تغير الخصائص الكهربائية وميكانيكية الامتزاز لبعض الحوامض الثنائية الكاربوكسيل والعوامل المؤثرة بوجود MnO_2 كمادة مازة

خليل ابراهيم عبد الله النعيمي، ابراهيم يونس محمد

قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

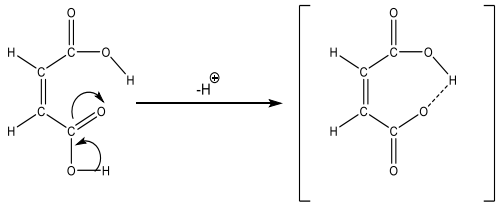
(تاريخ الاستلام: / / 2013 ---- تاريخ القبول: / / 2013)

الملخص

تضمن البحث دراسة الخصائص الكهربائية لمحلول الحوامض الثنائية الكاربوكسيل الاليفاتية منفردة ومزدوجة الاصرة والأروماتية للوصول إلى طبيعة معقد السطح المتكون بين جزيئات الحامض الممتز وسطح MnO_2 والعوامل المؤثرة فيها كدرجة الحرارة والتركيز. واظهرت النتائج إلى وجود تأثير للصيغة التركيبية للحامض والدالة الحامضية والمذيب وتوجه مجاميع الكاربوكسيل على تأين الحامض والتوصيل الكهربائي فضلا عن التوصل إلى ميكانيكية امتزاز الجزيئة الحامضية على السطح MnO_2 المازة من خلال الأنأيون السالب وتفاعل الكاتأيون الموجب H^+ مع مجاميع السطح بوجود المذيب(الماء) لتكوين شحنة موجبة عليه، لوحظ إن العامل المهم المؤثر في توزيع الشحنات الكهربائية هو الدالة الحامضية، وحدوث تفاعل أسترة بين الأنأيون السالب للمجموعة الكاربوكسيلية أو لكلتاهما مع مجاميع السطح لتكوين حلقات بين المجاميع الكاربوكسيلية وسطح الامتزاز. وتم تطبيق نظرية هلومتيز–كوي لتوزيع الشحنات الكهربائية بين محلول الحامض والجسم الصلب MnO_2.

المقدمة

إن وجود مجموعتي الكربوكسيلد [1،2] على نفس ذرة الكاربون تعمل على عدم استقرارية الجزيئة وبالتالي يكون ثابت التأين ايون للبروتون(H^+) الأول اكبر من الثاني ويقل كلما تزداد المسافة بين مجموعتي الكاربوكسيل، أما ثابت التأين الثاني للمجموعة الكاربوكسيلية الثانية فهو اقل من حامض الخليك والسبب في ذلك هو صعوبة إزالة ايون البروتون الثاني من المركب الوسطي السالب الشحنة بعد تكوين الأصرة الهيدروجينية الضمنية[3] ولكي يستقر ايون الكاربوكسيليت (^-OOC) سيكون تأصر هيدروجيني قوي ضمن الجزيئة بحلقة خماسية [3،4] وانخفاض ثابت تأين البروتون الثاني وهذا سيؤثر على عدد الايونات الموجبة والسالبة في المحلول[5].



إن لدراسة سابقة **[6، 8]** من نفس النوع قام بها الباحث النعيمي تضيف إلى الأدبيات مساهمة علمية يمكن من خلالها وصف حالة المحلول ونوع الشحنات الكهربائية قبل وبعد الامتزاز وميكانيكية تكوين معقد السطح بين المادة المازة والممتزة وبشكل مفصل وعميق للوصول إلى الحالة الحقيقية للمحلول. إن عملية الامتزاز في المحلول تساهم باستقطاب الجزئيات الحامضية الحاملة لشحنة كهربائية معينة والكبيرة الحجم وخصوصا عند تكتلها والسماح للأيونات الصغيرة المشابهة لشحنة سطح المادة المازة بالحركة داخل المحلول بصورة أفضل قد تساعد في تهيئة سطح الامتزاز لإعطائه شحنة كهربائية وبذلك ستقل التوصيل الكهربائي للمحلول أو قد تزداد بعد أن تزال القيود عنها وتصبح حرة الحركة نتيجة لانسحاب الأيونات الكبيرة بامتزازها على السطح وحصول تغير في نظام الشحنات في المحلول كل ذلك يحصل عند الدالة الحامضية الطبيعية للمحلول علما أن الدالة الحامضية للمحلول تلعب دوراً مهما في عملية الامتزاز اذ تأثر على نظام الشحنات الكهربائية للمجموعة الحامضية في الجزيئة العضوية وعلى الشحنة المحمولة على سطح الماز أو الفلز الموجودين في المحلول. لوحظ في دراسة [9] أن الدقائق العالقة تحتوي على شحنة سالبة عند قيم دالة حامضية أعلى من نقطة التعادل الكهربائي (Iso electric point) والشحنة الموجبة عند قيم واطئة، ولوحظ أن أعلى كفاءة امتزاز عند دالة حامضية7-6= PH وهذا يتطابق مع دراسات أخرى[8 ،10] وفي دراسة [8 ،**11**] عن تأثير ثنائي اوكسيد المنغنيز على الخصائص الكهربائية للمحلول المائي لبعض الحوامض الأمينية البسيطة أظهرت بأن وجود MnO_2 كان له تأثير ايجابي على الخصائص الكهربائية للمحلول من ناحية تحويله من نظام محلول مشحون كهربائيا إلى نظام محلول مستقر كهربائيا.

الجزء العملي

1– المواد الكيميائية

أ– تحضير محاليل مائية للحوامض الثنائية الكربوكسيل المجهزة من شركة (Fluka) (BDH) (المالونيك الماليك ا الفثاليك) من دون تنقية إضافية بتحضير محلول أصلي ويتم منه تحضير خمسة محاليل بتراكيز من (0.01 – 0.0944) مولاري عند درجة حرارة المختبر 25 مْ.

ب– استخدام MnO_2 مباشرة كمادة محفزة ومازة مجهزة من شركة (Fluka).

ج– استعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم الذي تمت معايرته مع فثالات الصوديوم الحامضية باستخدام الفينولفثالين كدليل.

د– استخدام محاليل مائية لحامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم للحصول على دالات حامضية واطئة ومتعادلة وقاعدية للمحلول المائي للحوامض الثنائية الكاربوكسيل.

2– الأجهزة المستخدمة

أ- جهاز التوصيلية الكهربائية للمحاليل الحامضية قبل وبعد الامتزاز بثابت خلية مقداره ($1.0\ cm^{-1}$) مجهز من شركة: (Wissen (Schsfich – Technisches week statlen D8120 Welheim

ب- جهاز قياس الدالة الحامضية للمحاليل المائية للحوامض قبل وبعد الامتزاز من النوع (PH720 WTW 82362 Weilleim)

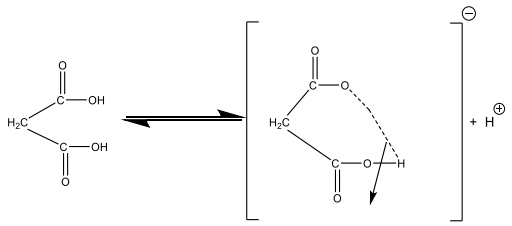
ج- جهاز هزاز كهربائي مع حمام مائي لدراسة الامتزاز وبدرجات حرارية مختلفة بمقدار (100) دورة بالدقيقة من النوع (Julabo23 (SW

