

## 2.3 الأستخلاص بالمذيب

( Solvent Extraction )

1-2-3 طبيعة العملية :

يتضمن الاستخلاص انتقال مواد عبر الحدود الفاصلة بين طورين سائلين غير ممتزجين نتيجة الى الاختلاف في قابلية ذوبان المواد في السائلين . يوصف توزيع مذاب بين سائلين غير ممتزجين بقانون هنري ( Henry's law ) الذي يتمثل :

$$K_D = \frac{\text{تركيز مذاب في سائل ( 1 )}}{\text{تركيز مذاب في سائل ( 2 )}}$$

$K_D$  معامل التوزيع

حيث ان  $K_D$  هو ثابت . يعرف بمعامل التوزيع فاذا كانت درجة او قابلية ذوبان مذاب في سائل ( 2 ) أكبر بكثير مما هي في سائل ( 1 ) فيمكن بسهولة انجاز انتقال كامل او شبه كامل للمذاب الى سائل ( 2 ) بمجرد رج السائلين ببعضهما بقمع فصل ولكن اذا كانت قابليات الذوبان متقاربة مع بعضها فربما يكون من الضروري اعادة عمليات الاستخلاص ( repeated extraction ) بسائل ( 2 ) غير مستعمل يتم توزيع مكونات خليط بين سائلين غير ممتزجين بنسب تحدد بمعاملات التوزيع ( أو التجزؤ ) وعلى سبيل المثال فاذا اخذنا ثلاث مواد في خليط وهي A و B و C حيث معاملات توزيعها 1000 و 1 و 0.001 على التوالي فيمكن بسهولة نسبية فصل A من

ان الفصل بالاستخلاص اسهل عندما تكون S بعيدة عن الواحد عندئذ يمكن اجراء عملية الفصل بمجرد رج السائلين مع بعضهما في قمع فصل . وبعد ذلك يتم عزل الاطوار بسحب احد السوائل من الآخر . عندما تقترب S من الواحد فعندئذ يصبح الفصل أكثر صعوبة وقد يصبح من الضروري تكرار عملية الاستخلاص . يحتاج الاستخلاص بالتيار المعاكس الى انجاز عدد كبير من الاستخلاصات منفردة وفقا الى خطة محددة . هذه التقنية المتمثلة باجراء عدة مئات من استخلاصات منفردة ممتدة بحد ذاتها مما حددت التطبيقات الكاملة لها . ان هذا التحديد ازيل بتطوير جهاز التوزيع بالتيار المعاكس من قبل كرايج ( Craig ) وجماعته

سيكون المكون المرغوب فيه في واحد من الطورين السائلين ويتم الفصل عادة بمجرد سحب احد الطورين عن بعضهما وعندئذ يقاس المكون المطلوب مباشرة في محلوله او قيد يستلزم ذلك اجراء عمليات فصل ضرورية اخرى قبل القياس النهائي . من تطبيقات ومزايا استخدام طرق الفصل بالاستخلاص استعمالها في تحليلات المواد العضوية وغير العضوية وأكثر التطبيقات اهمية وجدت في طرق فصل العناصر الانتقالية . وعناصر الترابيات النادرة . من الامثلة الاخرى استخلاص الحديد ( III ) من محلول حامض الهيدروكلوريك بنثائي اثيل الايثر والفناديوم ( V ) من محلول مائي بنثائي بيوتيل الفوسفات .

نتيجة للبحوث المكثفة في كيمياء الاستخلاص بالمذيب ظهرت تطبيقات قيمة اخرى مثل الاستفادة من ذوبان العديد من كليات ( chelates ) ايونات غير عضوية في مذيبات عضوية . وهكذا يمكن انتقال كليات ملونة الى طور عضوي قبل القياس اللوني بالمطابق الفوتومتري وذلك لزيادة الانتقائية وحساسية الطريقة .

لقد استخدمت عملية الاستخلاص لفترة طويلة في الكيمياء العضوية لفصل جزينات عضوية ذائبة في الايثر عن الايونات العضوية وغير العضوية لغرض تنقية المواد العضوية المحضرة من الشوائب فمثلا ثنائي بنزويل الميثان ( dibenzoylmethane ) يذوب بسهولة في الايثر ولكنه لا يذوب في الماء .

ومن التطبيقات المهمة الاخرى لتقنية الاستخلاص بالمذيب في التحاليل الطبية تتضمن فصل وتقدير الرصاص بالدم . يكون الدايزون ( dithizone ) كليت مع

الخصائص بعد تحطيم المواد العضوية الموجودة في الدم ويستخلص الكلبيث بعدئذ عند  $\text{pH } 8-10$  باستخدام كلوروفورم اوراق كلوريد الكاربون ويقدر بوساطة المطياف الفوتومتري . بالرغم من اعتبار هذه الطريقة انتقائية الا ان التقدير بهذه الطريقة يتطلب المحاذير . ويمكن ازالة عدد كثير من التداخلات باستعمال الكواشف المحجبة وضبط  $\text{pH}$  مناسبة قبل استخلاص معقد الرصاص . يشير شكل (3) المخطط استخلاص الرصاص من الدم .

