Solvent Extraction Method

Assist Pro. Dr. Hasanain abdullsamad

الدراسات العليا / 2025 / محاضرة 2

- Is a Liquid – Liquid technique in which a solution (usually aqueous) is brought into contact with a second solvent (usual organic), essentially immiscible with the first , in order to bring about a transfer of one or more solutes into second solvent Chro. (LLC)

. الفصل هنا يتميز كونه بسيط و سهل ونظيف و سريع و كفؤ ودقيق حتى واو بكميات كبيرة من المذاب .
. يعتمد الفصل بصورة كبيرة على العينة الموجودة في الطور المائي .

Principles :

$K_d = [A]_a / [A]_b$

a & b are two immiscible solvents & K_d is distribution (or partition) coeff

يستخدم هنا [ ] يمثل التركيز عوضا عن الفعالية وعليه تستخدم هنا محاليل مخففة وان معامل الفعالية = ١

هنا المادة A هي بصيغتها البسيطة دون حدوث أي association or dissociation في أي من الطورين

لكن على عكس ذلك استخدم Distribution ratio (D) نسبة التوزيع وعليه ؟

$$D = (C_A)_a / (C_A)_b$$

حيث C_A تمثل تركيز المادة A في جميع صيغها

- اشتق القانون الاتي :-

$$X_a = a \{ (V_a) / (K_d V_o + V_a) \}_n \text{ ----- } (1)$$

$$\%X_a = 100 (X_a / a)$$

$$\%X_a (\text{or } \Delta_n) = 100 \{ V_a / (K_d V_o + V_a) \}_n \text{ -------- } (2)$$

$$X_a = a \{ 1 / (K_d + 1) \}_n \text{ ------- } (3) \qquad \text{if } V_a = V_o$$

حيث : Xa و a عدد غرامات (عدد مولات) المادة في الطور المائي **بعد** الاستخلاص و**قبل** الاستخلاص على التوالي . Va و Voحجمي الطور المائي والعضوي على التوالي . nعدد مرات الاستخلاص
(a – Xa)عدد غرامات او مولات المادة في الطور العضوي .

%E = (No. moles of sub. In organic phase / Total No. of moles) x 100

= 100 ([A]o Vo) / ([A]o Vo + [A]a Va)

وبقسمة البسط والمقام على [A]a Vo وتعويض Kd = [A]o / [A]a نحصل على

%E = 100 Kd / { Kd + (Va / Vo) } ----- (4)

If Va = Vo then

%E = 100 Kd / (Kd + 1) ---- ---- (5)

If Xa is fraction remaining unextracted

$X_a = V_a / (V_a + K_d V_o)$ ----- (6) for single extraction

$X_n = \{ (1 + K_d V_o) / V_a \}^{-n}$ for miltiextracion

$X_n = \{ 1 + (K_d V_t / n V_a) \}^{-n}$ ---------- (7)

Vt is finite volume

When $n \rightarrow \infty$

$X_\infty = e^{-V_t K_d / V_a}$ --------- (8)

بعض الأمثلة عن الاستخلاص :

1) For a system with Kd = 2 , compare the fraction of solute remaining unextracted for the following situation **1**) single extraction with an equal volume of organic solvent

2) five extraction of same total amount of organic solvent and 3) limiting case of infinite number extraction with same total amount of solvent

$$Xa = Va / (Va + D\,Vo) = 1 / (1 + D) = 1 / 3 = 0.333$$

$$Xn = \{ 1 + (D\,Vt / n\,Va) \}^{-n} = X5 = \{ 1 + (D\,Vt / n\,Va) \}^{-5} = (1 + 2/5)^{-5}$$

$$= - (1.4)^{-5} = 0.186$$

$$X\infty = e\text{-}Vt\,D / Va = e\text{-}2 = 0.135$$

3) 100 ml of aqueous solution containing 1 g. of subs. Calculate the amount subs. remaining in aqueous phase in each of the following cases (K_d = 10)

a) single extraction by using of 90 ml organic solvent

b) = = = = = 30 = = =

c) three extractions = = = 30 = = =

4) If 50 ml of aqueous solution of comp. X (K_d = 2.7) ,contains 4.5 g . calculate

a) How many ml of ether require for single extraction to get 99% of x

b) How many no. of extraction of 50 ml from ether to get 99 % of x

(the answer a = 1.83 L b = 4)

5) After single extraction it was fond 90% of comp. A & 5 % of comp. B in organic phase . Calculate the separation factor , assuming volume ratio of a) 1 & b) = 0.5 (Answer a= 173 & b = 17.3)

6) Comps A & B having K_d of 5 & 0.5 respectively .Calculate

a) volume ratio to get 99% of X (single extraction)

b) E% of B (supposing that two comps having same amount at the beginning of Extraction) (Answer a) 19 : 1 b) 90.5 %)

7) 50 ml of aqueous solution of M^{2+} (5×10^{-3} M) , in equilibrium with 20 ml ether containing excess acetophenon ligand ($M^{2+} + 2L \equiv\equiv\equiv ML_2$) . If 94 % of complex Extracted in ether layer , calculate K* (where $K^* = [ML_2]_o / [M^{2+}]_a$

الحل

$50 \times 5 \times 10^{-3} = 0.25$ m.mole (total)