مناقشة النتائج

إن عملية الامتزاز توثر [5-8] على بعض الخصائص الكهربائية لمحاليل المادة الممتزة لوجود مادة مازة لها خصائص استقطابية أو حاوية على شحنات كهربائية فضلا عن الشحنة الموجودة في المحلول إذ تشكل هذه المواد نظام مشحون كهربائيا حيث تتواجد شحنات ساكنة مع سطح الامتزاز وأخرى متحركة داخل المحلول تقوم بعملية التوصيل الكهربائي. وسنقوم بمناقشة النتائج التي تم الحصول عليها لكل حامض وكما يأتي:

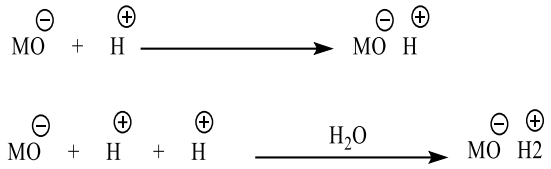
1- حامض المالونيك

عند قياس التوصيلية الكهربائية لمحلول حامض المالونيك في تراكيز مختلفة (0.09-0.01) مولاري قبل الامتزاز نلاحظ انخفاض مستمر فيها مع انخفاض التركيز وهذه حالة طبيعية لما بعد الامتزاز فان التوصيل الكهربائي انخفض أكثر بسبب وجود أيون H^+ في المحلول كونه صغير الحجم وسريع الحركة الناتج من تأين الحامض الكاربوكسيلي ولا تتوقع وجود توصيل كهربائي يذكر للأيون السالب لكبر حجمه ووجود الأصرة الهيدروجينية الضمنية فيه.



أصرة هيدروجينية ضمنية (حلقة كيليتية)

أما عند حدوث الامتزاز فإن نظام الشحنات في المحلول الحامضي سيختلف بوجود جسيمات مشحونة من MnO_2 تستقطب الشحنات المخالفة لها وتعتقد أن جزء من أيونات H^+ سوف تتفاعل مع الشحنات الموجودة على سطح MnO_2، كما أن وجود الماء كمذيب يؤثر على شحنة هذا السطح وتشير الأدبيات إلى ذلك [6-12] حيث أن H^+ المتأين أو H_2O يتفاعلان مع شحنة السطح MnO_2 لتكتسب شحنة موجبة بعد أن كانت سالبة:



سطح الجسيمات MnO_2

تشير النتائج التي تم الحصول عليها أن الأنايون السالب يحصل له امتزاز على السطح الحامض ثنائية الكاربوكسيل ربما بعد ارتباط H^+ مع السطح MnO_2 و الذي يؤكد الاستنتاجات السابقة هو انخفاض التوصيل الكهربائي بعد عملية الامتزاز بمقدار قليل الذي يشير إلى مشاركة بعض من الأيونات H^+ في عملية الامتزاز ولو كان الأنايون السالب مشارك في التوصيل بالرغم من صعوبة حدوث ذلك كونه كبير الحجم يزداد التوصيل الكهربائي، كما أن الأنأيون مستقر بتكوين الحلقة الكليتية من الأصرة الهيدروجينية الضمنية فضلا" عن ذلك امتزاز هذا الأنايون على السطح وانسحابه سيساعد في زيادة تأين الجزيئات غير المتأينة وتحويلها إلى جزيئه مستقرة لفقدان بروتون H^+ وتكوين الحلقة الكليتية أي لزيادة في عدد أيونات H^+ وانسحاب جزء كبير منها إلى السطح لتهيئته لامتزاز الأنايون السالب [13, 14] الجدول (1) يوضح التوصيل الكهربائي ومقدار الدالة الحامضية قبل وبعد الامتزاز التي تشير إلى انخفاض قيمة pH بعد الامتزاز وهذا يؤكد استنتاجنا السابق حول تفاعل H^+ مع مجاميع السطح وانسحابه من المحلول زيادة عملية التأين وزيادة عدد أيونات H^+ في المحلول أي زيادة حامضية المحلول والتعويض عن الأيونات ولهذا كان الفرق قليلا في قيم التوصيل الكهربائي.

الجدول (1): النسب المئوية للامتزاز وقيم التوصيل الكهربائية والدالة الحامضية قبل وبعد الامتزاز بتراكيز مختلفة عند 25 مْ لحامض المالونيك.

C (M)	Ce. (M)	Cond. $ohm^{-1}\times10^3$		pH		Adsorption %
		قبل الامتزاز	بعد الامتزاز	قبل الامتزاز	بعد الامتزاز	
0.944	0.0848	2.2	2.0	2.74	2.62	10.2
0.07	0.0624	1.9	1.5	2.78	2.75	10.9
0.05	0.0432	1.5	1.3	2.84	2.82	13.6
0.03	0.0256	1.1	0.9	2.94	3.01	14.7
0.01	0.008	0.59	0.43	3.17	3.10	20.0

C = التركيز قبل الامتزاز (الابتدائي)، Ce= التركيز بعد الامتزاز (المتبقي) ، .Cond = التوصيل الكهربائي

والملاحظ أن النسب المئوية للامتزاز عند الدالة الحامضية الطبيعية للمحلول قليلة. إن النتائج في الجدول أعلاه تشير إلى أن كفاءة الامتزاز تعتمد على كمية الأيونات الحرة الموجودة في المحلول وضمن هذه الظروف تلاحظ أن التوصيل الكهربائي كان انخفاضه قليلا بعد الامتزاز وفي الدرجات الحرارية المدروسة وهذا يشير إلى أن الحالة الطبيعية للمحلول هو تكوين نظام متعادل الشحنة مستقرة بوجود الأصرة

الهيدروجينية الضمنية في جزيئة الحامض فضلا عن التداخلات الجزيئية التي تجعل الجزئيات أكثر تكتلا والتأثير الاستقطابي للمذيب بتكوين أغلفة التميز والمزدوجات الأيونية وهذه العوامل كلها تؤدي إلى استقرار الجزئية الحامضية أكثر من عملية امتزازها على السطح ويحدد ذلك عدد الأيونات السالبة والموجبة في المحلول وان وجود MnO_2 كمحفز لم يعمل على زيادة تأين الحامض بسبب قوة الاصرة الهيدروجينية الضمنية القوية تجعل من الصعب فك الحلقة السداسية المتكونة لإطلاق عملية التأين الثانية من المجموعة الكاربوكسيلية الثانية وهذا بدوره سوف يؤثر على الجهد الكهروحركي للمحلول وبوجود MnO_2 الذي من المفروض أن يؤثر على نظام الشحنات الموجودة في المحلول بصورة واضحة إلا أنها كانت قليلة بالرغم من احتوائها على شحنات مستقطبة على سطحه ليستقطب كلا من الـ H^+ والانأيون السالب غير المقيد الحر ولأجل توضيح ذلك يتوجب دراسة بعض الخصائص الكهربائية للحامض كالتوصيل المكافئ ودرجة وثابت التفكك والتي يمكن ملاحظتها في الجدول (2) قبل الامتزاز والجدول (3) بعد الامتزاز.

الجدول (2): قيم Λeq و Λo ودرجة وثابت التفكك قبل الامتزاز بتراكيز مختلفة عند 25°م لحامض المالونيك.

