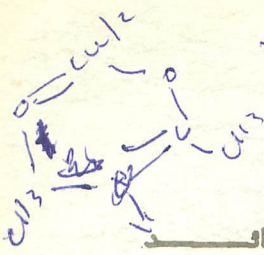


العقد المخلبي هو الذي يتكون من عدة ذرات متجاورة في الجزيء ترتبط مع فلز واحد وتسمى هذه العملية **Chelate Effect**

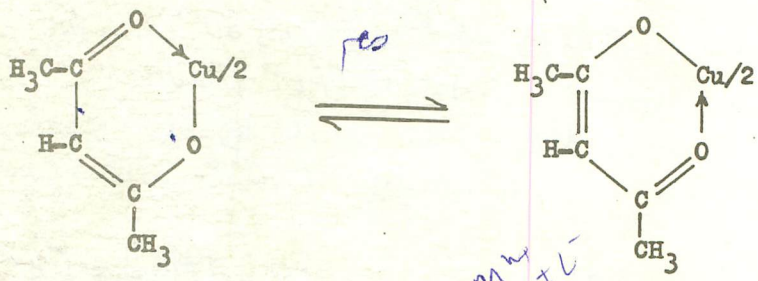


المعقدات المخلبية للفلز أكثر استقرارا من معقدات نفس الفلز مع ضاد (ليغاندات) غير مخلبية

٢- حجم الحلقة المخلبية

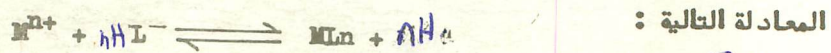
أكثر المعقدات المخلبية الفلزية استقرارا هي التي تحوي على ليغاند مشبع ومكونا حلقة خماسية الاضلاع أو ليغاند غير مشبع ولكنها تكون حلقة سداسية الاضلاع. وذلك بسبب البعد أو المخلبية القليلة

كما ان استقرارية الحلقة - وبالتالي التركيب الحلقي - تزداد عندما يكون لهذه الحلقة تراكيب رنينية Resonance ، ولهذا فان المعقد اسيثيل اسيتونات النحاس Copper Acetylacetonate له استقرار أعلى من المعقد الحلقي ساليسيل الدوكسيم النحاس Copper Salicylaldoxime بسبب التركيب الرنيني للاول : وذلك بسبب النظام الأمامية الفراغي



Handwritten chemical equations: $K_a = \frac{[M][L]}{[ML]}$ and $L = \frac{K_a \cdot [ML]}{[M]}$

التوازنات في عمليات استخلاص سائل - سائل : يتكون المعقد غير المشحون (المتعادل كهربائيا) في الطور المائي كما في



HL الكاشف العضوي يتفكك في الماء الى H+ و L-

وعند حصول التوازن يكتب كتابية معادلة ثابت تكملة
(او استقرار) المعقد K_f كما يلي:

$$K_f = \frac{[ML_n]_{aq}}{[M^{n+}]_{aq} [HL^-]^n}$$

أو

$$K_f = \frac{[ML_n]_{aq} [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot K_a^n [HL]_{aq}^n} \quad K_f = \frac{K_{ML_n}}{K_a^n K_{HL}^n}$$

$\frac{K_{ML_n}}{K_a^n K_{HL}^n} = K_f$

(K_a ثابت تفكك الكاتيون في الطور المائي) ومنه نجد:

$$K_f \cdot K_a^n [HL]_{aq}^n = \frac{[ML_n]_{aq} [H^+]^n}{[M^{n+}]} \quad \text{--- (9)}$$

وإن تفكك الكاتيون HL إلى H^+ و L^- يعوق على الأضيق، فإذا
اقتصرنا إلى تركيز الأيونات $[HL]$ ثابتة (الفرق بين التوازن) أو إذا
عملية التمزق وباعتبارنا المعقد القلبي ML_n يتواجد كترفيه
ليسط غير متفكك، وإذا كانت كتابية المعادلة رقم 9
كما يلي:

$$K_a^n [HL]_{aq}^n \cdot K_f = \bar{K} = \frac{[ML_n]_{aq} [H^+]^n}{[M^{n+}]}$$

(حيث \bar{K} ثابت تكملة)

$$\frac{\bar{K}}{[H^+]^n} = \frac{[ML_n]_{aq}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad \text{--- (10)}$$

