

الباب الثاني عشر

المبادلات الإليكترونية والمبادلات الأيونية

الأكسدة – الاختزال

Electron Exchangers and Redox
Ion Exchangers

obeikandi.com

مبادلات الإلكترون:

هي عوامل أكسدة - اختزال صلب. تلك المبادلات لا تذوب ولكن تتنفع لمدى محدود. وهى 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.

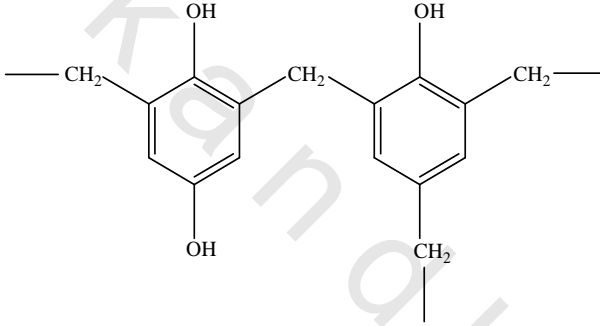
التحضير:

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

التبلر - 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 تحتوي 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 :



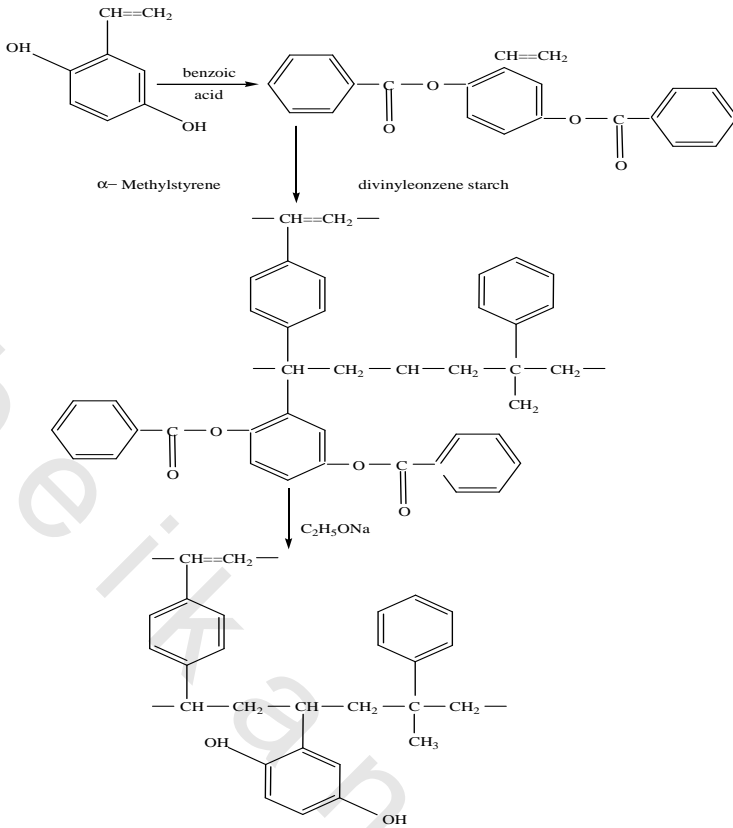
ويصاحب الأكسدة - الاختزال تغير عال في اللون، مثلاً. ناتج تكثيف الميثيلين الأزرق (أزرق ميثيلين)، وبزورسينول والفورمالدهيد يكون لونه أبيض عند اختزاله (أزرق ليكو ميثيلين) وأزرق غامق عند أكسدته (أزرق ميثيلين)، مثل تلك الراتنجات يمكن أن تستخدم كأدلة أكسدة - اختزال، هذا النوع من التبلر بدأت من عام 1944

. I.Q. Farbenindustrie

التبلر بالإضافة :

بوليمرات الإضافة بصفات تبادل - إلكترون محضره في 1949

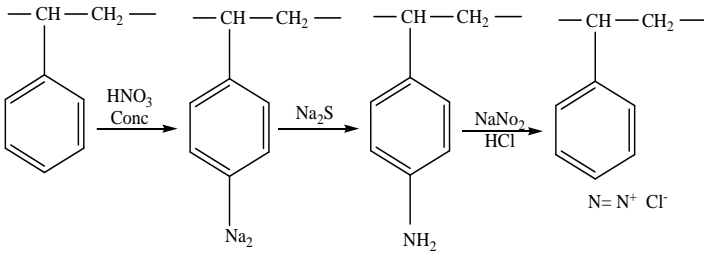
بواسطة H.G. Cassidy على النحو :



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 سلنونية وأخرى تبادل إلكتروني، والتبادل الكاتيوني ليس له تأثير على سعة الأكسدة - الاختزال لهذا النوع.