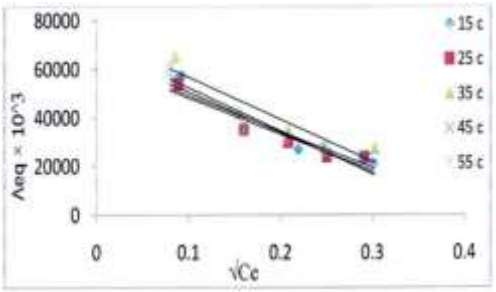
C.(M)	$\sqrt{C}$	Λeq×10⁶ ohm⁻¹.eq⁻¹.cm²	Λo ohm⁻¹.eq⁻¹.cm²	α	k×10⁻³	R²
0.0944	0.307	23.306	0.7×10³	0.333	15.7	0.893
0.07	0.265	27.143		0.388	17.2	
0.05	0.224	30.000		0.429	16.1	
0.03	0.173	36.000		0.514	16.3	
0.01	0.100	59.000		0.843	45.3	

Λeq = التوصيل المكافئ، K = ثابت التفكك ، Λo = التوصيل المكافئ عند التخفيف الى المالا نهاية

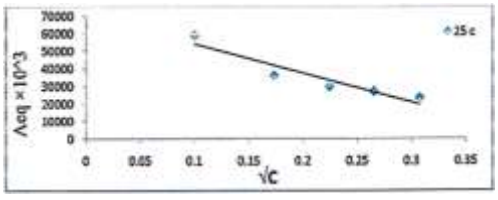
الجدول (3): قيم Λeq و Λo ودرجة وثابت التفكك بعد الامتزاز بتراكيز مختلفة عند 25°م لحامض المالونيك.

Ce(M)	$\sqrt{Ce}$	Λeq×10⁶ ohm⁻¹.eq⁻¹.cm²	Λo ohm⁻¹.eq⁻¹.cm²	α	k×10⁻³	R²
0.0848	0.291	23.585	0.6×10⁸	0.393	21.58	0.911
0.0624	0.250	24.039		0.400	16.64	
0.0432	0.208	30.093		0.502	21.86	
0.0256	0.160	35.157		0.586	21.23	
0.008	0.089	53.750		0.896	61.76	

حيث تقل قيم التوصيل المكافئ (Λeq) والتوصيل الكهربائي وكذلك قيم Λo والتي تمثل المقطع الناتج من رسم العلاقة بين Λeq مقابل الجذر التربيعي للتراكيزكما موضح في الاشكال (1)،(2).



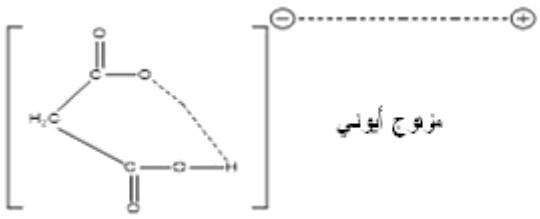
الشكل (1): توضح علاقة Λeq مع $\sqrt{Ce}$عند درجات حرارة مختلفة ,55 45 ,35 ,25,15 مْ بعد عملية الامتزاز لحامض المالونيك



الشكل (2): توضح علاقة Λeq مع $\sqrt{C}$عند درجة حرارة 25 مْ قبل عملية الامتزاز لحامض المالونيك

والسبب في ذلك هو حصول تقييدات إضافية للأيونات داخل المحلول كونها ستشغل حجما بهيئة جسيمات عالقة موزعة فيه أو من خلال عملية امتزازها على سطح MnO2 وهذا سوف يؤدي فعليا" إلى سحب عدد من الجزيئات المتأينة لأنأيون السالب وايون +H من المحلول على السطح فيحدث نوعاً من التخفيف فيه ، ويقل التوصيل الكهربائي بفرق قليل نتيجة حصول تعويض الأيونات +H الحرة المنسحبة من المحلول بعد الامتزاز بعملية التأين الإضافية للجزيئات الحامضية لتكوين الحالة المستقرة لها بالأصرة الهيدروجينية الضمنية لتعمل تعادلا في عدد الايونات أي في عدد الشحنات الموجودة في المحلول وهذا تؤكده النتائج في الجدول (3) لقيم ثابت ودرجة التفكك حيث يحصل زيادة ملحوظة فيها وتزداد بانخفاض التركيز، درجة التفكك تمثل عدد الأيونات الحرة في المحلول وثابت التفكك يمثل عدد الأيونات المقيدة والحرة في المحلول وعلى هذا الأساس من المفروض أن يزداد التوصيل الكهربائي للمحلول بعد الامتزاز لزيادة ثابت ودرجة التفكك إلا انه لم يحدث من الناحية العملية وهذا يطرح تساؤل عن مصير هذه الأيونات الحرة التي ازدادت بعد الامتزاز ولأجل معرفة ذلك لابد أن تكون هذه الأيونات موجودة في المحلول ولكنها مقيدة الحركة من الناحية الفيزيائية ولأسباب منها وجود MnO2 بشكل معلق في المحلول مع جزيئات الحامض الكاربوكسيلي لتشكل حشدا فراغيا [7،8] وهذا ينسجم مع دراسات سابقة[7، 8، 15]

السبب الآخر هو تكوين المزدوجات الأيونية[15,6] حيث يحدث تقارب بين الأيونات المختلفة في الشحنات الكهربائية نتيجة لوجود المحلول في ظروف جديدة لتكوين جزيئة غير حقيقية تبدو وكأنها غير متفككة[16].



أو قد تمتز الايونات الحرة على سطح MnO_2 بقوى فيزيائية ضيفة تحد من تحركتها في المحلول وهي في نفس الوقت ايونات.

1.1- دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الكهربائية لمحلول حامض المالونيك قبل وبعد الامتزاز:

تمت دراسة تأثير زيادة درجة الحرارة باعتباره عاملا مؤثرا ايجابيا" في التغلب وإزالة القيود التي تحد من حركة الايونات الحرة فضلا عن زيادة تفكك الحامض وكفاءة الامتزاز واستخدم مدى حراري 15-55 مْ وقد أوضحت النتائج التي تم الحصول عليها أن زيادة درجة الحرارة مع تثبيت كافة الظروف لعملية الامتزاز لم تساهم في زيادة التوصيل الكهربائي المحلول الامتزاز إلا بمقدار قليل جدا ولكن هذا لا يعني تكون أو إعطاء ايونات جديدة لان النتائج في الجدولين (5,4):

الجدول(4) : قيم درجة وثابت التفكك لحامض المالونيك عند درجات حرارية مختلفة وتراكيز مختلفة بعد الامتزاز.

Temp. 15c				35c				45c				55 c°			
Ce(M)	α	k×10⁻³	R²	Ce(M)	α	k×10⁻³	R²	Ce(M)	α	k×10⁻³	R²	Ce(M)	α	k×10⁻³	R²
0.0904	0.300	11.63	0.896	0.0912	0.392	23.05	0.876	0.0864	0.386	20.97	0.909	0.0816	0.333	13.57	0.90
0.064	0.357	12.70		0.0608	0.400	16.21		0.0608	0.466	24.73		0.0624	0.366	13.18	
0.048	0.387	11.73		0.0432	0.496	21.09		0.0416	0.521	23.57		0.0416	0.446	14.94	
0.0256	0.502	12.95		0.024	0.595	20.98		0.0256	0.586	21.12		0.0256	0.502	12.96	
0.0084	0.816	30.40		0.0072	0.933	93.55		0.0068	0.931	85.42		0.0064	0.871	37.64	

الجدول (5): التوصيلية الكهربائية والدالة الحامضية و% للامتزاز لحامض المالونيك بدرجات حرارية مختلفة وبتراكيز مختلفة قبل وبعد الامتزاز