$0.25 \times 0.94 = 0.235$ m.mole in org. phase

$0.235 / 20 = 0.01175$ mM

$0.25 - 0.235 = 0.015$ m.mole in aqueous phase

$0.015 / 50 = 0.0003$ mM

$K^* = 0.01175 / 0.0003 = 39.17$

او حل ثاني

$\%E = 100\ K_d / \{ K_d + (V_a / V_o) \}$

$94 = 100 K_d / (K_d + (50/20))$

$0.94 = K_d / (K + 2.5)$

$= 0.94\ K + 2.35$

$0.06\ K_d = 2.35$

$K_d = 39.17$

او حل ثالث بأستخدام القانون التالي

$K_d = E / (100-E) \times V_a / V_o$

8) Such solute was removed by percentage of 96% from 100 ml aqueous phase, by using two parts of 50 ml organic phase . Calculate distribution ratio of solute (ans= 8)

الحل

$X\%(\text{ remaining unextracted }) = [100\ va / (\ D\ vo + va\ )]^{n}$

$100 - 96 = 4$

$0.04 = [\ 100/\ 50D + 100\ ]^{2}$

$0.2 = 100 / (\ 50D + 100)$

$10D + 20 = 100$

$D = 8$

استخلاص اكثر من مادة

α (sparation factor) = $K_{d(1)} / K_{d(2)}$

كلما كانت قيمة α اكبر او اصغر من 1 بكثير كلما كان الفصل افضل وكمي وأكثر كفاءة .
يلاحظ من الجدول ادناه انه لحصول فصل افضل (اكبر كميه من 1 واقل كميه من 2) وجب ان تكون اقل قيمة لـ α هي 100000
حصول على 99% = 1% و 1% = 2% هذا على شرط استخلاص واحد . لكن لو كان اكثر من استخلاص فانه سوف يكون الفصل غير جيد وغير كمي

2% extracted	1% extracted	α	$K_{d(2)}$	$K_{d(1)}$
90.9	99	10	10	100
50.0	99	100	1.0	100
9.1	99	1000	0.1	100
1.0	99	10000	0.01	100
0.1	99	100000	0.001	100

لاحظ المثال الاتي :

لو كانت $K_{d(2)} = 0.1$ & $K_{d(1)} = 10$

عند استخلاص واحد ($\alpha = 10 : 1$) 2 = 9.1% & 1% = 90.1%

عند استخلاص ثاني ($\alpha = 5.7 : 1$) 2% = 17.4% & 1% = 99.2%

لاحظ انه من المثال اعلاه : صح ان نسبة المادة 1 ازدادت في الاستخلاص الثاني (اكثر كميا) لكن في نفس الوقت ازدادت كمية المادة 2 (فصل غير جيد) . بمعني ثاني انه بزيادة عدد مرات الاستخلاص صح سيكون اكثر كمي لكن في نفس الوقت الفصل غير كفؤ . وعليه وجب عمل موازنة بين الاستخلاص الكمي وبين كفاءة الفصل ويتم ذلك من خلال الدالة الحامضية. ويمكن كذلك ضبط الفصل من خلال السيطرة على النسبة الحجمية V_o / V_a من خلال استخدام معادلة Bush – Densen وهي :-

$$V_o / V_a = (1 / K_{d(1)} K_{d(2)})^{1/2}$$

بالنسبة للمثال السابق فان

$$V_a = V_o (1 = V_o / V)$$

لما تكون قيمة K_d كبيرة هذا يعني نحتاج الي استخلاص واحد واذا كانت صغيرة الى عدة استخلاصات

Chelate effect of the complex formation :

1- The basic strength of chelating group.

استقرارية المعقد تزداد بزيادة (basic strength)

2- The nature of the donor atoms in the chelating agent

كلما ازدادت عدد الذرات الواهبة للإلكترونات كلما ازدادت الاستقرارية

3- Ring size -

(Five or six membered conjugated chelate rings are most stable caz. Min. strain)

4- Resonance & Strain effects

اكثر رنين هو اكثر استقرارية .

مثلا نلاحظ Cupper acetylacetonate أكثر استقرارا من Cupper chelate of salicyadoxime

وفيما يخص الـ steric hindrance نلاحظ ان 2,9-dimethylphenanthroline لا يكون معقد مع الحديد الثنائي عكس الحال مع الـ unsubstituted phenanthroline الذي يعطي

The influence of pH on the solvent extraction of metal chelate :

$$M^{+n} + n\,R^{-} \;<===>\; MR_n$$

ولأجل اعتبار التفاعل كميا فانه مبني على هذه الفرضيات :

1. وجود الكاشف والمعقد بصورة بسيطة وجزئيات غير متجمعة unassociatedفي كلا الطورين.
2. تأثير التمذوب solvation يجب ان يكون بعيدا عن عملية الاستخلاص.
3. تراكيز الجزئيات غير مشحونة للمذاب يجب ان تكون واطئة حتى يكون انحراف بسيط عن المثالية ideality

