

## دراسة تأثير ثنائي أكسيد المنغنيز كمادة مازة على التوصيل الكهربائي ودرجة التفكك لبعض الحوامض الأيونية البسيطة

محمد محمود حسين الأنعمي ، خليل إبراهيم الأنعمي

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

( تاريخ الاستلام: 15 / 4 / 2012 ---- تاريخ القبول: 17 / 6 / 2012 )

### الملخص

إن هذا البحث امتداد لدراسات حديثة للباحثين في تأثير المادة المازة على الخصائص الكهربائية لمحلول الامتزاز والأيونات الحاملة للتيار الكهربائي، إن ثنائي أكسيد المنغنيز المستخدم كمادة مازة هو في الحقيقة عامل مساعد في العديد من التفاعلات الكيميائية إلا أن أهم خطوة في عملية تحفيزه هو حصول امتزاز للجزيئات أو الأيونات على سطحه في البداية، وهذه تعطي معلومات مهمة في دراسة حركية التفاعل وميكانيكية الامتزاز للجزيئات أو الأيونات الممتزة، والتي يمكن من خلالها معرفة طبيعة المحلول بعد الامتزاز بالإضافة الى إعطاء صورة واضحة عن كيفية حدوث الامتزاز وظروف حدوثه المثلى ودراسة العوامل المؤثرة عليه كزمن التماس والتركيز الابتدائي للمادة الممتزة والدالة الحامضية فضلاً عن درجة الحرارة.

لقد توصلت الدراسة الى وجود تأثير واضح لثنائي أكسيد المنغنيز كعامل مساعد وكمادة مازة على الخصائص الكهربائية لمحلول الامتزاز حيث كان الامتزاز فيزيائياً عن طريق التجاذب الكهروستاتيكي بين شحنات السطح والمزدوج الأيوني للحامض الأيوني، كما أن كفاءة الامتزاز العالية تشير الى أن ارتباط جزيئة الحامض الأيوني (مزدوج أيوني) بشكل عمودي على السطح ويكون بعدة طبقات بسبب احتواء المزدوج الأيوني على جهود كاتيونية وأخرى أنيونية مع تطابق نتائج عملية الامتزاز مع أيزوثيرم فرنديك وعدم تطفئه مع أيزوثيرم لانكبير، وإن الامتزاز سيحصل تخفيف في عدد الأيونات وحجمها في المحلول مما أدى الى تسهيل حركة الأيونات الحرة بعد انسحاب المزدوجات الأيونية من المحلول وامتزازها على السطح وهذا أدى الى زيادة التوصيل المكافئ للمحلول بعد الامتزاز مع تغير طفيف للدالة الحامضية الطبيعية للحامض الأيوني أثناء عملية الامتزاز ولا يوجد تأثير للمجاميع المعوضة على الامتزاز وتأثيره يظهر على درجة التفكك حيث أنها تزداد بزيادة مجاميع الألكيل في الحامض الأيوني، إن تأثير زيادة درجة الحرارة كان ايجابياً على زيادة التوصيل الكهربائي للمحلول ولم يؤثر على كفاءة الامتزاز للحوامض الأيونية الثلاثة حيث أن زيادة درجة الحرارة يؤدي الى فك ارتباط الجزيئات الممتزة من السطح وعودتها الى المحلول ولكن يبدو أن المدى الحراري المستخدم لم يؤثر على قوى ارتباط المزدوجات الأيونية مع السطح وأن الارتباط قوياً بسبب وجود عدة طبقات بتجاذب كهروستاتيكي قوي وتم توقع ميكانيكية ارتباط المزدوجات الأيونية مع السطح وبعده اشكال.

### المقدمة (Introduction)

ميكانيكية الامتزاز ومعرفة نموذج معقد السطح المتكون (SCM) Surface Complex Model . وفي دراسة (2,1) سابقة لإمتزاز بعض الصبغات على سطح الطين وبعض الأكاسيد ، إذ استخدمت قياسات التوصيل الكهربائي للمحاليل التي كانت قليلة قبل الامتزاز مقارنة بقيمتها بعد الامتزاز ويرجع السبب في ذلك أنه عند إذابة الأصباغ في الماء المقطر يكون تركيزها عالياً لذلك تبقى الأيونات الموجبة والسالبة للصبغة قريباً من بعضها البعض ويحدث تبادل مستمر بين أيونات الأزواج الأيونية المختلفة لذلك لا يسهم في حمل التيار لأنه بإزدياد تركيز الأزواج الأيونية سوف تقل التوصيلية بسبب تقييد جزء من تركيز الألكتروليت في تجمعات أيونية غير قادرة على حمل التيار الكهربائي. أما بعد الامتزاز فتمتاز الجزء الأكبر من الصبغة على سطح الاوكسيد الفلزي تاركة أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد حرة ، ومن المعروف أن توصيلية هذين الأيونين تقريباً أعلى من كل الأيونات لذا كانت قيم التوصيلية عالية بعد الامتزاز وهذا دليل على أن الجزء الأكبر من الاصباغ تم امتزازها على سطح الاكاسيد الفلزية، وتفيد نتائج الموصلة الكهربائية في توقع كيفية ارتباط الجزيئات او الايونات الحامضية المشحونة مع الجسيمات

إن ظاهرة الامتزاز عملية معقدة في المحاليل الحاوية على دقائق صلبة والتي تشغل الحجم الأكبر من المحلول والتي يحصل على سطحها إمتزاز الجزيئات أو الايونات فضلاً عن تأثير وجود المذيب الذي يحوي كل هذه المكونات والذي يؤثر على النظام برتمته من ناحية الاستقطاب وتفاعله مع مكونات السطح والتداخلات الجزيئية والتجمعات الأيونية والتجاذبات الكهروستاتيكية والتي بدورها ستؤثر على حركة الأيونات الحاملة للتيار الكهربائي داخل المحلول عن طريق تقييدها أو إعاقته، إن قياسات التوصيل الكهربائي وثابت التأيين ودرجة التفكك للمحلول المائي الحامضي قبل وبعد الامتزاز تعطي صورة عن طبيعة المحلول من حيث نوع الأيونات الممتزة (2,1) وغير الممتزة (الأيونات الحرة والمقيدة)، فعند زيادة التوصيل الكهربائي بعد الامتزاز مثلاً يشير الى زيادة عدد الأيونات الحرة في المحلول بسبب عملية الامتزاز التي أدت الى تحويل الأيونات المقيدة الى حرة أو زيادة تأين الحامض نتيجة لسحب أيونات او جزيئات الحامض من المحلول وتشبنت التجمعات أو التداخلات الايونية ، وإن معرفة نوع الأيونات الحاملة للتيار الكهربائي أو نوع الأيونات الممتزة تُسهل في دراسة (4,3)

المحلول أولاً وهذا يعتمد على نوع المذيب المتواجد فيه  $MnO_2$  وتعد هذه الخطوة مهمة في دراسة فعالية وميكانيكية التفاعل والإمتزاز في المحاليل المائية<sup>(13)</sup>.

### الجزء العملي (Experimental Part)

1- **المواد المتبعة** : أستخدمت الحوامض الأمينية (الكلايسين ، الألبانيل، الليوسين) ألم جـزة من شركة (Fluka) من دون تنقية إضافية. واستخدم الماء المقطر لإذابة الحوامض مع بعض القطرات من الإيثانول عند الحاجة لأكمال الإذابة (تحضير محلول أصلي) يتم منه تحضير خمسة محاليل بتركيز مختلفة ( 0.1,0.05,0.01,0.005,0.001 M ) عند درجة حرارة المختبر لإستخدامها في عملية الإمتزاز وقياسات التوصيل الكهربائي للمحلول قبل وبعد الإمتزاز .

2- **المادة المازة** : أستخدم ثنائي اوكسيد المنغنيز  $MnO_2$  ألم جـهز من شركة (Fluka) من دون تنقية إضافية .

3- أستخدم محلول هيدروكسيد الصوديوم الذي تمت معايرته مع فتالات الصوديوم الحامضية بإستخدام الفينولفثالين كدليل .

### 4- الأجهزة المستخدمة :

أ- جهاز هزاز كهربائي بسرعة مساوية إلى (90) دورة في الدقيقة حسب زمن ألتماس المطلوب (الكلايسين(60)دقيقة - الألبانيل(30)دقيقة - الليوسين(90)دقيقة) جـهز من شركة (G.F.L,F.G.BODE & CO Hamburg90)

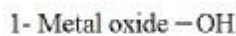
بجهاز هزاز كهربائي مع حمام مائي لدراسة الإمتزاز بدرجات حرارية مختلفة (90) دورة في الدقيقة من نوع ( Julabo SW23 ) .

ج- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية للمحاليل بثابت خلية (1.0 cm<sup>2</sup>)<sup>1</sup> مـ جـهز من نوع (Wissen Schaflich – Technisches Week Statlen D8120 Welhim)

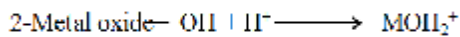
د- جهاز قياس الدالة الحامضية للمحاليل من نوع (pH 720 WTW 82362 Weilleim)

### النتائج و المناقشة (Results and Discussion) :

لقد أجريت هذه الدراسة عند الدالة الحامضية الطبيعية للحوامض الأمينية ذات النظام المتعادل الشحنة وبوجود الجسيمات الصلبة لـ  $MnO_2$  الذي يشغل الحجم الأكبر من المحلول المائي للحامض الأميني، إذ أن وجود  $MnO_2$  في المحلول المائي للحامض الأميني يؤثر على طبيعة جسيمات السطح ، وتشير الأدبيات<sup>(5,4)</sup> إلى أن وجود الماء في المحلول يجعل مجاميع السطح بشكل (Metal OH) أمـاً بوجود أيونات  $H^+$  في المحلول سيكون السطح حاوياً على شحنة موجبة :



(بوجود الماء أو الحامض)



أيون في المحلول

المشحونة أو مجاميع السطح الموجودة في الاوكسيد الفلزي الصلب و إن وجود الأوكسيد الفلزي في مذيب محدد يؤثر على شحنة السطح أو يتفاعل مع مجاميع سطح الأوكسيد الفلزي<sup>(4)</sup> التي يحصل عليها الإمتزاز فمثلاً وجود الماء في محلول الإمتزاز يجعل سطح ثنائي أوكسيد المنغنيز حاوياً على مجموعة (OH)تفاعل مع مجاميع السطح<sup>(5,4)</sup> وهذا يحدد نوع الأيونات التي تمتز على سطح ( $MnO_2$ ) وكذلك نموذج معقد السطح<sup>(6,5,4,3)</sup> .

إن للدالة الحامضية للمحلول المائي للحامض الأميني لها تأثير واضح على تحديد نوع الأيون الموجود إما كأيوني أو أيوني وتؤثر كذلك على كفاءة الإمتزاز لأنها سوف تحدد نوع الأيون في المحلول وبالتالي إذا كان إمتزاز هذا الأيون هو المفضل تزداد نسبة الإمتزاز وإذا كان غير مفضل تخفض نسبة الإمتزاز<sup>(4,2,1)</sup> وكما هو معروف في الأدبيات أن جزيئة الحامض الأميني في الدالة الحامضية الطبيعية تتواجد بشكل ايون مزدوج (Zwitter ion) و نفس الشيء في المحلول المتعادل، أما في الوسط الحامضي فتتواجد الهيئة الكاتيونية لمجموعة الأمين ( $-NH_3^+$ )، أما في الوسط القاعدي فتتواجد الهيئة الانيونية على مجموعة الكاربوكسيل ( $COO^-$ ) لذلك فإن عملية الإمتزاز تعتمد على الدالة الحامضية للمحلول و إن شحنة السطح الصلب أو مجموعة السطح تحدد الأيون الممتز، وتعتبر الأوكاسيد الفلزية سطوح إمتزاز جيدة<sup>(8,7,2,1)</sup> إذ تستخدم لإزالة الكثير من المركبات العضوية مثل الأصباغ والحوامض العضوية من محاليلها المائية .