### 3 2 2 الأسس النظرية : ( Principles )

ان الاستخلاص بالمذيب هو انتقال انتقائي لمواد بكميات ما بكميوجرافية بين طورين غير ممتازين ويتوقف الفصل على اختلافات قابلية الذوبان . والانتقائية المنجزة بضبط  $\text{pH}$  وعملية التعقيد .

ان توزيع المذاب بين مذيبين غير ممتازين يحكم بقانون التوزيع ( distribution law ) . لنفرض ان دقائق مذاب  $A$  توزع نفسها بين طور مائي واخر عضوي فان التوازن الناتج يمكن ان يكتب : -

$$\Lambda_{aq} \quad \Lambda_{org}$$

حيث ان الرمزين "aq" و "org" يشيران الى الطورين المائي والعضوي على التوالي في الحالة المثالية فان نسبة فعاليات  $A$  في كلا الطورين سيكون ثابتا وغير معتمد على الكمية الكلية لـ  $A$  . اي عند اي درجة حرارة معينة . وان ثابت التوازن  $K_D$  يشار له بمعامل التوزيع :

$$K_D = \frac{[\Lambda_{org}]}{[\Lambda_{aq}]} \quad (3.1)$$

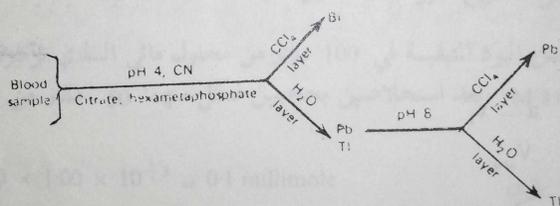
تشير العبارات في الأقواس الى فعاليات  $A$  بصورة تامة في المذيبين ولكن يمكن في الغالب التعويض عنها بتراكيز مولارية دون خطأ بليغ ان  $K_D$  غالبا تساوي تقريبا نسبة

قابلية ذوبان A في كل مذيب . ان المذاب في بعض الأنظمة ربما يوجد بحالات مختلفة من تجمع في المذيبين عندئذ يحصل التوازن ويأخذ معامل التوزيع الشكل التالي :

$$x (A^y)_{aq} \sim y (A^x)_{org}$$

$$K_D = \frac{[(A^x)_{org}]^y}{[(A^y)_{aq}]^x}$$

وصيغ كهذه تعتبر مفيدة لوصف سلوك أنظمة بسيطة والتي يوجد فيها المذاب بشكل واحد في كلا طورَي المذيب وعلى أي حال غالباً ما نجد عمليات استخلاص تحليلية معقدة بسبب تفاعلات اتحادية أو تجمع (association) أو تفكك



شكل ( 1.3 ) استخلاص انتقائي للرصاص من الدم في رابع كلوريد الكربون باستخدام دايبثيون .

( dissociation ) في كلا المذيبين وعلى سبيل المثال في استخلاص كليت فلز-عضوي ( metal organic chelate ) يجب الأخذ بنظر الاعتبار تفككه في الطور المائي . وهكذا اذا كانت A الكليت القابل للاستخلاص و M و X يمثلان الايون الفلزي والعامل الكليتي على التوالي . والتوازن الاتي سيؤخذ كذلك بنظر الاعتبار .

$$A_{aq} = M_{aq} + X_{aq}$$

$$K_{inst} = \frac{1}{K_{form}} = \frac{[M_{aq}][X_{aq}]}{[A_{aq}]}$$

علمنا ان  $K_{inst} =$  ثابت التفكك و  $K_{form} =$  ثابت التكوين وهنا يكون تركيز  $A$  في الطبقة العضوية معتمداً بصورة متزايدة على ثابت التكوين للمعقد في الماء وتركيز العامل الكليتي. ان معامل التوزيع ( partition coefficient ) غالباً ما يستعمل لتحديد الظروف التجريبية اللازمة لنقل مذاب من مذيب الى اخر. لنفرض لدينا نظام بسيط كالموضح بصورة كافية في المعادلة ( 3-1 ) . ولنفرض ان  $V_{aq}$  ملتر محلول مائي يحتوي  $a$  ملتر من مادة  $A$  ويفترض ان هذا يستخلص بحجم  $V$  مليلتر من مذيب عضوي غير مستزج . فعند التوازن  $X_1$  ملمول من  $A$  ستبقى في الطبقة المائية فيمكن كتابة :

$$[A_{aq}] = \frac{x_1}{V_{aq}}$$

ويتبع ذلك عندئذ :

$$[A_{org}] = \frac{a - x_1}{V_{org}}$$

وبعويض ذلك في معادلة ( 3-1 ) يعطي :

$$x_1 = \left( \frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}} \right) a \quad (3-2)$$