1 . توزيع الكاشف الكيليتي بين الطورين العضوي والمائي

$$n\,(HR)_o \xleftrightarrow{K_{d(HR)}} n(HR)_a$$

$$K_{d(HR)} = [HR]_o^n / [HR]_a^n$$

2- تأين الكاشف في الطور المائي Ka

$$n(HR)_a \xleftrightarrow{K_a} nHa^+ + n\,Ra^-$$

$$K_a = [H^+]_a^n\,[R^-]_a^n / [HR]_a^n$$

3- تكوين معقد في الطور المائي Kf

$$(M^{n+})_a + (n\,R^-)_a \xleftrightarrow{K_f} (MR_n)_a$$

$$K_f = [MR]_a / [M^{n+}]_a [R^-]_a^n$$

4 - توزيع المعقد بين الطور المائي والطور العضوي

$$(MR_n)_a \xleftrightarrow{K_{d(MRn)}} (MR_n)_o$$

$$K_{d(MRn)} = [MR_n]_o / [MR_n]_a$$

$$(M^{n+})_a + n(HR)_o \xrightleftharpoons{} (MR_n)_o + n(H^+)_a$$

$$K_{ex} = \{ [MR_n]_o + [H^+]_a^n \} / \{ [M^{n+}]_a + [HR]_o^n \}$$

The dist. Ratio (D) of the extracted metal as complex into organic phase to that remaining in all forms in the aqueous

$$D = [MR_n]_o / \{ [MR_n]_a + [M^{n+}]_a \}$$

واهمال الصنف $[MR_n]_a$ فان

$$D = [MR_n]_o / [M^{n+}]_a^n$$

$$D = K_{ex} [HR]_o^n / [H^+]_a$$

و بأخذ لوغارتيم الطرفين

$$\mathbf{\log D = \log K_{ex} + n \log[HR]_o + n\, pH}$$

ويتضح ان نسبة التوزيع تعتمد على الاس الهيدروجيني للوسط المائي

If $[HR]_o$ is const. so :

$D = K_* / [H^+]_{an}$ where $K_* = K_{ex} [HR]_o^n$

$E/(100-E) = D$

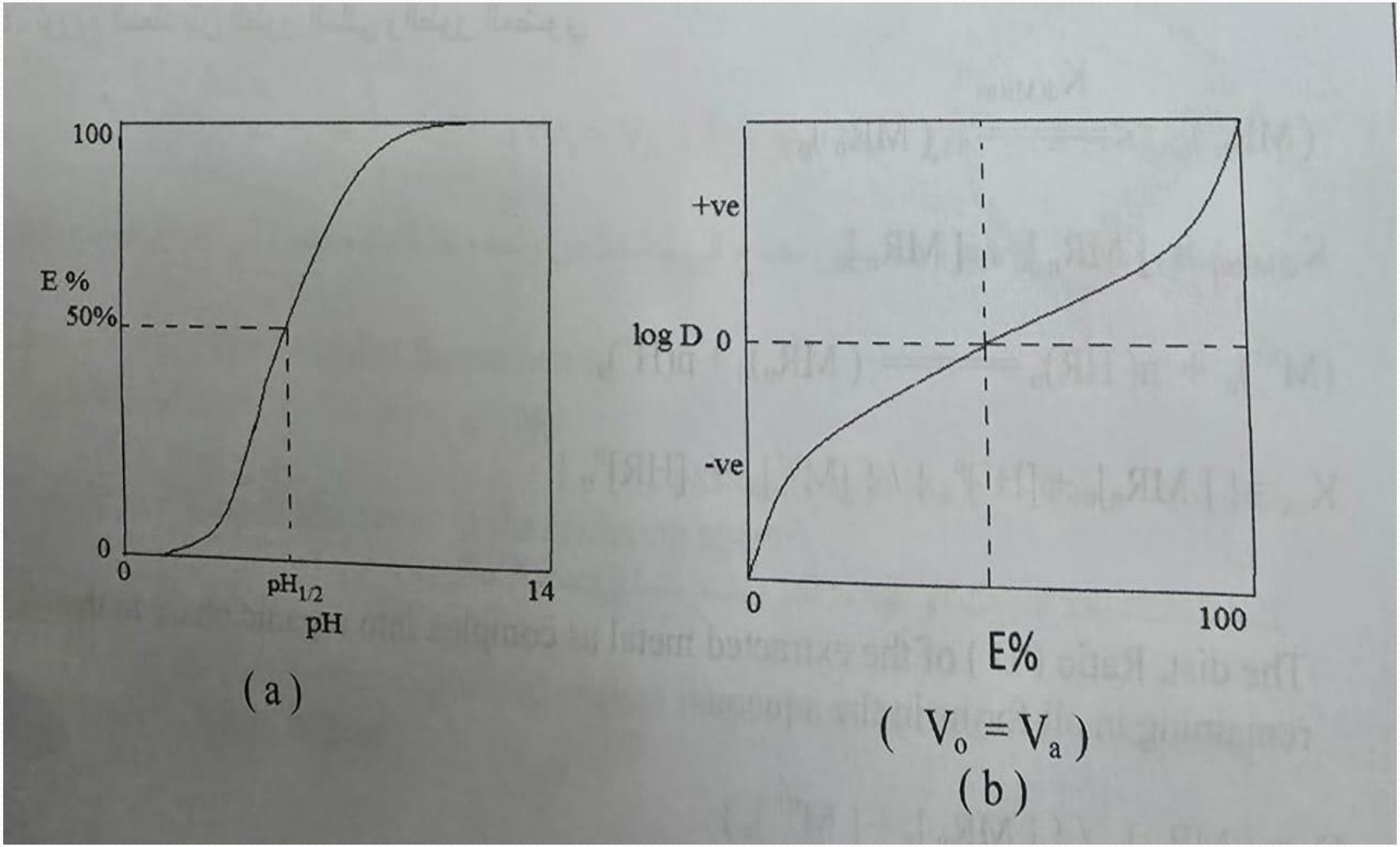
$\log E - \log (100 - E) = \log D = \log K_* + n\ pH$ in case %E = 50%