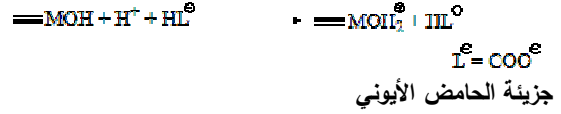
ويضمن ألبحث قيد الدراسة دراسة تأثير الإمتزاز على التوصيل الكهربائي وثابت التأين ودرجة التفكك لبعض الحوامض الأمينية البسيطة (الكلايسين ، الألبانيل ، الليوسين) فضلاً عن معرفة نوع الأيون الممتز الذي يرتبط على سطح الاوكسيد الفلزي والتي من خلالها يمكن توقع ميكانيكية ونوع نموذج معقد السطح المتكون (SCM) والأيون الحر والمقيد من خلال ثابت التأين ودرجة التفكك بعد الإمتزاز . و إن ميكانيكية تفاعل الجزيئات العضوية مع  $MnO_2$  يمكن دراستها من خلال طرائق مختلفة<sup>(9)</sup>، و إن دراسة معظم الميكانيكيات لتكوين معقد السطح تمر من خلال إمتزازها كخطوة أولى على سطح ثم تفاعلها<sup>(10)</sup> . وقد درس<sup>(11)</sup> تفاعل السطح بتداخل سائل-صلب في نظام حامض أميني-نحاس ثنائي ثنائي أوكسيد المنغنيز في ماء البحر و إستخدام  $MnO_2$  لأكسدة حامض الأسبارتيك<sup>(12)</sup>، وإخيراً يُلحظ إفتقار الأدبيات لهذا النوع من الدراسات حول علاقة التوصيل الكهربائي بالإمتزاز والإستفادة من معلومات ثابت التأين ودرجة التفكك لمعرفة الأيون الممتز والحر ومن خلالها يتم التوصل الى ميكانيكية الإمتزاز وطبيعة معقد السطح، وعلى أية حال فإن وجود الحامض الأميني في المحلول وتأينه بفقدان البروتون الحامضي و إعطاء الأيون السالب والتاين الثاني يحصل للمجموعة القاعدية لإعطاء الأيون المزدوج . والملاحظة الجديرة بالاهتمام هو ان الشائع استخدام  $MnO_2$  كعامل مساعد في التفاعلات الكيميائية وهذه تحدث بميكانيكيات مختلفة لكن في الحقيقة هو ان تأثيره يبدأ بعملية امتزاز الجزيئات أو الأيونات من

والأيونات الموجودة في المحلول المائي للحامض الأميني . لذلك تمّت دراسة كل حامض أميني على حده وأُجريت مقارنة بينهم:

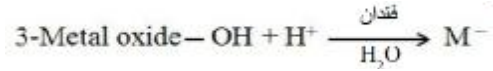
### 1- الحامض الأميني (كلايسين) (Glycine) :

يُمثل الحامض الأميني كلايسين أبسط صيغة تركيبية للحوامض الأمينية وهو يمثل جزيئة حامض الخليك ألوأوية على مجموعة (NH<sub>2</sub>) على ذرة الكربون المرتبطة بالمجموعة الكربوكسيلية . وأجدول (1) وُضّح قيم التوصيل الكهربائي ، والتوصيل المكافئ (Λ<sub>eq</sub>) ، ودرجة التفكك (α) ، وثابت التأيّن (k) لحامض الكلايسين (Gly.) قبل الإمتزاز :

عندئذٍ تتمتذ الشحنة الموجبة الأيونات الحاوية على شحنة سالبة (الأنيون) ، وأحياناً تكتب بالشكل الآتي<sup>(4)</sup> :



أو تكون شحنة مجموعة السطح سالبة:



### أيون ناتج من تأين الحامض

فبعندئذٍ تتمتذ مجاميع السطح الأيونات الموجبة (الكاتيون) . وعلى أية حال فإن نموذج معدن السطح المتكون يعتمد على طبيعة شحنة السطح

الجدول (1) قيم التوصيل الكهربائي، والتوصيل المكافئ (Λ<sub>eq</sub>)، ودرجة التفكك (α)، وثابت التأيّن (k)، والنسب المئوية للإمتزاز لحامض الكلايسين (Gly.) عند درجة حرارة المختبر قبل الإمتزاز

| تركيز الكلايسين Gly. Conc. (Mole/lit.) | التوصيلية الكهربائية Conductivity (mmho) | التوصيل المكافئ (Λ <sub>eq</sub> ) (ohm. <sup>-1</sup> . equiv. <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ) | Λ <sub>0</sub> (ohm. <sup>-1</sup> . equiv. <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ) | درجة التفكك Degree of dissociation (α) | ثابت التايّن (k) | √c     |
|--|--|---|---|--|------------------|--------|
| 0.001                                  | 2.25                                     | 2250  | 2585.5  | 0.8702                                 | 0.005834         | 0.0316 |
| 0.005                                  | 11.00                                    | 2200  |   | 0.8509                                 | 0.024280         | 0.0707 |
| 0.010                                  | 19.00                                    | 1900  |   | 0.7349                                 | 0.020373         | 0.1000 |
| 0.050                                  | 33.00                                    | 660   |   | 0.2553                                 | 0.004376         | 0.2236 |
| 0.100                                  | 33.50                                    | 335   |   | 0.1296                                 | 0.001930         | 0.3162 |

\* Λ<sub>0</sub> التوصيل المكافئ عند التخفيف الى المالا نهائية.

الجدول (2) قيم التوصيل الكهربائي، والتوصيل المكافئ (Λ<sub>eq</sub>)، ودرجة التفكك (α)، وثابت التأيّن (k)، والنسب المئوية للإمتزاز لحامض الكلايسين (Gly.) عند درجة حرارة المختبر بعد الإمتزاز

| تركيز الكلايسين Gly. Conc. (Mole/lit.) | التوصيلية الكهربائية Conductivity (mmho) | التوصيل المكافئ (Λ <sub>eq</sub> ) (ohm. <sup>-1</sup> . equiv. <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ) | Λ <sub>0</sub> (ohm. <sup>-1</sup> . equiv. <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ) | درجة التفكك Degree of dissociation (α) | ثابت التايّن (k) | √c     | Ads. % |
|--|--|---|---|--|------------------|--------|--------|
| 0.000158                               | 26                                       | 164557  | 192688  | 0.85401                                | 0.000789         | 0.0126 | 84.42  |
| 0.000189                               | 30.5                                     | 161376  |   | 0.83750                                | 0.000816         | 0.0138 | 96.22  |
| 0.000270                               | 32                                       | 118519  |   | 0.61508                                | 0.000265         | 0.0164 | 97.30  |
| 0.002934                               | 32.5                                     | 11077   |   | 0.05749                                | 0.000010         | 0.0542 | 97.13  |
| 0.003024                               | 33                                       | 10913   |   | 0.05664                                | 0.000010         | 0.0550 | 96.98  |

الكهربائي قليلة بالمقارنة مع توصيلية الحوامض العضوية الضعيفة وهذا يعني انخفاض في عدد الأيونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي ، وهذا متوقع في الحوامض الأمينية بسبب قلة تأينها في المحيط المائي الموجودة فيه لأنها تتواجد بشكل مزدوجات أيونية يحصل بينها تداخلات كهروستاتيكية بسبب التجاذبات بين الشحنات المختلفة فضلاً عن وجود الماء كمذيب الذي يزيد من تلك التداخلات والتجمعات الأيونية التي تؤدي الى إعاقة حركة الأيونات وتقييدها وقلة تأينها

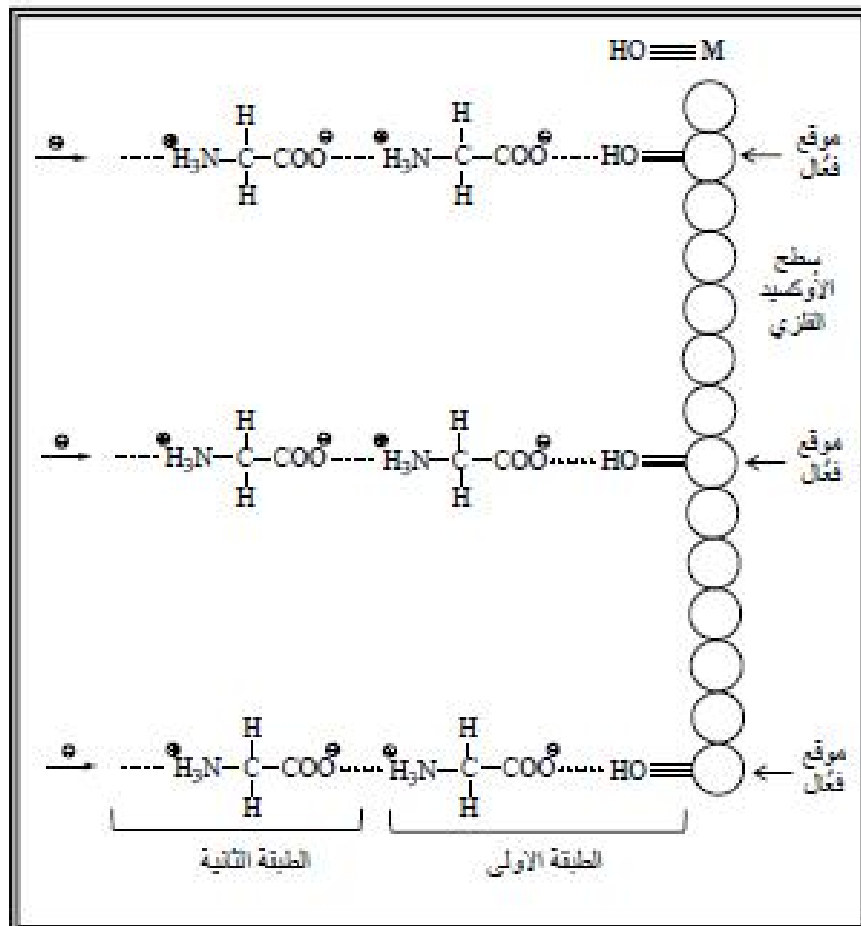
تمّ حساب التوصيل المكافئ للمحاليل كافة من العلاقة الرياضية الآتية:

$$\Lambda_{eq} = 1000 k / C \dots\dots\dots(1)$$

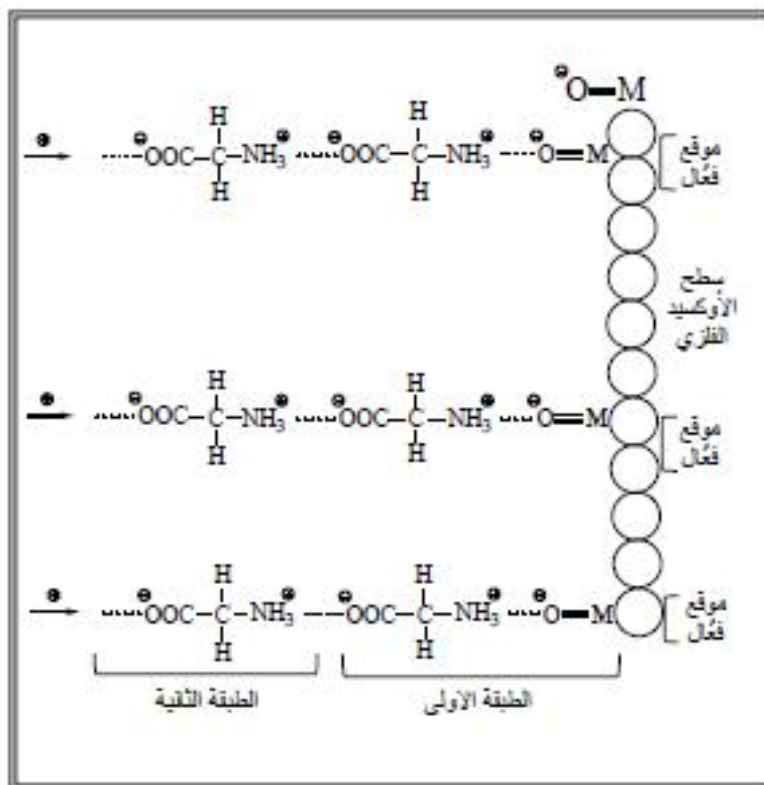
حيث أنّ k تمثل التوصيل النوعي الذي يساوي التوصيل الكهربائي مضمروباً بثابت الخلية (1.0cm<sup>-1</sup>) . يُلاحظ من الجدول (1) أن التوصيل الكهربائي للمحلول المائي للحامض الأميني قبل الإمتزاز يزداد بزيادة التركيز ، وهذا معروف علمياً إذ كانت قيم التوصيل

إن ربط نتائج نسب الإمتزاز العالية والزيادة في التوصيل الكهربائي تفيد في التوصل الى استنتاجات حول ميكانيكية ارتباط الأيونات بالسطح والأيونات الباقية في المحلول التي ادت الى زيادة قيم التوصيل الكهربائي وقد اكدت الدراسات (3,2,1) على الإستفادة من هذه المعلومات بالرجوع الى الهيئة التركيبية للأصباغ المستخدمة ومعرفة الايونات الغير متمزة الباقية في المحلول والتي قامت بزيادة التوصيلية الكهربائية وعلى نفس المفهوم السابق نعتقد أن الأيون الحر الباقي في المحلول والقائم بعملية التوصيل الكهربائي هو أيون  $(H^+)$  السريع الحركة الصغير الحجم والأيون المتمز هو المزدوج الأيوني الكبير الحجم البطيء الحركة ويمكن أن نوضح ميكانيكية الإرتباط على السطح وفق الاحتمالات المتوفرة لدينا وكما أن المزدوج ايوني يحتوي على جزء كاتيوني وآخر أنيوني من السهل عليه الإرتباط بسطح الأوكسيد سواء كان السطح حملاً لمجاميع ذات شحنة موجبة أو سالبة وبالشكل الآتي:

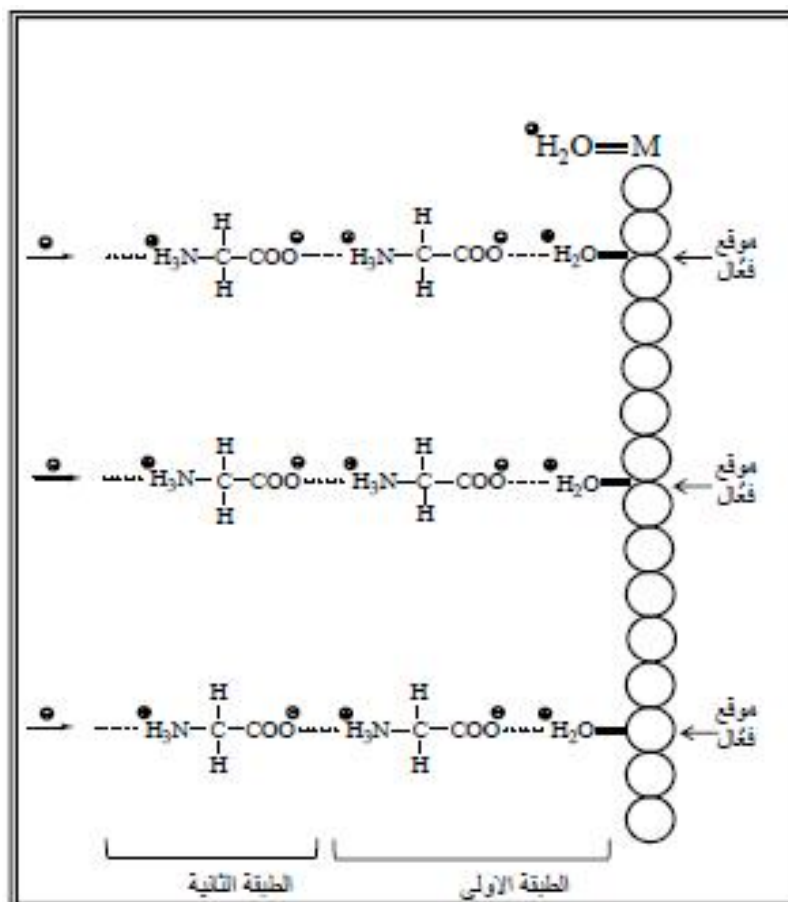
لإعطاء  $(H^+)$  في المحلول. أما قيم التوصيل الكهربائي بعد الإمتزاز فقد حصل لها زيادة واضحة ، وهذه الزيادة تشير الى زيادة عدد الأيونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي بسبب وجود  $MnO_2$  علق الذي يتداخل مع أيونات المحلول ويساهم في تفكيك الإرتباطات الفيزيائية والتجاذبات الكهروستاتيكية عن طريق إمتزاز الأيون المزدوج الكبير الحجم للحامض الأميني و انسحابه من المحلول تاركاً أيونات  $(H^+)$  الصغيرة الحجم سريعة الحركة و إن عملية الإمتزاز من الناحية العملية قد أدت الى تخفيف المحلول المائي للحامض الأميني وزوال القيود التي تمنع حركة الأيونات بسبب تزامم و تكثف (تجمع) الأيونات قبل الإمتزاز ولهذا حصلت الزيادة الملاحظة في التوصيل الكهربائي الذي يؤكد حصول إمتزاز عالي وجيد للأيونات أو لجزيئات الحامض الأميني هي نسب الإمتزاز العالي التي تم الحصول عليها بوجود  $MnO_2$  عند الدالة الحامضية الطبيعية للحامض الأميني أما الجدول (2) يوضح تلك النتائج وعلاقتها مع نتائج التوصيل الكهربائي بعد الإمتزاز.



أشكل الأول إرتباط المزدوج الأيوني ( الأيون ألمُ متز ) على سطح الأوكسيد الفلزي الحامل لمجاميع ذات شحنة موجبة



الشكل الثاني : ارتباطمزدوج الأيوني ( الأيون الممتز ) على سطح الأوكسيد الفلزي الحامل لمجاميع ذات شحنة سالبة



الشكل الثالث : ارتباط المزدوج الأيوني ( الأيون الممتز ) على سطح الأوكسيد الفلزي الحامل لمجاميع ذات شحنة موجبة .

بسبب عملية الإمتزاز وينسباً ت الى إنسحاب المزدوجات الأيونية من المحلول واستقرارها على سطح الأوكسيد الفلزّي تاركّة الأيونات الغير ممتزة ، وهي أيونات (H<sup>+</sup>) حرة الحركة في المحلول إذ قامت بحمل التيار الكهربائي فأ ت الى زيادة التوصيل الكهربائي للمحلول بعد الإمتزاز مع وجود احتمالية لتفاعل بعض هذه الأيونات مع مجاميع السطح لتحويلها من سطح سالب الشحنة الى موجب أو متعادل. ان عملية تخفيف المحلول تؤدي الى زيادة التوصيل المكافئ للمحلول وأعلى قيمة لها هي عند تخفيف المحلول الى درجة الملائهية أي يقترب تركيز المحلول من الصفر (A<sub>0</sub>) والذي يؤكد إستنتاجنا السابق هو ان القيمة الأخيرة (A<sub>0</sub>) عالية جداً بعد الإمتزاز بالمقارنة تلك القيمة قبل الإمتزاز، والشكلان (1) و (2) يوضّحان العلاّقين التوصيل المكافئ والتركيز إذ تمّ إستخراج قيمة (A<sub>0</sub>) من المقطع (Intercept) ثمّ حدّ سبت درجة التفكك (α) من تقسيم قيم التوصيل المكافئ (A<sub>eq</sub>) على قيمة التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي (A<sub>0</sub>) المستحصلة من الرسم البياني أمّا ثابت التأيّن (التفكك) فقد حدّ سب من العلاقة الرياضية الآتية :

$$K = \alpha^2 \cdot C / (1 - \alpha) \dots (2)$$

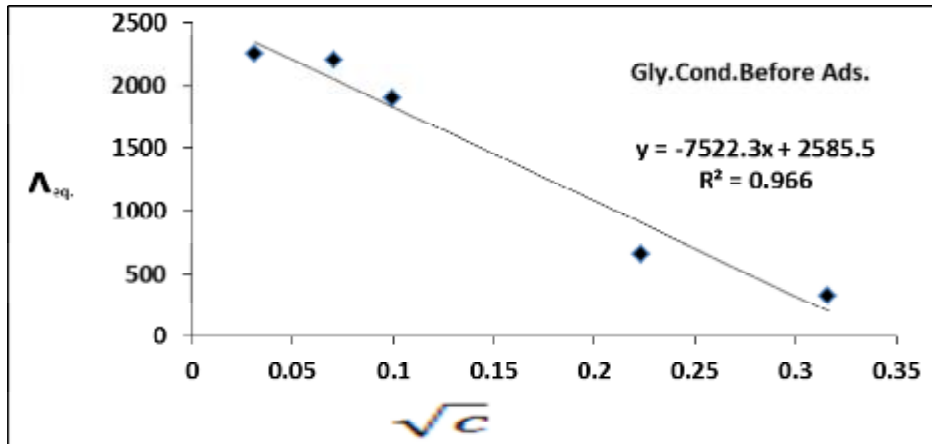
في حين حصلنا على كفاءة الإمتزاز من حساب النسبة المئوية للإمتزاز (Adsorption%) بتطبيق العلاقة الرياضية الآتية :

$$\text{Adsorption}\% = (C_i / C_0) \cdot 100 \dots (3)$$

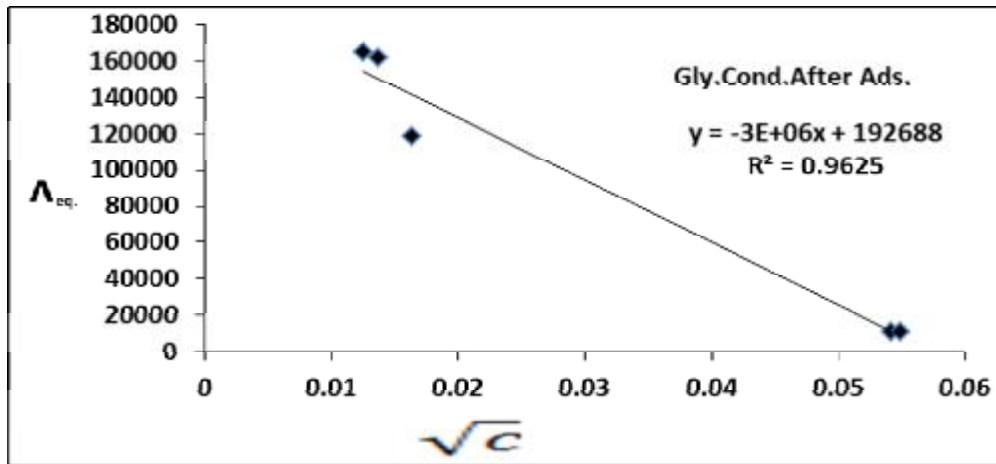
إذ أنّ C<sub>i</sub> مثل التركيز المولاري الممتز للحامض الأميني وهو = [الحامض الأميني قبل الإمتزاز] - [الحامض الأميني بعد الإمتزاز] C<sub>0</sub> مثل التركيز المولاري البدائي للحامض الأميني .