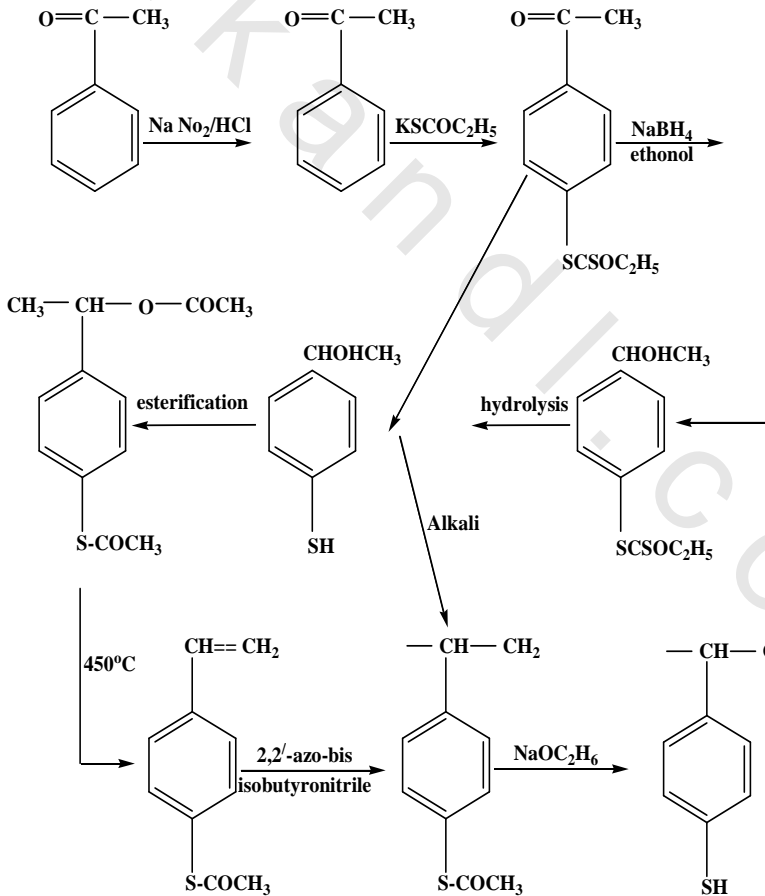
إدخال المجموعات النشطة بعد التبلر :

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 .

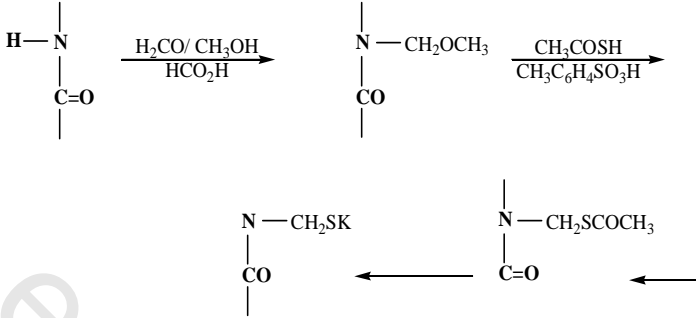


ويزدوج كلوريد الديازونيوم مع أحادي الجزيء نشط، مثال. مع صبغة مثل أزرق ميثيلين، بنفسجي بلور أو بارافاكس. بازدواجه مع أزرق ميثيلين ليعطى مبادل إلكترون خاص.

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 مثل 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.

