

الباب الثاني عشر

المبادلات الإليكترونية والمبادلات الأيونية

الأكسدة – الاختزال

Electron Exchangers and Redox
Ion Exchangers

مبادلات الإلكترون:

هي عوامل أكسدة - اختزال صلب. تلك المبادلات لا تذوب ولكن تنتفخ لمدى محدود. وهي عوامل انعكاسية. فالإلكترون المبادل يمكن أن ينشط بواسطة مؤكسد أو مختزل مناسب.

ونشاطية الإلكترون المبادل يعود إلى وظيفة المكون مثل الكينون/هيدروكينون- حيث الأكسدة - الاختزال تتم انعكاسيا. فمبادلات الإلكترون هي تبعا للقاعدة راتجات هيدركربون نسيجية. في هذا الإطار هي تشبه راتجات التبادل الأيوني اصطلاحيا. وعلى أي حال هي ليست مبادلات أيونية، حيث أنها ليست حاملة لمجموعات أيونية ثابتة أو أيونات عد.

أكسدة - اختزال المبادلات الأيونية، حيث ازدواجية الأكسدة - الاختزال مثل Cu^{2+}/Cu ، $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ، أزرق ميثيلين/أزرق ليوكو ميثيلين methylene blue / leuco methylene blue، من حيث أن ازدواجية الأكسدة - الاختزال موجودة في الراتج إما كأيونات عد أو بواسطة تكوين امتصاص أو مترابك. مبادلات الإلكترون والمبادلات الأيونية: عملية الأكسدة - الاختزال تأخذ مسلك مماثل لازدواجية أكسدة واختزال من حيث امتلاكهم نشاطية وجهد أكسدة - اختزال للازدواجية. ويعتبر التغير بواسطة الاندماج للازدواجية لا معنى له في الوزن. والفرق بين المزدوج الذائب والراتجات هو أن الأخير عامل صلب ومن السهل فصله وتنشيطه مرة أخرى في التفاعلات.

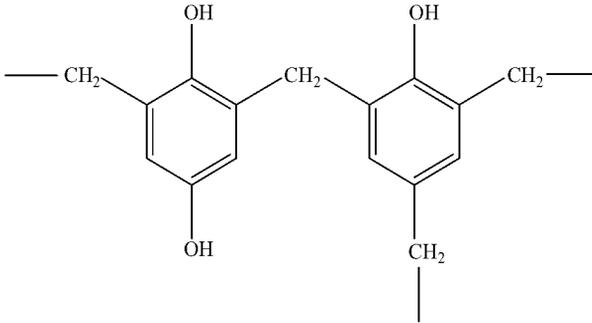
التحضير:

يمكن تحضير تلك المبادلات إما بطريقة التكثيف أو بالإضافة. وفي كلا الحالتين يتم إدخال المجموعات النشطة لأحادي الجزيء Monomer وبعد عملية التبلمر يتم الشكل الشبكي للراتج.

التبلمر – بالتكثيف :

تتم عملية التحضير بتكثيف الفينول متعدد التكافؤ، فينولات أمينو وعديد فينيلين عديد الأمين مع الفورمالدهيد واستخدامها لإزالة الأكسجين المذاب من السوائل.

تم تحضير مشابه لعدد لعوامل أكسدة - اختزال عضوية لجهود مختلفة الأكسدة - الاختزال، والعديد من تلك العوامل تحتوى على وحدات فينول أو نافثول والتي تكثف بسهولة مع الألدهيدات. أحد تلك التحضيرات لهذا النوع من المبادلات - الإلكترون هو ناتج من تكثيف الهيدروكينون، فينول وفورمالدهيد بنسبة (2 : 1 : 1) على الشكل :



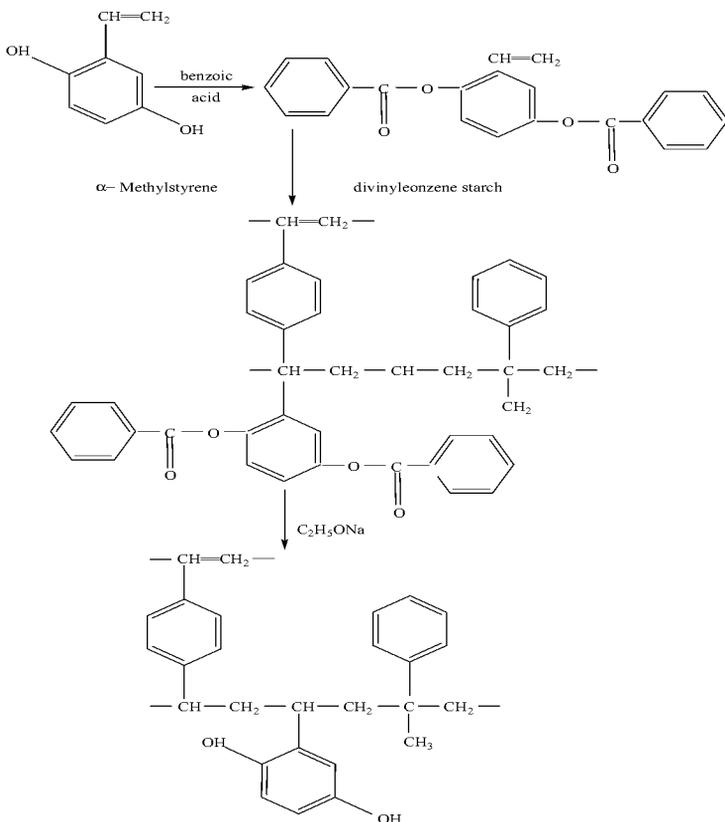
ويصاحب الأكسدة - الاختزال تغير عال في اللون، مثلا. ناتج تكثيف الميثيلين الأزرق (أزرق ميثيلين)، وبزورسينول والفورمالدهيد يكون لونه أبيض عند اختزاله (أزرق ليكو ميثيلين) وأزرق غامق عند أكسدته (أزرق ميثيلين)، مثل تلك الراتنجات يمكن أن تستخدم كأدلة أكسدة - اختزال، هذا النوع من التبلمر بدأت من عام 1944

. I.Q. Farbenindustrie

التبلمر بالإضافة :

بوليمرات الإضافة بصفات تبادل - إلكترون محضره في 1949

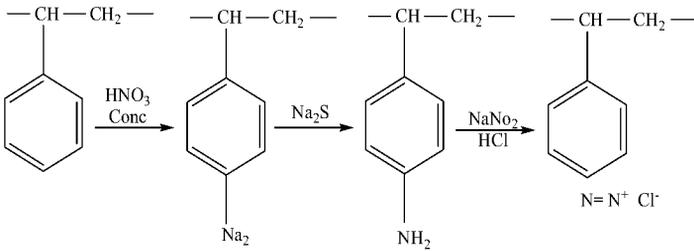
بواسطة H.G. Cassidy على النحو :



إضافة لهذا النوع نسبيا ثابت، وقابليتها للماء قليلة عن بلمرات التكتيف وهذا النوع أقل في نسبة الانتفاخ، كذلك المجموعات الداخلية النشطة ليست سهلة الوصول إليها. وعلاجها بإدخال مجموعات قوية. وهذا النوع في تلك الحالة حامل لمجموعتين أحدهما مجموعة سلنوية وأخرى تبادل إلكتروني، والتبادل الكاتيوني ليس له تأثير على سعة الأكسدة - الاختزال لهذا النوع.