إن ارتباط الأيون على السطح الفلزّي هو إرتباط فيزيائي (تجاذب كهروستاتيكي) بين الجسيمات المشحونة ولا يمكن ان يكون الإمتزاز بشكل كيميائي ، ويمكن أن يحدث هذا (حصول الاكسدة) إذا كان الوسط حامضي قوي فقط ، أما في بقية الأوساط لا يمكن أن يحدث ذلك<sup>(14)</sup>. وإن النسب العالية للإمتزاز تشير ألى أن إرتباط المزدوج الأيوني مع السطح (SCM) يكون بشكل عمودي ولهذا فإنه سيثقل كل المواقع الفعالة على السطح ولا يحصل حجب لمواقع فعالة من قبل الأيون<sup>(4)</sup> لأنها جزيئات بسيطة لا يوجد تأثير للإعاقة الفراغية (Steric effect) ، فضلاً عن أن المزدوج الأيوني بعد إرتباطه على السطح يشكّل أولاً طبقولّي والطرف الثاني أيضاً مشحون ي ستقطب أيونات أخرى بالتجاذب الكهروستاتيكي لإختلاف شحنتيهما ، ولذلك قد تشكل طبقة ثانية والذي يؤكد وجود أكثر من طبقة واحدة ممتزة هوأنّه عند تطبيق النتائج العملية لأيزوثيرم الإمتزاز على نموذجي لانكمير وفرندلخ لوحظ وجود تطابق جيد مع أيزوثيرم فرندلخ والحصول على معامل إرتباط عالي (R<sup>2</sup>) يصل الى (0.95) مع الحصول على خطوط مستقيمة تتطابق مع هذا النموذج ولم يحصل تطابق مع أيزوثيرم لانكمير . وكما هو معروف أن نموذج فرندلخ ينطبق مع الإمتزاز الغير متجانس للمحاليل والإمتزاز يحصل بشكل طبقات مع وجود مواقع فعالة غير محدودة .

يو لحظ من الجدولين (1) و (2) أن قيم التوصيل المكافئ (A<sub>eq</sub>) تنخفض بزيادة التركيز قبل وبعد الإمتزاز إلا أن قيم (A<sub>eq</sub>) بعد الإمتزاز عالية بالمقارنة مع القيم قبل الإمتزاز وهذا متوقع لأن المحلول المائي للحامض الأميني من الناحية العملية قد حصل له تخفيف



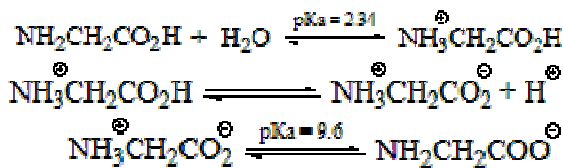
الشكل (1) علاقة التوصيل المكافئ (A<sub>eq</sub>) بالتركيز لحامض ألكلايسين (Gly.) قبل الإمتزاز .



الشكل (2) علاقة التوصيل المكافئ ( $\Lambda_{eq}$ ) بالتركيز لحمض ألكلايسين (Gly.) بعد الإمتزاز .

من المحلول ويؤكد ذلك قيم درجة التفكك التي تكلمنا عنها آنفاً فقد حصل إنخفاض في قيمها وهذا أدى الى إنخفاض ثابت التأين من خلال الأيونات الحرة ، أما الثاني فهو تحول الأيونات المقيدة الى أيونات حرة في المحلول وهذا الإحتمال ضعيف جداً وغير وارد لأنه حتى عند تحول الأيونات المقيدة الى حرة لن يتأثر ثابت التأين لبقاء نفس العدد من الأيونات ، إذ أن عدد الأيونات يبقى ثابتاً في المحلول لأن ثابت التأين يمثل مجموع الأيونات المقيدة والحرة.

**1.1- دراسة تأثير الدالة الحامضية (pH) على التوصيل الكهربائي:**  
لأجل فهم يلحصل داخل المحلول قبل وبعد الإمتزاز فقد تمت دراسة تأثير تغير الدالة الحامضية على المحلول وبالتالي تأثيرها على طبيعة الأيونات الموصلة للتيار الكهربائي ونوعها والتي تمتز على سطح  $MnO_2$  لغرض فهم ومعرفة ما الذي يحدث فعلاً داخل المحلول بعد إضافة الأوكسيد الفلزي والأيون الحر غيرمأمتز ، إذ أن وجود الحامض الأميني في الماء يساعده على التواجد بالشكل التالي:



والجدول (3) يبين تأثير تغير الدالة الحامضية لمحلول الإمتزاز على التوصيل الألكتروليتي وكفاءة الإمتزاز للمحلول المائي للحامض الأميني (ألكلايسين) عند تركيز (0.1 M) وبدرجة حرارة الغرفة.

يلاحظ من الجدولين (1) و (2) أن قيم درجة التفكك ( $\alpha$ ) قبل الإمتزاز وبعده تنخفض بزيادة التركيز بسبب عملية التكتل (association) التي تحصل بين جزيئات الحامض الأميني بقوى فيزيائية معروفة لأن الأيونات أو الجزيئات تكون متقاربة من بعضها داخل المحلول. لكن الواضح أن قيم درجة التفكك ( $\alpha$ ) التي تمثل عدد الأيونات الحرة في المحلول بعد الإمتزاز قد انخفضت بقيم محسوسة، ولقد وضحنا سابقاً بأن الأيون الحر المتوقع هو ( $H^+$ ) ونعتقد أن سبب هذا الإنخفاض إحتمالين : الأول أن قسم من أيونات ( $H^+$ ) بعد تأين المجموعة الحامضية في الحامض الأميني ترتبط مع مجموعة الأمين لتكوين ( $NH_3^+$ ) في الأيون المزدوج ، ومن الجدير بالذكر أن تكوين ( $NH_3^+$ ) يأتي من جزيئات الماء كمنزيب أيضاً ، ولهذا ذكرنا قسم من ( $H^+$ ).



وقد قيست الدالة الحامضية للمحلول التي حصل لها إرتفاع طفيف فيها بعد الإمتزاز بالمقارنة مع الدالة الحامضية الطبيعية للحامض الأميني بسبب انسحاب عدد قليل من أيونات ( $H^+$ ) الحرة من المحلول لأن الإنخفاض في قيم ( $\alpha$ ) كان قليلاً أيضاً . والإحتمال الثاني هو إمتزاز جزء من هذه الأيونات وتفاعلها مع مجموعة السطح لتكوين ( $M=OH$ ) أو ( $M=OH_2^+$ ).

لما قيم ثابت التأين بعد الإمتزاز فقد إنخفضت أيضاً بالمقارنة مع قيمها قبل الإمتزاز ، والمعروف أن ثابت التأين يمثل عدد الأيونات الحرة والمقيدة داخل المحلول ، وإن الإنخفاض الذي حصل في قيم ثابت التأين يعود لسببين هما : الأول هو انسحاب عدد من الأيونات الحرة

الجدول (3) تأثير تغير الدالة الحامضية لمحلول الإمتزاز على التوصيل الألكتروليتي وكفاءة الإمتزاز للمحلول المائي للحامض الأميني (ألكلايسين) عند تركيز (0.1 M) وبدرجة حرارة الغرفة

| pH of Solution Before Ads. | pH of Solution After Ads. | Conductivity Before Ads. (mmho) | Conductivity After Ads. (mmho) | Adsorption % |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------|
| 2.08                       | 2.26                      | 870                             | 820                            | 62.2         |
| 5.04*                      | 6.45                      | 4.60                            | 17                             | 97.7         |
| 7.06                       | 7.02                      | 18.0                            | 29                             | 98.3         |
| 9.05                       | 9.05                      | 245                             | 240                            | 99.9         |

\* الدالة الحامضية الطبيعية للحامض الأميني.

أما عند الدالة الحامضية المتعادلة لحظ حصول زيادات طفيفة في التوصيل الكهربائي بعد الإمتزاز ، أي زيادة عدد أيونات (H<sup>+</sup>) في المحلول من خلال التآ وتحوّل الجزيئة الى شكل قابل للإمتزاز ولهذا زادت نسبة الإمتزاز عند تلك الدالة الحامضية أيضاً والشيء المثير للاهتمام هو أن زيادة الدالة الحامضية للوصول إلى الوسط القاعدي حيث كانت كفاءة الإمتزاز 99.9% مع زيادة عالية بالتوصيل الكهربائي قبل وبعد الإمتزاز ويقوم بمقاربة وهذا يشير إلى أمرين أولهما زيادة عدد الأيونات في المحلول الحاملة للتيار الكهربائي بالمقارنة مع الدالة الحامضية الثانية والثالثة ولكنها بالتأكيد أقل من عدد الأيونات التي توافرت في الوسط الحامضي التي فيها قيمة التوصيل الكهربائي أكبر بمقدار أربعة مرات تقريباً ونعتقد أن هذه الزيادة في الوسط القاعدي تعود لتوفر أيونات حرة من (OH<sup>-</sup>) وهو أيضاً أيون سريع الحركة في المحلول ، والتي أدت إلى زيادة التوصيل الكهربائي للمحلول قبل وبعد الإمتزاز ونعتقد انه الأيون الرئيس المسؤول عن التوصيل الكهربائي أما الأمر الثاني المهم الذي تم استنتاجه من خلال هذه الدراسة فهو أن الأيون الرئيس المتميز يكون بشكل أنيون (الأنيون السالب للمجموعة الكربوكسيلية) وهذا أيضاً تأكيد على صحة ميكانيكية الارتباط بين سطح الأوكسيد الفلزي والحامض الأميني المقترحة سابقاً في هذه الدراسة ، ويمكن توضيح شكل جزيئة الحامض الأميني في الدالات الحامضية الثلاث (الحامضية ، و المتعادلة ، والقاعدية ) بالشكل الآتي:

| عند دالة حامضية مرتفعة (وسط قاعدي)   | عند دالة حامضية متعادلة (6-7)   | عند دالة حامضية منخفضة (وسط حامضي)   |
|--|---|--|
| $\begin{array}{c} \text{COO}^{\ominus} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{COO}^{\ominus} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{NH}_3^{\oplus} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{NH}_3^{\oplus} \end{array}$ |

## 2- الحامض الأميني ( الأالنين ) (DL-Alanine) :

تختلف الصيغة التركيبية لهذا الحامض عن الصيغة التركيبية لحامض الكلايسين بإحتواء الأول على مجموعة ميثيل (CH<sub>3</sub>) على ذرة الكاربون بدل ذرة (H) الموجودة في الثاني .