15 c°				35 c°				45 c°				55 c°			
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
C.(M) Ce(M)	Cond.*×10³ ohm	PH	%ads.	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
0.0944	2.2	2.74	4.24	0.0912	2.2	2.74	3.4	0.0864	2.2	2.74	8.5	0.0816	2.2	2.74	13.6
0.0904	1.9	2.78			2.5	2.71			2.0	2.78			1.9	2.83	
0.07	1.9	2.78	8.57	0.0608	1.9	2.78	13.14	0.0608	1.9	2.78	13.14	0.0624	1.9	2.78	10.9
0.0640	1.6	2.80			1.7	2.85			1.7	2.93			1.6	2.93	
0.05	1.5	2.84	4.0	0.0432	1.5	2.84	13.60	0.0416	1.5	2.84	16.8	0.0416	1.5	2.84	16.8
0.0480	1.3	2.86			1.3	2.88			1.3	2.98			1.3	3.0	
0.03	1.1	2.94	14.67	0.0240	1.1	2.94	20.0	0.0256	1.1	2.94	14.7	0.0256	1.1	2.94	14.7
0.0256	0.9	3.02			1.0	3.14			0.9	4.00			0.9	3.14	
0.01	0.59	3.17	16.0	0.0072	0.59	3.17	28.0	0.0068	0.59	3.17	32	0.0064	0.59	3.17	36
0.0084	0.48	3.33			0.47	3.47			0.38	3.14			0.39	3.64	

*التوصيلية الكهربائية

تظهر وجود تأثير ايجابي لزيادة درجة الحرارة على كل من درجة وثابت التفكك لحامض المالونيك ولحد 45 مْ ثم تنخفض انخفاضا واضحا عند 55 مْ في التراكيز كافة مع زيادة واضحة لكل من (k,α) عند عملية التخفيف بثبوت درجة الحرارة وهذا يؤكد استنتاجنا السابق حول زيادة عدد الأيونات في المحلول عند تطبيق درجة الحرارة ولكنها لا تساهم في عملية التوصيل الكهربائي لأنها غير حرة الحركة داخل المحلول بل أنها تساهم في عملية الامتزاز على السطح بتفاعلها مع المجاميع القطبية فيه أو التهيئة لامتزاز الأنأيون السالب للحامض والذي يؤكد هذا الكلام هو زيادة النسب المئوية للامتزاز بزيادة درجة الحرارة ولحدود معينة وتزداد هذه النسب بعملية التخفيف وبعد ذلك نصل إلى استنتاج مفاده أن زيادة درجة الحرارة هو عامل مؤثر في عمليات التفكك والامتزاز على السطح ولكنه ليس العامل الرئيسي المؤثر بل تأثيره ثانوي في التراكيز العالية وجيد في التراكيز المخففة لأنه لازال يوجد تداخلات جزيئية في المحلول وخصوصا تأثير الأصرة الهيدروجينية القوية ذات الحلقة السداسية في هذا الحامض ،وهذه النتائج التي تأكد انسحاب H^+ من المحلول بمقدار معين من المحلول أثناء عملية الامتزاز و وجود زيادة واضحة في قيم الدالة الحامضية بزيادة درجة الحرارة وانخفاض تركيز الحامض في المحلول حيث زوال جزء من التداخلات الجزيئية بعملية التخفيف.

2- حامض الماليك

ان الصفات الفيزيائية والكيميائية لحامض الماليك تختلف عن صفات حامض المالونيك حيث يوجد تباعد بين مجموعتي COOH بسبب وجود الأصرة المزدوجة التي تحمل سحابة الكترونية لا تؤدي أولا إلى تكوين أصرة هيدروجينية ضمنية وان تكونت فهي ضعيفة (حلقة سباعية) وتأثير ذلك على مجموعتي الكاربوكسيل وهذا الأمر مهم عند دراسة الخصائص الكهربائية لهذا المركب ومقارنتها مع حامض المالونيك حيث تتكتل الجزيئا[3] فيما بينها وهذا يزداد في التراكيز العالية كما في الجدول (6).

الجدول (6): النسبة المئوية وقيم التوصيل الكهربائي والدالة الحامضية قبل وبعد الامتزاز عند 25م° وبتراكيز مختلفة لحامض الماليك.

C.(M)	Cond. $ohm^{-1}\times10^3$		pH		% Adsorption
	قبل الامتزاز	بعد الامتزاز	قبل الامتزاز	بعد الامتزاز	
0.0848	5.3	4.6	2.48	2.28	5.7
0.07	5.0	4.0	2.50	2.34	4.0
0.05	3.7	3.2	2.77	2.43	5.7
0.03	2.6	2.1	2.69	2.62	9.3
0.01	1.1	0.69	2.90	3.34	36.0

أن قيم التوصيل الكهربائي والتوصيل المكافئ Λeq و Λo لهذا الحامض قبل وبعد الامتزاز (الاشكال(3)،(4)) هي أكبر من القيم المبينة لحامض المالونيك وتصل إلى الضعف وهذا يدل على أن عملية التأين حامض الماليك أكبر وتؤدي إلى إعطاء ايونات حرة أكبر في المحلول حاملة للتيار الكهربائي أكثر من حامض المالونيك لعدم وجود الأصرة الهيدروجينية الضمنية في حامض الماليك وتواجدها بقوة في حامض المالونيك، كما أن وجود الأصرة المزدوجة في حامض الماليك تساهم في زيادة عملية التأين للمجموعة الكاربوكسيلية الأولى والثانية وان عدد الأيونات الحرة في المحلول H^+ كبيرا وجزء من هذه الأيونات قد قيدت بمشاركتها بالتفاعل أو الامتزاز مع مجاميع سطح MnO_2 المعلقة في المحلول وان وجودها بعد الامتزاز لازال جيدا من خلال ملاحظة الانخفاض في الدالة الحامضية عند 25 مْ فقط بعد الامتزاز وهذا يعني توفر أيونات H^+ في المحلول بالرغم من الانخفاض في التوصيل الكهربائي بعد الامتزاز ويزداد تواجدها في المحاليل ذات التركيز العالي وهذا يلعب دوراً مهما في عملية الامتزاز من خلال الشحنة الكهربائية الموجبة التي يحملها ليكون معقد السطح خلال وجود MnO_2 مع المحلول الحامضي وهو يحدد ميكانيكية الامتزاز. إن الانخفاض في الدالة الحامضية وعند هذه الدرجة الحرارية يعزز الاستنتاجات السابقة [17].

كما يتبين من الجدول (6) أن كفاءة الامتزاز تكون عالية في التراكيز المخففة وبزيادة الدالة الحامضية وهذا يعني أن الشحنات الكهربائية التي تحملها الايونات وجسيمات MnO_2 تتأثر كثيرا" بالتركيز والدالة الحامضية وهي التي تحدد على وجه الخصوص كفاءة الامتزاز وتعمل على تحويل نظام محلول الامتزاز برمته من نظام غير مستقر كهربائيا إلى نظام مستقر بالشحنات الكهربائية داخل المحلول كل الذي تم ذكره سابقا كان سببه الزيادة في قيم درجة التفك (α) فضلا عن قيم (k) ثابت التفكك، كما موضح في الجدولين (7)،(8).