فان عدد الممولات من  $x_1$  الباقية بعد الاستخلاص الثاني للماء مع حجم مماثل من مذيب سيكون :

$$x_2 = \left( \frac{V_{aq}}{V_{org} K + V_{aq}} \right) x_1$$

ومن المعادلة (3-2) نحصل على :

$$x_2 = \left( \frac{V_{aq}}{V_{org} K + V_{aq}} \right)^2 a$$

وهكذا بعد عدد n من استخلاصات ان عدد الممولات الباقية يعطي بالصيغة الآتية :

$$x_n = \left( \frac{V_{aq}}{V_{org} K + V_{aq}} \right)^n a \quad (3-3)$$

مثال ( 1-3 ) :

ان معامل التوزع لليود ( $I_2$ ) بين  $CCl_4$  والماء يكون 85 أحسب عدد الممولات من اليود المتبقية في 100 ملتر من محلول مائي الذي تركيزه أصلاً  $1.0 \times 10^{-3} M$  بعد استخلاصين بحجمين لكل منهما 50 ملتر من  $CCl_4$

$$a = 100 \times 1.00 \times 10^{-3} = 0.1 \text{ millimole}$$

$$x_2 = \left( \frac{100}{50 \times 85 + 100} \right)^2 0.1$$

$$= 5.28 \times 10^{-5} \text{ millimole}$$

وهكذا سيعمل الاستخلاصان على تقليل عدد ممولات اليود في المحلول المائي من

$$1.00 \times 10 M$$

لممول

$$10^{-5} \times 5.28 \text{ الى } 0.1$$

تبين طبيعة العلاقة الاسية السابقة أنه يمكن انجاز استخلاص بأستعمال عدة حجوم صغيرة من المذيب بكفاءة أكثرمن استعمال حجم واحد كبير وهذا التأثير يوضح بمقارنة نتائج الحسابات التالية مع تلك المبينة سابقاً .

مثال ( 2-3 ) :

احسب عدد مملولات اليود المتبقية اذا أستخلص المحلول المائي في المثال السابق

بأستخلاص واحد بأستعمال 100 مليلتر من  $CCl_4$  بدلاً من استخلاصين بأستعمال 50 مليلترات من الكل مرة :

$$X_1 = \frac{1000}{100 \times 85 + 100} \times 0.1$$

$$= 1.16 \times 10^{-3} \times 0.1 = 1.16 \times 10^{-4} \text{ millimole}$$

يتبين في هذه الحالة ان استخلاص واحد بحجم كبير من  $CCl_4$  يترك  $10^{-4} \times 1.16$  مليلتر من اليود في الطبقة المائية مقارنة مع  $10^{-4} \times 5.28$  مملول باستخلاصين باستعمال نصف الحجم .

### 3-2-3 انتقائية وكفاءة الاستخلاص

( Selectivity and Efficiency of Extraction )

غالباً من غير الممكن استخلاص مذاب واحد كيميا دون استخلاص جزئي للآخر . ان امكانية فصل مذابين تعتمد على القيم النسبية لنسب توزعها . ان كان للمذابين A و B نسب توزع  $D_A$  و  $D_B$  فإن معامل الفصل  $\beta$  . separation coefficient ) يعرف بنسبه  $D_A$  و  $D_B$  حيث أن  $D_A > D_B$

ان فاعلية الفصل المعبر عنها عادة بمعامل الفصل  $(\beta)$  . ترجع الى نسب التوزع المستقلة كالآتي :

$$\beta = \frac{(C_A)_o / (C_B)_o}{(C_A)_w / (C_B)_w} = \frac{(C_A)_o / (C_A)_w}{(C_B)_o / (C_B)_w} = \frac{D_A}{D_B} \quad (3-4)$$

حيث أن  $C_A$  تمثل تركيز المكون A في الطورين العضوي والمائي و  $C_B$  هي تركيز المكون B في هذين الطورين . يمكن إجراء فصل نظيف وسريع في حالات كهذه عندما تكون نسبة التوزيع أحد المواد صغيرة جداً والأخرى كبيرة نسبياً وعندما يكبر معامل الفصل ( $\beta$ ) كبيراً ولكن نسبة التوزيع ( $D$ ) الصغرى كبيرة بدرجة كافية أيضاً ففي هذه الحالة يحصل استخلاص للمكونين وعندئذ يكون من الضروري الأستعانة بتقنيات مختلفة لتقليل استخلاص المكون غير المرغوب فيه .

