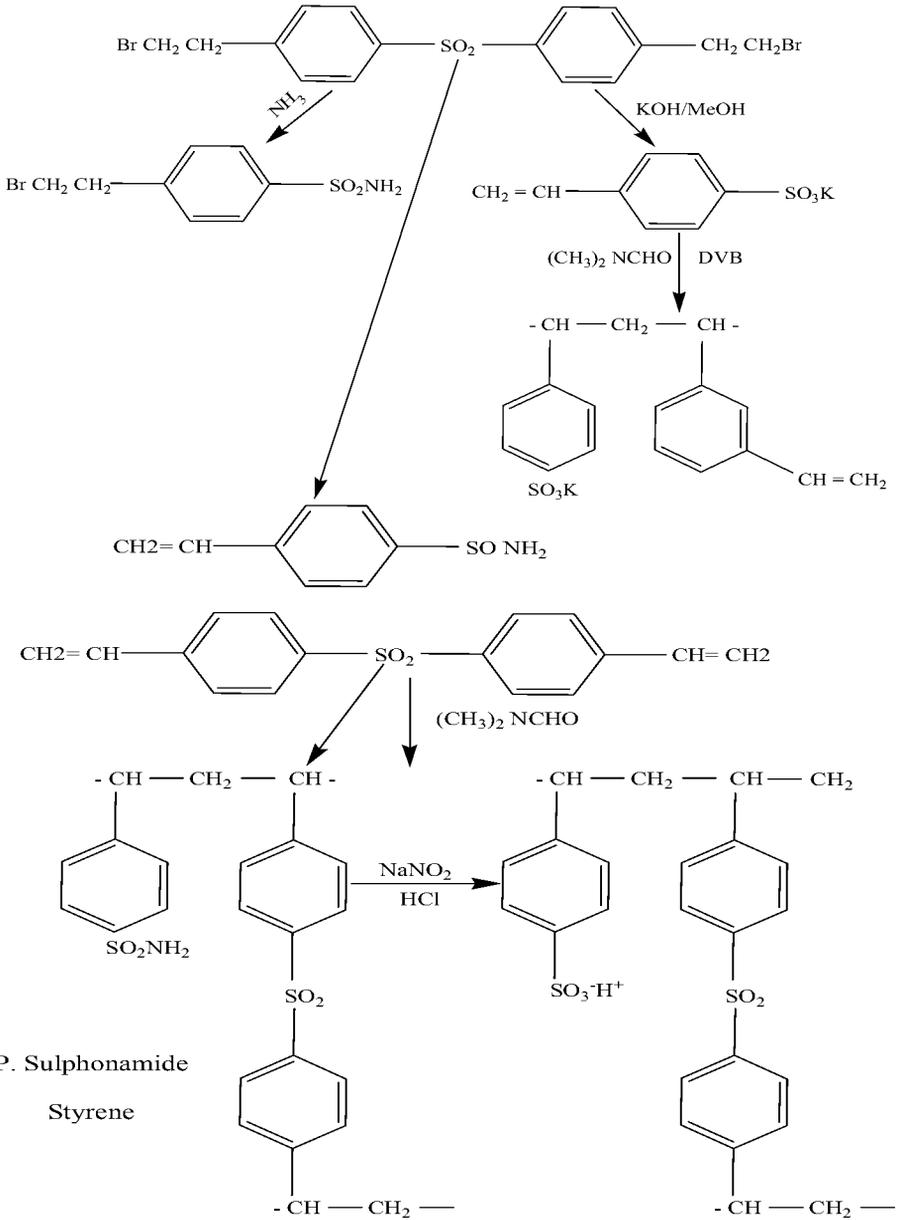
m-Arsenic chloride
benzoyl chloride

ويجب إدخال المجموعة الأيونية قبل عملية البلمرة - كما يلي:



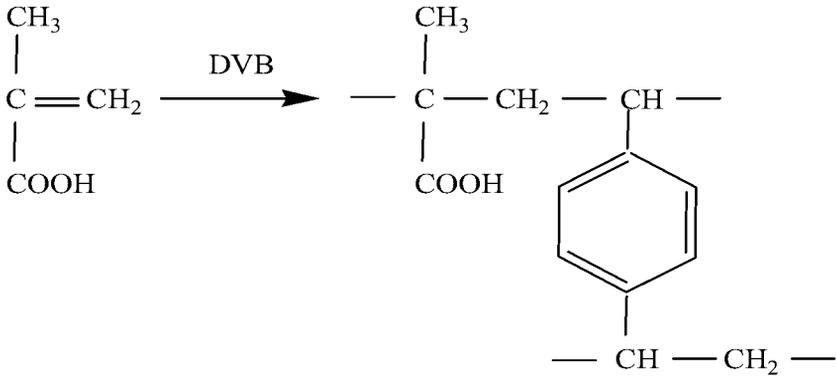
Sulphoxide 4.4 ethyl benzene
Sulphoxide diethyl di benzene