$$\frac{[ML_n]_o}{[ML_n]_{aq.}} = K_d \quad \text{وبما ان}$$

(الاشارة aq. تعني كطور مائي و 0 تعني طور عضوي)

$$[ML_n]_{aq.} = \frac{[ML_n]_o}{K_d} \quad \text{أو}$$

ويتحوي هذه القيم في المعادلة رقم (١٠) ينتج :

$$\frac{\bar{K}}{[H^+]^n} = \frac{[ML_n]_o}{K_d [M^{n+}]_{aq.}}$$

أو

$$\frac{\bar{K} \cdot K_d}{[H^+]^n} = \frac{[ML_n]_o}{[M^{n+}]_{aq.}} \quad \dots (11)$$

وبما ان K_d كمية ثابتة و K^- كمية ثابتة أيضا فان $K_d \cdot \bar{K}$ هي كمية ثابتة أيضا ولتكن K^* :

$$\frac{K^*}{[H^+]^n} = \frac{[ML_n]_o}{[M^{n+}]_{aq.}} \quad \dots (12)$$

سليكون
السيكونيد
السيكونيد

ويأخذ لوغاريتم طرفي المعادلة 12 ينتج :

$$\log K^* - n \log [H^+] = \log [ML_n]_0 - \log [M^{n+}]_{aq.}$$

E = فإذا كانت نسبة الاستخلاص في الطور العضوي

فان المتبقي في الطور المائي E \longrightarrow 100

ويتعويض هذه القيم في المعادلة السابقة ينتج :

$$M_{ML_n} = M_{ML_n} + nH^+$$

$$\log K^* - n \log [H^+] = \log E - \log (100-E)$$

$$\log K^* + npH = \log E - \log (100-E)$$

$$\log K^* + npH = \log E - \log (100-E) \dots (9-13)$$

E هي النسبة المئوية لاستخلاص ايون الفلز المذاب الذي تكافؤه n

و K* تعثل ثوابت تفكك المعقد MLn والكاشف HL ، ونسبة توزيعهم بين الطورين العضوي والمائي

عوضاً عن سيكونيد

من هذه المعادلة يتضح :

ان توزيع الفلز في نظام معين هو دالة للـ pH

وعند رسم E مقابل pH تنتج مجموعة من منحنيات سيكوميود (Sigmoid Curves) أي منحنيات على شكل حرف S (اتجاه كل منحنى على المحور الذي يمثل pH يعتمد على قيمة K*)



٤٣٢

توزيع الفلز في MLn

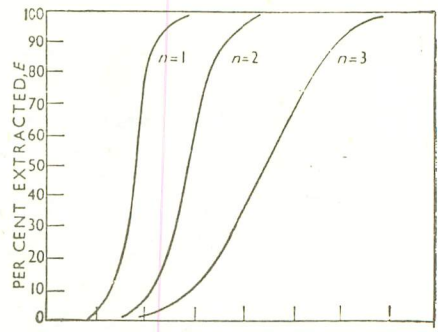
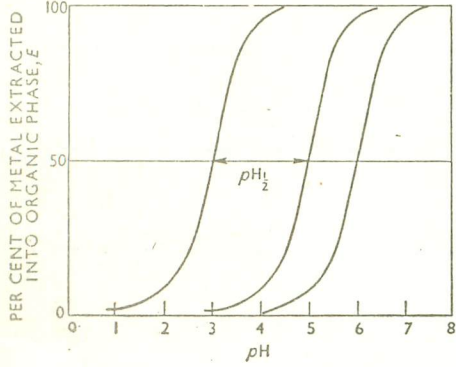
$\log K + n pH = \log E - \log M$ عندما $D = pH$

pH

(الشكل ٩ - ١) وانحدار كل منها يعتمد على قيمة n (تكافؤ)

الفلز (الشكل ٩ - ١ "ب") : $M^{n+} + nHL \rightleftharpoons ML_n + nH^+$

النسبة المئوية المستخلص (E) للاستخلاص



(1)