يُلاحظ من الجدول (3) أن التوصيل الكهربائي للمحلول لم تحصل عليه تغيرات جوهرية بل بسيطة بالزيادة والنقصان . وعند الدالة الحامضية الطبيعية للحامض الأميني حصلت زيادة في التوصيل الكهربائي بمقدار (12.4) يعني ذلك زيادة عدد الأيونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي ، أي بمعنى آخر زيادة عدد أيونات (H<sup>+</sup>) داخل المحلول ليُجزيئة الحامض الأميني تُفقد بروتونها الحامضي وتمتاز وتستقر على السطح ، ولهذا كانت نسبة الإمتزاز عالية جداً عند تلك الدالة الحامضية، وإن الزيادة في عدد الأيونات الحرة بعد الإمتزاز تتفق مع زيادة درجة التفكك (α) بعد الإمتزاز و انخفاض ثابت التآين. كما أن الدالة الحامضية للمحلول بعد الإمتزاز قد إزدادت قليلاً في الأوساط الحامضية وبقت ثابتة في الوسط المتعادل والقاعدي وكانت أعلى قيمة للتوصيل الكهربائي في الوسط الحامضي تعود لتوفر عدد كبير من أيونات (H<sup>+</sup>) والتي تقوم بالتوصيل الكهربائي وتوفر جزيئات من الحامض قابلة للتآين وتحوّل لها إلى المزدوج الأيوني ويؤكد ذلك نسبة الإمتزاز عند تلك الدالة الحامضية وبزيادة الدالة الحامضية تزداد نسبة الإمتزاز بصورة كبيرة وهذا أدى إلى زيادة عدد المزدوجات الأيونية في المحلول وإمتزازها على السطح وقبل هذا سحب عدد كبير من أيونات (H<sup>+</sup>) من المحلول بتفاعلها مع مجاميع السطح ، وكما وضعنا سابقاً ، ولهذا انخفض التوصيل الكهربائي كثيراً وهذا يؤكد استنتاجاتنا السابقة حول زيادة أو انخفاض عدد أيونات (H<sup>+</sup>) في المحلول.

لقد أكدت دراسة<sup>(15)</sup> سابقة لإمتزاز بعض الحوامض الأمينية على سطح TiO<sub>2</sub> إعتقاد الإمتزاز على الدالة الحامضية ، وأن الاصرة الهيدروجينية بين مجموعة الأمين المزال منها (H<sup>+</sup>) والسطح الذي يحتوي على مجموعة (OH) تعطي توضيح عن حالة الإمتزاز عندما يكون التجاذب الكهروستاتيكي ليس هو الغالب أو أساند في المحلول (Electrostatic repulsion prevails).



يُلاحظ من الجدول (4) في أدناه إن قيم التوصيل الكهربائي للألنن (Ala.) قبل الإمتزاز أقل من قيم التوصيل الكهربائي لحامض الكلايسين بفروق واضحة مع إنخفاض في قيم (α) وثابت التآين بزيادة التركيز ، والسبب قد ناقشناه سابقاً .

الجدول (4) قيم التوصيل الكهربائي، والتوصيل المكافئ (Λ<sub>eq</sub>)، وΛ<sub>0</sub>، ودرجة التفكك (α)، وثابت التآين (k)، والنسب المئوية للإمتزاز لحامض الألنن (Ala.) عند درجة حرارة المختبر قبل الإمتزاز .

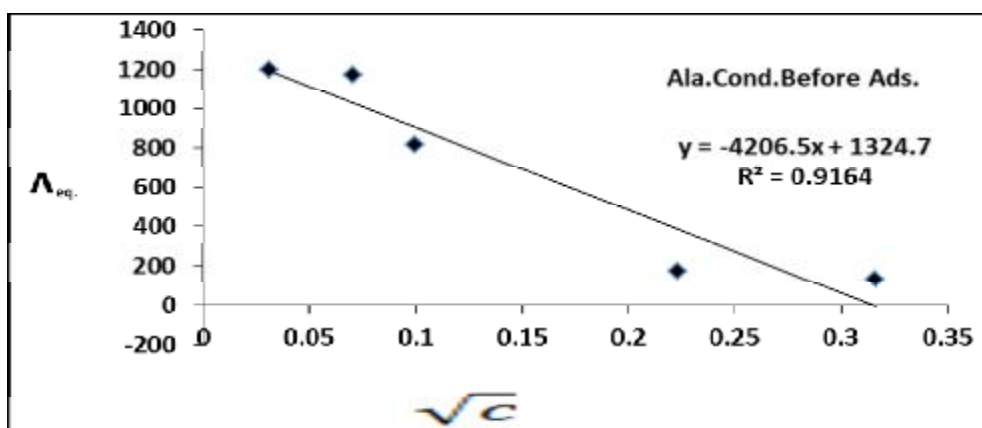
| تركيز الألنن<br>Ala.Conc.<br>(Mole/lit.) | التوصيلية<br>الكهربائية<br>Conductivity<br>(mmho) | التوصيل المكافئ<br>(Λ <sub>eq</sub> )<br>(ohm. <sup>-1</sup> .equiv. <sup>-1</sup><br>cm <sup>2</sup> ) | Λ <sub>0</sub><br>(ohm. <sup>-1</sup> .<br>equiv. <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ) | درجة التفكك<br>Degree of<br>dissociation<br>(α) | ثابت<br>التآين<br>(k) | √c     |
|--|---|---|---|---|-----------------------|--------|
| 0.001                                    | 1.20  | 1200  | 1324.7  | 0.90587   | 0.00872               | 0.0316 |
| 0.005                                    | 5.85  | 1170  |   | 0.88322   | 0.03340               | 0.0707 |
| 0.010                                    | 8.20  | 820   |   | 0.61901   | 0.01006               | 0.1000 |
| 0.050                                    | 8.85  | 177   |   | 0.13362   | 0.00103               | 0.2236 |
| 0.100                                    | 13.50   | 135   |   | 0.10191   | 0.00116               | 0.3162 |

الجدول (5) قيم التوصيل الكهربائي، والتوصيل المكافئ (Λ<sub>eq</sub>)، وΛ<sub>0</sub>، ودرجة التفكك (α)، وثابت التآين (k)، والنسب المئوية للإمتزاز لحامض الألنن (Ala.) عند درجة حرارة المختبر بعد الإمتزاز

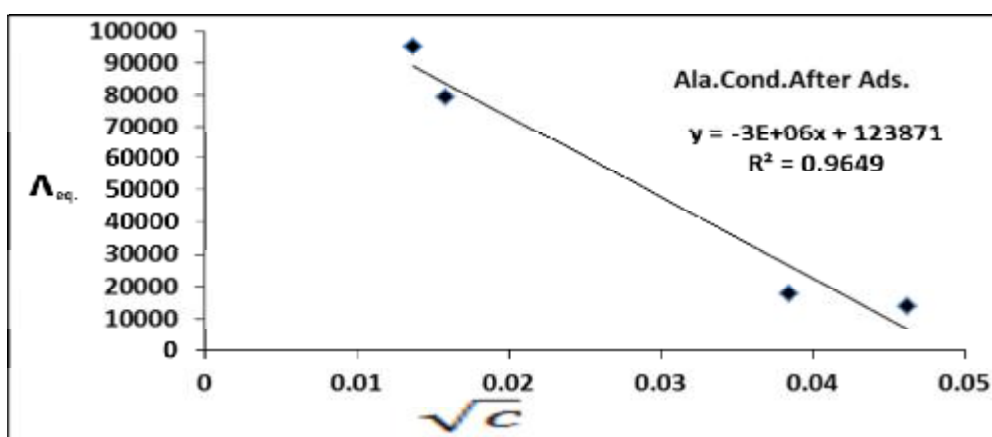
| تركيز الألنن<br>Ala.Conc.<br>(Mole/lit.) | التوصيلية<br>الكهربائية<br>Conductivity<br>(mmho) | التوصيل<br>المكافئ<br>(Λ <sub>eq</sub> )<br>(ohm. <sup>-1</sup> .<br>equiv. <sup>-1</sup><br>cm <sup>2</sup> ) | Λ <sub>0</sub><br>(ohm. <sup>-1</sup> .<br>equiv. <sup>-1</sup><br>cm <sup>2</sup> ) | درجة التفكك<br>Degree of<br>dissociation<br>(α) | ثابت التآين<br>(k) | √c       | Ads.% |
|--|---|--|--|---|--------------------|----------|-------|
| -  | -   | -  | 123871   | -   | -                  | -        | -     |
| 1.89E-04                                 | 18  | 95238  |  | 0.76885   | 0.000483           | 0.013748 | 96.22 |
| 2.52E-04                                 | 20  | 79365  |  | 0.64071   | 0.000288           | 0.015875 | 97.48 |
| 1.48E-03                                 | 26  | 17568  |  | 0.14183   | 0.000035           | 0.038471 | 97.04 |
| 2.14E-03                                 | 29.5  | 13785  |  | 0.11129   | 0.000030           | 0.046260 | 97.86 |

أما نتائج ثابت التآين فإنها تتطابق مع الكلايسين ، وأن كفاءة الإمتزاز لهذا الحامض أيضاً كانت عالية ، هذا يعني أن وجود مجموعة الميثيل (CH<sub>3</sub>) في الألنن لم تؤثر في عملية الإمتزاز<sup>(17)</sup> من ناحية طول السلسلة ومن حيث الإعاقة الفراغية ولم تحجب مواقع للإمتزاز ، وإن ميكانيكية الإرتباط تشابه ما موجود في الكلايسين ، ودرجة تفكك الألنن أقل من الكلايسين ، بينما ثابت تآين الألنن أكبر وفي التراكيز كافة ، بمعنى آخر أن عدد الأيونات الحرة في الكلايسين أكبر ، ولهذا التوصيل الكهربائي فيه أكبر وفي الألنن قليل الأيونات المقيدة في الكلايسين قليلة وفي الألنن كثيرة. والشكلين 3 و 4 يوضحان العلاقة بين التوصيل المكافئ (Λ<sub>eq</sub>) والتركيز لحامض الألنن قبل وبعد الإمتزاز على الترتيب .

أما بعد الإمتزاز فإن نتائج الجدول (5) أظهر زيادة في التوصيل الكهربائي للمحلول المائي للحامض الأميني (الألنن) بوجود MnO<sub>2</sub> ، وهذا يشير إلى زيادة في الأيونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي بسبب الإمتزاز الذي حصل للمزدوجات الأيونية تشبّع السطح بها وتكوين طبقة ثانية كموضّحاً سابقاً في الكلايسين . أما قيم التوصيل المكافئ فإنها تتطابق مع الأدبيات<sup>(16)</sup> في حين كانت قيم (Λ<sub>0</sub>) أعلى بعد الإمتزاز ، وقد ناقشنا سبب ذلك وهو حصول تخفيف في المحلول بإنسحاب معظم أو كل المزدوجات الأيونية ، ولكن قيمة (Λ<sub>0</sub>) لهذا الحامض أقل من الكلايسين وتبيّن النتائج أن درجة التفكك بعد الإمتزاز أكبر من قيمتها قبل الإمتزاز بزيادة طفيفة في التراكيز كافة عدا التركيز الأول فهي أقل ، وهذا يتطابق مع نتائج التوصيل الكهربائي بعد الإمتزاز بزيادة عدد الأيونات الحرة.