فإذا لم يتم فصل هذا المركب، فإنه يعمل بعد ذلك كعامل ربط في التبلور ويلاحظ أن مترابك باراستايرين كبريتات بوتاسيوم يجب أن يحدث له تكريس بمركب **DVB** ، أو عامل آخر. وتتم عملية البلمرة

في مذيب DMF ثنائي ميثيل فورمالدهيد، مع إضافة الإستايرين بدلا من ملح البوتاسيوم. كما يمكن استخدام إستايرين حمض السلفونيك. تلك التحضيرات أيضا مرهقة ومكلفة بالنسبة للإجراءات البسيطة السابقة في إجراء عملية السلفنة، إضافة لذلك تعطى لسعة أقل وهذا بسبب حلقات البنزين لعامل الربط لا تحمل مجموعات أيونية. والطريقة الأكثر انتشارا هي: بلمرة الأحماض العضوية أو الأحماض اللامائية، وحمض الأكرليك هو عامل الربط مع DVB أو أي مركب يحتوي على مجموعة فينيل.



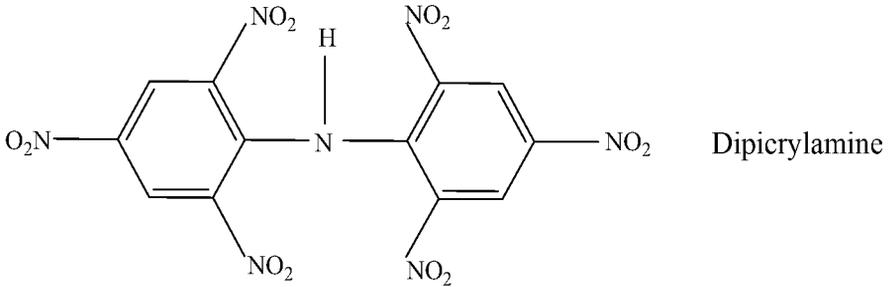
تلك الطريقة يمكن فيها استخدام الإستر بدلا من الأحماض المذابة في الماء لإجراء البلمرة. ويتحلل الإستر المبلر بعد البلمرة. ومن أنواع هذه المعادلات:

Doullite CS - 101 , Permutit H - 70 , IRC - 50 H Wafatit CP3CO.

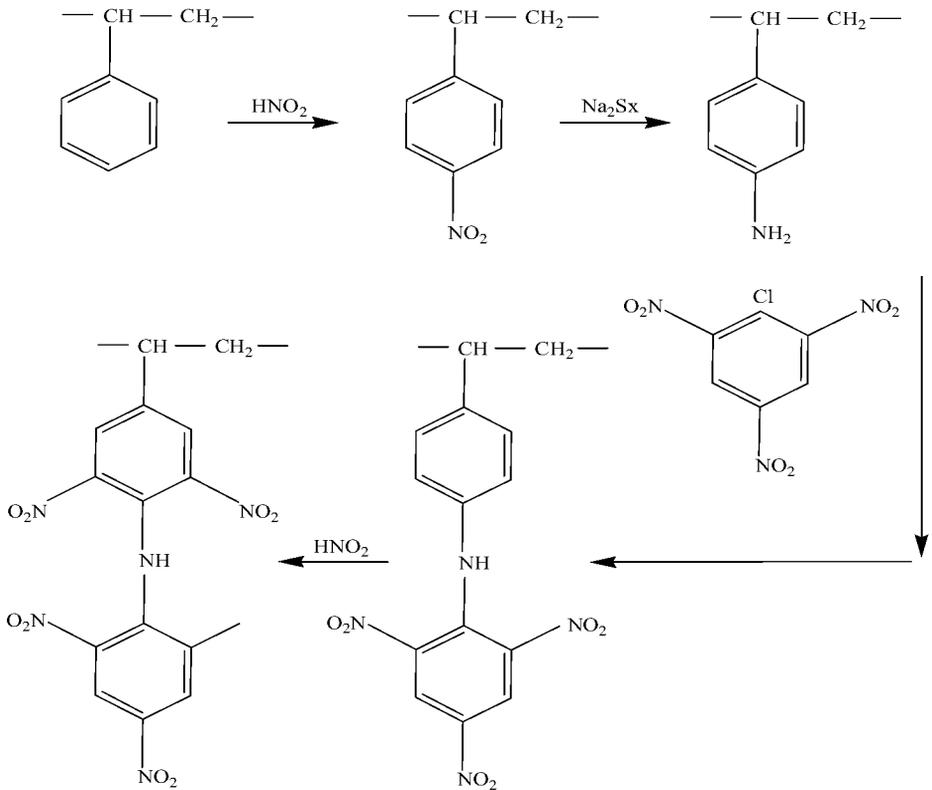
Specific cation exchangers : مبادلات كاتيونية خاصة:

الهدف من تحضير المبادلات سواء أكانت كاتيونية أم أنيونية الوصول إلى أقصى اختيارية للمبادل تجاه العناصر، بمعنى أنه يفضل أحد الأيونات عن الآخر. والعديد من المحاولات تم إجراؤها لإيجاد أقصى اختيارية عالية. مثل تلك المبادلات المحضرة تعرف بالمبادلات الخاصة. فمثلا كاتيونات المبادلات الضعيفة تفضل أيون الأيدروجين.

أولى تلك المحاولات تمت بواسطة Skogseid Cl 952-47. حيث توصل إلى مبادل بتركيب بنائي مشابه للمركب. ثنائي بيكريل أمين، وهذا المركب يفضل أيون البوتاسيوم مقارنة بالمبادلات الأخرى.

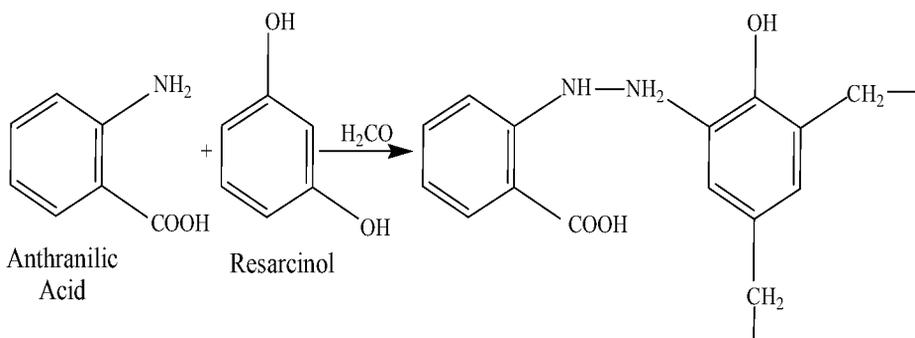


ويتم تحضيره بواسطة نتره، واختزال عديد الإستايرين ثم تكثيف كلوريد البيكريل ثم تعاد الفترة مرة أخرى.

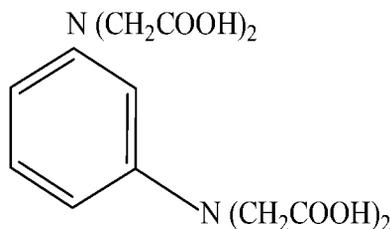
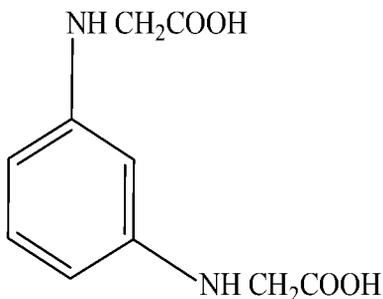
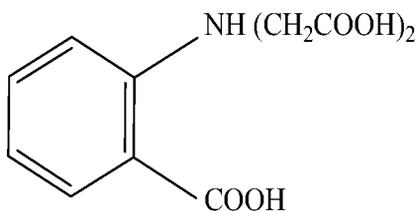
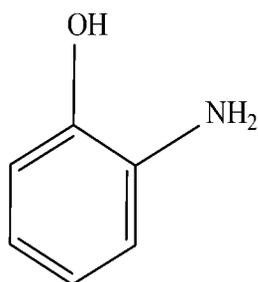