الجدول (7): قيم Λeq و Λo ودرجة وثابت التفكك لحامض الماليك عند 25°م وبتراكيز مختلفة قبل الامتزاز

C.(M)	$\sqrt{C}$	Λeq×10⁶ ohm⁻¹.eq⁻¹.cm²	Λo ohm⁻¹.eq⁻¹.cm²	α	k×10⁻³	R²
0.0848	0.291	62.500	1.0×10⁸	0.625	88.33	0.967
0.07	0.256	71.428		0.714	124.78	
0.05	0.224	74.000		0.740	105.31	
0.03	0.173	86.666		0.867	169.56	
0.01	0.100	95.000		0.900	180.00	

الجدول (8): قيم Λeq و Λo ودرجة وثابت التفكك لحامض الماليك عند 25°م وبتراكيز مختلفة بعد الامتزاز

Ce (M)	$\sqrt{Ce}$	Λeq×10⁶ ohm⁻¹.eq⁻¹.cm²	Λo ohm⁻¹.eq⁻¹.cm²	α	k×10⁻³	R²
0.080	0.283	57.500	1.0×10⁸	0.575	62.23	0.996
0.0672	0.260	59.524		0.595	58.74	
0.0472	0.217	67.797		0.678	67.38	
0.0272	0.165	77.206		0.772	71.10	
0.0064	0.080	93.750		0.938	90.83	

نستنتج مما سبق أن سبب زيادة التوصيل الكهربائي Λeq هو توفر ايونات H^+ الصغيرة الحجم السريعة الحركة بزيادة درجة التفكك التي تزداد بعملية التخفيف التي تقلل التداخلات الكهروستاتيكية بين الأيونات أو الجزيئات والمذيب وكانت قيم (k. α) قبل الامتزاز أكبر من تلك القيم بعد الامتزاز بسبب تواجد جسيمات MnO_2 التي تؤثر على نظام الشحنات الموجودة داخل المحلول.

1.2- تأثير درجة الحرارة على الخصائص الكهربائية لمحلول حامض الماليك قبل وبعد الامتزاز:

طبق تأثير الحرارة على الحالة الفيزيائية والكهربائية للمحلول هذا الحامض باستخدام درجات الحرارة من 15-55 مْ من خلال ملاحظة قيم التوصيل الكهربائي والتوصيل المكافئ ودرجة التفكك وثابت التفكك في الجدولين (9) و(10):

الجدول (9) : قيم درجة وثبات التفكك لحامض الماليك عند درجات حرارية مختلفة وتراكيز مختلفة بعد الامتزاز

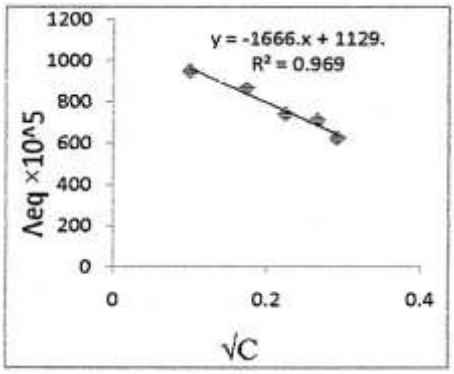
		15°C		35°C				45°C				55°C			
Ce(M)	α	k×10⁻³	R²	Ce(M)	A	k×10⁻³	R²	Ce(M)	A	k×10⁻³	R²	Ce(M)	A	k×10⁻³	R²
0.0816	0.552	55.5	0.980	0.080	0.625	83.33	0.959	0.0824	0.571	62.62	0.972	0.0768	0.622	78.61	0.964
0.0678	0.547	50.7		0.064	0.688	97.16		0.0656	0.641	75.08		0.0648	0.652	79.16	
0.048	0.625	50.0		0.0448	0.759	107.09		0.0448	0.715	80.36		0.432	0.746	94.65	
0.0282	0.745	61.4		0.0288	0.833	119.67		0.0256	0.743	55.00		0.0224	0.794	68.55	
0.0088	0.909	80.0		0.0064	0.963	160.41		0.0064	0.907	56.61		0.0064	0.746	14.02	

الجدول(10) : قيم التوصيلية الكهربائية والدالة الحامضية والنسبة المئوية لحامض الماليك عند درجات حرارية مختلفة وتراكيز مختلفة بعد وقبل الامتزاز

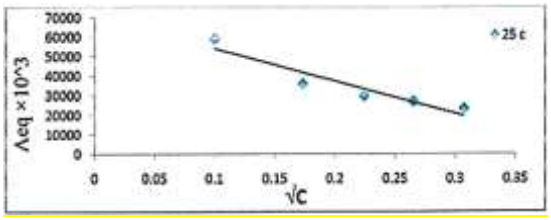
15 c°				35 c°				45 c°				55 c°			
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
C.(M) Ce(M)	Cond.*×10³ ohm	PH	%ads.	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
0.0848	5.3	2.48	4.0	0.0800	5.3	2.48	5.7	0.0824	5.3	2.48	2.8	0.0768	5.3	2.48	9.4
0.0816	4.5	2.35			5.0	2.30			4.7				4.3	2.40	
0.07	5.0	2.5	.....	0.0640	5.0	2.5	8.6	0.0656	5.0	2.5	6.3	0.0648	5.0	2.50	7.4
0.0768	4.2	2.35			4.4	2.35			4.2	2.39			3.8	2.45	
0.05	3.7	2.57	4.0	0.0448	3.7	2.57	10.4	0.0448	3.7	2.57	10.4	0.0432	3.7	2.57	13.6
0.0480	3.0	2.50			3.4	2.48			3.2	2.48			2.9	2.57	
0.03	2.6	2.69	6.0	0.0288	2.6	2.63	4.0	0.0256	2.6	2.69	14.7	0.0224	2.6	2.69	25.3
0.0282	2.1	2.71			2.4	2.63			1.9	2.78			1.6	2.91	
0.01	1.1	2.9	4.0	0.0064	1.1	2.9	36.0	0.0064	1.1	2.9	36.0	0.0064	1.1	2.9	36.0
0.0088	0.8	3.7			0.58	3.60			0.58	3.66			0.43	3.92	

فعند زيادة درجة الحرارة لاحظنا زيادات طفيفة في التوصيل الكهربائي عند تراكيز مختلفة ثم انخفاضها قليلا ليس بسبب عدم وجود ايونات إضافية أو إن عملية تفكك الحامض تزداد بزيادة درجة الحرارة بسبب إزالة التداخلات الجزيئية بقوى كهروستاتيكية وبزيادة الطاقة الحركية للجزيئات والأيونات ولكن الايونات الناتجة ليست جميعها حرة بل أن القسم الأكبر منها يتفاعل مع سطح الامتزاز وكما نعرف أن الأيون الأكثر توصيلا هو H^+ وبهذا تصبح صعبة الحركة ولهذا كانت الزيادة في قيم التوصيل الكهربائي قليلة ولحد درجة 35 مْ وتبدأ بالانخفاض عند زيادة درجة الحرارة بسبب تفاعل الأيونات الناتجة مع السطح بزيادة طاقتها الحركية وبدل من تشارك في التوصيل الكهربائي فهي تتفاعل مع السطح بصورة أكبر إذ يؤكد تفاعل الأيونات مع السطح وانسحابها من المحلول المائي واستقرارها على السطح الصلب فتعمل على تخفيف للمحلول بسبب مغادرتها من داخل المحلول أدى ذلك إلى زيادة ملحوظة في قيم التوصيل المكافئ حيث أنها من المعروف أن قيم Λeq تزداد باستمرار بعملية التخفيف وهذه الزيادة أيضا استمرت لحد 35 مْ ثم انخفضت قيمتها بعد ذلك لكنها أعلى من قيمتها عند 15 و 25 مْ ، كذلك أن قيم Λo قبل الامتزاز أعلى بسبب عدم وجود جسيمات MnO_2 في المحلول [18] . أما قيم درجة وثابت التفكك فأنها تزداد مع زيادة درجة الحرارة دلالة إلى زيادة عدد الايونات في المحلول ومما ينسجم مع النتائج التي ذكرناها أنفا وان جزء قليل جدا ساهم في زيادة التوصيل الكهربائي ولكن الجزء الأكبر منها تفاعل مع الجسيمات المشحونة لسطح MnO_2 ، وامتزاز للأيون السالب للحامض على السطح يزداد بزيادة درجة الحرارة لحد 55 مْ وكان ايجابيا لعملية الامتزاز، كما أن الاستمرار في زيادة درجة الحرارة أدت إلى حصول امتزاز للجزيئات الحامضية نفسها الحاوية على مجموعة حامضية واحدة متفككة بسبب زيادة طاقتها التي تساعدها في عملية امتزازها وعدم حصول تأين للمجموعة الكاربوكسيلية الثانية ولهذا يحصل انخفاض طفيف في درجة التفكك وثابت التفكك عند 45 و 55 مْ [19]. إن نظام محلول الامتزاز يؤثر كثيراً على درجة وثابت تفكك الحامض بصورة سلبية عند مقارنة هذه النتائج مع القيم التي تم الحصول عليها قبل الامتزاز حيث كانت هذه القيم أعلى قبل الامتزاز وعند 25 مْ كما وضحنا في الجداول (7) و(8) و(9) و(10).