$pH_{1/2} = - (1/ n) \log K_*$

$\log D = n\ pH - n\ pH_{1/2} = n (pH - pH_{1/2})$ if two substances

$\log \alpha = \log D_1 - \log D_2 = n_1 (pH - pH_{1/2\,(1)}) - n_2 (pH - pH_{1/2\,(2)})$ if $n_1 = n_2$

$\log \alpha = n \Delta pH_{1/2}$


100
E %
50%
0
0
pH1/2
14
pH
(a)
+ve
log D 0
-ve
0
100
E%
(Vo = Va)
(b)

The relation between D & Kd :

تعتمد على الدالة الحامضية اذا كان قاعديا او حامضيا كما مبين ادناه

$$D = [HA]_o / ([HA]_a + [A^-]_a) \quad \text{---------- (9)}$$

$$K_a (HA)_a \xleftrightarrow{Ka} (H^+)_a + (A^-)_a$$

$$[A^-]_a = K_a [HA]_a / [H^+]_a \quad \text{---------- (10)}$$

$$K_d = [HA]_o / [HA]_a \quad \text{---------- (11)}$$

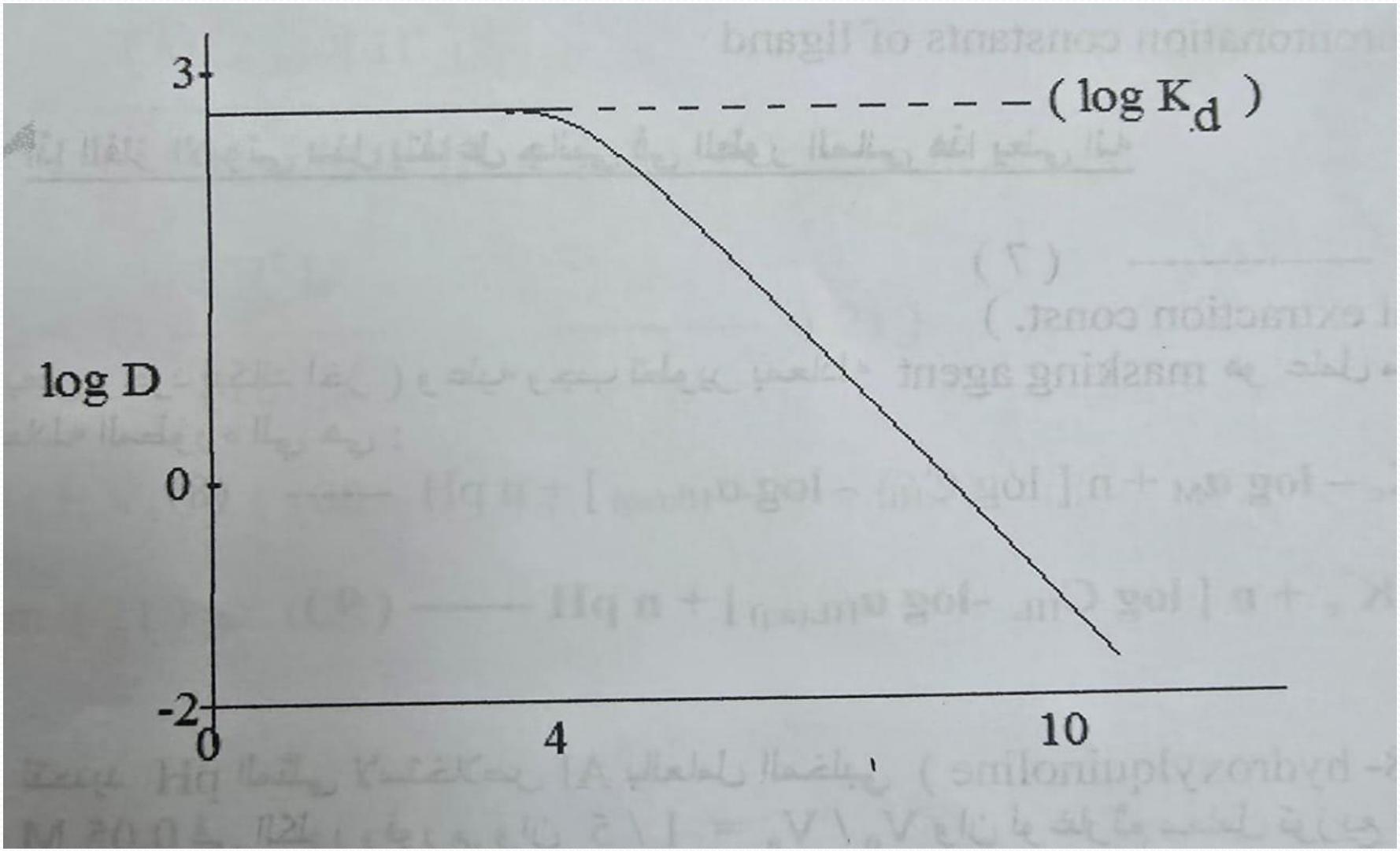
بتعويض (10) في (9) وتقسيم البسط والمقام على $[HA]_a$ نحصل على