مركب ضعيف الحامضية

مركب راتنجي آخر ذو أهمية لإختبارية عنصر الزنك كما يلي:-



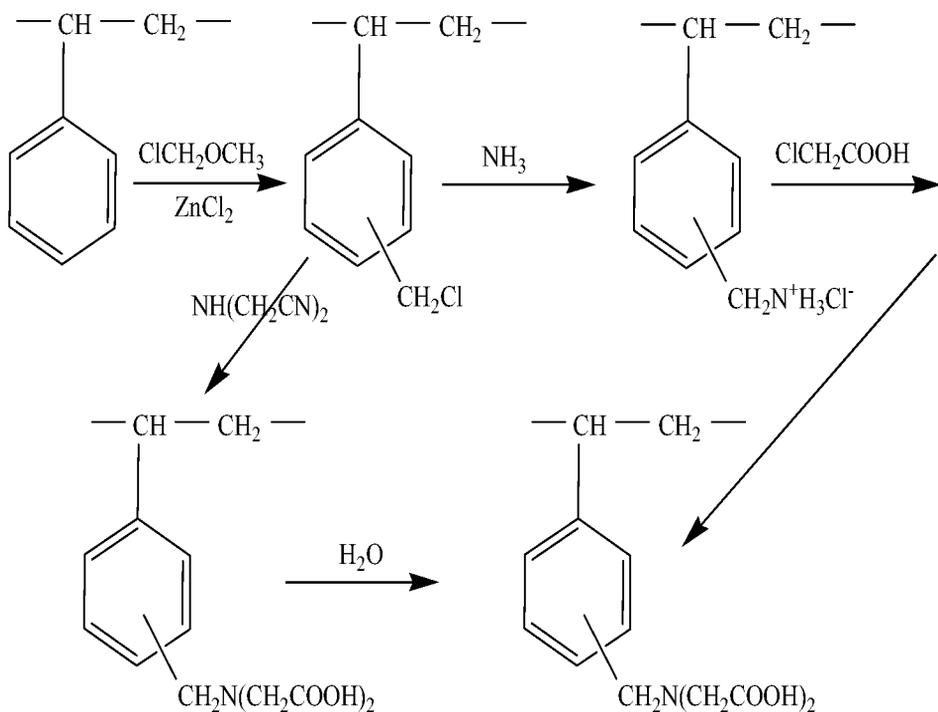
أورثو أمينو فينول، حمض أنثراليك - ثنائي حمض الخليك، ميتافينيلين ثنائي جليسرين وميتافينيلين ثنائي أمينو رباعي حمض الخليك.



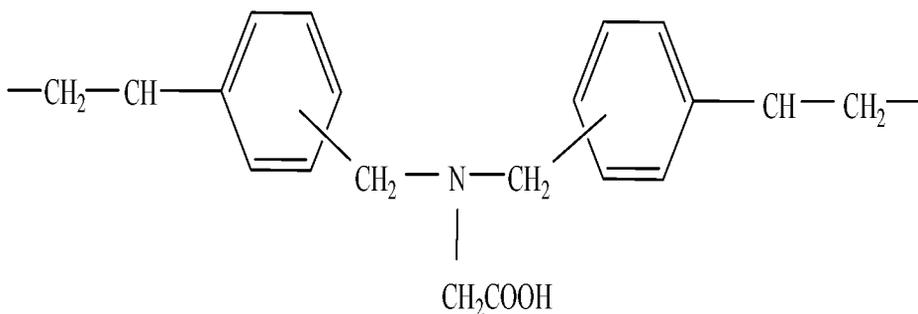
المركبات الثلاثة الأخيرة يمكن لنا تحضيرهم من كلورو حمض الخليك وحمض الأنثراليك أو ميتافينيلين ثنائي أمين.

كما يمكن استخدام عوامل مخلبية وإدخالها إلى راتنجات الإستايرين وأنواع تلك المبادلات (بالإضافة) تعتبر كيميائياً

وميكانيكا ثابتة عن الإجراء بعملية التكتيف. وأمكن تحضير راتجات بمجموعات أمينو ثنائي حمض الخليك كما يلي:-



ثم تضاف مجموعة أمينو ثنائي حمض الخليك إلى أحادي جزئي إستايرين وتتم بإضافة **DVB** للربط أو عامل آخر مشابه للتشبيك مثل:

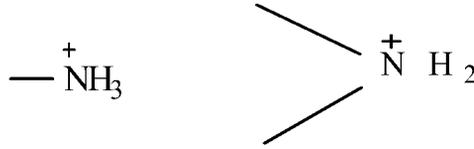


ويمكن تحضير المركب الأخير بأزواج **Chloromethylated styrene** (كلوره ميثله الإستايرين) والجليسين (أمينو أسيد).

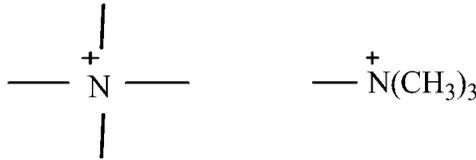
Anion exchangers

المبادلات الأنيونية :

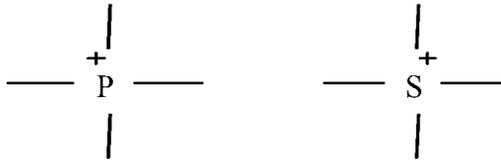
حضرت المبادلات الأنيونية على وجه الحصر، ولا توجد مبادلات أنيونية بصفات مرضية. وأولى المبادلات الأنيونية والتي تمت بواسطة **Holms & Adams** بمجموعات أمينو ضعيفة القاعدية.



ثم تم تحضير أنيونات قاعدية قوية من مجموعة رباعية الأمونيوم .