والشكلان (3) و (4) يوضحان تاثير درجة الحرارة على حامض الماليك قبل وبعد الامتزاز عند 25 مْ .



شكل (3): تأثير درجة الحرارة على حامض الماليك قبل الامتزاز عند 25 مْ



شكل (4): تأثير درجة الحرارة على حامض الماليك بعد الامتزاز عند 25 مْ

3- حامض الفثاليك

هو عبارة عن حامض أورماني ثنائي الكاربوكسيل وله تأثير واضح على الخواص الكهربائية للمحلول بوجود MnO_2 والنتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى حصول زيادة في الدالة الحامضية قبل الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة لحد 35 مْ ثم انخفاضها عند 45 ,55 مْ كما موضح في الجدولين (18) و(22). أما بعد الامتزاز فيحصل لها انخفاض بزيادة درجة الحرارة وهذا دليل على تفاعل H^+ مع سطح MnO_2 والذي يؤكد هذا هو انخفاض قيم التوصيل الكهربائي بعد الامتزاز أي انسحاب الايونات الحرة الحركة H^+ إلى سطح MnO_2. كما أن قيم الدالة الحامضية تزداد بانخفاض تركيز الحامض في المحلول قبل وبعد عملية الامتزاز بسبب انخفاض عدد ايونات H^+.

الجدول (18): قيم النسب المئوية والتوصيل الكهربائي والدالة الحامضية قبل وبعد الامتزاز لحامض الفثاليك عند تراكيز مختلفة و 25مْ.

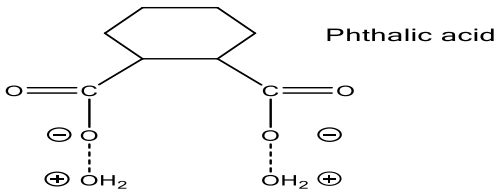
C. (M)	Cond. $ohm^{-1}\times10^3$		pH		% Adsorption
	قبل الامتزاز	بعد الامتزاز	قبل الامتزاز	بعد الامتزاز	
0.088	1.6	2.4	2.81	3.16	1.8
0.07	1.7	2.2	2.83	3.08	1.7
0.05	1.4	1.6	2.87	3.11	0.8
0.03	1.0	1.4	2.97	3.33	1.3
0.01	0.57	0.5	3.22	4.24	20.0

نلاحظ بان الذي يتحكم بكفاءة الامتزاز عند الدالة الحامضية الطبيعية لحامض الفثاليك هو عامل التركيز (اعلى كفاءة عن اقل تركيز) وفي الظروف المثالية للامتزاز. إن تغيير النظام ونوع الشحنات الكهربائية للمحلول والسطح يكون عن طريق التحكم بالدالة الحامضية للمحلول حيث بينت النتائج التي تم الحصول عليها أن أفضل نظام للشحنات الكهربائية للمحلول الحامضي والسطح هي الدالة الحامضية المتعادلة حيث لا يمكن الحصول على ايونات حاملة للشحنة الموجبة H^+ في المحلول عند الدالات الحامضية الواطئة من تأين الحامض الكاربوكسيلي وحتى الايونات الموجبة الموجودة مصدرها إضافة حامض HCl للمحلول وهذا يعني أيضا انخفاض الأيون السالب بدرجه كبيرة جدا او عدم وجوده نهائيا وفي النهاية فان تأثيرها على شحنة السطح يسكون سلبيا تتكون شحنة شابهة لشحنة الأنأيون السالب وانخفاض كفاءة الامتزاز وفي حدود الدالـة الحامضية الطبيعية يكون تأثيرها السلبي على شحنة السطح اقل مما سبق إلا أنـه لا زال سلبيا وأعلى كفاءة الامتزاز لا تتجاوز 20% وان أي زيادة طفيفة على الدالة الحامضية تسبب تغيير في الشحنات الكهربائية الموجبة والسالبة في المحلول والسطح حيث عند الدالة الحامضية 4.83 تصل الكفاءة إلى 60% كما موضح في الجدول (19). وان توزيع الشحنات الكهربائية في المحلول والسطح يكون مفضلا" عند الدالة الحامضية pH=7.82 وهذا يعني أن كلما كانت الجزيئة في حالة متأينة في المحلول تكون أفضل تأثيرا" على نظام تجاذب للشحنات المختلفة بين المحلول والسطح والاستنتاجات السابقة تتفق مع الأدبيات[20].

الجدول (19): تأثير الدالة الحامضية على تواجد الشحنات الكهربائية للمحلول والسطح عند 25م° وتركيز 0.01 مولاري.

قبل الامتزاز		بعد الامتزاز		% Adsorption
pH	Cond. $ohm^{-1}\times10^3$	pH	Cond. $ohm^{-1}\times10^3$	
2.45	6.30	2.78	4.9	10
3.22	0.57	4.24	0.50	20
4.83	0.42	5.44	0.70	60
6.75	0.80	7.14	1.10	92
7.82	2.20	7.65	2.50	96.8

إن اتجاه مجموعتي الكاربوكسيل في حامض الفثاليك يختلف بالمقارنة مع الحوامض الاليفاتية المدروسة إذ يمكن حصول تأين للمجموعة الكاربوكسيلية الثانية لكون الأنأيون السالب المتكون من التأين الأول لا يشكل اصرة هيدروجيني ضمني مما يسمح بعملية التأين الثاني وأن احتمالية تكوين معقد السطح مع MnO_2 ممكن أن تحصل من خلال المجموعتين الكاربوكسيلتين لتكوين حلقة امتزاز ونعتقد حصول ذلك عند الدالة الحامضية المتعادلة وكما أظهرت النتائج ذلك[20].