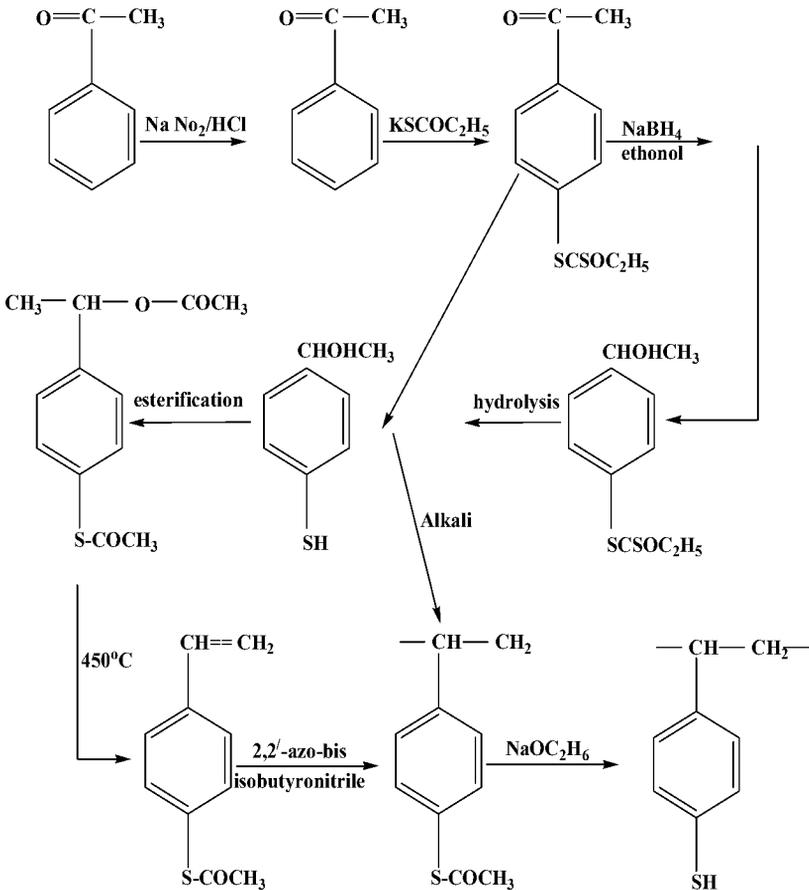
إدخال المجموعات النشطة بعد التبلر :

مبادلات الإلكترون كذلك يمكن تحضيرها من راتنجات متشابهة بعد إدخال المجموعات النشطة بعد التبلر. عديد الإستايرين المتشابك المناسب كمادة بتدائية، مجموعة النتريت تختزل إلى عديد الدزتزة diazotized .

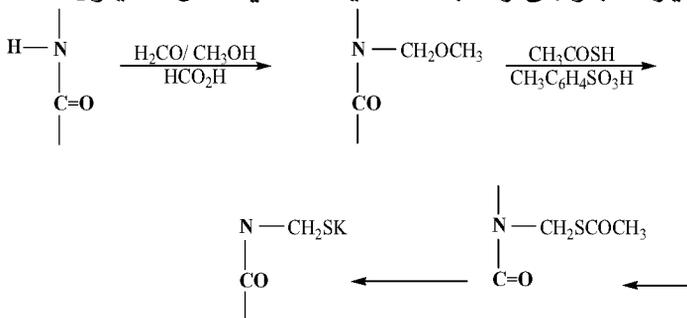


ويزدوج كلوريد الديازونيوم مع أحادي الجزيء نشط، مثال. مع صبغة مثل أزرق ميثيلين، بنفسجي بلور أو بارافاكس. بازواجه مع أزرق ميثيلين ليعطى مبادل إلكترون خاص.

ويمكن تحضير عديد ثيول إستايرين من كلوريد الديازونيوم بتفاعله مع بوتاسيوم زانثوجينات، ثم يتبعه تحلل قلوي **pot. Xanthogenate**



هذا المبادل عبارة عن مبادل إلكترون بجهد أكسدة - اختزال ضعيف وفى بعض حالات يعتبر عامل اختزال قوى. كذلك يمكن إدخال مجموعة ميركابتو إلى راتنجات عديدة الأمين مثل النايلون.



مبادلات الأكسدة - الاختزال الأيونية :

من السهل تحضير لمثل تلك المبادلات الكاتيونية والأنيونية، أي من أيون العد يمكن أن يستبدل تلك الأيونات Cu^{2+} ، Fe^{3+} ، SO_3^{2-} هذه المبادلات يمكن أن تعمل كعامل أكسدة أو اختزال فى وقت واحد.

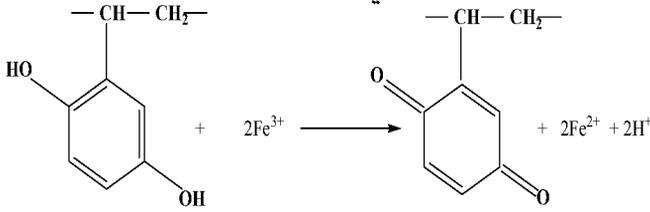
ومن المعروف قديما من المبادلات كعامل مختزل هو ديوليت - S 100 التجاري وهو مبادل أنيونى محتوى على متراكب لأيون نحاس، وهذا النوع يستخدم لإزالة الأكسجين المذاب فى الماء.

وأحد المبادلات المستخدمة للاختزال المحضر هو عديد الجزيء المتشابه لمشتقات الكلوروفيل أو الهيمن (Chlorophyll or hoemin) أو المحتوى على أيون معدن مزدوج الأكسدة - الاختزال فى وقت واحد مثل $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ فى الشكل المتراكب. مثل تلك الأنواع غالية الثمن، وبالتالي العمل على تلك المبادلات قليل، والأكسدة - الاختزال لها قليلة، ولكن مثل تلك الأنواع لها دور مهم فى أكسدة - الاختزال البيولوجية.

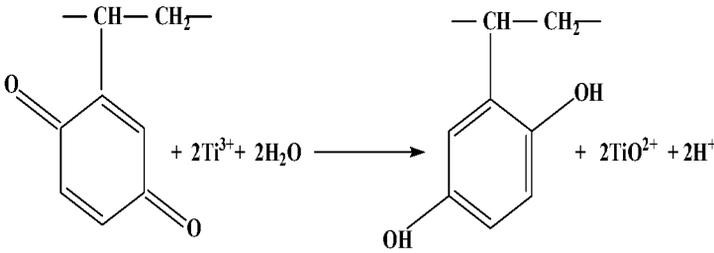
التفاعلات والتطبيق :

تتفاعل المبادلات الإلكترونية بنفس الطريق للمونيمرات (الأحادي الجزيء) الفعالة حيث أنها تعتمد أخيرا على الشبكية. فالمبادل الإلكتروني فى حالة الاختزالية، يستطيع اختزال مواد مذابة شرط أن

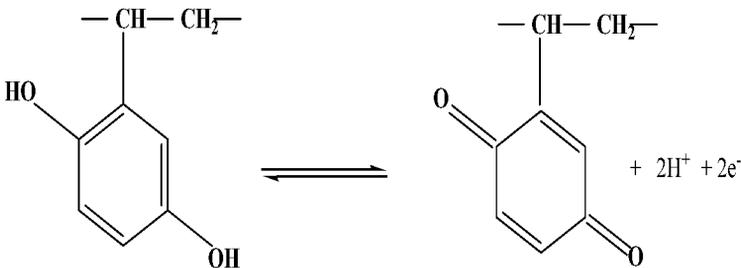
جهد الأكسدة - الاختزال للمادة أكبر من المبادل الإلكتروني. ومن ناحية أخرى، يجب أن يكون المبادل الإلكتروني عامل مختزل قوى عن المادة المختزلة - أنظر المثال التالي :



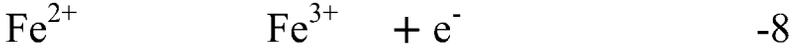
في هذه الحالة للتفاعل يتأكسد إلكترون المبادل وينقل إلكترونات إلى المادة الخاضعة ويروتونات إلى المحلول. الاختزال للحديدك بواسطة إلكترون المبادل لنوع الهيدروكينون كذلك نلاحظ أن هذا التفاعل لا انعكاسي حيث أن ازدواجية الأكسدة - الاختزال في النظام $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ تمتلك أعلى قياس جهد عن المبادل الإلكتروني، وهذا يعني أن Fe^{3+} عامل مؤكسد قوى، وبالمقابل Fe^{2+} عامل مختزل ضعيف عن المبادل المختزل، وعملية اختزال الراتنج يمكن تحقيقها بواسطة عامل آخر مختزل قوى مثل :



يمكن التعبير عن ذلك عموماً بتفاعل الأقطاب.