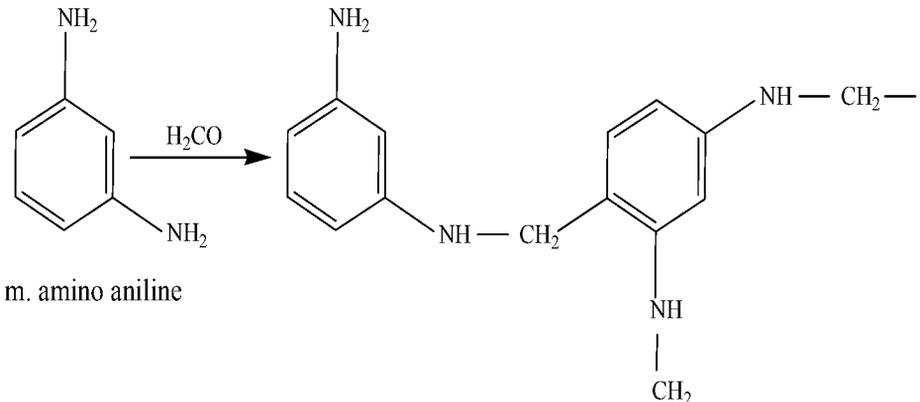
وأغلب المبادلات المستخدمة الآن هي الرباعية الأمونيوم، الفوسفونيوم السلفونيوم.



Polymer Condensation

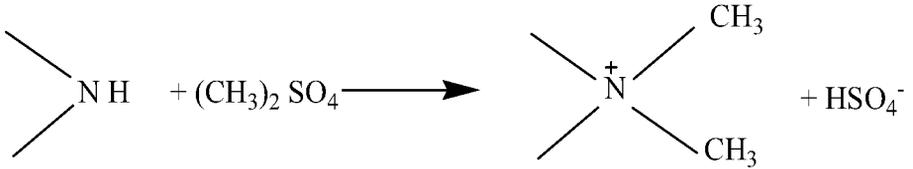
التبلمر بالتكثيف :

أمينات عطرية (حلقية) وتكثيفها مع الفورمالدهيد.



ويتفاعل الألدheid مع مجموعات ليعطى عديد من الدوال ليس فقط في درجة التشبيك ولكن قوة القاعدة للراتنج المعتمدة على نسبة إضافة الألدheid.

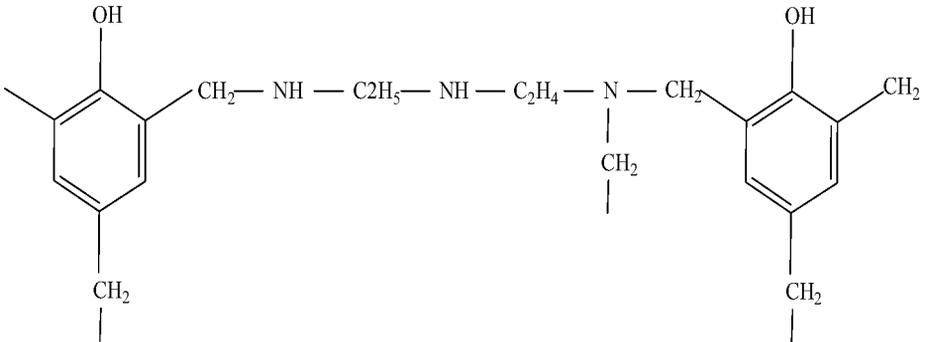
ومجموعة الأمينو المتصلة مباشرة بحلقة البنزين تعتبر قاعدة ضعيفة، وقوة القاعدة تزداد بزيادة الالكه باتخاذ كبريتات ثنائي ميثيل.



Aliphatic Polyamines

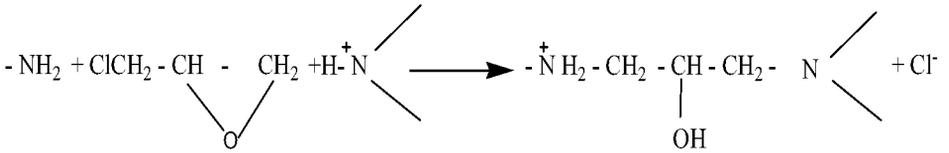
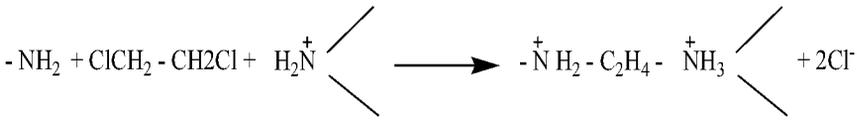
عديدة الأمينات المفتوحة:

هذا النوع ضعيف القاعدة عن المبادلات الحلقية الأمينية، ومن المستطاع تكثيفها مع الألدheid. رباعي إيثيلين خماسي أمين. **Tetra ethylene pentaamine**. ثم يضاف الفينول أو الأمينات الحلقية لتسهيل عملية التكثيف. ليأخذ الشكل الآتي:-