ويؤكد ذلك حصول زيادة في الدالة الحامضية بعد الامتزاز بسبب انسحاب أيون H^+ من المحلول وفي التراكيز كافة وهذه الظاهرة لوحظت في التراكيز العالية والواطئة، والنتائج تظهر أيضا أن قيم التوصيل الكهربائي تزداد كليا بزيادة درجة الحرارة وتثبت أو تتقارب قيمها بعد درجة 25 أي عند 55 ,45 , 55 مْ (لاحظ الجدول 22) مما يشير إلى عدم حصول زيادة ملحوظة في عدد الأيونات بعد الامتزاز H^+ بزيادة درجة الحرارة. إن تأثير اتجاه أو مواقع المجموعة الكاربوكسيلية في الحوامض الثنائية الكاربوكسيل اقترح من نتائج دراسة[21]. تبين أن أشكال الامتزاز للحوامض تعتمد على المجموعتين الوظيفتين للحامض. وتشير الدراسات [21، 22] أن طول السلسلة الاليفاتية في الحامض الثنائي الكاربوكسيل لها تأثير عال على كمية المادة الممتزة عند pH حامضية.

نعتقد من خلال دراسة نوع الشحنات الكهربائية للمحلول وسطح الامتزاز هو امتزاز الحامض الكاربوكسيلي مع الشحنات الموجودة على السطح الصلب بأمتزاز فيزيائي وقد يكون كيميائي في المحلول المائي للحامض [23] . تشير النتائج إلى أن الخصائص الكهربائية للمحلول الحامضي قد تغيرت بتحول المحلول الحاوي على أيونات مشحونة إلى محلول مشحون بشكل جزئي قليل وحصول استقرارية له والسطح الماز والنتيجة هي نظام امتزاز للايونات الموجبة والسالبة واستقرارها على السطح تاركة المحلول في حالة أيونية موجبة فقط أو متعادلة أو كليهما لخلوه من الجزيئات الحامضية المتأينة بشكل كامل تقريبا. إن احتمالية ارتباط الحوامض الكاربوكسيلية الاليفاتية الفاقدة للبروتونات من مجموعتي الكاربوكسيل يحصل لتكوين معقدات السطح [22]. ان عدد من الجزيئات الحامض تتأين وتتفكك بعد الامتراز وهي أقل عددا من الجزيئات المشاركة بعملية الامتزاز بسبب تقييدها بعمليات التكتل الجزيئي بين جزيئات الحامض وهذه بدورها مع المذيب وبعد الامتزاز تتباعد عن بعضها البعض ويصبح بإمكانها أن تأين مجموعة كاربوكسيلية واحدة أو كليهما وهذا يعتمد على قوة تكتل هذه الجزيئات وتشبع مجاميع السطح بالايونات الممتزة ووصولها إلى حالة التوازن بحيث لا تسمح لجزيئات أخرى أن تمتز على السطح وتزداد عمليات التنافر فيما بينها وتتوقف عملية التأين ودرجة التفكك عند هذه الحدود لأن الأيونات الناتجة لا تمتز على السطح بل تتداخل مع جزيئات أخرى ويبقى عدد قليل من ايونات H^+ الحرة تتحرك بحرية في المحلول بعد الامتزاز ولكنها مقيدة نوعا ما من ناحيتين الأولى تأثير المذيب على حركتها بإحاطته حول هذه الأيونات الصغيرة الحجم والثانية عرقلة حركتها من قبل جسيمات MnO_2، لذا استخدمت درجات حرارية من 15-55 مْ واشارت النتائج إلى حصول زيادات طفيفة في

التوصيلية الكهربائية بزيادة درجة الحرارة ولحد 45 مْ ثم تنخفض القيم إلى النصف عند 55 مْ ، سبب الانخفاض في القيم بعد الامتزاز بزيادة درجة الحرارة هو أن هذه الزيادة ساعدت أيونات H^+ في التفاعل مع مجاميع السطح بصورة أكبر وانسحابها من المحلول وليست حرة الحركة، لاحظ الجداول(20) ،(21)،(22).

الجدول (20): قيم Λeq , Λo , α , k لحامض الفثاليك وبتراكيز مختلفة عند درجة حرارة 25°م بعد الامتزاز

Ce(M)	$\sqrt{Ce}$	Λeq×10⁶ ohm⁻¹.eq⁻¹.cm²	Λo ohm⁻¹.eq⁻¹.cm²	α	k×10⁻³	R²
0.0864	0.294	27.278	8×10^7	0.341	15	0.955
0.688	0.263	31.258		0.400	18	
0.496	0.223	32.258		0.403	14	
0.0296	0.172	47.298		0.592	26	
0.008	0.090	62.500		0.782	23	

الجدول (21): تأثير درجة وثابت التفكك لحامض الفثاليك عند درجات حرارية مختلفة وبتراكيز مختلفة بعد الامتزاز.

Temp. 15c				35c				45c				55c			
Ce (M)	α	k×10⁻³	R²	Ce (M)	α	k×10⁻³	R²	Ce (M)	α	k×10⁻³	R²	Ce (M)	A	K×10⁻³	R²
0.0864	0.301	12	0.959	0.0848	0.455	32	0.897	0.0816	0.414	24	0.895	0.0824	0.395	21	0.891
0.0656	0.456	23		0.0768	0.428	25		0.0737	0.373	16		0.0768	0.380	18	
0.048	0.500	24		0.0486	0.529	29		0.0448	0.419	14		0.0464	0.429	15	
0.0288	0.625	3		0.0290	0.591	25		0.0256	0.635	28		0.0272	0.506	14	
0.008	0.625	0.8		0.0096	0.893	72		0.008	0.859	42		0.008	0.844	37	

الجدول (22): قيم التوصيلة الكهربائية والدالة الحامضية و % للامتزاز لحامض الفثاليك بدرجات حرارية مختلفة وبتراكيز مختلفة قبل وبعد الامتزاز

15 c°				35 c°				45 c°				55 c°			
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
C.(M) Ce(M)	Cond.*×10³ ohm	PH	%ads.	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
0.088	1.6	2.81	0.0848	2.9	2.95		3.64	0.0486	3.3	2.68	7.27	0.824	1.6	2.81	6.4
0.0864	1.3	2.83		2.7	3.03				2.7	2.93			2.6	2.89	
0.07	1.7	2.83	.....	2.5	2.85		……	……	3.1	2.67	…..	…..	1.7	2.83	….
0.0656	1.5	2.85		2.3	2.97				2.2	2.91			2.2	2.88	
0.05	1.4	2.87	0.0486	2.0	2.94		2.8	0.448	2.4	2.76	10.4	0.464	1.4	2.87	7.2
0.048	1.2	2.83		1.8	3.12				1.5	3.17			1.6	3.14	
0.03	1.0	2.97	0.0290	1.5	3.08		3.2	0.0256	2.2	2.86	14.6	0.0272	1.0	2.97	9.3
0.0288	0.9	3.05		1.2	3.28				1.3	3.33			1.1	3.38	
0.01	0.57	3.33	0.0096	0.8	3.32		4.0	0.008	0.9	3.18	20	0.008	0.57	3.22	20
0.008	0.25	3.50		0.6	4.03				0.55	3.81			0.54	3.94	

يتبين من الجدول (22) ما يأتي:

1- إن زيادة درجة الحرارة عند تركيز ثابت تؤدي إلى زيادة التوصيل الكهربائي لحد 45 مْ ثم تنخفض بعد ذلك لأن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى إزالة التكتلات الجزيئية وإعطاء حرية أكثر لحركة الايونات وتنخفض بعد ذلك المشاركة الأيونات في التفاعل مع مجاميع السطح وزيادة امتزاز الجزيئات على السطح بسبب اكتسابها للطاقة.

