

## **الباب الثاني**

**تركيبية وصفات المبادلات الأيونية**

**Structure and Properties  
of Ion Exchangers**

obeikandi.com

ظهرت منتجات عديدة مختلفة مصنعة وغير مصنعة لمبادلات أيونية والأهم في ذلك هو للمبادلات الأيونية الراتنجية (الصفغية) مبادلات أيونية - فحوم نباتية، مبادلات أيونية معدنية، مبادلات أيونية محضرة غير عضوية، وأنواع أخرى عديدة من المبادلات ولكن الآن ليست ذات أهمية، وما زال هناك العديد من المبادلات الأيونية يمكن استخدامها لأغراض خاصة. والتركيب الأساسي لدولاب العمل. هو نفس الشكل البنائي من حيث هيكل المبادل الأيوني وبالشحنة الفائضة الكهربائية 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

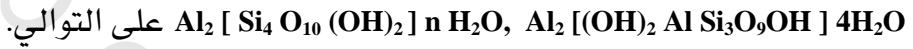
الشائع من المبادلات الأيونية المعدنية: هو سيليكات الألومنيوم البلورية. خصائص هذه المجموعة من المواد هو الزيوليت والذي يحوى معادن مثلاً analcite أنالكايت بتركيبية  $\text{Na} (\text{Si}_2 \text{AlO}_6) \text{H}_2\text{O}$  ، كابازيت chabzite بتركيبية  $\text{Ca, Na} (\text{Si}_2 \text{AlO}_6) 6\text{H}_2\text{O}$  وهارموتوم harmotome بتركيبية  $\text{K, Ba} (\text{Si}_6 \text{Al}_2\text{O}_{14}) \text{H}_2\text{O}$  ، هيولانديت heulandite بتركيبية  $\text{Si}_3$  بتركيبية  $\text{AIO}_6) 5\text{H}_2\text{O}$  و نتروليت natrolite بتركيبية  $\text{Na}_2 (\text{Si}_3 \text{AlO}_{10}) 2\text{H}_2\text{O}$ .

كل تلك المبادلات تأخذ شكل بنائي ثلاثي الأبعاد لممرات - مساحات داخلية متصلة في شبكة الألومونيوم والتركيبية الشبكية تتكون من رابع أكسيد السيليكون  $\text{SiO}_4$ .

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

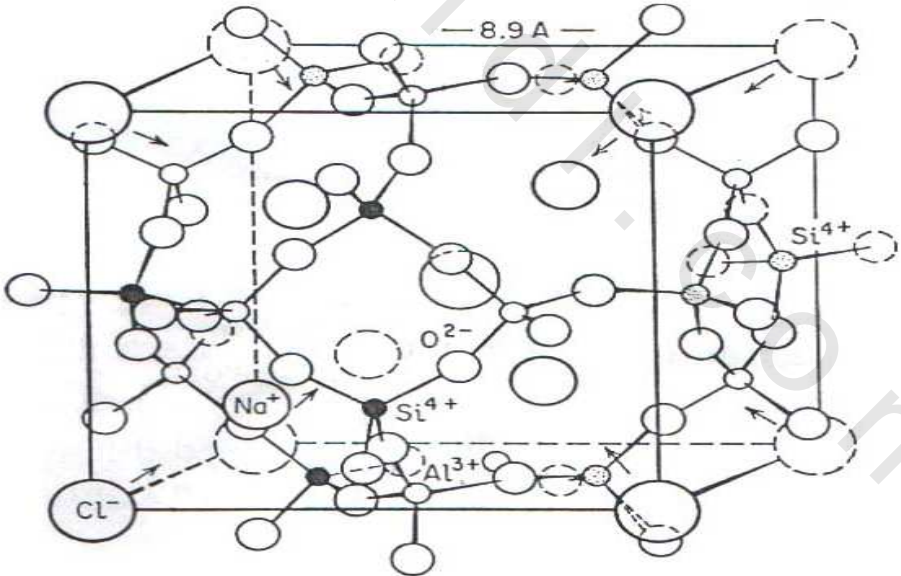
البنائي التركيب للمركب الصلب. هذه الأيونات تعمل على أنها أيونات عد أو مقابلة، وهذه الأيونات التي عليها تتم عملية التبادل مع غيرها من العناصر الأخرى المقابلة والمساوية لنفس الإشارة.