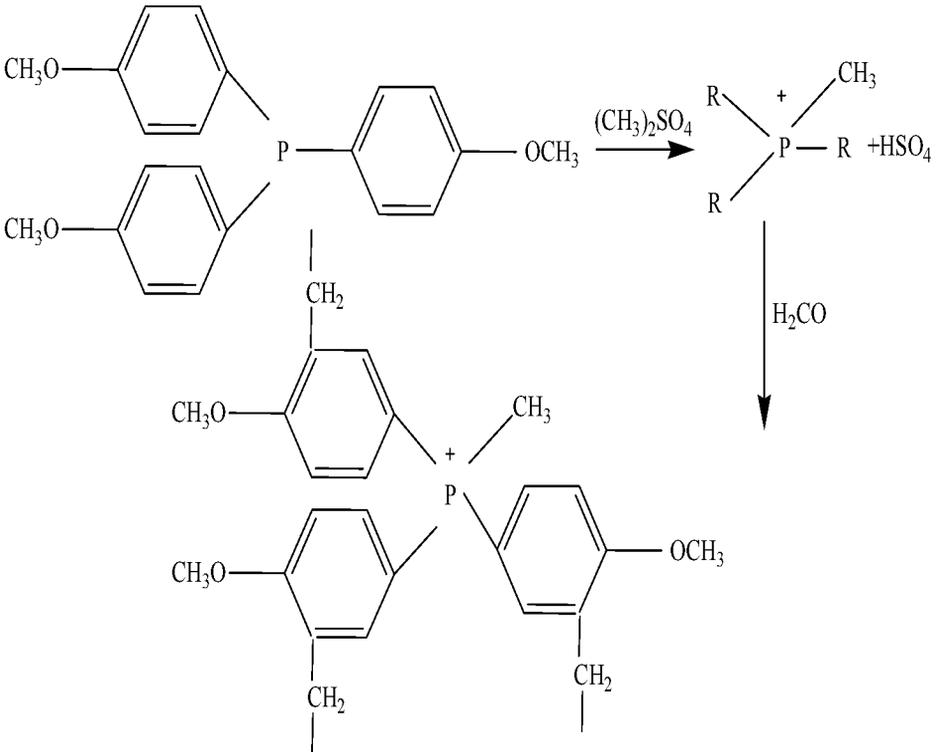
عوامل أخرى للربط بدلا من الألدheid أو بإضافته مثل عديد

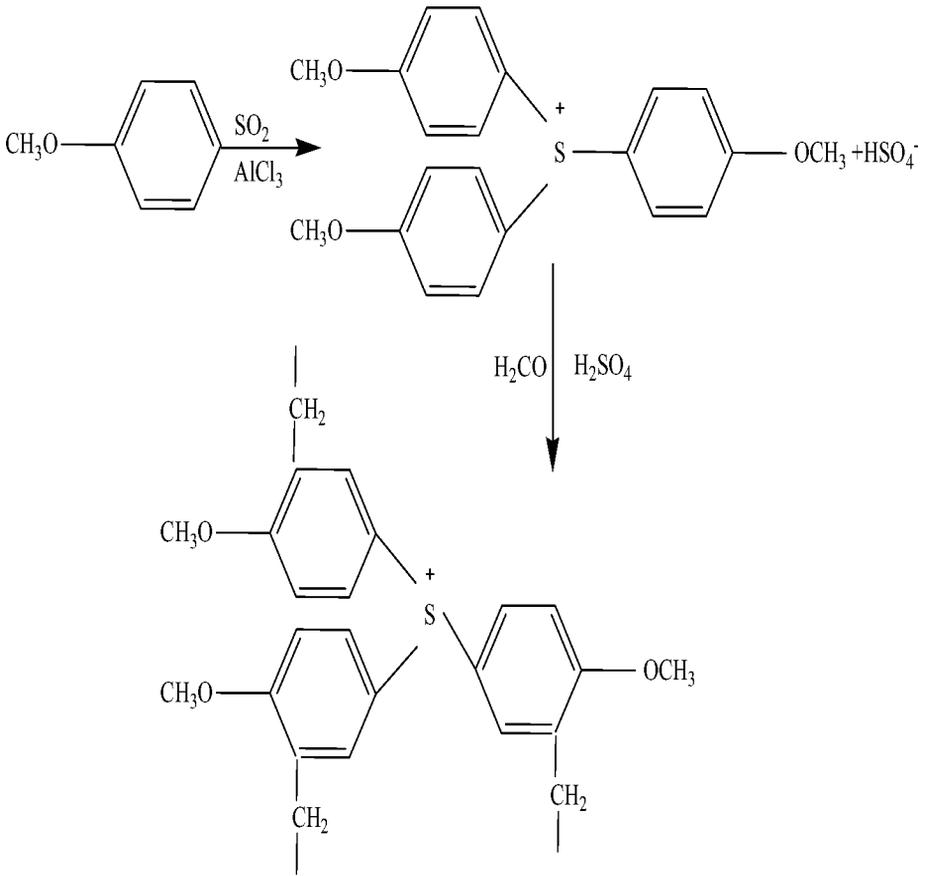
هالوبرافينات **Poly haloparaffins** ، ثنائي كلورو إيثان. أو هالو α , β - إيبوكسيد **epichlorohydrine** ، وبالتالي يتم التكثيف كما يلي :