يبين جدول ( 1-3 ) درجات الفصل ( او النسب المئوية للأستخلاص ) الممكن انجازها باستخلاص واحد على افتراض أن  $10^2 = D_A$  لمختلف قيم  $D_B$  و  $\beta$  .

### جدول ( 1-3 ) فصل مذابين باستخلاص واحد .

$D_A$	$D_B$	$\beta$	% A EXTRACTED	% B EXTRACTED
10 <sup>2</sup>	10	10	99.0	90.9
	1	10 <sup>2</sup>	99.0	50.0
	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup>	99.0	9.1
	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>4</sup>	99.0	1.0
	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>5</sup>	99.0	0.1

ان  $\beta$  يجب أن تكون في الأقل 10<sup>5</sup> لأغراض فصل كمي . ويمكن إجراء فصل أكثر كفاءة بضبط نسب الطورين العضوي والمائي ان النسبة الملائمة لأحسن فصل تعطى بمعادلة بش - دنسن  
( Bush - Densen equation )

$$V_o / V_{aq} = (1 / D_A D_B)^{\frac{1}{2}} \quad (3-5)$$

في الوقت الذي تعمل فيه استخلاصات متتابة على زيادة كفاءة استخلاص كـالـا المذاين . بما تؤدي الى فصل ضعيف وعلى سبيل المثال عندما  $D_1 = 10^2$  . وأن استخلاصين سيعملان على ازالة 99.99% من A و 17% من B وعملياً يبحث في الغالب عن حصول موازنة ما بين استخلاص كامل وكفاءة الفصل . ويمكن في الغالب زيادة او خفض الأستخلاص لمذاب ما يضببط الـ pH او بعملية التعقيد .

تعتمد كفاءة الأستخلاص ( efficiency of extraction , E ) على قيمة D وعلى الحجم النسبية للطورين السائلين . ان النسبة المثوية للأستخلاص تعطى :

$$E = \frac{100 D}{D + \left( \frac{V_{aq}}{V_o} \right)} \quad (3-6)$$

حيث ان  $V_{aq}$  حجم الطور المائي بالمليتر و  $V_o$  حجم الطور العضوي بالمليتر وعندما تتساوي حجوم الطورين نحصل :

$$E = \frac{100 D}{D + 1} \quad (3-7)$$

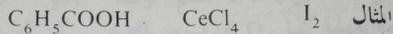
فعندما تكون D كبيرة ( اكبر من 100 ) فيمكن انتقال المذاب من الناحية العملية كميأ بأستخلاص واحد في حين عندما تكون D ذات قيمة صغيرة ستحتاج الى عدة استخلاصات . ان كمية المذاب المتبقية في الطور المائي يمكن حسابها مباشرة لاي استخلاص بحجوم متساوية من مذيب عضوي من المعادلة ( 3-3 ) .

### 4.2.3 أنظمة الأستخلاص : ( Extraction Systems )

ان احد المتطلبات الاساسية لجعل مذاب بشكل يمكن أستخلاصه من محلول مائي يجب ان يكون غير مشحون او قادر على ان يكون جزء من مجموعة ايونية غير مشحونة ( uncharged ionic aggregate ) حيث يعمل تعادل الشحنات على تقليل تأثيرات الكهروستاتية متبادلة ( electrostatic interaction ) ما بين المذاب والماء وبهذا تقلل قابلية ذوبانه في

الوسط المائي . ومن الممكن تسهيل الاستخلاص بمذيب عضوي اقل قطبية عندما تكون المكونات المطلوب استخلاصها غير متميئة او عندما تحصل ازاحة جزئيات الماء المتصلة تناسقياً ( coordinated water ) بايون الفلز بسهولة وذلك بوساطة مجموعات تناسقية لاتألف الماء ( hydrophobic coordinating groups ) كجزئيات عضوية كبيرة ( bulky organic molecules ) . يوجد ثلاثة اصناف من مركبات كيميائية التي تتوفر فيها واحد او اكثر من المتطلبات الاساسية الاتية :

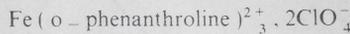
1 - جزئيات تساهمية متعادلة ( covalent neutral molecules ) على سبيل



2 - كليات فلزية عديمة الشحنة : ( uncharged metal chelates ) مثل

المعقدات التي تتكون بين الايونات الفلزية وبين كل من الاستيل أسيتون الفلزية او 8-هيدروكسي كونيولين او ثنائي الثيزون ..... الخ .