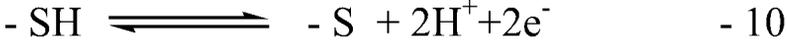
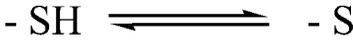
وبالربط لهذا التعبير مع تفاعل القطب للمواد الازدواجية الخاصة
تعطى معادلة التفاعل للنظام. ففي المثال السابق المعادلة (6، 5) بربطهم
معا ليعطيا المعادلة (7) مع :



على التوالي .

وفى مبادل الكترول مع مجموعات ميركابتو، يدخل تفاعل

الأكسدة لمجموعتين متجاورتين والتفاعل هو :



فالمبادل الأيوني في الشكل (A) يمكن أن يتحول كاملا إلى

الشكل (B) وذلك بمعالجة بمحاليل كافية تحتوى على BY ، فكلما

وجد الراتنج بكمية وفيرة لابد وأن يكون الكحول بكمية أكبر.

والتطبيق العملي وهو إزالة الأكسجين المذاب في الماء أو المحاليل

المائية، والتفاعل يسير على خطوتين، وتفاعل الأقطاب حينئذ كما يلي:



بالجمع :



يربط التفاعل الإجمالي لتفاعل قطب المعادلة (13) مع تفاعل القطب

لمبادل الإلكترولون يعطى:-



وهنا لا يوجد تغير يذكر في الرقم الأيدروجيني p^{H} . جهد الأكسدة

- الاختزال القياسي للخطوة الأولى 0.682 فولت (تفاعل 11) والخطوة

الثانية (12) هو 1.77 فولت. وبالنسبة لمبادل القطب بمقياس جهدي

أكسدة-اختزال أقل للقيمة 0.7 فولت والتي تم انجازها لكلا التفاعلين.

وخطوة المرحلة الثانية يمكن إجراؤها ببطء عن الخطوة الأولى، لذا فإن

الاتزان في الخطوة الثانية هي المسئولة، وفي هذا الإطار يمكن لنا فصل ناتج الوسط H_2O_2 . وفي الكيمياء التحليلية. جهد الأكسدة - الاختزال القياسي لمعظم المبادلات القطبية أقل عن Fe^{3+} / Fe^{2+} (0.771 فولت) وهذه القيمة عالية لإتمام الاختزال.

تطبيق آخر لإزالة الكلور من المحاليل المائية، مثلا :



هذه الطريقة تستخدم أيضا في الكيمياء التحليلية الكمية (الوصفية).

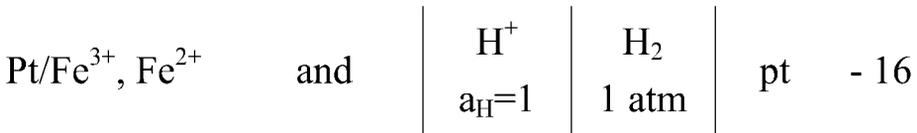
تطبيقات الكيمياء الفيزيائية :

1- سعة الأكسدة - الاختزال :

تعرف كما يلي بالعدد المكافئ أكسدة - اختزال لوحدة حجم أو وحدة وزن للراتج، وعادة تعين بالمليمكافئ لكل جرام راتج جاف، وعليه فالأعلى في السعة. الأقل وزنا متطلب للأكسدة - الاختزال لأي كمية من المادة.

2- جهد الأكسدة - الاختزال :

تصف قوة الأكسدة - الاختزال القياسي للمبادل، وسيتم دراسة الديناميكا الحرارية لجهد الأكسدة - الاختزال على النحو: أنه فرق الجهد الكهربائي بين المحلول المزدوج وبين قطب الأيدروجين القياسي. هذا القطب القياسي - يعتبر البلاتين المغموس في محلول تحت ضغط واحد ضغط جد. نفترض أن جهد الأكسدة - الاختزال لمحلول ممتزج يحتوي على Fe^{3+} , Fe^{2+} . إذا فرق الجهد لنصفى الخلية.



وكل أكسدة تتم، بالتعريف. فقد لإلكترون، وكل اختزال يتم التقاط (اكتساب) إلكترون. وعندما يزدوج كلا من الأكسدة والاختزال واحد مع الآخر كمثال لنفس المحلول. تحدث الأكسدة

والاختزال، وبالتالي ينفصل إلكترون مباشرة من عنصر لآخر. وعموما يعتمد ميل الأكسدة والاختزال Fe^{3+} / Fe^{2+} على التركيز النسبي للمكونات أي من الحديدك والحديدوز.

والعلاقة الثيرموديناميكية بين الجهود القياسية، وجهد المكونات

كما يلي والتي يمكن اشتقاقها من الخلية (16) على النحو التالي :



والذي يصاحبها نقص في الطاقة الحرة.

$$\Delta G = - \sum U_i n_i = - \sum U_i^\circ n_i - RT \sum n_i \ln a_i$$

$$E_f = -\Delta G = RT mK + \frac{[Fe^{3+}][H_2]^{1/2}}{[Fe^{2+}][H^+]} \quad - 18$$

حيث $-U_i$ الجهد الكيميائي للعناصر i ، U_i° - الجهد الكيميائي

للعناصر i ، n_i - عدد المولات (i) للعناصر المتلاشية والمتولدة (+) لأيون

الحديدوز، H^+ ، -1 لأيون الحديدك، $1/2$ - لجزء الأيدروجين، $-a_i$

النشاطية للعناصر i ، K - ثابت الاستقرار الثيرموديناميكي للتفاعل

وفى خلية مثل (16) ومع تيار انعكاسي. حيث الطاقة تأخذ الشكل

الكهربي E_S .

$$E_f = -\Delta G = RT mK + m \frac{[Fe^{3+}][H_2]^{1/2}}{[Fe^{2+}][H^+]} \quad - 19$$

حيث E - فرق الجهد الكهربي بين الأقطاب، S - ثابت فاراداي.

عندما يقاس الجهد للمزدوج كاملا Fe^{3+} / Fe^{2+} ، والنشاطية في المعادلة

(19) حينئذ سيكون الجهد القياسي هو :

$$E^\circ = \frac{RT}{S} m k \quad - 20$$

وعند قياس جهد الأكسدة - اختزال، فالنشاطية لأيون الأيدروجين

H^+ إذا تكون الوحدة والجهد هو :

$$E_Y = E^o + \frac{RT}{f} m \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \quad - 21$$

جهد الأكسدة – الاختزال لمبادلات إلكترونات :

Redox – potentials of electron exchanges

لا نستطيع قياس جهد الأكسدة – اختزال للمبادلات الإلكترونية مباشرة حيث أن الراتنج غير قادر لتبادل الإلكترون مباشرة مع أقطاب البلاتين، بدلا من ذلك نستطيع القياس للمزدوج المذاب عند الاتزان مع الراتنج، وبالتالي يعطى قياس الجهد لمبادل الإلكترون. وتتم تفاعلات القطب لمبادلات الإلكترون بإدخال بروتينات (المعادلة 7) والجهد حينئذ يعتمد على الرقم الأيدروجيني pH للمحلول.

مثال: جهد الهيدروكينون – المبادل بالتقريب هو :

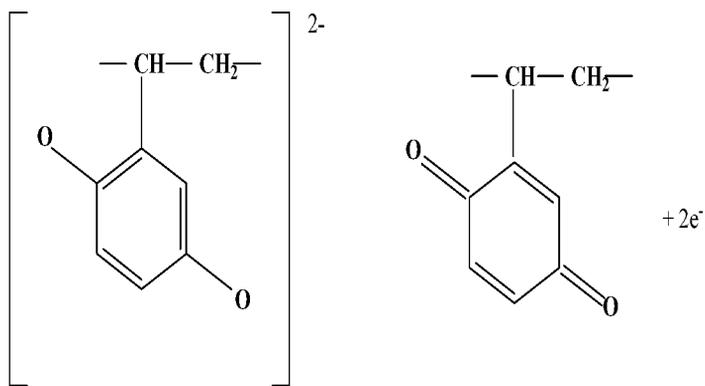
$$E_r = E^o + \frac{RT}{f} m \frac{[R]^{1/2} [H^+]}{[RH_2]^{1/2}}$$

$$= E^o + \frac{RT}{2f} m \frac{[R]}{[RH_2]} + \frac{RT}{f} m [H^+] \quad - 22$$

حيث [R]، [RH₂] – تركيز كل من المجموعات المؤكسدة والمختزلة على التوالي: وجهد الأكسدة – الاختزال القياسي هو بالتعريف. الجهد مع $H^+ = 1$ عند $pH = 0$ والمعادلة (22) تبين أن جهد (الأكسدة – الاختزال) بالعلاقة :

$$\frac{RT}{f} m \log 10 = 0.059 \text{ volt}$$

وعندما ينخفض الأس الأيدروجيني بوحدة واحدة، حينئذ المبادل الإلكتروني يكون عامل مؤكسد قوى، عامل مختزل ضعيف عندما يكون المحلول أكثر حامضية. وفى الوسط القاعدي، يمكن أن يتفكك أحد المجاميع للهيدروكسيل أو كلاهما معا في مركب الهيدروكينون. فعند أس أيدروجيني عال فيكون التفاعل للقطب هو :