عملياً تعتبر مجموعة الإيبوكسيد قوية التكثيف وتتفاعل غالباً مع المجاميع الرباعية الأمين - لتعطى مبادلات قوية القاعدة.

كذلك تم تحضير مع الفوسفونيوم، سلفونيوم كما يلي :-

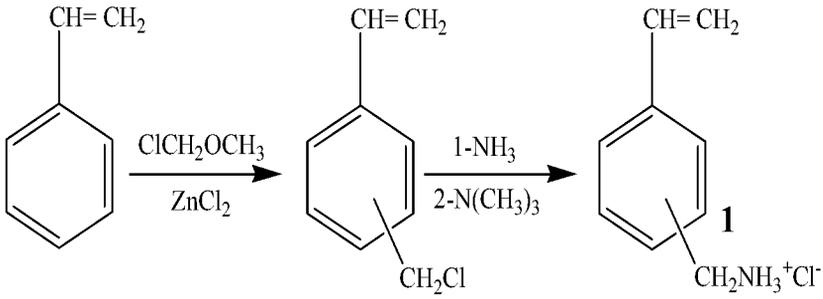




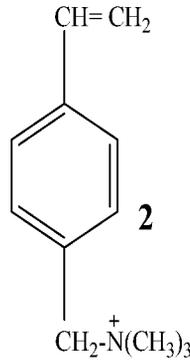
وتبعاً للقاعدة فإن إضافة الفينول لتسهيل عملية التكثيف:

التبلمرات بالإضافة:

معظم المبادلات الأنيونية تتم كما ورد في المبادلات الكاتيونية ومجموعة القاعدة يتم تحضيرها من كلورة ميثلة عديد الإستايرين ثم يعالج بعد ذلك بالأمونيا، الأولى، الثنائي أو ثلاثي أكليل أمين كما يلي:



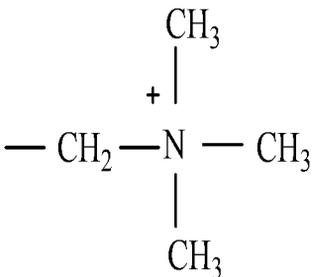
Or



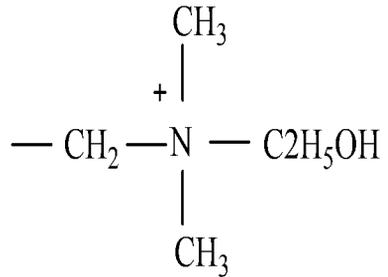
2- قوي القاعدة

1- ضعيف القاعدة

وعملية الكلوره - الميثلة (**Chloro methylation**) لعدد إستايرين تتم بطريقة فريدل- كرافت للتكثيف. والنوعين للقاعدة القوية هما ثلاثي ميثايل أمين، ثنائي ميثايل إيثانول أمين.