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 بتركيبة تقريبية:



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

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



شكل (1) تركيبة الصوداليت  $\text{Na}_4 [\text{Si}_3 \text{Al}_3 \text{ClO}_{12}]$  - حيث الأسهم تشير إلى القنوات التي تربط فجوات الشكل البنائي لمبادل سيليكات الألومنيوم .

سيليكات ألومونيوم أخرى كمبادلات أنيونية. والأمثلة لهذا النوع والحامل للأنيونات  $\text{OH}^-$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{PO}_4^{3-}$  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  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]$ ، أباتيت الهيدروكسيل  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  والزوليت - عبارة عن معادن معتدلة نسبيا ومقاومة للخدش. والفتحات أو المسامات لهذا النوع أقل اتساع في نصف القطر وهي حوالي من 3 وحتى 9 أنجستروم، وأكثر تماسكا عن المبادلات الأخرى، وأقل انتفاخا، والأيونات المتواجدة في الممرات تعتبر منعدمة الحرية. وهذا يعطى صفة التبادلية الاختيارية 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 - الكاتيوني هو بواسطة انصهار مخاليط من الصودا والبوتاسيوم - بوتاش والفلسبار - سيليكات الألومونيوم 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 تتبعا لعملية تجفيف للمادة الجيلاتينية المترسبة في التركيبة الكيميائية لها. هذا المبادل الجيلاتيني (البرميتيت) - **Permutite** مشابه للزيوليت الطبيعى.

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

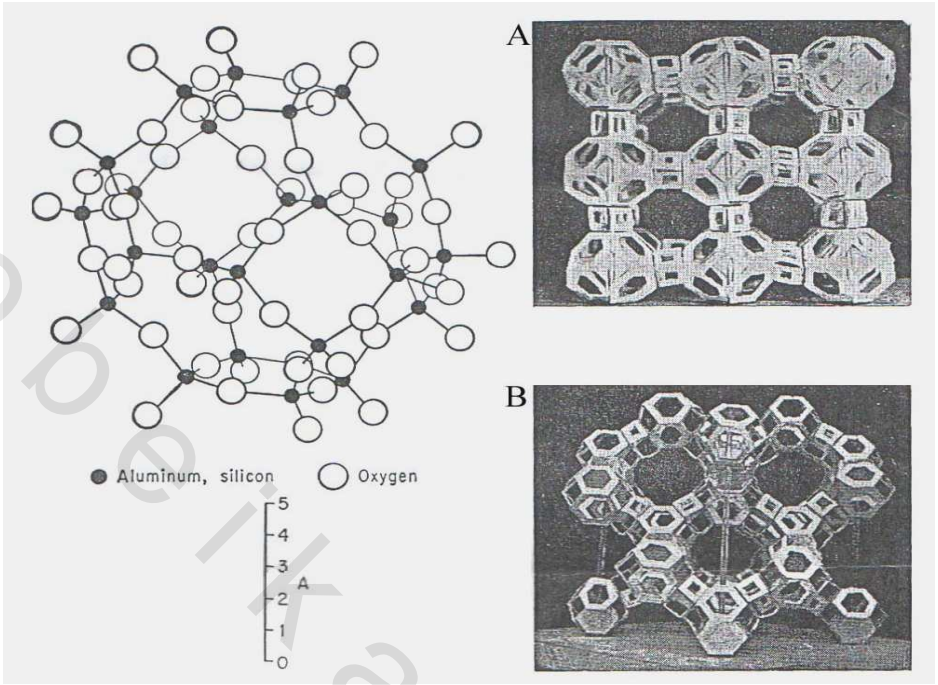
المائي، والتي تدخل البلورات عند حرارة عالية من المحلول المحتوي للسليكا، الألومينا... والقاعدة: هذه النواتج مشابهة للمواد الطبيعية، وهي مبادلات قليلة الأهمية معمليا. ومهما يكن، فإنه يمكن استخدامها كمواد ماصة ذات خصوصية عالية، وهذا بسبب ضيق اتساع الممرات لها وهي متماسكة. ولها القدرة للاختيارية لبعض العناصر 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 جزئياً أو كلياً بواسطة عناصر رباعية التكافؤ مثل: التيتانيوم، القصدير أو عناصر أخرى ثلاثية مثل المنجنيز، الفانديوم والفسفور. وعموما صفات تلك النواتج ليست مرضية.