(شكل رقم ٩ - ١) : العلاقة بين النسبة المئوية المستخلصة للاستخلاص وال pH

وبالرجوع الى معادلة تكوين المعقد : $M^{n+} + nHL \rightleftharpoons ML_n + nH^+$

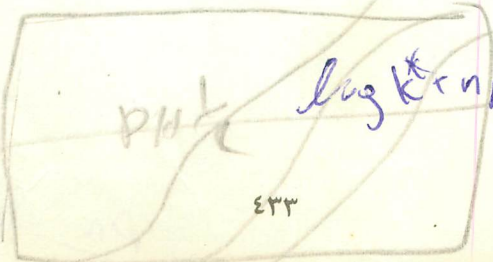


يتضح ان انخفاض تركيز H^+ في المحلول يؤدي الى اتجاه التفاعل نحو اليمين ، أى في صالح تكوين المعقد ML_n

وبالطبع فان زيادة تركيز الكاشف HL يؤدي ايضا الى اتجاه التفاعل نحو اليمين ، ولكن تخيير في قيمة pH مقداره وحدة واحدة يعادل تغيير في قيمة تركيز الكاشف مقداره عشرة اضعاف .

ان زيادة تركيز الكاشف بهذا الشكل هو امر غير واقعي بينما من السهل السيطرة

على pH المحلول



$\log K + n pH = \log E - \log M$

EDTA

دايتا زونان
دايتا زونان

والجدول رقم ٩ - ١٢ يبين أفضل pH لاستخلاص بعض الايونات الفلزية بوجود كاشف الدايتيازون كعامل تعقيد والكلوروفورم كمذيب عضوي :

ايون الفلز	CuII	HgII	Ag	Sn	Co	Ni,Zn
احسن pH للاستخلاص	١	١-٢	١-٢	٦-٩	٧-٩	٨ - ١١

جدول رقم (٩ - ٢) أفضل دالة حامضية لاستخلاص بعض الايونات

واضح من الجدول رقم (٩ - ٢) ان السيطرة على pH المحلول هي ان السيطرة على pH المحلول (باستخدام محلول منظم مثلا) تتيح استخلاص الايونات التي تقع ضمن حدود هذه المنطقة من الـ pH مضافا لها ايونات الفلزات التي يمكن ان تستخلص بمحلول له pH اوطأ .

وعلى هذا فهناك امكانية فصل مجموعة النحاس والزنبق والفضة (pH واطي ١ - ٢) عن المجموعة الاخرى في الجدول (pH عال ٦ - ١١) والعكس غير صحيح ، اي في $pH = ٧$ مثلا يستخلص كل من الكوبلت والقصدير اضافة الى الفضة والزنبق والنحاس .

كما ان استخدام عوامل الحجب (المسك) يساعد في جعل طريقة الفصل انتقائية .

EDTA

مثال :
في $pH = ٢$ يستخلص النحاس الثنائي والزنبق الثنائي علي شكل دايتيازونات في رابع كلوريد الكربون (جدول رقم ٩ - ٢) ، ولكن عند اضافة محلول EDTA الي هذا النظام ، فسيحصل تنافس بين EDTA من جهة والدايتيازون من جهة اخرى علي ايتوني الزنبق والنحاس .

DA = 10
DA

مركبة النحاس
١٠٠٠
١٠٠٠

• وما ان معقد EDTA مع الزئبق هو اضعف من معقد الزئبق مع الدايتيازون •
 والعكس صحيح بالنسبة للنحاس ، حيث ان معقده مع EDTA هو الاقوى •
 فالنتيجة سيقف النحاس على شكل معقد مع EDTA ذائب في الطور المائي •
 بينما يكون الزئبق معقدا مع الدايتيازون ذائب مع رابع كلوريد الكابون •
 K_{ex} لمعقد الدايتيازون مع الزئبق = ١٠٠ ومع النحاس = ١٠ •
 K_F معقد الزئبق مع ال EDTA = ٢١٩١٠ ومع النحاس = ١٨٨١٠ •
 هذا يعني ان العطية تودي الى استخلاص الزئبق دون النحاس •

وبالطبع يمكن استخدام عوامل حجب (مواسك) اخرى حسب الحالة
 كاستخدام السبترات او التترترات او السيانيد ... الخ •

$pH_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{n} \log K^* - \log K^*$

ان المصطلح $pH_{\frac{1}{2}}$ يمثل قيمة pH التي يتم عندها استخلاص ٥٠% من
 ايون الفلز (أي عندما تكون $E = ٥٠$)