الشكل (3) علاقة التوصيل المكافئ (  $\Lambda_{eq}$  ) بالتركيز لحمض الألائين (Ala.) قبل الإمتزاز .



الشكل (4) علاقة التوصيل المكافئ (  $\Lambda_{eq}$  ) بالتركيز لحمض الألائين (Ala.) بعد الإمتزاز .

3- أحماض الأميني ( أليوسين ) (Lucien) : وكان من ضمن أهداف هذه الدراسة هو معرفة تأثير المجموعة المعوضة على الخصائص الكهربائية لهذا الأحماض. مجاميع المثل على ذرة الكاربون المجاورة للمجموعة الكربوكسيلية .

الجدول (6) قيم التوصيل الكهربائي ، والتوصيل المكافئ (  $\Lambda_{eq}$  ) ، و  $\Lambda_0$  ، ودرجة التفكك (  $\alpha$  ) ، وثابت التآين (k) ، والنسب المئوية للإمتزاز لحمض الليوسين (Luci.) عند درجة حرارة المختبر قبل الإمتزاز .

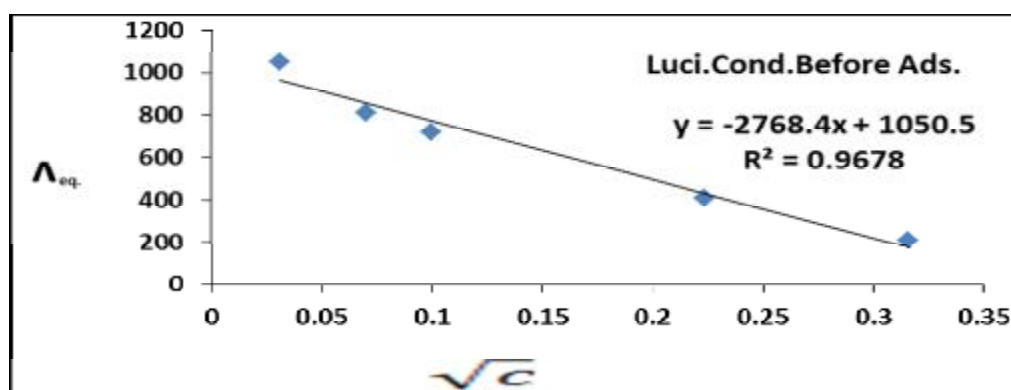
| تركيز الليوسين<br>Luci.Conc.<br>(Mole/lit.) | التوصيلية<br>الكهربائية<br>Conductivity<br>(mmho) | التوصيل المكافئ<br>( $\Lambda_{eq}$ )<br>(ohm. <sup>-1</sup> .<br>equiv. <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ) | $\Lambda_0$<br>(ohm. <sup>-1</sup> .<br>equiv. <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ) | درجة التفكك<br>Degree of<br>dissocation<br>( $\alpha$ ) | ثابت<br>التآين<br>(k) | $\sqrt{c}$ |
|---|---|--|--|---|-----------------------|------------|
| 0.001                                       | 1.05  | 1050   | 1050.5   | 0.99952   | 0.20813               | 0.0316     |
| 0.005                                       | 4.05  | 810  |  | 0.77106   | 0.0130                | 0.0707     |
| 0.010                                       | 7.2   | 720  |  | 0.68539   | 0.0048                | 0.1000     |
| 0.050                                       | 20.4  | 408  |  | 0.38839   | 0.0123                | 0.2236     |
| 0.100                                       | 21  | 210  |  | 0.19991   | 0.0050                | 0.3162     |

الجدول (7) قيم التوصيل الكهربائي، والتوصيل المكافئ ( $\Lambda_{eq}$ )، و  $\Lambda_0$ ، ودرجة التفكك ( $\alpha$ )، وثابت التأيين ( $k$ )، والنسب المئوية للإمتزاز لحامض الليوسين (Luci.) عند درجة حرارة المختبر بعد الإمتزاز

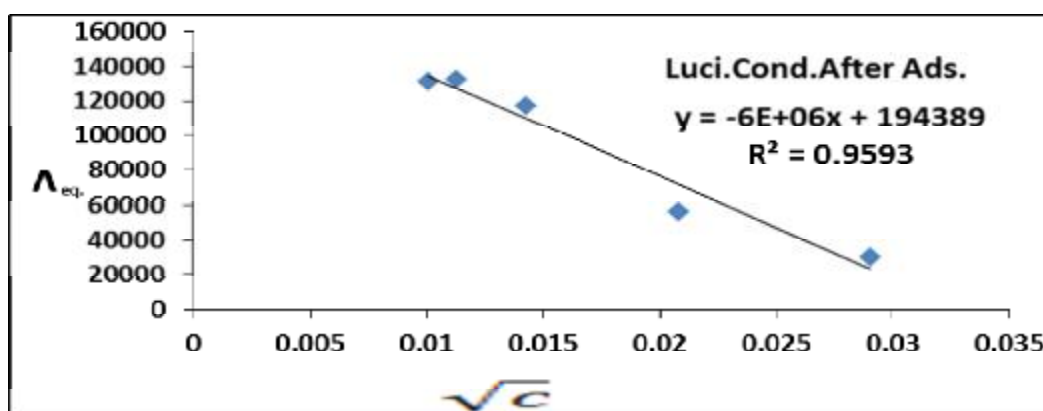
| تركيز الليوسين<br>Luci. Conc.<br>(Mole/lit.). | التوصيلية<br>الكهربائية<br>Conductivity<br>(mmho) | التوصيل<br>المكافئ<br>( $\Lambda_{eq}$ )<br>(ohm. <sup>-1</sup> .<br>equiv. <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ) | $\Lambda_0$<br>(ohm. <sup>-1</sup> .<br>equiv. <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ) | درجة التفكك<br>Degree of<br>dissociation<br>( $\alpha$ ) | ثابت التأيين<br>( $k$ ) | $\sqrt{c}$ | Ads. % |
|---|---|---|--|--|-------------------------|------------|--------|
| $10.26 \times 10^{-5}$                        | 13.5  | 131579  | 194389   | 0.67689  | 0.000146                | 0.01013    | 89.74  |
| $12.82 \times 10^{-5}$                        | 17  | 132605  |  | 0.68216  | 0.000188                | 0.01132    | 97.44  |
| $20.51 \times 10^{-5}$                        | 24  | 117016  |  | 0.60197  | 0.000187                | 0.01432    | 97.95  |
| $43.59 \times 10^{-5}$                        | 24.5  | 56206   |  | 0.28914  | 0.000051                | 0.02088    | 99.13  |
| $84.62 \times 10^{-5}$                        | 25.5  | 30135   |  | 0.15502  | 0.000024                | 0.02909    | 99.15  |

$\Lambda_0$ ، و  $\Lambda_{eq}$ ، و  $\alpha$ ، و  $k$ ، و  $\sqrt{c}$ ، و النسب المئوية للإمتزاز لحامض الليوسين (Luci.) قبل وبعد الإمتزاز على التوالي .

يتبين من الجدول (6) ان التوصيل الكهربائي لمحلول حامض الليوسين (Luci.) قبل الإمتزاز أقل من التوصيل الكهربائي للحامضين السابقين ، إضافة إلى إنخفاض قيم  $\Lambda_0$  و  $\Lambda_{eq}$  ودرجة التفكك ( $\alpha$ ) وثابت التأيين ( $k$ ) . أما الجدول (7) فيبين أن التوصيل الكهربائي للمحلول بعد الإمتزاز قد إزداد وفي التراكيز كافة ، فضلاً عن  $\Lambda_{eq}$  و



الشكل (5) علاقة التوصيل المكافئ ( $\Lambda_{eq}$ ) بالتركيز لحامض الليوسين (Luci.) قبل الإمتزاز .



الشكل (6) علاقة التوصيل المكافئ ( $\Lambda_{eq}$ ) بالتركيز لحامض الليوسين (Luci.) بعد الإمتزاز .

( $\alpha$ ) Lucien > ( $\alpha$ ) Alanine > ( $\alpha$ ) Glycine  
هذا يعني أن درجة التفكك تزداد بزيادة مجاميع الالكيل المعوضة في المركب لأنها سهّل ل نزع البروتون في المجموعة الكربوكسيلية وزيادة

لما درجة التفكك فقد ازدادت بعد الإمتزاز عدا القيمة الأولى وتنخفض بزيادة التركيز ، ومن الجدير بالذكر ان قيمة درجة التفكك ( $\alpha$ ) كانت وفق الترتيب الآتي :

الى زيادة ثابت التأين بعد الإمتزاز بسبب زيادة عدد الأيونات الحرة في المحلول .

#### 4- تأثير سطح الأوكسيد الفلزي في المحلول الغروي على

الخصائص الكهروستاتيكية لمحلول الحامض الأميني :

إن حقيقة كون الجسيمات المعلّقة لـ (MnO<sub>2</sub>) مشحونة كهربائياً بشحنة تعتمد على الوسط التي تتواجد فيه مهمة جداً لإستقرار محلول الإمتزاز عن طريق جذبها للشحنات المعاكسة لها بقوى كهروستاتيكية لتصل بالمحلول والأوكسيد الفلزي الى حالة التوازن ولتجعل المحلول اكثر إنتظاماً في توزيع الايونات وحركتها في المحلول . وإن عملية التوازن تركت في الشحنات الكهربائية تأثيراً إيجابياً على الخصائص الكهروستاتيكية للمحلول من ناحية تحويله من نظام محلول مشحون كهربائياً الى نظام محلول مستقر كهربائياً وكما لاحظنا النتائج التي تم الحصول عليها بعد الإمتزاز حولت المحلول المعقد من ناحية تزاخم جزئيات الحامض الأميني والمزدوج الأيوني فضلاً عن أيونات (H<sup>+</sup>) وتداخل جزئيات المذيب مضافاً اليها الجسيمات المشحونة للأوكسيد الفلزي الى محلول مخفف من الأجزاء المذكورة نفاً ومحلول غير مشحون كهربائياً . ويمكن توضيح الإستنتاجات السابقة وحسب شكل توزيع الشحنات الكهروستاتيكية لـ (HelmhoHz-Gouy) (18) . إن التجاذب القوي لشحنات السطح مع المزدوج الأيوني وكما ذكرنا سابقاً في ميكانيكية الارتباط حيث تتكون طبقات الإمتزاز الثابتة (غير متحركة) من سطح الأوكسيد الفلزي وكلما تقدمنا تجاه داخل المحلول تختلف الصفات الكهربائية لسطح الإمتزاز وبالشكل الأتي :

التوصيل الكهربائي ، والملاحظ أيضاً أن قيم  $\Lambda_{eq}$  و  $\Lambda_{\infty}$  اقل من الحامضين السابقين ، وكما يأتي :