$$D = K_d / 1 + (K_a / [H^+]_a) \quad \text{---------- (12)}$$

عند قيمة pH واطئة (محيط حامضي) فان [H+] تكون عالية وان المقدار $Ka / [H+]a$ يكون صغير ويهمل وتكون هنا $D \approx Kd$

ويكون الاستخلاص بكفاءة اعلى (لأن المعروف انه كلما كانت D عالية فانه اكثر كفاءة في الاستخلاص لان [HA]o تكون كبيرة). كما واضح من الشكل ادناه لحامض البنزويك حيث يلاحظ انه $D \approx Kd$ عند $pH < 4$

اما في المحيط القاعدي لا يحصل هذا الشي لان المقدار $Ka / [H+]a$ يكون كبير وبالتالي D تقترب من الصفر



(حامض البنزويك)

Extraction equilibrium for chelates :

المعقدات الفلزية هي اكثر ذوبانا في الطور العضوي منه المائي وهذا يعني من الممكن نقل العنصر الفلزي الى الطور العضوي وبكفاءة عالية وبظروف معينه من pH المذيب والتركيز

- ولأجل تبسيط الحسابات وجب الاعتماد على بعض الافتراضات ومنها :

١- أهمال العامل المخلبي في الماء

٢- ان MLn هو فقط المتكون للمواد المستخلصة

٣- العامل المخلبي هو احادي القاعدة

٤- أن لا يدخل الايون الفلزي باي تفاعلات جانبية في المحيط الحامضي وعليه فان عملية الاستخلاص تتبع

$$M^{n+}(aq) + n\,HL(org) \Longleftrightarrow MLn(org) + n\,H^{+}(aq)$$

K_e is extraction const.

Suppose that ( ) & [ ] represent organic & aqueous phases respectively

$K_e = (MLn)[H^{+}]^n / [M^{n+}](HL)^n$ --------- (1)

$DM = (MLn) / [M^{n+}] = K_e \{ (HL) / [H^{+}] \}^n$ ---------- (2)

$\log DM = \log K_e + n \log (HL) + n\,pH$ ---------- (3)

$(HL) = C_{HL} / \alpha_{HL}$ ---------- (4)

where : $\log (HL) = \log C_{HL} - \log \alpha_{HL}(aq)$

$\alpha_{HL}(aq) = 1 + \{ [H^{+}] K_2 + 1 / ([H^{+}] K_1) \}^* 1 / d_{HL} (V_a / V_o)$ ------- (5)

$\log DM = \log K_e + n (\log C_{HL} - \log \alpha_{HL}(aq)) + n\,pH$ ---------- (6)

so $d_{HL} = (HL)_n / [HL]_n$ (d_{HL} (is same Kd(HR)) is distribution coeff. of ligand)

K_1 & K_2 are protonation constants of ligand

اذا الفلز الايوني دخل بتفاعل جانبي في الطور المائي هذا يعني انه

$K^{*}_{e} = K_e / \alpha_{M(X)}$ ---------- (7) (K^{*}_{e} is conditional extraction const.)

(يعني وجود ليكاند اخر) وعليه وجب تطويرها بمعادلة masking agent هو عامل محجب x حيث المعادلة المطورة هي :

$\log D^{*}_{M} = \log K_e - \log \alpha_M + n [\log C_{HL} - \log \alpha_{HL(aq)}] + n\ pH$ ------ (8)

From eq . (7)

$\log D^{*}_{M} = \log K^{*}_{e} + n [\log C_{HL} - \log \alpha_{HL(aq)}] + n\ pH$ ------- (9)

Ex:

لتحديد pH المثلى لاستخلاص Alبالعامل المخلبي (8- hydroxylquinoline) Oxine بتركيز 0.05M في الكلوروفورم. وان $V_a / V_o = 1 / 5$ وان لوغاريتم معامل توزيع العامل المخلبي (d_{oxH}) = 2.6 , وان $\log K_e = -5.22$ وثوابت برتنة العامل المخلبي $\log K_1$ و $\log K_2$ هما (9.9 , 5) على التوالي علما ($\log \alpha_{Al(OH)} = 0.1$) هذه القيمة تعطى في حالة وجود تفاعل جانبي للـ Al

الحل :