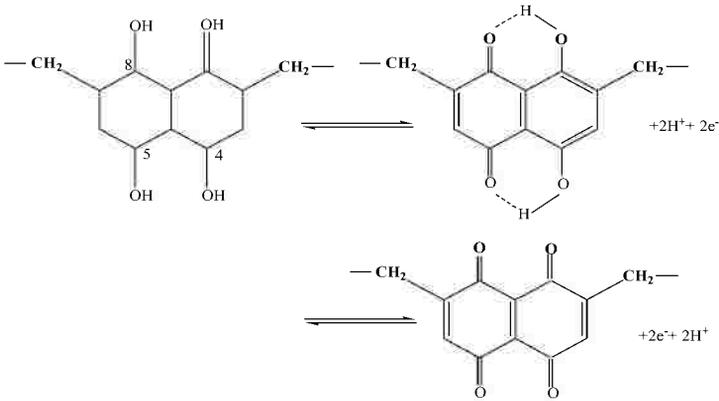
- 23

بدلاً من المعادلة (7) يصبح الجهد ريدوكس مستقل عن الأس الأيدروجيني، حيث المعادلة (23) لا تتضمن بروتونات أو هيدروكسيل أيونية.

قياسات معملية لجهد الأكسدة - الاختزال تبين اعتماد الأس الأيدروجيني المندفَع وتبين أيضاً جهد الأكسدة - الاختزال القياسي المزدوج يتأثر بواسطة الدمج المزدوج في مبادل الإلكترون أو مبادل أيون الأكسدة - الاختزال ولكن ليست بقوة.

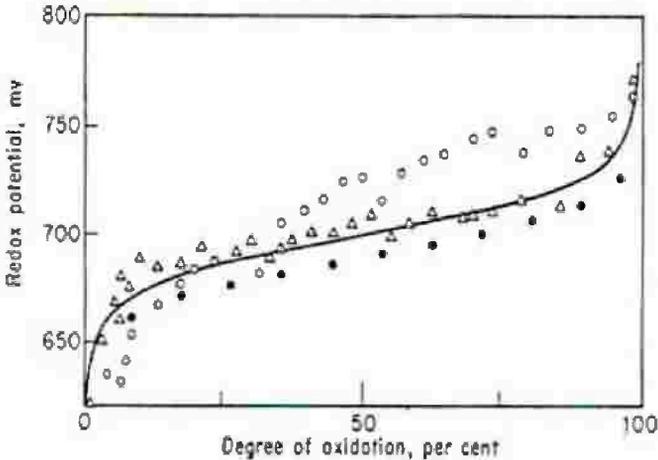
وتأتى العلاقة (22) بافتراضات وهى: أن كل المجموعات الدالة في الراتنج لها نفس الجهد القياسي، وأن معامل النشاطية يمكن تجاهله وأن يسير التفاعل على خطوة واحدة.

وعموماً منحى الأكسدة - الاختزال في بعض الأحيان مرتفع عن المعادلة (22) - انظر الشكل (1). هذا الانحراف (غير مؤكد) تفسير ظاهرياً بواسطة الفرق في الجهود القياسية للمجموعات والتي غير متشابهة بالطبع في الوسط، وكذلك بتكوين مترابك وسط التفاعل كمثل شبه كينون. وهو بتكثيف نواتج للمركب 1، 4، 5، 8 - رباعي هيدروكسي نفتالين.



هنا يثبت مماثل كينون برياط الأيدروجين.

عامل آخر غير مشتمل في الصورة البسيطة مؤد إلى المعادلة (22) هو التفاعل المذبذب أو المتبادل بين المجموعات النشطة المجاورة. فقد أجريت محاولات لحساب هذا التأثير باستخدام نموذج احصائي حيث شابه تماما لنموذج **Katchalisky's** - مبادل أيوني. وعلى أي حال هذه نظرية شديدة التدقيق لم تتأكد بكفاية. قيم جهود الأكسدة والاختزال القياسي لمنظم المزدوجات الشائعة - أنظر الجدول (1).



شكل (1): منحني ريدوكس لمبادل إلكترون لنوع هيدروكينون (○ ، △) المنحني النظري من المعادلة (22) الخط الغامق، قيم لأحادي الجزئ الهيدروكينون (○) (5) - جهد الأكسدة - الاختزال كدالة لدرجة التشابك للأكسدة للمبادل

جدول (1)

Redox couples in acidic solution

Couple	E° Volts
$\text{Cr}^{3+} = \text{Cr}^{1+} + e^-$	-0.41
$\text{Ti}^{2+} = \text{Ti}^{1+} + e^-$	-0.37
$\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4e^-$	-0.23
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-0.22
$\text{UO}_2^+ = \text{UO}_2^{2+} + e^-$	+0.05
$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^-$	+0.1
$\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{1+} + 2e^-$	+0.15
$\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + e^-$	+0.153
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) = \text{H}_2\text{CO}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+0.19
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4+} + e^-$	+0.36
*1,4-naphthoquinone = methylene blue + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0.480
*Cu = Cu ⁺ + e ⁻	+0.521
*Leukomethylene blue = methylene blue + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0.53
$2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2e^-$	+0.5355
$\text{MnO}_4^- = \text{MnO}_4^{2-} + e^-$	+0.564
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{Cl}^- = \text{PtCl}_4^{2-} + 2e^-$	+0.68
$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+0.682
*Benzohydroquinone = benzoquinone + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0.6994
*Fe ²⁺ = Fe ¹⁺ + e ⁻	+0.771
*Ag = Ag ⁺ + e ⁻	+0.7991
$\text{Hg}_2^{2+} = 2\text{Hg}^{1+} + 2e^-$	+0.920
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+1.19
$\frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^-$	+1.195
$\text{Ti}^+ = \text{Ti}^{2+} + 2e^-$	+1.25
$2\text{NH}_4^+ = \text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e^-$	+1.275
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- = \text{PdCl}_2 + 2e^-$	+1.288
$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^-$	+1.33
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+1.35
$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2e^-$	+1.3595
*Au = Au ¹⁺ + 3e ⁻	+1.50
$\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{1+} + e^-$	+1.51
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^-$	+1.51
$\frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^-$	+1.52
$\text{Ce}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + e^-$	+1.61
$\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+} + e^-$	+1.82
$2\text{SO}_3^{2-} = \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2e^-$	+2.01
$\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-1.12
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 4\text{OH}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-1.12
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.93
$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^- = \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.67
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 6\text{OH}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-0.58
$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- = \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.01
$2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{S}_8\text{O}_{16}^{2-} + 2e^-$	+0.08
$2\text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{OH}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.1
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + e^-$	+0.1
$\text{J}^- + 6\text{OH}^- = \text{JO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	+0.26
$\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.33
$\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.36
$\text{Br}^- + 6\text{OH}^- = \text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	+0.61
$3\text{OH}^- = \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+0.88

الحركية :

حركية تفاعلات المبادلات الإلكترونية حتى الآن لم تفحص كاملاً، ومن الأضمن أن نفترض أن خطوة تعين المعدل هي الانتشار داخل الجزيئات للمواد والنواتج لو التفاعل الكيميائي الفعلي سريع والانتشار هو الأبطأ. هذا يعتبر حقيقي خصوصاً مع راتجات ذات حبيبات كبيرة ومحتوى مذيب قليل. وبمعنى آخر لو التفاعل الكيميائي لمجموعات الدالة تكون بطيئة عن الانتشار وبالتالي تكون خطوة التعيين للمعدل الأول.