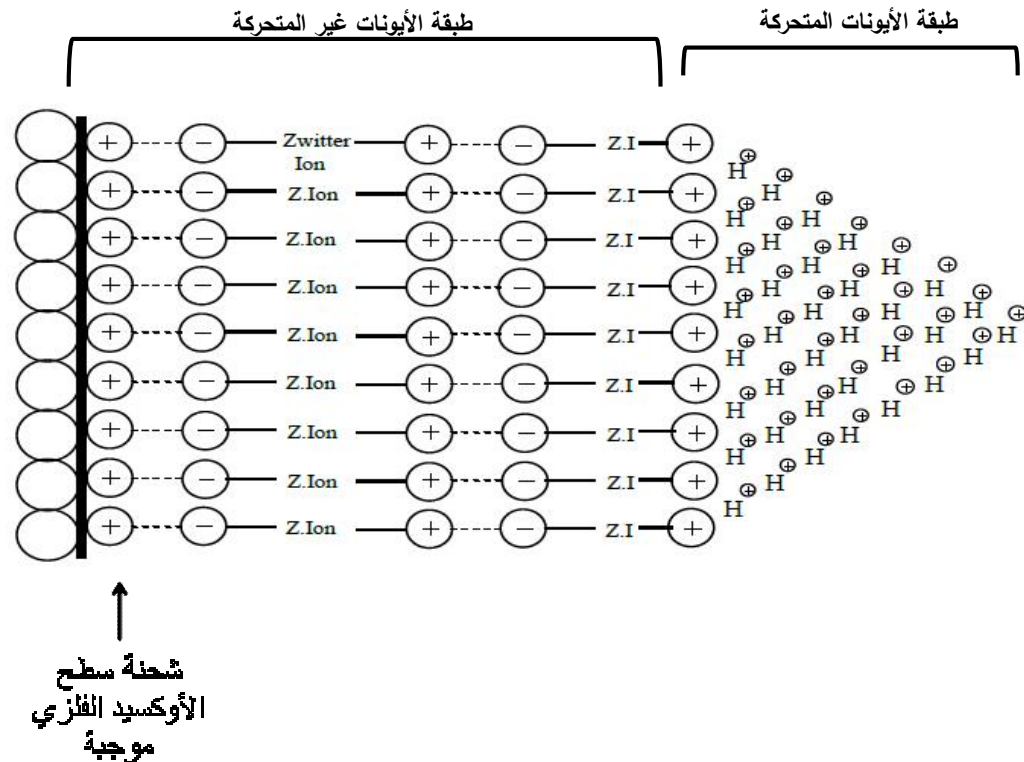
$$(\Lambda_{\infty}) \text{ Lucien} > (\Lambda_{\infty}) \text{ Alanine} > (\Lambda_{\infty}) \text{ Glycine}$$

إن زيادة درجة التفكك ( $\alpha$ ) يعني زيادة عدد الأيونات الحرة في المحلول وزيادة التوصيل الكهربائي وهذا ما حصل لحامضي الألكنين والليوسين ، بنفس الوقت زيادة عدد الأيونات في المحلول أدت الى انخفاض  $\Lambda_{eq}$  و  $\Lambda_{\infty}$  فضلاً عن أن تأثير الأعاقلة الفراغية للأيونات الممتزة على السطح من ناحية إشغالها حجم اكبر في المحلول فالمزدوج الأيوني لحامض الليوسين وبوجود طبقتين او اكثر على السطح تشغل حجم اكبر من المحلول بالمقارنة مع الحجم الذي يشغله المزدوج الأيوني للكلايسين وهنا لا بد أن تؤكد أن الاعاقلة الفراغية للمزدوجات الممتزة كانت على المحلول نفسه وليس إعاقلة إمتزاز على السطح او حجب مواقع إمتزاز والذي يؤكد ذلك هي أن كفاءة الإمتزاز على السطح لحامض الليوسين كانت عالية جداً حالها حال الحامضين السابقين بل هي اكثر ووصلت الى 99% وتأثير الاعاقلة الفراغية كان واضحاً على قيم  $\Lambda_{eq}$  و  $\Lambda_{\infty}$  حيث أن حالة تخفيف المحلول كانت اقل في حامض الليوسين والألكنين وحالة التخفيف الكبيرة كانت في حامض الكلايسين وعدا تأثير الأعاقلة الفراغية تأثير عدد أيونات (H<sup>+</sup>) الموجودة في المحلول التي كانت اكبر في الليوسين والألكنين واقل في الكلايسين . إن زيادة درجة التفكك بعد الإمتزاز هو بسبب انسحاب المزدوجات الأيونية من المحلول واستقرارها على السطح وبهذا يزول تأثيرها على حركة الأيونات الباقية في المحلول او تقييدها وزيادة عدد الأيونات الحرة وسهولة حركتها بعد الإمتزاز والتي كان لها تأثير إيجابي على التوصيل الكهربائي للمحلول ووجود هذه الأيونات ادى

MOH<sub>2</sub>

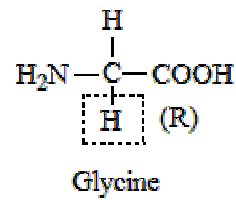
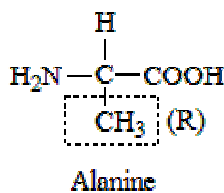
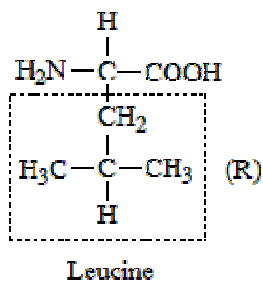
Or

M=OH



بذلك هو الحجم الذي يشغله النظام برمته من جسيمات غروية منتشرة لـ  $MnO_2$  والمزدوج الأيوني الممتز على سطحها بشكل طبقات مضافاً إليها الزيادة في حجم المزدوج الأيوني عند الانتقال من الكلايسين إلى اللويسين حيث تنخفض قيم  $\Lambda_0$  و  $\Lambda_{eq}$  بنفس الاتجاه وهذا ما ملاحظ من خلال النتائج.

يُلاحظ من الشكل السابق طبقة متحركة من أيونات ( $H^+$ ) وأيونات هذه الطبقة المتحركة بسبب تشابه الشحنات الموجبة تزداد حريتها في الحركة ، بالإضافة إلى زيادة عددها بسبب زيادة درجة التفكك وبالتالي إزديد التوصيل الكهربائي تبعاً لذلك . أما انخفاض قيم  $\Lambda_0$  و  $\Lambda_{eq}$  فإنه يزداد بزيادة حجم جزيئة الحامض الأميني ، ونعتقد أن السبب الرئيس



يفصل بينها مسافات تعتمد على شدة التجاذب الكهروستاتيكي حتى الوصول إلى وسط المحلول وينشأ عن ذلك جهد ينخفض عبر كل الطبقات الأيونية من سطح الجسم الصلب إلى المحلول يسمى بجهد ايسيلون ( $\phi$ ) والجهد بين السطح المشحون (الطبقة غير المتحركة) وأيون المزدوج الأيوني المحيطة بسطح الجسم الصلب (الطبقة المتحركة) هو الجهد الكهروحركي، إن عملية الامتزاز كما ذكرنا سابقاً

إن المتغير الوحيد الموجود بين هذه الحوامض هي مجموعة (R) المعوضة وتُشير الأدبيات<sup>(19)</sup> إلى أن مجموعة (R) تكون مسؤولة عن الخواص الفيزيائية والكيميائية المميزة للحوامض الأمينية وإن وجودها كان إيجابياً على درجة تفكك الحامض الأميني وسلبياً على حالة تخفيف المحلول ولم تؤثر على كفاءة امتزاز المزدوج الأيوني. إن وجود طبقات من الأيونات المشحونة والممتزة على سطح  $MnO_2$

(الأنئين) لأنه يشكل حد وسطي بين الكلايسين والليوسين وكذلك تم الحصول على نفس النتائج للحامضين المذكورين أنفاً. يتضح من النتائج التي تم الحصول عليها قبل الإمتزاز أن التوصيل الكهربائي للمحلول المائي للحامض الأميني يزداد بزيادة درجة الحرارة لأن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى ازالة التداخلات بين الأيونات والتجمعات الأيونية الموجودة في المحلول وزيادة الطاقة الحركية للأيونات فضلاً عن زيادة عدد الأيونات الحاملة للتيار الكهربائي بزيادة تآين جزيئات الحامض الأميني ، وأجداول ( 8 - 12 ) تبين العلاقة بين زيادة درجة الحرارة مع التوصيل الكهربائي قبل وبعد الإمتزاز :

قد احدثت توازناً بالشحنات المختلفة أي حصول تكافؤ بالشحنات بين السطح والمزدوجات الأيونية وصولاً الى حالة التعادل بالتجاذب الكهروستاتيكي.

5- دراسة تأثير درجة الحرارة على التوصيل الكهربائي لمحلول الحامض الأميني قبل وبعد الإمتزاز :

تمّت دراسة تأثير زيادة درجة الحرارة على التوصيل الكهربائي للمحلول قبل وبعد الإمتزاز في مدى من الدرجات الحرارية (25-45) °م وبتراكيز مختلفة من المحلول مع تثبيت كافة المتغيرات الأخرى للظروف المثالية للدراسة وطبقت الدراسة على الحامض الأميني

الجدول (8) علاقة التوصيل الكهربائي لمحلول حامض الأنئين (DL-Alanine) قبل وبعد الإمتزاز مع النسبة المئوية للإمتزاز عند درجة حرارة (25 °C).

| Conc. (mol/lit.) | Conductivity Before Adsorption (mmho) | Conductivity After Adsorption (mmho) | Adsorption% |
|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| 0.001            | 3.20                                  | 18.5                                 | 90.6        |
| 0.005            | 2.85                                  | 18.0                                 | 96.2        |
| 0.01             | 3.20                                  | 20.0                                 | 97.5        |
| 0.05             | 8.85                                  | 28.0                                 | 96.8        |
| 0.1              | 13.5                                  | 29.5                                 | 98.2        |

الجدول (9) علاقة التوصيل الكهربائي لمحلول حامض الأنئين (DL-Alanine) قبل وبعد الإمتزاز مع النسبة المئوية للإمتزاز عند درجة حرارة (30 °C).

| Conc. (mol/lit.) | Conductivity Before Adsorption (mmho) | Conductivity After Adsorption (mmho) | Adsorption% |
|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| 0.001            | 3.0                                   | 19.5                                 | 89.5        |
| 0.005            | 3.4                                   | 20.0                                 | 96.3        |
| 0.01             | 5.0                                   | 32.0                                 | 98.2        |
| 0.05             | 20.0                                  | 37.0                                 | 99.0        |
| 0.1              | 36.0                                  | 57.0                                 | 98.3        |

الجدول (10) علاقة التوصيل الكهربائي لمحلول حامض الأنئين (DL-Alanine) قبل وبعد الإمتزاز مع النسبة المئوية للإمتزاز عند درجة حرارة (35 °C).

| Conc. (mol/lit.) | Conductivity Before Adsorption (mmho) | Conductivity After Adsorption (mmho) | Adsorption% |
|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| 0.001            | 3.8                                   | 25.5                                 | 92.10       |
| 0.005            | 3.4                                   | 24.0                                 | 97.4        |
| 0.01             | 6.10                                  | 26.0                                 | 97.4        |
| 0.05             | 19.5                                  | 41.0                                 | 99.1        |
| 0.1              | 35.0                                  | 59.0                                 | 98.3        |

الجدول (11) علاقة التوصيل الكهربائي لمحلول حامض الأنئين (DL-Alanine) قبل وبعد الإمتزاز مع النسبة المئوية للإمتزاز عند درجة حرارة (40 °C).

| Conc. (mol/lit.) | Conductivity Before Adsorption (mmho) | Conductivity After Adsorption (mmho) | Adsorption% |
|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| 0.001            | 3.8                                   | 22.5                                 | 92.10       |
| 0.005            | 3.4                                   | 21.5                                 | 95.80       |
| 0.01             | 10.1                                  | 23.5                                 | 97.90       |
| 0.05             | 25.3                                  | 34.5                                 | 99.1        |
| 0.1              | 44.0                                  | 58.5                                 | 98.3        |