2- لا تتأثر الدالة الحامضية لمحلول الامتزاز لحد 25 مْ وتبقى قيمتها ثابتة ثم تزداد قليلا بسبب انسحاب H^+ من المحلول وتفاعله مع مجاميع السطح وتزداد نسبة الامتزاز ثم ترجع إلى نفس قيمتها عند 55 مْ وتقل كفاءة الامتزاز.

3- يبقى الفرق في التوصيلية الكهربائية قبل وبعد الامتزاز تقريبا متساوي في التراكيز كافة في درجات الحرارة كافة.

4- يبدو من النتائج أن العامل المحدد لتواجد الشحنات الكهربائية على سطح MnO_2 والمحلول هو ليس درجة الحرارة والتركيز بالرغم من تأثيرهما في عملية الامتزاز بل عاملا أخرا مهما يلعب دورا مهما في التحكم بطبيعة الشحنات الموجودة على السطح والمحلول وهو الدالة الحامضية لأن ضمن الدالة الحامضية الطبيعية للحامض لم يحصل تغيير في التوصيل الكهربائي بالرغم من زيادة التركيز ودرجة الحرارة.

المصادر

1. Melvin. J. J. R. (1976), "Organic Chemistry" second edition, oxford& IBH publishing Co, New Delhi.

2. Klans.F.(2002)"Environmental analysis of aliphatic carboxyl acids by ion-exclusion chromatography" Analytica Chemica Acta.465,157-173.

3. Pimental. G. C. and Mecellellan, (1960). "The hydrogen bon free men
W. H. San Franciscow.

4. Bray. L. G, Dippy, J.F.J, Huges. S.R.C. and Laxton L.W. (1975)"Chemical Constitution and the Dissociation Constants of mono-carboxylic acids Part (XVII) ortho effects in substituteo salicylic acids "J. Chem. Soc., 2404-8.

5. خالد محمود داوود محمد نزار إبراهيم (1990) " ميكانيكية التفاعلات العضوية" دار الحكمة للطباعة والنشر – الموصل.

6. هيفاء جاسم، (2006)"امتزاز بغض الصبغات على سطوح الاكاسيد الحديد، النحاس، الزنك، الالمنيوم" رسالة ماجستير، جامعة الكوفة، العراق.

7. خليل ابراهيم النعيمي، صفوان عبد الستار الدبوني، ذكى عبد الغني، (2011)"تأثير استخدام MnO2 كمادة مازة على ثابت التأين والتوصل الكهربائي لبعض الحوامض الاكاربوكسيلية الاليفاتية الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل في الموقع (α)"، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة ، المجلد (5) العدد(3).

8. خليل ابراهيم النعيمي، محمد محمود النعيمي، (2012)"دراسة تأثير ثاني اوكسيد المنغنيز كمادة مازة على التوصيل الكهربائي ودرجة التفكك لبعض الحوامض الامينية البسيطة، قيد النشر، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، جامعة تكريت.

9. Siffert, B., & Espinasse, P. (1980). Adsorption of organic diacids and sodium polyacrylate onto montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 28(5), 381-387.

10. Newton .L.D, Devaney. R. D., (2004) "Encyclopedia of suface and colloidial science"

11. خليل ابراهيم النعيمي، اسماء موفق الحسني "دراسة الامتزاز الايزوثيرمي لبعض الحوامض الامينية باستخدام ثاني اوكسيد المنغنيز "،المؤتمر العلمي الثاني للكيمياء 22-23 تشرين الثاني (2011).

12. Tamura, H., Katayama, N., & Furuichi, R. (1996). Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with the Frumkin isotherm. 1. Acid− base and charge characteristics of MnO2, TiO2, Fe3O4, and Al2O3 surfaces and adsorption affinity of alkali metal ions. Environmental science & technology, 30(4), 1198-1204.

13. Kovačević, D., Kobal, I., & Kallay, N. (1998). Adsorption of organic acids on metal oxides. The umbrella effect. Croatica chemica acta, 71(4), 1139-1153.

14. Bernard, S., Chazal, P., & Mazet, M. (1997). Removal of organic compounds by adsorption on pyrolusite (β-MnO2). Water research, 31(5), 1216-1222.

15. خليل ابراهيم النعيمي، عمار احمد حمدون، احمد موفق سعدون (2009) "دراسة تأثير الامتزاز على ثوابت التأين والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكاربوكسيلية على
مجموعة هيدروكسيد كحولية في الموقع – α – باستخدام الفحم المنشط المحضر بالمعالجة الكيميائية المجلة القطرية للكيمياء المجلد (34) 167-188.

16. صالح، ج، م "كيمياء السطح والعوامل المساعدة" الطبعة الأولى جامعة بغداد ص 14 (1980)

17. خالد احمد عبد الله خليل إبراهيم النعيمي، عمار احمد حمدون دراسة امتزاز بعض الحوامض العضوية من محاليلها المائية باستخدام كاربون منشط محضر بالمعالجة الكيميائية مجلة التربية والعلم المجلد (16) العدد (3) (2004) .

18. Karaman, M. E. Antelmi, D. A, Pashley, R. M. "The production of stable hydrophobic surfaces by the adsorption of hydrocarbon and fluorocarbon carboxylic acids onto alumina substrates". Colloids surf., A physicochem. Eng. Asp. (2001). 182,285-298.

19. Hair, M. L. "Infrared spectroscopy in surface Chemistry, Marcel Dekker, Inc: New York, 1967,141.

internet
http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pumbed/17508766
23. Karaman, M.F; Pashley, R.M; Waite. T.D; Hatch, S. J., Bustamanate. H. "Acomparison of the interaction forces between model alumina surfaces and their colloidal properties" Colloids Surf., A physicochem. Eng. Asp (1997), 129-130,239-255.
20. Langmuir; "Adsorption of Dicarboxylic acid by clay minerals as Examined by insitu ATR-FT" 23 (13), pp:7024-7031(2007).
http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19360935
21. The adsorption of the hematite/water interface of asuite of Cdicarboxylic acids using (ATR-FTIR) spectroscopy, from internet
http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1936 0935
22. The Adsorption of dicarboxylic acids by kaolinite and montmorillonite of different PH conditions.from

Changing the Electrical Propertion and Mechanism of Adsorption for Some Dicarboxylic Acids and Factors Affecting in Presence of MnO2, As Adsorbed Substance

Khaleel Ibrahem Al-Neeme, Ibrahim Younus Mohammed
Dep. Of Chemistry, College of education for pure science, university of Mosul, Mosul, Iraq
(**Received:** / / 2013 ---- **Accepted:** / / 2013)

Abstract
The research included studying the electrical properties of single-bonded, double-bonded, and aromatic aliphatic dicarboxylic acid solutions to determine the nature of the surface complex formed between the adsorbed acid molecules and the MnO2 surface, and the factors affecting it, such as temperature and concentration. The results showed that the acid's structural formula, pH, solvent, and the orientation of the carboxyl groups influence the acid's ionization and electrical conductivity, in addition to revealing the mechanism of adsorption of the acid molecule On the surface of MnO_2 adsorbed through the ion the negative ion (H^+) with the surface groups in the presence of the solvent (water), resulting in a positive charge. It was observed that acidity is a crucial factor influencing the distribution of electrical charges. An esterification reaction occurs between the negative ion of the carboxyl group, or both, and the surface groups, forming rings between the carboxyl groups and the adsorption surface. The Helumtz-Cuee theory was applied to describe the distribution of electrical charges between the acid solution and the MnO_2 solid.