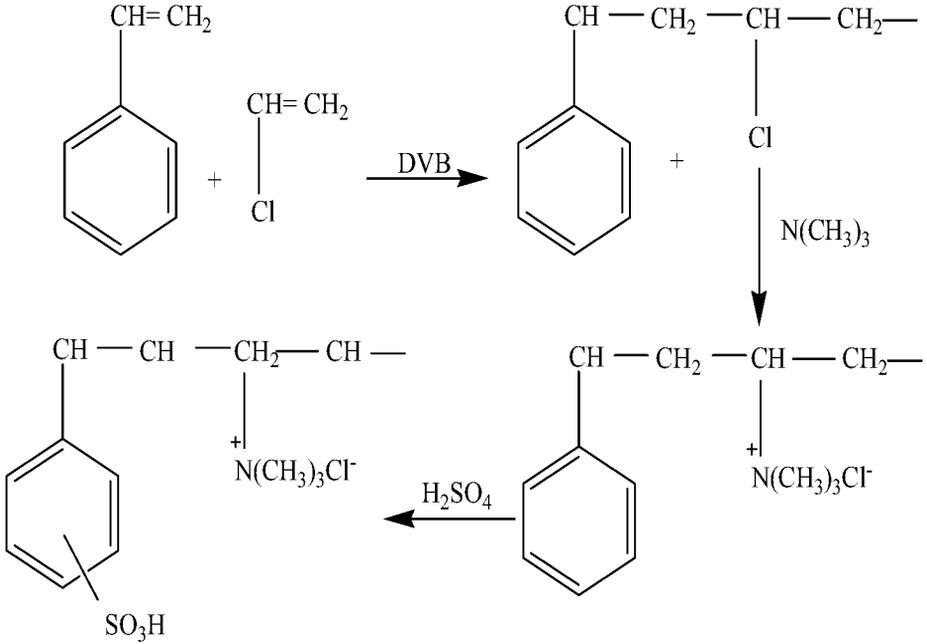
trimethylamine



triethanolamine

Amphoteric ion exchangers : المبادلات الأيونية المتعادلة :

هذه المبادلات حاملة للمجموعتين معاً الكاتيونية والأنيونية. وهذه المبادلات استخدامها قليل في التطبيق، وربما تستخدم لحفظ عملية الإزالة الملحية (الماء العسر) ليصبح ماءً عذباً. وتحضيرها كما يلي :



أهم راتنجات الوقت الحاضر من هذا النوع والذي يعرف: - Snak
 Cage polyelectrolyte - حجر الثعبان عديد الأليكتروليت، ويمكن تحضير هذا النوع، بتحويل المبادل الأنيوني القوى Dowox إلى الشكل الأكريلات، ثم بعد ذلك تجرى عملية بلمرة أنيونات الأكريلات للراتنج.

Ion - exchange membrane : أغشية المبادلات الأيونية :

يستخدم مسمى أغشية المبادل الأيوني بشكل عريض على هيئة رقائق، أقراص، شرائط، أنابيب مضغوطة، وهى مواد تستخدم كفاصل جيد بين محلولين.

أغشية المستحلبات الأيونية والمعادن **Collodion and mineral membranes** وتحضر أغشية المستحلبات الأيونية بإذابة المستحلب في مخلوط (إثير - كحول) ثم يصب على سطح خامل ويترك ليجف تحت ظروف خاصة بعناية، يكشط بعد ذلك من السطح برفق تاركا مادة شفافة رقيقة ثم يغسل بالماء. ويمكن التحكم في المسامات بناءً على الفترة الزمنية للتعرض.

الأغشية المتجانسة وغير المتجانسة:

Homogeneous and heterogeneous membranes

الأغشية المتجانسة الكاتيونية أو الأنيونية وتتم بتكثيف الأحادي الجزيء على زيتيق أو ألواح مقاومة - الحمض أو بواسطة التسخين للمكثف سابقا، ويستخدم مخلوط التفاعل اللزج بين ألواح زجاجية. لمثل تلك الألواح في الدراسات العلمية. هذه الأغشية ربما تكون شفافة أو نصف شفافة.

كما يمكن تحضير المبادلات الأنيونية للأغشية وذلك بتكثيف الميلامين، جيوانيدين، كربونات وفورمالدهيد، وأملاح رباعي السلفونيوم مع الفورمالدهيد.

وعمليّة السلفنة ليست مستحيلة ولكن الصعوبة تكمن في أن إجراء عمليّة السلفنة تؤدي إلى شديّة أكثر مما يجعل الغشاء أكثر تعرضا للتشقّق، وعموما عندما يكون الغشاء أكثر رقة فيكون أكثر مرونة. ويمكن التحضير بواسطة تبخير عديد الإستايرين، ثم تتبعه عمليّة زيادة تشبيك بتعريضه للإشعاع من عنصر الكوبلت المشع (60) كمصدر. ويوجد العديد من تلك المتراكبات. وصناعياً يصنع بشركة أساهي للكيمياء - طوكيو.

Prepolymerized styrene divinyl benzene mixture.

ولكي يتم تطبيقه صناعيا فإنه يلزم تقويته وذلك بصبه على شبكة واسعة الفتحات. ويوجد الأنواع الأنيونية AR - 11، الكاتيونية CR - 51 .

وتحضر الأغشية غير المتجانسة بواسطة طمر حبيبات المبادل في رابط
أو حامل حامل بشرط تطبيق قوة ميكانيكية كافية وأمثله الأنواع
التالية:-

عديد الإيثلين، عديد الإستايرين، فينوليك، عديد ميثيل أكريلات،
وهذه الأنواع تستخدم كحامل ومنها أيضا الشمع والكاوتش، ومن
أمثله :

Amberplex C-1, Permaplex A – 10 , Amberplex A – 1 ,
Permaplex C – 10

أنيون وكاتيون على التوالي والموجود في المتناول هو Amberplex .