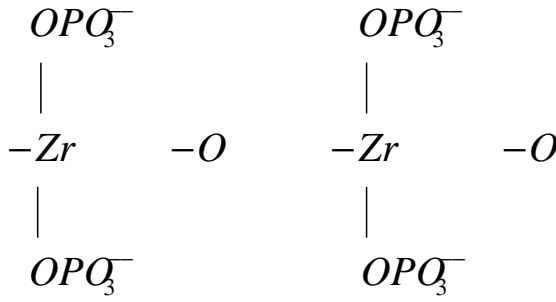
عديد من جلاتينات أكاسيد مائية والتي تشتمل أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$ ، كرومات  $Cr_2O_3$ ، أكسيد الألومونيوم  $Al_2O_3$ ، أكسيد البزموت  $Bi_2O_3$ ، أكسيد التيتانيوم  $TiO_3$ ، أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  أكسيد الثوريوم  $ThO_2$  أكسيد القصدير  $SnO_2$  أكسيد المولبيديوم  $MoO_3$  وأكسيد التنجستين  $WO_3$  - كل تلك مبادلات كاتيونية - أمفوتيرية عند قيم أرقام أيروجينية أعلى من قيمهم الكهربائية 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 ثنائي السطح ( الشمال ) حزمة وحدة مكعب ثنائي الأسطح كما في الشكل A ، والآخر كما في الشكل B

حديثاً أمكن تحضير مبادلات كاتيونية بصفات أكثر إرضاءً وذلك من أكاسيد المجموعة الرابعة مع مجاميع أكاسيد حمضية للمجموعة الخامسة والسادسة. مثل تلك الأنواع فوسفات الزركوتيوم بنسب متغيرة ما بين  $ZrO_2 : P_2O_5$  والتي أمكن تحضيرها بواسطة الترسيب مع فوسفات قاعدي أو حمض الفوسفوريك من محلول كلوريد الزركوتيوم. كذلك مواد أخرى مماثلة يمكن تحضيرها مستخدماً الزرنيخ والموليبيديك وأكسيد التنجستين بدلاً من حمض الفوسفوريك والتيتانيوم والقصدير والنوريوم. وناتج المحصلة لهذا المبادل لا يذوب في الماء. وعملية الترسيب وإيجاد الشكل التركيبي البنائي ليست محددة لأن. 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 (الصفية) 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 :



زرنبيخك      فوسفونيك      كربوكسيل      سلفونيك

وهو ما يعرف بالراتنجات الكاتيونية.

والمجاميع :



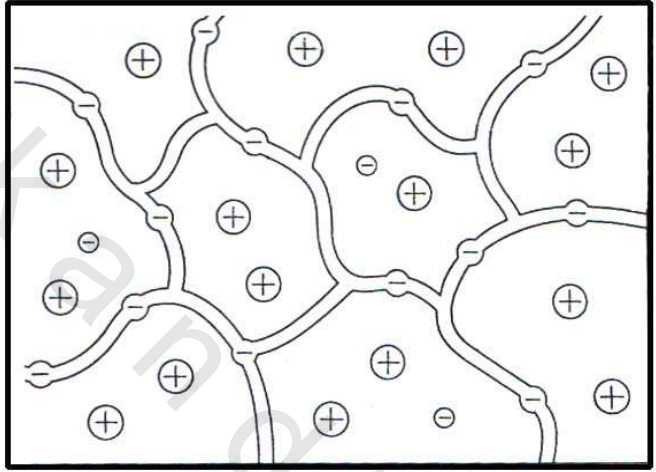
الألمونيوم      ثلاثى الألمونيوم      رباعى الألمونيوم      كبريتيد

في المبادلات الأنيونية .