وعند تعويض قيمة $E = ٥٠$ في المعادلة ٩ - ١٣ ينتج

$\log K^* + n \log 50 = \log 50 - \log (100 - 50)$

$\therefore \log K^* + n pH_{\frac{1}{2}} = 0.0$

$pH_{\frac{1}{2}} = - \frac{1}{n} \log K^*$ (9-14)

$K^* = \text{استخلاص المعقد}$

هذه المعادلة تبين ان بالامكان فصل ايوني فلزين عن بعضهما البعض اذا كان
 الفرق في $P^{\frac{1}{2}}$ استخلاص كل منهما بعيدا عن الاخر •

والعلاقة بين معامل الاستخلاص α للايوتين الفلزين A و B و $pH_{\frac{1}{2}}$

هي كما يلي : $\alpha = \frac{D_A}{D_B} = 10^{n (pH_{\frac{1}{2} B} - pH_{\frac{1}{2} A})}$

$10^{n (pH_{\frac{1}{2} B} - pH_{\frac{1}{2} A})}$

العلاقة بين معاملي التفاف و pH

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} = 10^n \Delta pH_{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (9-15) \text{ أو}$$

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} = 10^n \Delta pH_{\frac{1}{2}}$$

• منع المعادلة تصح فقط عند تساوي التكافؤ n لأيوني الفلزين A و B

مثال :

كم ينبغي ان يكون الفرق في $pH_{\frac{1}{2}}$ لغرض استخلاص 99% من ايون الفلز A ($D_A = 99$) و 1% من ايون الفلز B ($D_B = 0.01$) على شكل معقدات اذا كان .

- أ) A و B ثنائية التكافؤ
- ب) A و B ثلاثية التكافؤ

الجواب :

أ) عندما A و B ثنائية التكافؤ فان $n = 2$

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} = 10^n \Delta pH_{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha = \frac{99}{0.01} = 10^2 \Delta pH_{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} = 10^n \Delta pH_{\frac{1}{2}}$$

* وبأخذ لوغاريتم الطرفين ينتج

$$\log \frac{99}{0.01} = 2 \Delta pH_{\frac{1}{2}} \quad \log 10$$

2.3 >

2.3 >

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} = 10^n \Delta pH_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{99}{0.01} = 10^2 \Delta pH_{\frac{1}{2}}$$

بسط المعادلتين
بالتفاضل مع الطرفين

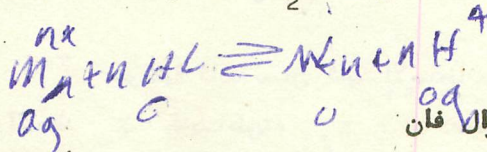
$$\alpha = \frac{DA}{DB} = 10^4 \text{ DMP}$$

ولغرض التقريب نغرض ان

$$10000 \approx \frac{99}{0.01} \quad \therefore \log 10^4 = 4 = 2 \quad \Delta p_{H_{\frac{1}{2}}}$$

$$Dp_{H_{\frac{1}{2}}} = \frac{4}{2} = 2$$

$$\therefore \Delta p_{H_{\frac{1}{2}}} = \frac{4}{2} = 2$$



ب) وعلى نفس المنوال فان

$$\log 10^4 = 4 = 3 \quad \Delta p_{H_{\frac{1}{2}}}$$

$$\therefore \Delta p_{H_{\frac{1}{2}}} = \frac{4}{3} = 1.33$$

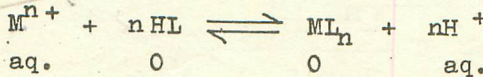
$$1.33 = \frac{4}{3} \quad \therefore$$

والواقع فان التجارب العملية تعزز هذه المعطيات •

Extraction Constant (Kex.)

ثابت الاستخلاص

عند اجراء عملية الاستخلاص يذاب الكاشف أو العضيدة عادة في مذيب عضوى مناسب ويضاف الى الطور المائي المذاب فيه الايون الفلزى • وبعد الاضافة يتكون المعقد ويتوزع بين الطورين العضوى والمائي ، والعملية تخضع للتوازن العام التالي :



$$\alpha = \frac{DA}{DB} = 10^n (p_{H_{\frac{1}{2}A}} - p_{H_{\frac{1}{2}B}})$$

$$10^4 (p_{H_{\frac{1}{2}B}} - p_{H_{\frac{1}{2}A}})$$