3 - معقدات تجمع أيوني : ( ion-association complexes ) وعلى سبيل



ان تجزؤ هذه الانواع الثلاثة يجب ان يخضع لقانون نورست ولكن في معظم الحالات تركيز الأنواع القابلة للاستخلاص يتأثر بتوازنات كيميائية تشملهم وتشمل مواد أخرى في النظام . ويجب ان تؤخذ هذه بنظر الاعتبار عند حساب الظروف الملائمة لفصل او استخلاص كمي .

أولاً : استخلاص جزئيات تساهمية متعادلة :

( Extraction of Covalent Neutral Molecules )

في غياب تفاعلات منافسة بكلا الطورين وتحت ظروف محدودة يمكن التنبؤ باستخلاص جزئيات بسيطة باستعمال معادلات ( 3-3 ) الى ( 3-6 ) . وعلى اي حال فان قيمة نسبة التوزع ( D ) ربما تعتمد على pH او من المحتمل تغييرها بوجود عامل

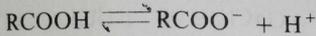
معقدوربما تتأثر بانحدار المكونات المستخلصة بكلا الطورين ويمكن تناول هذه التأثيرات على التوالي كالآتي :

### تأثير الاس الهيدروجيني ( pH Effect )

لنأخذ بنظر الاعتبار استخلاص حامض الكاربوكسيليك ( carboxylic acid ) من الماء في الايثر . فان معامل التوزع يعطى من الصيغة :

$$K_D = \frac{[RCOOH]_{et}}{[RCOOH]_{aq}} \quad (3-8)$$

يحصل لحمض الكاربوكسيليك في الماء تفكك ( اوتأين ) :



ويعطى ثابت تأين الحامض بالمعادلة :

$$K_a = \frac{[RCOO^-]_{aq} [H^+]_{aq}}{[RCOOH]_{aq}} \quad (3-9)$$

ويمكن اعطاء نسبة التوزع التي تتضمن التركيز الكلي للمذاب في كل من الطورين

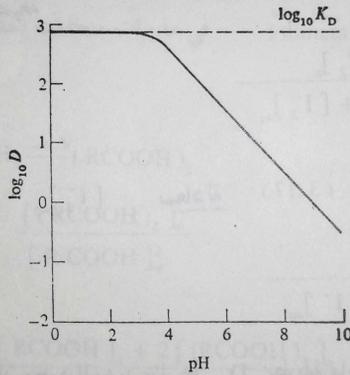
$$D = \frac{[RCOOH]_{et}}{[RCOOH]_{aq} + [RCOO^-]_{aq}} \quad (3-10)$$

وبتعويض عن  $[RCOO^-]_{aq}$  في المعادلة (3-12) واعادة الترتيب فان :

$$D = \frac{[\text{RCOOH}]_{et}}{[\text{RCOOH}]_{aq} (1 + K_a / [\text{H}^+]_{aq})} \quad (3-11)$$

$$\therefore D = \frac{K_D}{1 + K_a / [\text{H}^+]_{aq}} \quad (3-12)$$

وعند pH منخفضة حيث الحامض يكون غير متأين  $K_D \approx D$  وسيكون استخلاص الحامض بكفاءة اعظم. وعند pH عالية حيث يكون تأين الحامض من الناحية العملية كليا،  $D$  تقترب من الصفر ويمكن أهمل استخلاص الحامض. يوضح شكل (2-3) الذي يمثل لمعادلة (3-12) لحامض البنزويك المدى المناسب للاستخلاص. وهو منحنى يكون مفيد في تخمين قدرة الفصل لحوامض مختلفة فسي قيم  $K$



شكل (2-3) مقابل pH في استخلاص حامض البنزويك  $\log_{10} D$

تأثير تكوين معقد : ( Effect of Complex Formation )

بالرجوع الى استخلاص اليود من محلول مائي لليود وكلوريد الصوديوم فان تأثير اضافة يوديد الى النظام يتضمن اليود في تكوين ايون اليوديد الثلاثي :

## 2.3 الأستخلاص بالمذيب

( Solvent Extraction )

1-2-3 طبيعة العملية :

يتضمن الاستخلاص انتقال مواد عبر الحدود الفاصلة بين طورين سائلين غير ممتزجين نتيجة الى الاختلاف في قابلية ذوبان المواد في السائلين . يوصف توزيع مذاب بين سائلين غير ممتزجين بقانون هنري ( Henry's law ) الذي يتمثل :

$$K_D = \frac{\text{تركيز مذاب في سائل ( 1 )}}{\text{تركيز مذاب في سائل ( 2 )}}$$