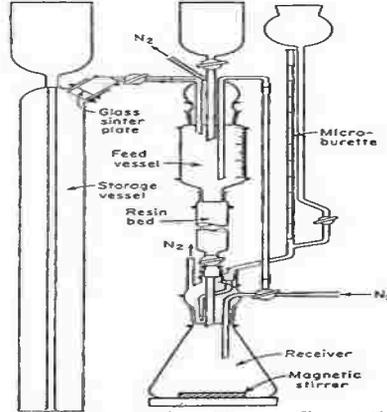
ومن المعلوم بأن المعدل بطيء ولذا فإن فترة نصف العمر تأخذ عدة أيام أو مساحات. وليس كل التفاعلات التي تكون ممكنة تبعاً لجهود الأكسدة - الاختزال القياسية تسير سريعة بكفاية للتطبيقات العملية. فعندما يكون الانتشار هو معدل التحكم، فإن المعدل يختزل بواسطة كبر حجم الحبيبة وبالعكس يزداد مع انخفاض نصف قطر الحبيبة للوزن، كذلك فإن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من معدل الانتشار والتفاعل الكيميائي ويكون مفيد. وعلى كل حال فإنه يجب التحقيق أو التحقق حيثما الوزن ثابت عند درجات حرارة عالية تحت ظروف التجربة.

تجربة: تعيين سعة الأكسدة - الاختزال عملياً :

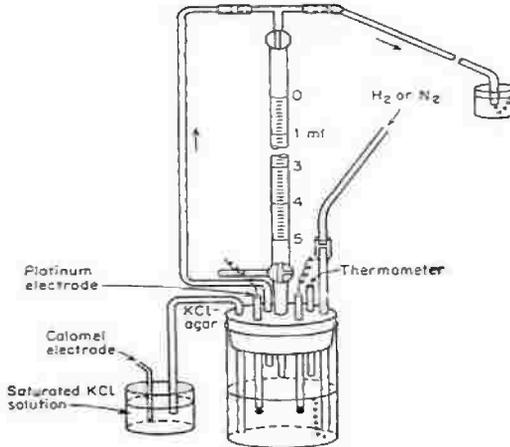
تعيين سعة الاختزال - الأكسدة عادة بهذه الطريقة. بوضع كمية معلومة من المبادل الإلكتروني في عمود، يختزل الرزن كاملاً بواسطة عامل مناسب ثم يغسل بالماء من الأكسجين المذاب الذي يزال كاملاً. يمرر بعد ذلك عامل مؤكسد بكمية زائدة مناسبة خلال العمود، سوف يختزل عدد مكافئ بواسطة الراتج، ثم يعين السائل المناسب من العمود بالمعيارية بواسطة مقياس للأكسدة. بعد ذلك يحول الوزن كاملاً بعد ذلك كعامل مؤكسد ثم يغسل. وكما يجب إزالة الهواء من العمود حيث وجود الأكسجين يؤدي إلى أخطاء. والشكل (1) هو الشكل المناسب لإجراء هذه التجربة. جهد الأكسدة - الاختزال القياسي والمعايرة البوتنتشوميترية (قياس الجهد) يعرف جهد الأكسدة - الاختزال بأن فرق الجهد الكهربائي بين المزدوج وقطب الأيدروجين القياسي. والقياسات الحقيقية على أي حال. عادة ما تجرى مع قطب كالميل كقطب قياسي. حيث الفرق بين القطب كالميل والقطب الأيدروجين القياسي بالقيمة +0.2415 فولت. وجهد الأكسدة - الاختزال بالمزدوج المذاب بواسطة الخلية الآتية :

pt / redox couple / KCl . Satu. / Hg₂Cl₂ / Hg -25

ومنحنى جهد الأكسدة - الاختزال (شكل 3) وذلك بمعايرة مبادل إلكترون أو مبادل أيون أكسدة - اختزال وذلك بمعايرة - راتنج مختزل كاملا بواسطة عامل مؤكسد مناسب قوى. والفرق بين القطب البلاتيني والقطب الكالوميل سيقاس بعد إضافة العامل. كما نعطي زمن كاف لزمن الوصول للاتزان بعد الإضافة. حيث لا يتصل الراتنج مع الأقطاب، حينئذ جهد الأكسدة - الاختزال المقاس لا تكن للوزن ولكن تلك للمعايرة التي عند حالة الاتزان مع الرزن.



شكل (2): أجهزة عملية لقياس الأكسدة والاختزال بمبادلات إلكترونية حيث نضع المبادل في عمود صغير والذي يتصل باناء مغذى ومستودع. قبل إجراء التجربة وخلالها، يمر نتروجين خلال إناء التغذية والمستودع. كما توجد سماحة دقيقة للمعايرة متصلة بالمستودع وذلك لإيجاد سعة الريدوكس.



شكل (3): أجهزة قياس فرق الجهد - عيارية لمزدوج نداد ومبادل إلكترون. حيث يضاف المحلول من السماحة إلى المستودع المحتوى للمبادل والمحلول القائم بالوساطة والمزود بقطب كالوميل وقطبين من البلاتين (للقياس الإزدواجي)، كذلك الأجهزة تزود بالنتروجين أو الأيدروجين

جدول (1): يشتمل معظم المبادلات الأيونية الشائعة التجارية.

Matrix	Ionic group	Trade name	Manufacturer	Capacity		Moisture content, % wt	Maximum temperature, °C	pH range	Physical form	Remarks		
				meq/g dry resin	meq/ml resin bed							
Cation Exchangers												
Polystyrene resins	-SO ₃ ⁻	Amberlite IR-120	Rohm & Haas Co.†	4.3-5	1.9	44-68	120	0-14	Spherical beads	Standard resin, ca. 8% DVB		
		Amberlite IR-122	Rohm & Haas Co.†	4.3-5	2.1	40-44	120	0-14	Spherical beads	ca. 10% DVB, higher resistance to oxidizing agents		
		Amberlite IR-124	Rohm & Haas Co.†	4.3-5	2.1	37-41	120	0-14	Spherical beads	ca. 12% DVB, higher resistance to oxidizing agents		
		Amberlite 200	Rohm & Haas Co.†	4.3	1.75	47-52	120	0-14	Spherical beads	Higher mech. and chem. stability, lower capacity		
		Amberlite XE-100	Rohm & Haas Co.†	4.5	1.2	59-65	120	0-14	Spherical beads	ca. 4% DVB		
		Amberlyst 15	Rohm & Haas Co.†	4.9	1.2	60-68	120	0-14	Spherical beads	"Macosectulac" resin		
		Dowex 50	Dow Chemical Co.†	4.9-5.2			150	0-14	Spherical beads	Available with different degrees of crosslinking (Dowex 50-X2 has 2% DVB, etc.); Dowex 50W is impregnated resin replacing older Dowex 50		
		Dowex 50W	Dow Chemical Co.†	4.9-5.2		Depends on crosslinking	150	0-14	Spherical beads			
		Duolite C-20	Chemical Process Co.	5.1	2.2	45-51	150	0-14	Spherical beads	Standard resin, ca. 8% DVB; other degrees of crosslinking on request		
		Duolite C-25	Chemical Process Co.	5.1	1.7	55-62	120	0-14	Spherical beads	Porous resin		
		Duolite C-21	Chemical Process Co.	5.0	2.1	45-50	150	0-14	Spherical beads	Resin of lighter color		
		Imac C-12	"Activit," Holland	4.5	2		120	0-14	Spherical beads	Standard resin, ca. 8% DVB		
		Imac C-19	"Activit," Holland	4.5	1.4		120	0-14	Spherical beads	Porous resin		
				Ionac C-240	(Permutit Q, marketed by Ionac Co.)							
Polystyrene resins (continued)	-SO ₃ ⁻ (continued)	Lewatit S-100	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	4.75	2.5	40-45	110	0-12	Spherical beads	Standard resin, ca. 8% DVB		
		Lewatit S-115	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	4.8	2.4	40-45	110	0-12	Spherical beads	Higher resistance to oxidizing agents		
		Nalcite HCR	(Dowex 50-X8, marketed by Nalco Chemical Co.)									
		Nalcite HCR	(Dowex 50-X10, marketed by Nalco Chemical Co.)									
		Nalcite HDR	(Dowex 50-X12, marketed by Nalco Chemical Co.)									
		Permutit Q	Permutit Co., U.S.A.	4.8	2.0	45-50	120	0-14	Spherical beads	Standard resin; other degrees of crosslinking available		
		Permutit RS	Permutit A. G., Berlin, Germany (West)	5.5			150		Spherical beads			
		Resor P	Jac. Crossfield, England						Spherical beads			
		Wofacit KPS	VEB Farbenfabrik Wolfen, Germany (East)	4.5			115		Spherical beads	Standard resin with 10% DVB; resin with 2, 4, 8, and 16% DVB also available		
		Zeo-Karb Z15	Permutit Co. Ltd., England†	4.8	2.1	45-50	120		Spherical beads	Standard resin with 8% DVB; resin with 1, 2, 4, 5, 12, and 20% DVB also available		
				Bio-Rex 43	(Duolite C-43, analytical grade, marketed by Bio-Rad Laboratories)							
				Duolite ES-41	Chemical Process Co.				4-14	Spherical beads	Experimental resin	
				Duolite C63	Chemical Process Co.	6.6	3.1-3.3			4-14	Spherical beads	Experimental resin, ca. 0% DVB, more porous than ES-41
				Nalcite X-219	Nalco Chemical Co.					4-14	Spherical beads	Experimental resin
		Bio-Rex 62	(Duolite C-62, analytical grade, marketed by Bio-Rad Laboratories)									
		Duolite ES-60	Chemical Process Co.					4-14	Spherical beads	Experimental resin		
		Duolite C-62	Chemical Process Co.	6.0	2.6			4-14	Spherical beads	Experimental resin, more porous than ES-60		
		Chelax 100	(Dowex A-1, analytical grade, marketed by Bio-Rad Laboratories)									