نجرب pH = 4 , 5 & 10 ونلاحظ ايهم افضل عند استخدام استخلاص واحد

نجرب : pH = 4 نستخدم المعادلات 17 و 19 و 2

$$\alpha_{ox(aq)} = 1 + \{ [H^+] K_2 + 1 / ([H^+] K_1) \} 1 / d_{HL} (V_a / V_o)$$

$$= 1 + (10^{-4} \times 10^{5} + 10^{4} \times 10^{-9.9}) \times 10^{-2.6} \times 5 = 1.126 \log \alpha_{ox(aq)} = 0.05$$

$$\log D_{*M} = \log K_e - \log \alpha_M + n [\log C_{HL} - \log \alpha_{HL(aq)}] + n \, pH$$

$$\log D_{*Al} = - 5.22 - 0.1 + 3 (-1.3 - 0.05) + 3 \times 4 = 2.63$$

$$D_{*Al} = 427$$

$$X \%_a \, (\text{or } \Delta_n) = 100 \{ V_a / (K_d V_o + V_a) \}_n$$

$$\Delta_1 = 100 \{ 1 / [1 + K_d (V_o / V_a)] \} \; (\text{by divide on } V_a)$$

$$\Delta_1 = 100 \{ 1 / [1 + 427 \times (1 / 5)] \} = \mathbf{1.16\%}$$

وبنفس الطريقة نجرب **pH = 5** فتكون Δ_1 = **0.0016 %**

وعند **pH = 10** فتكون Δ_1 = **0.33 %**

اذن الافضل **pH = 5**

Distribution ratio of complexes :

For a single chelate complex

$$M_a^{n+} + nHL_o \xrightleftharpoons{K_{ex}} ML_{n(o)} + n\,H_a^{+}$$

$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_o\,[H^+]_a^n}{[M^{n+}]_a\,[HL]_o^n}$$

$$= D\,\frac{[H^+]_a^n}{[HL]_o^n}$$

$$D = (E\,V_a) / (100 - E)\,V_o \quad \text{---------- (22)}$$

From (21) & (22)

$$K_{ex} = \frac{E}{(100 - E)} \times \frac{V_a}{V_o} \times \frac{[H^+]_a^n}{[HL]_o^n} \quad (23)$$

اشتق المعادلة اعلاه

Ex :

A metal ion M^{2+} is 33 % extracted as ML_2 from 100 ml of 10^{-5} M solution metal ion of pH = 5,with 20 ml of 10^{-3} M solution of a chelating agent HL in an organic solvent . Calculate the percentage extraction expected for the same metal ion of pH = 6 using 50 ml of 5×10^{-4} M reagent .

from eq. (23)

$K_{ex} = (33 / 67) \times (100 / 20) \times (10^{-5} / 10^{-3})^2 = 2.5 \times 10^{-4}$

$2.5 \times 10^{-4} = \{ E / (100 - E) \} \times (100 / 50) \times (10^{-6} / 5 \times 10^{-4})^2$ E = 96.9 %

اذا كان ثابت الاستخلاص لاستخلاص M^{2+} على شكل معقد ML_2 هو $2.5x\ 10^{-4}$ احسب النسبة المئوية للاستخلاص في الحالات التالية :

١- حجم الطور المائي = 100، حجم الطور العضوي = 20 ، الدالة الحامضية = 5 ، تركيز العامل المخلبي $1X10^{-3}$ المولاري (ج١ 33%)

٢- حجم الطور المائي = 100، حجم الطور العضوي = 20 ، الدالة الحامضية = 6 ، تركيز العامل المخلبي $1X10^{-3}$ المولاري (ج١ 98%)

٣- حجم الطور المائي = 100، حجم الطور العضوي = 20 ، الدالة الحامضية = 5 ، تركيز العامل المخلبي $1X10^{-1}$ المولاري (ج١ 99.98%)

٤- حجم الطور المائي = 100، حجم الطور العضوي = 50 ، الدالة الحامضية = 5 ، تركيز العامل المخلبي $1X10^{-3}$ المولاري (ج١ 55.56%)

٥- حجم الطور المائي = 50 ، حجم الطور العضوي = 20 ، الدالة الحامضية = 5 ، تركيز العامل المخلبي $1X10^{-3}$ المولاري (ج١ 50%)

العوامل التي تزيد من النسبة المئوية

١- قلة في Va / Vo أي قلة في البسط أو زيادة المقام

٢- زيادة الدالة الحامضية

٣- قلة تركيز العامل المخلبي

The relation of pH1/2 with(KD,r , KD,c , βn and Ka):

$$pH_{1/2} = \log \frac{K_{D,r}}{K_a} - \frac{\log K_{D,c}\,\beta_n}{n} - \log [HL]_o \qquad \text{---------} \qquad (24)$$

$K_{D,r}$ & $K_{D,c}$ are distribution constants for chelate & complex respectively K_a & β_n are dissoc. const. of reagent & overall stability const. of complex respectively n & $[HL]_o$ are charge of metal ion (No. moles of reagent) & concn. of reagent in the organic phase $pH_{1/2}$ is the pH when D = 1 (when $V_o = V_a$ & 50% of substant extracted in org. phase)

$$n\,(pH_{1/2} - pH) = \log \{ (100 - E) / E \times (V_o / V_a) \} \qquad \text{----------} \qquad (25)$$

100 – E is unextracted sub. So

% unextracted = (100 - E) / E

$$D = \frac{K_{D,c}}{1 + \{ [H^+]^n K^n_{D,r} / \beta_n K_a^n [HL]_o^n \}} \qquad \text{----------} \qquad (26)$$

Ex;

Geiger & Sandell reported for the extraction of Cu^{2+} with dithizone from water intoCCl_4 , the following values $K_a = 3 \times 10^{-5}$, $K_{D,r} = 1.1 \times 10^{4}$, $K_{D,c} = 7 \times 10^{4}$ and $\beta_n = 5 \times 10^{22}$. If 100 ml of an aqueous solution containing 10^{-7} M Cu^{2+} in a) 1 M HCl & b) 0.1 M HCl is extracted with 10 ml of (0.01 % dithizone in CCl_4) 4×10^{-4} M HL. Calculate $pH_{1/2}$ and the percentage of Cu^{2+} remaining unextracted in each case .