$K_D$  معامل التوزيع

حيث ان  $K_D$  هو ثابت . يعرف بمعامل التوزيع فاذا كانت درجة او قابلية ذوبان مذاب في سائل ( 2 ) أكبر بكثير مما هي في سائل ( 1 ) فيمكن بسهولة انجاز انتقال كامل او شبه كامل للمذاب الى سائل ( 2 ) بمجرد رج السائلين ببعضهما بقمع فصل ولكن اذا كانت قابليات الذوبان متقاربة مع بعضها فربما يكون من الضروري اعادة عمليات الاستخلاص ( repeated extraction ) بسائل ( 2 ) غير مستعمل يتم توزيع مكونات خليط بين سائلين غير ممتزجين بنسب تحدد بمعاملات التوزيع ( أو التجزؤ ) وعلى سبيل المثال فاذا اخذنا ثلاث مواد في خليط وهي A و B و C حيث معاملات توزيعها 1000 و 1 و 0.001 على التوالي فيمكن بسهولة نسبية فصل A من

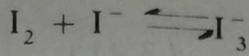
ان الفصل بالاستخلاص اسهل عندما تكون S بعيدة عن الواحد عندئذ يمكن اجراء عملية الفصل بمجرد رج السائلين مع بعضهما في قمع فصل . وبعد ذلك يتم عزل الاطوار بسحب احد السوائل من الآخر . عندما تقترب S من الواحد فعندئذ يصبح الفصل أكثر صعوبة وقد يصبح من الضروري تكرار عملية الاستخلاص . يحتاج الاستخلاص بالتيار المعاكس الى انجاز عدد كبير من الاستخلاصات منفردة وفقا الى خطة محددة . هذه التقنية المتمثلة باجراء عدة مئات من استخلاصات منفردة ممتدة بحد ذاتها مما حددت التطبيقات الكاملة لها . ان هذا التحديد ازيل بتطوير جهاز التوزيع بالتيار المعاكس من قبل كرايج ( Craig ) وجماعته

سيكون المكون المرغوب فيه في واحد من الطورين السائلين ويتم الفصل عادة بمجرد سحب احد الطورين عن بعضهما وعندئذ يقاس المكون المطلوب مباشرة في محلوله او قيد يستلزم ذلك اجراء عمليات فصل ضرورية اخرى قبل القياس النهائي . من تطبيقات ومزايا استخدام طرق الفصل بالاستخلاص استعمالها في تحليلات المواد العضوية وغير العضوية وأكثر التطبيقات اهمية وجدت في طرق فصل العناصر الانتقالية . وعناصر الترابيات النادرة . من الامثلة الاخرى استخلاص الحديد ( III ) من محلول حامض الهيدروكلوريك بنثائي اثيل الايثر والفناديوم ( V ) من محلول مائي بنثائي بيوتيل الفوسفات .

نتيجة للبحوث المكثفة في كيمياء الاستخلاص بالمذيب ظهرت تطبيقات قيمة اخرى مثل الاستفادة من ذوبان العديد من كليات ( chelates ) ايونات غير عضوية في مذيبات عضوية . وهكذا يمكن انتقال كليات ملونة الى طور عضوي قبل القياس اللوني بالمطابق الفوتومتري وذلك لزيادة الانتقائية وحساسية الطريقة .

لقد استخدمت عملية الاستخلاص لفترة طويلة في الكيمياء العضوية لفصل جزينات عضوية ذائبة في الايثر عن الايونات العضوية وغير العضوية لغرض تنقية المواد العضوية المحضرة من الشوائب فمثلا ثنائي بنزويل الميثان ( dibenzoylmethane ) يذوب بسهولة في الايثر ولكنه لا يذوب في الماء .

ومن التطبيقات المهمة الاخرى لتقنية الاستخلاص بالمذيب في التحاليل الطبية تتضمن فصل وتقدير الرصاص بالدم . يكون الدايزون ( dithizone ) كليت مع



وان :

$$K_f = \frac{[I_3^-]_{aq}}{[I_2]_{aq} [I^-]_{aq}} \quad (3-13)$$

حيث ان  $K_f$  تمثل ثابت التكوين لأيون اليوديد الثلاثي ويمكن اعطاء معامل التجزؤ بالصيغة :

$$K_D = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_{aq}} \quad (3-14)$$