تابع جدول (1)

Matrix	Ionic group	Trade name	Manufacturer	Capacity		Moisture content, % wt	Maximum temperature, °C	pH range	Physical form	Remarks						
				meq/g dry resin	meq/ml resin bed											
Polystyrene resins (continued) Vinyl addition polymers	-N(CH ₂ COOH) ₂ (continued) -OSO ₃ ⁻ -COOH	Dowex A-1	Dow Chemical Co.	1-1.2	0.33	71-76		4-14	Spherical beads	Chelating resin						
		CFB-P	Chem. Fabrik Bundenheim, Germany (West)				100									
		Amberlite IRC-50	Rohm & Haas Co.†	0.5	3.5	43-53	120	5-14	Spherical beads							
		Amberlite XE-89	Rohm & Haas Co.†		4.2	52-80	120	5-14	Spherical beads	Special resin for pharmaceutical applications						
		Bio-Rex 70 DuoLite CS-101	(DuoLite CS-101, analyt. grade, marketed by Bio-Rad Laboratories) Chemical Process Co.	10	3.5		100	6-14	Spherical beads							
		Ionez C-270 Permutit C	(Permutit H-70, marketed by Ionez Co.) Permutit A. G., Berlin, Germany (West)	10	4		100	6-14	Spherical beads							
		Permutit H-70	Permutit Co., New York	7.9	3.6		55	6-14	Spherical beads							
		Wofatit CP	VEB Farbenfabrik Wolfen, Germany (East)	10			30		Spherical beads							
		Zeo-Karb 226	Permutit Co. Ltd., England‡	10	3.5		100		Spherical beads	Available with 2.5 and 4.5% crosslinking						
		Phenolic resins	-SO ₃ ⁻ -PO ₃ ²⁻ -COOH	Bio-Rex 40 DuoLite C-3 DuoLite C-10 Lewatit KSN	(DuoLite C-3, analytical grade, marketed by Bio-Rad Laboratories) Chemical Process Co. Chemical Process Co. Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	2.9 2.9 4.0	1.2 0.6 1.6		60 40 45-50	0-0 0-9 0-8	Granules Granules Granules	Resins with -CH ₂ SO ₃ ⁻ groups; C-10 more porous than C-3				
				Wofatit F Wofatit P Zeo-Karb 215	VEB Farbenfabrik Wolfen, Germany (East) Permutit Co. Ltd., England‡	2.9 1.9 2.6		0.9	50 35 40		Granules Granules Granules	 -SO ₃ ⁻ groups				
				DuoLite ES-85 DuoLite CS-100 Ionez C-265 Lewatit CNO	Chemical Process Co. Chemical Process Co. (Permutit H, marketed by Ionez Co.) Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	3.3 1.9 4.0	1.4 0.8 2.5				40 40 40	Granules Granules Granules	Experimental resin			
Phenolic resins (continued)	-COOH (continued) -SO ₃ ⁻ and -COOH			Permutit H Permutit HC Resin W Wofatit CN	Permutit Co., New York Permutit A. G., Berlin, Germany (West) Jos. Crafeld, England VEB Farbenfabrik Wolfen, Germany (East)	5.0 4.0 2.5-3 2.0	1.9 		65 46 30 30		Granules Granules Granules Granules					
				Zeo-Karb 216 Lewatit CNS	Permutit Co. Ltd., England‡ Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	3.5 5.0	1.1 2.8		30 35-43	0-8	Granules Granules					
				Coals	-SO ₃ ⁻	Duroxit S Soucol Decalco Dourl	"Activia," Holland Jos. Crafeld, England Permutit Co., New York Jos. Crafeld, England	1.8 1.4 1.2	0.6 0.5 		100 30 40		Granules Granules Granules			
						Molecular Sieve 4A Molecular Sieve 5A Molecular Sieve 13X	Liade Co. Liade Co. Liade Co.				400 400 400		Pellets Pellets Pellets	Synthetic zeolites, microcrystals pelleted in clay binder; pore widths: ca. 4, 5, and 12Å; for use as specific sorbents		
						Zirconium-base ion exchangers	-OPO ₃ ²⁻ -OWO ₃ ⁻ -OMeO ₃ ⁻	Bio-Rad ZM-1 Bio-Rad ZT-1 Bio-Rad ZM-1 Bio-Rad AMP-1	Bio-Rad Laboratories Bio-Rad Laboratories Bio-Rad Laboratories Bio-Rad Laboratories	1.0	0.7		100 200 200	1-8 1-6 1-6	Crystals Crystals Crystals Microcrystals	
								Ammonium molybdophosphate Cellulose	-OCH ₂ SO ₃ ⁻ -OPO ₃ ²⁻ -OCH ₂ COOH	Cellex SE Cellex P Cell CreM	Bio-Rad Laboratories Bio-Rad Laboratories Bio-Rad Laboratories	0.2 0.8 0.7				Small rods Small rods Small rods

تابع جدول (1)