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



وعند إدخال المجموعة الأيونية من المجموع 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 في مثل تلك الحالة يعتبر بلاستيكي ويمكن لها أن تتمدد أو تنتفخ في وجودها مع الماء. أنظر الشكل (3).



شكل (3) ترقية المبادل الأيوني

وهي غير متجانسة المرات. وعموما تعتمد الصفات الكيميائية على عدة عوامل وهي 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 الثابتة الكيميائية للراتنج الحرارية غير محددة. كما أن المواد التي تتلف الراتنجات تدريجياً هي الأكسدة، وهى فقد المجموعات الأيونية الثابتة - كما أن معظم الراتنجات التجارية الصناعية ثابتة تجاه كل المذيبات العضوية. ولكن بالنسبة للمواد المؤكسدة القوية فهى يمكن أن تتحطم. وعموما الراتنجات ثابتة في المدى من درجات الحرارة حتى حوالي  $100^{\circ}\text{C}$  وأكثر من ذلك تتفحم وهذا بالنسبة للراتنجات الكاتيونية وبالنسبة للراتنجات الأنيونية تصل حتى  $60^{\circ}\text{C}$ .

كما أن عدد الأيونات الثابتة فى الراتنج هو ما يحدد سعة الراتنج. وأن العامل المهم لمجموعات الحمض والقاعدة هو الشدة الأيونية، فالحمض الضعيف مثلاً - يمثل المجموعة الكربوكسيلية ( $\text{COO}^-$ ) وهذه المجموعة تتأين عند رقم أيديروجينى عال ما بين (5, 6) مثلاً ولكن ترتبط بأيون الأيدروجين عند رقم أيديروجينى أدنى (1, 2) مثلاً. كذلك المجموعة القوية للحمض ( $\text{SO}_3^-$ ) تتأين وحتى فى وجود رقم أيديروجينى أدنى. كذلك المجموعة القاعدية الضعيفة مثل مجموعة  $\text{NH}_3$ - تفقد بروتون مكونة مجموعة عديمة الشحنة مثل  $\text{NH}_2^-$ ، عند رقم أيديروجينى عال، ولكن القوية - المجموعة الرباعية  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+$  ثابتة التآين عند رقم أيديروجينى، وهذا يسبب التعادل المستمر للشحنات الثابتة مع زيادة أو نقص فى الرقم الأيديروجينى.

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

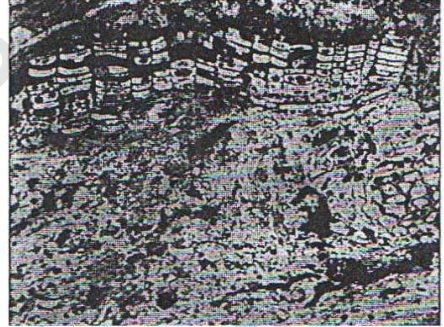
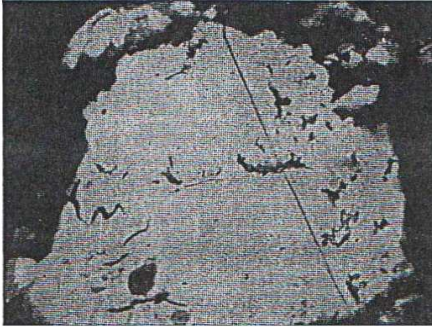
## Ion - Exchange Coals

## فحومات التبادل الأيوني:

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 الحجري 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 والبتيوميني (القارية) والإنتراسيت  
 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 (اليمن)، 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 أيوني جيلاتيني 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 lonogenic - حرة أيونية في مذيبات منها الكيروسين ثلاثي كلوروأنيلين أو كلوروفورم، زيلين 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، سهولة 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.