At 1 M HCl (pH = 0) :

From eq. (24)

$$pH_{1/2} = \log \frac{1.1 \times 10^{4}}{3 \times 10^{-5}} - \frac{\log 7 \times 10^{4} (5 \times 10^{22})}{2} - \log 4 \times 10^{-4} = -1.81$$

ولأجل استخراج قيمة النسبة المئوية للمادة غير مستخلصة نستخدم معادلة

$$2 (-1.8 - 0) = \log (10 / 100) + \log \{ (100 - E) / E \}$$

$$\log \{ (100 - E) / E \} = -2.62$$

$$(100 - E) / E = 2.4 \times 10^{-3}$$

$$(100 - E) = 0.24\%$$

ويمكن ايجاد القيمة (E – 100) من المعادلة (26) مع اجراء بعض التقريبات ومعرفة ان كان من الممكن اجراء التقريب او لا من خلال مقارنة القيمتين للـ (E – 100)

اذا كان الحد الثاني لمقام المعادلة (26) اكبر بكثير من 1 وعليه فان الـ 1في مقام المعادلة يهمل وتصبح معادله (26) هي :

$$D^{*} = \frac{\{ K_a [HL]_o \}^n}{\{ K_{D,r} [H^+] \}^n} \times K_{D,c} \beta_n \text{ -------- (27)}$$

الان نجد قيمة الحد الثاني لمقام المعادلة (26) لاجل المقارنه مع الواحد

$$\frac{[H+]^n \; K_{D,r}}{\beta n \; Ka^n \; [HL]_o^n} = \frac{(1)^2 \quad 1.1 \times 10^4}{5 \times 10^{22} \times (3 \times 10^{-5})^2 \times (4 \times 10^{-4})^2} = 16.8$$

$1.168 < 1$

هذا يعني انه التقريب الحاصل في المعادلة ممكن $D = K_{D,c} / (16.8) = 7 \times 10^{4} / 16.8 = 4.1 \times 10^{3}$ وباستخدام المعادلة

$$D = E\, V_a / (100 - E)\, V_o \text{ ---------- } (28)$$

$$10E / (100 - E) = 4.1 \times 10^{3} \quad (100 - E) = \mathbf{0.243\ \%}$$

قارن هذه بالأولى (0.24 %) فانه لا يوجد فرق

In case of [H^{+}] = 0.1 (pH = 1) :

وبحساب الحد الثاني لمقام المعادلة (23) فيكون 0.168 وعليه فان $1 > 0.168$

$$D = K_{D,c} / 1.168 = 7 \times 10^{4} / 1.168 = 6 \times 10^{4}$$

وباستخدام معادلة (28) فانه

$$(100- E) = \mathbf{0.017\ \%}$$

اما في حالة التقريب لمعادلة (25) فان

$$(100- E) = \mathbf{0.0024\ \%}$$

لاحظ الفرق الكبير بين القراءتين

نستنتج من ذلك بان قيمة pH العالية (محيط قاعدي) فان الحد الثاني لمقام معادلة (26) يصبح صغيرا ويحذف وتصبح $D \approx K_{D,c}$ كما تم شرحه مسبقا .

تمرين :

مستخدما تعاريف D , KD,r , KD,c , β & Ka اشتق معادله (26)

$$D = C_{M(o)} / C_{M}(a) = [MLn]o / [MLn]a + [M^{n+}]a \quad \text{--------- (1)}$$

$$K_{D,c} = [MLn]o / [MLn]a \quad \text{----------(2)}$$

بقسمة بسط ومقام معادلة (1) على [MLn]a وبمساعدة معادلة (2) نحصل

$$D = \frac{K_{D,c}}{1 + [M^{n+}]a / [MLn]a} \quad \text{---- -------- (3)}$$

$$M + nL^{-} \overset{\beta_n}{<==>} MLn$$

$$\beta n = [MLn]a / [M^{n+}]a [L^{-}]a^{n}$$

$$[M^{+n}]a / [MLn]a = 1 / \beta n [L^{-}]a^{n} \quad \text{---------- (4)}$$

$$(HLn)a \overset{Ka}{<==>} (H^{+})a + (n L^{-})a$$

$$[L-]a^{n} = Ka^{n} [HLn]a^{n} / [H^{+}]an \quad \text{--------------- (5)}$$

5 into 4 we get

$$[M^{n+}]a / [MLn]a = [H^{+}]a^{n} / \beta n\, Ka^{n}\, [HLn]a^{n} \quad \text{--------- (6)}$$