Matrix	Ionic group	Trade name	Manufacturer	Capacity		Maximum temperature, °C	pH range	Physical form	Remarks			
				meq/g dry resin	meq/ml resin bed							
Anion Exchangers												
Poly(styrene) resins	-N(alkyl) ₃ ⁺	Amberlite IRA-400	Rohm & Haas Co.†	2.6	1.2	42-48	60	0-12	Spherical beads	Standard resin, ca. 8% DVB		
Poly(styrene) resins (continued)	-N(alkyl) ₃ ⁺ (continued)	Amberlite IRA-401	Rohm & Haas Co.†	3	1.0	54-59	60	0-12	Spherical beads	Porous resin		
		Amberlite IRA-401S	Rohm & Haas Co.†		0.8	59-65	60	0-12	Spherical beads	Special resin for sugar treatment		
		Amberlite IRA-402	Rohm & Haas Co.†		1.3	53-60	60	0-12	Spherical beads			
		Amberlite IRA-405	Rohm & Haas Co.†		1.6	45-49	60	0-12	Spherical beads	Special resins for uranium recovery		
		Amberlite IRA-425	Rohm & Haas Co.†		1.3	50-53	60	0-12	Spherical beads			
		De-Acidite FF	Permutit Co. Ltd., England		4.0	1.6		60		Spherical beads	Standard resin 7-8% DVB lower degrees of crosslinking available	
		Dowex 1	Dow Chemical Co.†		3.5	Depends on crosslinking		50		Spherical beads	Standard resin Dowex 1-X8; other crosslinking available	
		Dowex 11	Dow Chemical Co.†					50		Spherical beads	Special resin for uranium recovery	
		Dowex 21K	Dow Chemical Co.†		4.5	1.2	57	50		Spherical beads	Improved mech. stability, easier regeneration	
		Duolite A-42	Chemical Process Co.		3.3	0.7		60	0-14	Spherical beads		
		Duolite A-101	Chemical Process Co.		4.0	1.3		60	0-14	Spherical beads	Improved resins,	
		Duolite A-101D	Chemical Process Co.		4.2	1.4		60	0-14	Spherical beads	more porous than A-42	
		Ionac A-540	(Permutit S-1, marketed by Ionac Co.)									
		Lewatit M-500	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)		4.0	1.6	35-45	70	1-14	Spherical beads		
Lewatit MP-500	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)		4.0	1.2	55-60	70	1-14	Spherical beads	Exact nature of fixed ionic groups not disclosed;			
Poly(styrene) resins (continued)	-N(alkyl) ₃ ⁺ (continued)	Lewatit M-600	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	3.7	1.8	40-50	40	1-14	Spherical beads	MP resins are porous varieties		
		Lewatit MP-600	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	3.7	1.1	60-65	40	1-14	Spherical beads			
		Nalacite SBR	(Dowex 1, marketed by Nalco Chemical Co.)									
		Nalacite SBR-P										
		Permutit ESB	Permutit A. G., Berlin, Germany (West)		3.2	1.2		70		Spherical beads	Standard resin with 8% DVB	
		Permutit ESB-78	Permutit A. G., Berlin, Germany (West)		3.3	1.3		70		Spherical beads	More porous resin	
		Permutit S-1	Permutit Co., New York		3.1	0.9		50		Spherical beads		
		Resamex HBL	Jon. Crossfield, England		3.5	1.5		60		Spherical beads		
		Resamex HBT	Jon. Crossfield, England		3.5			60		Spherical beads	More porous than HBL	
		Wofatin SBW	VEB Farbenfabrik Wolfen, Germany (East)		3.5			60		Spherical beads		
		-N(alkyl)(alkyl) ₂ ⁺	Amberlite IRA-410	Rohm & Haas Co.†		3.0	1.2	40-45	40	0-12	Spherical beads	Standard resin, ca. 6% DVB
			Amberlite IRA-411	Rohm & Haas Co.†		3.0	0.7		40	0-12	Spherical beads	More porous resin
			Dowex 2	Dow Chemical Co.†		3.0	Depends on crosslinking		30		Spherical beads	Standard resin Dowex 2-X8; other degrees of crosslinking available
			Duolite A-40	Chemical Process Co.		3.7	1.1		40	0-14	Spherical beads	
Duolite A-102	Chemical Process Co.			4.0	1.3		40	0-14	Spherical beads	Improved resins,		
Duolite A-102D	Chemical Process Co.			4.2	1.4		40	0-14	Spherical beads	more porous than A-40		

تابع جدول (1)

Matrix	Ionic group	Trade name	Manufacturer	Capacity		Moisture content, % wt	Maximum temperature, °C	pH range	Physical form	Remarks		
				meq/g dry resin	meq/ml resin bed							
Polystyrene resins (continued)	-N(alkyl)(alkyl) ₂ ⁺ (continued)	Ionac A-550	(Permutit S-2, marketed by Ionac Co.)									
		Nalcite SAR	(Dowex 2, marketed by Nalco Chemical Co.)									
		Permutit ES	Permutit A. G., Berlin, Germany (West)	3.2	1.2		40		Spherical beads			
			Permutit ES-25	Permutit A. G., Berlin, Germany (West)	3.3	1.3		40		Spherical beads		
			Permutit S-2	Permutit Co., New York	3.3	1.2		40		Spherical beads		
		Weak-base amino groups	Amberlite IR-45	Bohm & Haas Co.†	5	2	37-45	100	0-9	Spherical beads		
			De-Acidite G	Permutit Co. Ltd., England‡	4.0	1.6		100		Spherical beads	-N(H)₂ groups only	
			De-Acidite M	Permutit Co. Ltd., England‡	5.5	2.2		100		Spherical beads	Polyamine groups	
			Dowex 3	Dow Chemical Co.	6	3		55		Spherical beads		
			Dualite A-14	Chemical Process Co.	8	2.5				Spherical beads		
			Ionac A-315	(Permutit W, marketed by Ionac Inc.)								
			Nalcite MP-60	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	6.3	2.2	40-50	100		Spherical beads	Tertiary amino groups	
		Strong- and weak-base groups	Nalcite WBR	(Dowex 3, marketed by Nalco Chemical Co.)								
			Permutit W	Permutit Co., New York	5.7	2.0		35		Spherical beads		
			De-Acidite H	Permutit Co. Ltd., England	3.8	1.5		100		Spherical beads		
	-SR ₂ ⁺	Dualite ES-105	Chemical Process Co.		1.2				Spherical beads	Experimental resin		
Condensation polymers	-N(alkyl) ⁺	Imac S-3	"Activit," Holland		0.6		49		Granules	Highly porous resin		
		Lewisit MN	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	2.3	0.9	46-54	38	1-14	Granules			
Condensation polymers (continued)	Weak-base amino groups	Dualite A-2	Chemical Process Co.	8.4	2.3		40		Granules	Tertiary amino groups only		
		Dualite A-2M	Chemical Process Co.	6.5	1.8		50		Granules			
		Dualite A-4	Chemical Process Co.	7.7	2.0		50	0-5	Granules			
		Dualite A-5	Chemical Process Co.	9.0	2.5				Granules			
		Dualite A-6	Chemical Process Co.	7.0	2.2		60	0-5	Granules			
		Dualite A-7	Chemical Process Co.	9.1	2.5		40	0-4	Granules			
		Dualite A-30T	Chemical Process Co.	8.9	2.8		80	0-5	Spherical beads			
			Imac A-17	"Activit," Holland				120			Granules	
			Imac A-19	"Activit," Holland		1.3		120			Granules	
			Lewisit MH-59	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	6.0	2.5	40-50	30			Granules	
			Permutit E-3	Permutit A. G., Berlin, Germany (West)	6			40		Granules	Tertiary amino groups only	
			Permutit E-7P	Permutit A. G., Berlin, Germany (West)	6			40		Granules	Highly porous resin	
			Resacox	Jos. Grosfeld, England	9	3		60		Granules		
			Wofalit N	VEB Farbschleifwerk Wolfen, Germany (East)	4.3			30		Granules		
		Strong- and weak-base groups	Dualite A-30B	Chemical Process Co.	8.7	2.6		80	0-9	Spherical beads	Epoxy-polyamine resin	
				Ionac A-300	(Permutit A, marketed by Ionac Co., New York)							
				Permutit A	Permutit Co., New York	8	2		40		Granules	
		Wofalit L-150	VEB Farbschleifwerk Wolfen, Germany (East)	10			50		Granules	Polyalkyleneimine resin		
Cellulose	Zirconium oxyhydrate	Bio-Rad JI90-1	Bio-Rad Laboratories				300					
	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ⁺	Celler T	Bio-Rad Laboratories						Small rods			
	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ ⁺	Celler D	Bio-Rad Laboratories						Small rods			
	Amino groups	Celler E	Bio-Rad Laboratories						Small rods			
		-OC ₂ H ₄ -  -NH ₂	Celler PAD	Bio-Rad Laboratories					Small rods			

تابع جدول (1)

Matrix	Ionic group	Trade name	Manufacturer	Capacity		Moisture content, % wt	Maximum temperature, °C	pH range	Physical form	Remarks
				meq/g dry resin	meq/ml resin bed					
Redox Ion Exchangers										
Condensation polymer		Duroite S-10	Chemical Process Co.				40	6-10	Granules	Amine resin containing copper for oxygen removal
Retardion Resins										
Polystyrene resin	-N(CH ₃) ₃ -COO ⁻	Retardion 11-A-8	Dow Chemical Co.						Spherical beads	Dowex 1 containing polystyrylate azion