الجدول (12) علاقة التوصيل الكهربائي لمحلول حامض الألانين (DL-Alanine) قبل وبعد الإمتزاز مع النسبة المئوية للإمتزاز عند درجة حرارة (45 °C) .

| Conc. (mol/lit.) | Conductivity Before Adsorption (mmho) | Conductivity After Adsorption (mmho) | Adsorption% |
|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| 0.001            | 4.2                                   | 30.0                                 | 94.70       |
| 0.005            | 5.0                                   | 33.0                                 | 97.90       |
| 0.01             | 24.5                                  | 60.0                                 | 98.90       |
| 0.05             | 30.5                                  | 65.0                                 | 98.70       |
| 0.1              | 60.0                                  | 85.0                                 | 98.70       |

ويُلاحظ من النتائج الموضحة في الجداول ( 8 – 12 ) في أعلاه زيادة قيم التوصيل الكهربائي للمحلول بعد الإمتزاز بالمقارنة مع قيمها قبل الإمتزاز وبدرجات الحرارة ( 25 ، 30 ، 35 ، 40 ، 45 ) م° ، التي تم تطبيقها في هذه الدراسة ، وكما وضحنا سابقاً أن عملية الإمتزاز كانت إيجابية في زيادة التوصيل الكهربائي فضلاً عن زيادة عدد الأيونات الحرة في المحلول بسبب حالة التخفيف التي حصلت للمحلول وهنا ظهر عامل مساعد آخر في زيادة التوصيل الكهربائي للمحلول وهو تأثير الحرارة التي ساعدت في إزالة التداخلات أو التجمعات الأيونية ان وجدت بعد الإمتزاز وهذا يؤدي الى زيادة حرية الأيونات في الحركة داخل المحلول وتأثير إيجابي في زيادة الإمتزاز بانسحاب مزدوجات أيونية إن كانت موجودة خلال العملية بفعل الحرارة ولو ان النتائج تظهر ان هذا التأثير طفيف ولكن تأثيره موجود في المحلول من خلال ملاحظة النسب المئوية للإمتزاز التي حصل لها زيادة قليلة

ويُلاحظ من النتائج الموضحة في الجداول ( 8 – 12 ) في أعلاه زيادة قيم التوصيل الكهربائي للمحلول بعد الإمتزاز بالمقارنة مع قيمها قبل الإمتزاز وبدرجات الحرارة ( 25 ، 30 ، 35 ، 40 ، 45 ) م° ، التي تم تطبيقها في هذه الدراسة ، وكما وضحنا سابقاً أن عملية الإمتزاز كانت إيجابية في زيادة التوصيل الكهربائي فضلاً عن زيادة عدد الأيونات الحرة في المحلول بسبب حالة التخفيف التي حصلت للمحلول وهنا ظهر عامل مساعد آخر في زيادة التوصيل الكهربائي للمحلول وهو تأثير الحرارة التي ساعدت في إزالة التداخلات أو التجمعات الأيونية ان وجدت بعد الإمتزاز وهذا يؤدي الى زيادة حرية الأيونات في الحركة داخل المحلول وتأثير إيجابي في زيادة الإمتزاز بانسحاب مزدوجات أيونية إن كانت موجودة خلال العملية بفعل الحرارة ولو ان النتائج تظهر ان هذا التأثير طفيف ولكن تأثيره موجود في المحلول من خلال ملاحظة النسب المئوية للإمتزاز التي حصل لها زيادة قليلة

6- دراسة تأثير الدالة الحامضية ( pH ) على التوصيل الكهربائي لمحلول الحامض الأميني قبل وبعد الإمتزاز :

الجدول 13 و 14 و 15 لتأثير الدالة الحامضية ( pH ) على التوصيل الكهربائي لمحلول كل حامض أميني قيد الدراسة قبل وبعد الامتزاز .

الجدول (13) تأثير الدالة الحامضية ( pH ) على التوصيل الكهربائي لمحلول حامض الألانين (DL-Alanine) قبل وبعد الامتزاز

| pH Before Ads. | pH After Ads. | NaOH (ml)       | Cond Before Ads. ( mho) | Cond. After Ads. ( mho) |
|----------------|---------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| 2.05           | 2.2           | 7.3             | 900                     | 860                     |
| 4.8-5.03       | 5.58-6.15     | 0.5             | 20                      | 42                      |
| 7.04           | 6.54          | 0.4             | 360                     | 50                      |
| 9.02           | 9.09          | 2ml of 0.1M HCl | 680                     | 220                     |

الجدول (14) تأثير الدالة الحامضية ( pH ) على التوصيل الكهربائي لمحلول حامض الكلايسين (Glycine) قبل وبعد الامتزاز

| pH Before Ads. | pH After Ads. | NaOH (ml)         | Cond Before Ads. ( mho) | Cond. After Ads. ( mho) |
|----------------|---------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| 2.08           | 2.26          | 6.8               | 870                     | 820                     |
| 5.04           | 6.45          | 0.4               | 4.6                     | 17                      |
| 7.06           | 7.02          | 0.3               | 18                      | 29                      |
| 9.05           | 9.05          | 0.3ml of 0.1M HCl | 245                     | 240                     |

الجدول (15) تأثير الدالة الحامضية (pH) على التوصيل الكهربائي لمحلول حامض اللوسين (L-Lucien) قبل وبعد الامتزاز

| pH Before Ads. | pH After Ads. | NaOH (ml)          | Cond Before Ads. ( mho) | Cond. After Ads. ( mho) |
|----------------|---------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| 2.75           | 3.15          | 1.0                | 250                     | 155                     |
| 5.9            | 5.01          | 0.5                | 2.85                    | 29                      |
| 7.43           | 6.1           | 0.3                | 9.2                     | 38                      |
| 9.2            | 8.6           | 0.1ml of 0.01M HCl | 68.0                    | 93                      |

## المصادر ( References ) :

- 1- لقاء حسين الجيلاوي "امتزاز بعض الصبغات على سطح طين الكاؤولين العراقي الأبيض"، رسالة ماجستير - كلية التربية للبنات - جامعة الكوفة (2005).
- 2- هيفاء جاسم الحسن "امتزاز بعض الصبغات على سطوح اكاسيد الحديد، النحاس، الزنك، الألمنيوم" رسالة ماجستير - كلية التربية للبنات - جامعة الكوفة، (2006).
- 3- خليل ابراهيم النعيمي، عمار احمد حمدون، احمد موفق "دراسة تأثير الإمتزاز على ثوابت التآين والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكربوكسيلية الحاوية على مجموعة هيدروكسيد كحولية في الموقع -  $\alpha$  - بإستخدام الفحم المنشط المحضر بالمعالجة الكيميائية " المجلة القطرية للكيمياء - المجلد الرابع والثلاثون، (167-188)، (2009).
- 4- a- K .Davor, K .Ivan, K .Nikola, "Adsorption of Organic Acide on Metal Oxides. The Umbrella Effect " CROATICA CHEMICA ACTA,1139-1153 (1998).
- b- "Colloides and surfaces " , vol.39, issue(2), p.p.311-319., (1989). From internet.
- 5- Newton . L. D, Devany. R. D., "Encyclopedia of Surface and Colloidial Science " (2004) (from internet).
- 6- Regazzoni. A. E, Mandelbaum, P. etal. "Langmuir" 14 (1998) 868- 874.
- 7- Ahmed. K. A, "Study The Effects Influencing the adsorption of Toluidine Blue O (TBO) Dye on to MnO<sub>2</sub> Surface " National Journal of Chemistry, Vol. 30, 306-322, (2008).
- 8- W. Stumm, J. J . Morgan "Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters" 3<sup>rd</sup> ed. John Wiley and Sons. INC., (1996).
- 9- T. J. Jones, R.M.Noyer, "Mechanistic details of the Oxidation of Oxalate by Manganese (III)" J. Phys. Chem., 1983, 87, 4686-4689.
- 10- B. H. Hameed, "Spent tea leaves, Anew non-Convntional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous Solutions", J. Hazardous material, 2009 , 161, 753-759.
- 11- CHINESE Journal of Oceanology and Limnoey vol.6, No, 3, 258-271 (from internet).
- 12- Indian Journal of Chemistry, vol 46A Septemper 2007 p. p1427- 1432.
- 13- Jones T.J. and Noyer R.,(1988)."Mechanism details of the oxidation of oxalate by Manganese (III) ",J.Phys.Chem.,87,4686-4689.
- 14- محمد نزار إبراهيم ، خالد محمود داؤود ، مروان محمود زكريا ، "الكيمياء العضوية " ، ط 1 ، مطبعة جامعة الموصل ، 1988 .
- 15- China,J.Oceanal , Lmsol , Vol.6, No.3,(from internet).
- 16- أ- خليل ابراهيم النعيمي، صفوان عبد الستار الدبوني، ذكي عبد الغني "تأثير استخدام MnO<sub>2</sub> كمادة مازة على التوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكربوكسيلية الحاوية على مجموعة هيدروكسي في الموقع  $\alpha$ "، مجلة الانبار للعلوم الصرفة، العدد الاول، المجلد السادس ، 2012 .
- ب- جلال محمد صالح ، "الكيمياء الكهربائية " ، الطبعة الثانية ، جامعة بغداد ، 1992 .
- 17- M.AFZAL , A. NASEER, "Adsorption aqueous solution on charcoal", Pakistam, J. Sc. Ind., Res. Vol. 15, No.3 , (1978).
- 18.WEST, TODD, MASON and IVAN, 1966 "AText book of Biochemistry" 4<sup>th</sup>. Ed., The Macimillan Company, collier-Macimillan Limmite, London.
19. عبد الله صالح حسين، (2009). "تأثير مزيج (كليسيرين- ماء) في ثوابت التآين لعدد من الحوامض الامينية من قياسات القوة الدافعة الكهربائية"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.



## Study effect of Manganese Dioxide as adsorbent on the electrical conductivity and the dissociation degree for some simple amino acids.

Kh.I.A.Al-Niemi , M.M.H.Al-Niemi

Chemistry Dept., College of Education, University of Mosul , Mosul , Iraq.

(Received: 15 / 4 / 2012 ---- Accepted: 17 / 6 / 2012)

### Abstract

This research was a new study for the researchers about the effect of adsorbent substance on the electrical properties of the adsorption in solution and the ions carried the electrical current, manganese dioxide in fact is commonly used as a catalyst in many reactions , the important first step for catalyst including the adsorption of molecules or ions on the surface , this gives important informations about the studies of surface kinetics and the mechanism of adsorption , this lead to show a clear fact about adsorption and the optimum conditions which affecting on the adsorption such as , contact time , initial concentration , concentration of adsorbent as well as the pH and temperature , the results gives a clear effect of  $MnO_2$  as catalyst and adsorbent on the electrical properties of solution after adsorption .

The physical adsorption occurred between the surface of  $MnO_2$  and the Zwitter ion through electrostatic attraction between them. The high effecting of adsorption refer to the attach a ment of the molecules of Zwitter ion by vertical shape with several layers, the result of adsorption is with Freundlich isotherm and negative with Langmuir isotherm. The adsorption process caused dilution in the number of a bulky ions in solution which fulminate in the motion of a free ions in solution caused increasing in the electrical conductivity, the substituted alkyl groups caused increasing in degree of dissociation and dose not affected on the percentage of adsorption, the same effect shown when increasing the temperature, the results gives the mechanism of affecting of Zwitter ion on  $MnO_2$  surface.