بضرب بسط ومقام الطرف الايمن (للمعادلة 6) في $K^{n}D,r$

$$[M^{n+}]a / [MLn]a = [H^{+}]a^{n}\ K^{n}D,r / \beta n\, Ka^{n}\ K^{n}D,r\, [HLn]a^{n} \quad \text{---------- (7)}$$

$$KD,r = [HL]o / [HL]a$$

$$[HL]a^{n} = [HL]o^{n} / K^{n}D,r \quad \text{---------- (8)}$$

8 into 7 we get

$$[M^{n+}]a / [MLn]a = K^{n}D,r\, [H^{+}]a^{n} / \beta n\, Ka^{n}\, [HLn]o^{n} \quad \text{--------- (9)}$$

نعوض (9) في (3) نحصل على المعادلة (10)

$$D = \frac{KD,c}{1 + (K^{n}D,r\, [H^{+}]a^{n} / \beta n\, Ka^{n}\, [HLn]o^{n})} \quad \text{--------- (10)}$$

Determination of overall stability const. by solvent extraction method :

The distribution law (the ratio of activities or concentrations) of subs. in the two phases (immiscible liquids usually water & organic solvent).

DM & Kd(MLn) are distrib. ratio of metal in complex & distrib. Coeff. of complex respectively

قيمة D_M ربما تختلف عن قيمة $K_{d(MLn)}$ حتى في حالة نفس المادة ونفس المذيب وهذا ناتج عن ان المذاب يدخل تفاعلات جانبية كيميائية مع مكونات اخرى موجوده في احد الطورين او كليهما

If ( ) & [ ] represent concn. in organic & aqueous phases respectively

DM = (MLn) / CM ---------- (1) (where CM is total concn. of metal)

Kd(MLn) = (MLn) / [MLn] ------- (2)

From eq. 2 into 1

$$DM = K_{d(MLn)} [MLn] / ([M] + [ML] + [ML_2] + \text{-----}) \text{-------} (3)$$

$$M + L \xrightarrow{\beta_1} ML \quad ([ML] = \beta_1 [M][L]$$

$$M + 2L \xrightarrow{\beta_2} ML_2 \quad ([ML_2] = \beta_2 [M][L]^2$$

Eq. 3 be ;

$$DM = K_{d(MLn)} \beta n [M][L]^n / ([M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \text{----------} \beta n [M][L]^n)$$

$$= K_{d(MLn)} \beta n [L]^n / (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \text{-------} \beta n [L]^n)$$

$$= Kd(MLn)\ \beta n [L]n / (1 + \beta 1[L] + \beta 2 [L]2 + \text{-----} \beta n [L]n)\ \beta n [L]n$$

$$= Kd(MLn) \text{ ---------- } (4)$$

$$\Sigma_{i=o}^{i=n} \beta i [L]^n$$

Compeer eq. 4 with eq. 5

$$\Phi i = \frac{\beta n [L]^n}{\Sigma_{i=o}^{i=n} \beta i [L]^n} \qquad \text{---------- } (5)$$

Φi is mole fraction of the metal complexes

So

$$DM = K_{d(MLn)}\ \Phi i \qquad \text{---------- } 8$$

By plotting curve between log [L] & DM

نحصل على قيم من Φi (0-1) مقابل قيمة log [L] المناسبة حيث يمكن حساب قيم β

صفات المذيب العضوي المستخدم

١. ذات تحميل عالي (معامل توزيع عالي)

٢. ذات انتقائية عالية

٣. سهولة اعادة ازالته من المذاب (استرجاع المذاب)

٤. سرعه فصل الطورين

٥. حركية سريعة

٦. ذات استقراريه كيميائية بظروف اجراء التجربة

٧. سهولة الحصول عليه وبأسعار مناسبه

٨. ان يكون صديق للبيئة وغير ملوث

الاستخلاص المتعدد

افرض لدينا مذاب A ذات معامل توزيع 4 يستخلص من طور مائي بحجم 100 مل وطور عضوي بحجم كذلك 100 مل

١. لو كان على دفعة واحدة (استخلاص واحد)

Kd = [A]o / [A]a = (w1 / 100) / (w2 /100) = 4

W1 / W2 = 4 (where w1 & w2 are no . m moles of A in org. 7 aqu. Phase resvct.

(i. e : w1 = 4 & w2 = 1)

E = w1 / (w1 + w2) = 4 / 5 (E% = 400/5 = 80%)

٢. على اساس دفعتين متساويتين بالحجم (استخلاصين) كل دفعه بـ 50مل من الطور العضوي

الدفعة الاولى :

$$Kd = [A]o / [A]a = (w1 / 50) / (w2 / 100) = 4$$

$$(2\,w1 / w2) = 4 ;\ w1 / w2 = 2$$

$$E = w1 / (w1 + w2) = 2 / 3\ (E\% = 200/3 = 66.7\%)$$

(بمعنى انه تم استخلاص ثلثيين في الطور العضوي وبقى ثلث في الطور المائي)

الدفعة الثانية :

كذلك تم استخلاص ثلثين من الثلث المتبقي بالطور المائي

$$2/3 \times 1/3 = 2/9\ (E\% = 22.2\%)$$

وعليه يكون المجموع الكلي للدفعتين (66.7% + 22.2% = 88.9%)