جدول (2) أغشية المبادلات الأيونية الشائعة:

Matrix	Ionic group	Trade name	Manufacturer	Capacity, meq/g dry membrane	Moisture content, % wt	Thickness, mm	Electric resistance, Ω cm ² (ionic form)	Counter-ion transport number (solution used)	Remarks
Cation-exchanger membranes									
Polyethylene-styrene graft copolymers	-SO ₃ ⁻	AMF ion C-60	American Machine & Foundry Co.	1.6	35	0.3	5 (K ⁺)	0.92	(0.2 N KCl)
		AMF ion C-103C	American Machine & Foundry Co.	1.2	15	0.16	7 (K ⁺)	0.98	(0.2 N KCl)
		AMF ion C-313	American Machine & Foundry Co.	0.6	12	0.15	5 (K ⁺)	0.9	(0.2 N KCl)
Polystyrene (Undisclosed)		Asahi membrane	Asahi Chem. Co., Japan			0.16-0.18	1.6 (Na ⁺)	0.99	(0.5 N NaCl)
Polystyrene (Undisclosed)		Nalfilm 11	Nalco Chemical Co.		30	0.1			
Polystyrene (Undisclosed)		Nalfilm 31	Nalco Chemical Co.		85	0.1			
Polystyrene (Undisclosed)		Nepton CR-61	Ionics Inc.	2.8	45-50	0.6		0.9-0.95	(0.6 N NaCl)
Polystyrene (Undisclosed)		Permaplex C-20	Permutit Co. Ltd., England	3	30-40		20 (Na ⁺)	0.94	(1 N NaCl)
Phenolic resin		Zeo-Karb 315	Permutit Co. Ltd., England	1.8	75-83	0.12	1.2 (Na ⁺)		Experimental membrane
Anion-exchanger membranes									
Polyethylene-styrene graft copolymer	-NR [']	AMF ion A-60	American Machine & Foundry Co.	2.0	22	0.3	7 (Cl ⁻)	0.93	(0.2 N KCl)
		AMF ion A-104B	American Machine & Foundry Co.	1.3	13	0.15	9 (Cl ⁻)	0.98	(0.2 N KCl)
Polystyrene (Undisclosed)		Asahi membrane	Asahi Chem. Co., Japan			0.16-0.18	2.5 (Cl ⁻)	0.99	(0.5 N NaCl)
Polystyrene (Undisclosed)		Nalfilm 21	Nalco Chemical Co.		30	0.1			
Polystyrene (Undisclosed)		Nalfilm 41	Nalco Chemical Co.		85	0.1			
Polystyrene (Undisclosed)		Nepton AR-111-A	Ionics Inc.	2.0	40-45	0.6		0.9-0.95	(0.6 N NaCl)
Polystyrene (Undisclosed)		Permaplex A-20	Permutit Co. Ltd., England	2	30-40		9 (Cl ⁻)	0.93	(1 N NaCl)

جدول (3) : المبادلات الأيونية السائلة.

Designation	Composition	Manufacturer
D2EHPA	Di-2-ethylhexyl phosphoric acid	Union Carbide Chemical Co.
HDPA	Heptadecyl phosphoric acid	Dow Chemical Co.
DDPA	Dodecyl phosphoric acid	Dow Chemical Co.
DBBP	Di-(<i>n</i> -butyl)- <i>n</i> -butyl-phosphonate	Virginia-Carolina Chemical Corp.
Primene JM-T	Trialkylmethyl amine	Rohm & Haas Co.
Amberlite LA-1	N-Dodecyl(trialkylmethyl) amine	Rohm & Haas Co.
Amberlite LA-2	N-Lauryl(trialkylmethyl) amine	Rohm & Haas Co.
TIOA	Tri-isooctyl amine	Union Carbide Chemical Co.
Alamine 336	Tricapryl amine	General Mills
Aliquat 336	Tricaprylmethylammonium chloride	General Mills
TLA	Trilauryl amine	Archer-Daniels Midland Co.

جدول (4) الدوال الرياضية .

$$U(\tau) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2\tau) \text{ [Eq. (6.9)]}^*$$

τ	$U(\tau)$	τ	$U(\tau)$	τ	$U(\tau)$
0.000001	0.0034	0.001	0.1040	0.05	0.6061
0.000003	0.0059	0.002	0.1454	0.07	0.6856
0.00001	0.0107	0.003	0.1764	0.1	0.7705
0.00003	0.0184	0.005	0.2244	0.2	0.9150
0.0001	0.0336	0.007	0.2622	0.3	0.9685
0.0002	0.0473	0.01	0.3085	0.5	0.9956
0.0003	0.0577	0.02	0.4187	0.7	0.9999
0.0005	0.0742	0.03	0.4913	1.0	1.0000

* The values of $\tau < 0.01$ were calculated with a more rapidly converging series given by W. Gautschi:

$$U(\tau) = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \tau^{1/2} - 3\tau + \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2/\tau) \left(1 - \frac{3\tau}{2n^2} + \frac{15\tau^2}{4n^4} - \dots \right)$$

(for low values of τ , the first two terms alone give sufficient accuracy).

توجد بعض الدوال الأخرى الرياضية ويمكن الرجوع إليها في المراجع الأخرى.



المراجع

- 1- Alder, H.G. Klein and F.K. Lindsay, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 163 (1938).
- 2- Barrer, R.M. *Proc. Chem. Soc.*, 1958, 99.
- 3- Deuel, H., *Helv. Chim. Acta*, 30, 1269 (1947).
- 4- Engel, P. N., *Ger. Patent* 583, 974, (1933).
- 5- Wright, M. L., *Trans. Faraday Soc.* 49, 95 (1953), 50, 89 (1954).
- 6- Abrams, I. M., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1469 (1956).
- 7- Butler, G.B., and R.A., Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 713 (1974).
- 8- Kressman, T. R. E. and J. A. Kitchener, *J. Chem. Soc.* 1949, 1190
- 9- Boyd, G., E Schubert, and A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2818 (1947).
- 10- Kunin, R., and R. J. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 874 (1947).
- 11- Zimmermann, M., *Angew. Chem.*, 64, 10 (1952).
- 12- Bonner, O. D. and R. R. Pruett, *J. Phys. Chem.*, 62, 1417, 1420 (1959).
- 13- Gregor, H. P., and J. I. Bregman, *J. Colloid Sci.*, 6, 323 (1951).
- 14- Hofmann, V., *Angew. Chem.*, 68, 53 (1956).
- 15- Harned, H. S., and B. B. Owen, " *The Phys. Chem. of Elect. Soln.* 3rd ed, P. 600, New York 1958.
- 16- Kunin, R., *Ion Exchange Resins* 2d ed., P. 320, John Wiley & Sons, Inc., New York 1958.
- 17- Nelson, F., and K. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 329 (1955).
- 18- *Duolite Ion- Exchange Manual*, Chem. Process Co. Red Wood City, Calif. 1960.
- 19- Boyd, G. E., and B. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 6091, 6105 (1953).
- 20- Mackay, D., *J. Phys. Chem.*, 64, 1718 (1960).
- 21- Thomas H. C., *J. Am. Chem. Soc.* 66, 664 (1944).
- 22- Scatchard, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2883 (1950).
- 23- Schmid, G., *Z. Electrochemistry*, 54, 424 (1950).
- 24- Meyer, K. H., and H. Mark " *Macromolecular Chemistry*, 3th ed, P. 894 A Kademische Verlagsanstalt Geest and Portig, Leipzig, 1953.

- 25- Wyllie, M R J., J. Phys. Chem., 58,67 (1954).
- 26- Boyd, G,E,L.S.Myerm, Jr and A.W.Adamson, J.Am. Chem. Soc., 69, 2840 (1947).
- 27- Furnas, C.C., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 24,142 (1930).
- 28- Johnson H.W., Jr., and F.H. Stross, and Chem., 31,357 (1959).
- 29- Lightfoot, E.N.,Jr.,J.Phys.Chem., 61,1686 (1957).
- 30- Holfferich. F, Ion Exchange New York, London, McGraww – Hill Book Company (1962).

*** **