ونسبة التوزيع بالصيغة :

$$D = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq}} \quad (3-15)$$

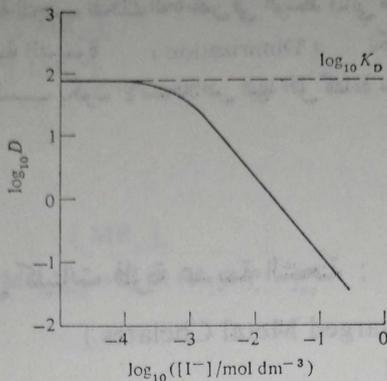
وبالتعويض عن  $[I_3^-]_{aq}$  بمعادلة (3-17) واعادة الترتيب فان :

$$D = \frac{K_D}{1 + K_f [I^-]_{aq}} \quad (3-16)$$

وهكذا فان وجود اليوديد يؤثر على  $D$  بطريقة ما عند تراكيز منخفضة جداً حيث  $K_D = D$  ويستخلص اليود باعظم كفاءة. وعند تراكيز اليوديد العالية فان  $1 \ll K_f [I^-]_{aq}$  فعندئذ ستخفض مع انخفاض مماثل في استخلاص اليود (شكل (3-3))

تأثير التجمع (Effect of Association)

تزداد نسبة التوزيع عندما يحصل تجمع في الطور العضوي فالحوامض الكربوكسيلية



شكل (3-3)  $\log_{10} D$  مقابل  $\log_{10} ([I^-] / \text{mol dm}^{-3})$  في استخلاص  $I_2$

تكون دايمرات ( dimers ) في مذيبات منخفضة القطبية كالبنزين ورابع كلوريد الكربون :



$$K_{dimer} = \frac{[(\text{RCOOH})_2]_o}{[\text{RCOOH}]_o^2} \quad (3-17)$$

وان :

$$D = \frac{[\text{RCOOH}]_o + 2[(\text{RCOOH})_2]_o}{[\text{RCOOH}]_{aq}} \quad (3-18)$$

وبالتعويض عن  $[(\text{RCOOH})_2]_o$  في معادلة « 20-3 » وإعادة الترتيب نحصل على

$$D = \frac{[\text{RCOOH}]_o + 2K_{dimer} [\text{RCOOH}]_o^2}{[\text{RCOOH}]_{aq}} \quad (3-19)$$

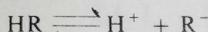
$$D = K_D (1 + 2K_{dimer} [\text{RCOOH}]_o) \quad (3-20)$$

فعدما تكون  $K_{dimer}$  كبيرة فإن D دوما اكبر من  $K_D$  عند  
 pH منخفضة لتجنب تفكك الحامض في الوسط المائي مسببة استخلاصا أكثر كفاءة  
 للحامض. ان عملية الديمرة ( Dimerization ) تكون ضئيلة في مذيبات  
 اوكسجينية ولهذا السبب يكون الاستخلاص فيها اقل كفاءة مما هو عليه في البنزين اوفي  
 (  $CCl_4$  ) .

ثانياً استخلاص كليات فلزية عديمة الشحنة :

( Extraction of Uncharged Metal Chelates )

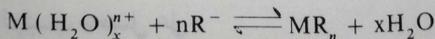
عند تكون كليات يمكن استخلاصها آتياً في مذيبات عضوية فإن الكاشف يجب  
 أن يسلك كحامض انيوني ضعيف . ويشارك في عملية تعادل شحنة ويحتوي على  
 مجموعات لا تألف الماء حتى تقلل من ذوبانية المعقد المائية. من المفضل تناول ودراسة  
 تكوين وأستخلاص كليات متعادلة بشكل خطوات متعاقبة حيث تتضمن عدة توازانات :



$$K_a = \frac{[H^+]_{aq} [R^-]_{aq}}{[HR]_{aq}} \quad (3-21)$$

$$K_{D(HR)} = \frac{[HR]_o}{[HR]_{aq}} \quad (3-22)$$

يتفاعل الأيون الفلزي التسمي  $M(H_2O)_x^{n+}$  مع كاشف آنيوني  $(R^-)$  ليكون  
 كلياً متعادلاً  $MR_n$  ( ثابت التكوين  $K_f$  ) :



$$K_f = \frac{[MR_n]_{aq}}{[M(H_2O)_x^{n+}]_{aq} [R^-]_{aq}^n} \quad (3-23)$$

بورع الكليت الفلزّي نفسه بين الطورين العضوي والمائي طبقاً لقانون نرنست :

$$K_{DC} = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_{aq}} \quad (3-24)$$

وأن نسبة التوزيع المطابقة :

$$D = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_{aq} + [M(H_2O)_x]_{aq}^{n+}} \quad (3-25)$$

وإذا وضعت فرضيات مبسطة مثل :

- 1- أهمل تراكيز مكونات كلتيّة عدا  $MR_n$
- 2- أهمل التراكيز لمعدّات تناسقية هيدروكسيلية.
- 3- يوجد الكاشف HR والكليت  $MR_n$  كجزئيات بسيطة غير متفككة في الطور العضوي. يمكن أهمل  $[MR_n]_{aq}$  ويمكن توضيح ذلك من :

$$D = \frac{K_f K_{DC} K_a^n [HR]_o^n}{K_{DR}^n [H^+]_{aq}^n} \quad (3-26)$$

أو

$$D = K^* [HR]_o^n [H^+]_{aq}^{-n} \quad (3-27)$$

وبالتعويض لكل ثابت توازن في المعادلة (3-26) يعطي معادلة (3-27). وهكذا يعتمد الأستخلاص لكليت فلزّي لكاشف او مذيب على أ pH وعلى تركيز الكاشف. لا يعتمد تركيز الكاشف في الطور العضوي على التركيز الأولي للفلز. ويستعمل عملياً زيادة كبيرة وثابتة من كاشف لضمان وجود كل معقد فلزّي بصيغة  $MR_n$ . ولضمان بقاء  $[HR]_o$  مقداراً ثابتاً. وعندئذٍ تعتمد D على أ pH فقط أي أن :

$$D = K^* [H^+]_{aq}^{-n} \quad (3-28)$$

$$\log D = \log k^* + n\text{pH} \quad (3-29)$$

حيث ان :

$$k^{*1} = (K_f K_{DC} K_a^n [HR]_0^n) / K_{DR}^n$$

والعلاقة بين D و E . والنسبة المستخلصة تكون :

$$D = E / (100 - E)$$

ولحجوم متساوية للطورين :

اذن :

$$\log D = \log E - \log (100 - E) = \log k^{*1} + npH \quad (3-30)$$

ان المعادلة (3-30) التي تعرف صفات الاستخلاص لاي نظام كليتي تمثل تخطيطيا في شكل (4-3) لفلز ذي تكافؤ احادي (mono) . ثنائي (di-) وتلاتي (tri-) ويعني ان  $3, 2, 1 = n$  على التوالي . وكذلك يبين مدى ال pH الذي يستخلص عنده فلز معين . لايعطى اهمية موقع الخطوط البيانية بالنسبة الى تدرجات او تقسيمات ال pH (pH scales) حيث هذه تحدد بقيمة  $k^{*1}$  . وهكذا كلما ارتفع ثابت تفكك الحامض او كان المعقد الفلزّي اكثر استقرارا سنخفض حدود PH التي سيتم عندها استخلاص الفلز . وان زيادة الكاشف سيكون له تأثير مماثل .

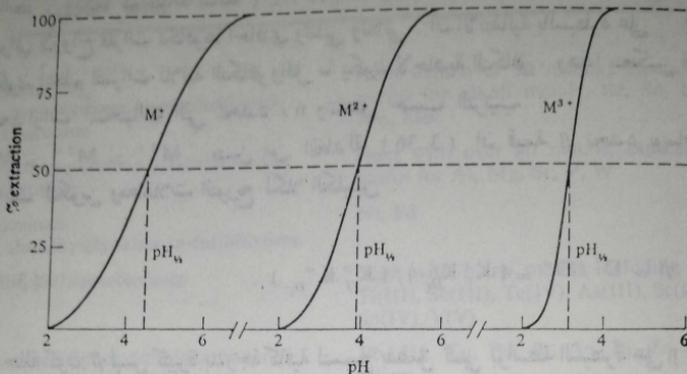
يمكن استعمال ال pH (  $pH \frac{1}{2}$  ) التي عندها يستخلص 50 من الفلز للتحريري لمعرفة درجة قابلية الفصل لفلزين او اكثر .

وعند  $50 = E$  . معادلة (3-32) تختزل الى :

$$\log k^{*1} = - npH \frac{1}{2} \quad (3-31)$$

وتعويض هذه القيمة بالحد  $\log k^{*1}$  في المعادلة (3-29) :

$$\log D = n \left( \text{pH} - \text{pH}^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.32)$$



Extraction as a function of pH for metals of different formal valencies.  
**(Note: the position of each curve along the pH abscissa is not significant)**

شكل (4 3) الاستخلاص بدلالة الـ pH لفلزات مختلفة التكافؤ

عرف معامل الفصل  $\beta$  (separation coefficient) لفازين ( $D^1 / D^{11}$ ) حيث ان  $D^1$   $D^{11}$

$$\log \beta = \log D' - \log D'' \quad (3.33) \quad \text{او :}$$

ولهذا سيكون الاستخلاص عند pH معينة :

$$\log \beta = n' \left( \text{pH} - \text{pH}'^{\frac{1}{2}} \right) - n'' \left( \text{pH} - \text{pH}''^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.34)$$

فاذا كانت  $n^1 = n^{11}$  أي ان العناصر لها نفس التكافؤ الفورمالي ( formal valency ) :

$$\log \beta = n \Delta \text{pH} \frac{1}{2} \quad (3.35)$$