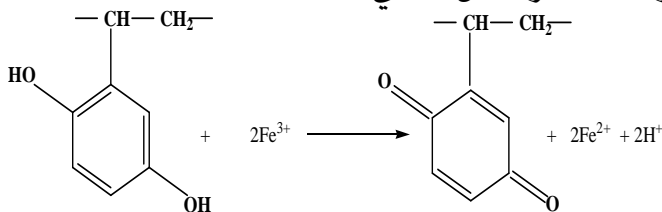
ومن المعروف قديما من المبادلات كعامل مختزل هو ديوليت - S 100 التجاري وهو مبادل أنيونى محتوى على متراكب لأيون نحاس، وهذا النوع يستخدم لإزالة الأكسجين المذاب فى الماء.

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.

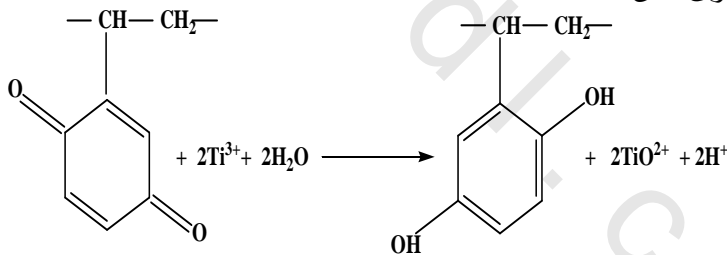
التفاعلات والتطبيق :

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

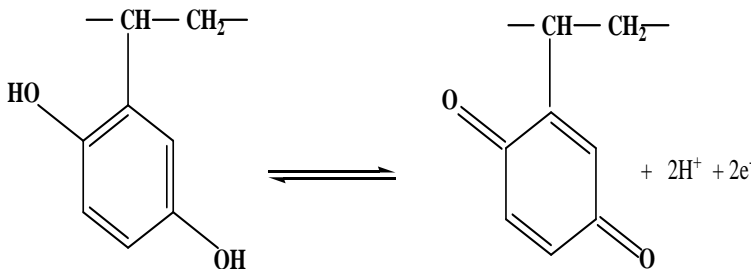
جهد الأكسدة - الاختزال للمادة أكبر من المبادل الإلكتروني. ومن ناحية أخرى، يجب أن يكون المبادل الإلكتروني عامل مختزل قوى عن المادة المختزلة - أنظر المثال التالي :



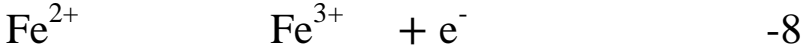
في هذه الحالة للتفاعل يتأكسد إلكترون المبادل وينقل إلكترونات إلى المادة الخاضعة ويروتونات إلى المحلول. الاختزال للحديدك بواسطة إلكترون المبادل لنوع الهيدروكينون كذلك نلاحظ أن هذا التفاعل لا انعكاسي حيث أن ازدواجية الأكسدة - الاختزال في النظام $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ تمتلك أعلى قياس جهد عن المبادل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



يمكن التعبير عن ذلك عموماً بتفاعل الأقطاب.

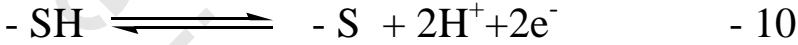
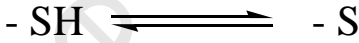


وبالرابط لهذا التعبير مع تفاعل القطب للمواد الازدواجية الخاصة
تعطى معادلة التفاعل للنظام. ففي المثال السابق المعادلة (6، 5) بربطهم
معا ليعطيا المعادلة (7) مع :



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 الإلكتروليت 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).

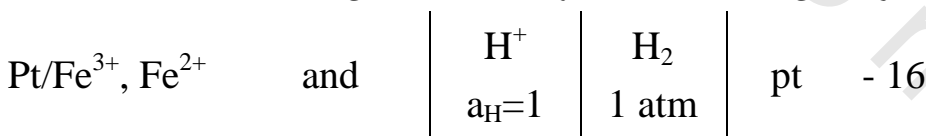
تطبيقات الكيمياء الفيزيائية :

1- سعة الأكسدة - الاختزال :

تعرف كما يلي بالعدد المكافئ أكسدة - اختزال لوحة 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. وعموماً يعتمد ميل الأكسدة والاختزال Fe^{3+} / Fe^{2+} على التركيز النسبي للمكونات أي من الحديدك والحديدوز.

والعلاقة التيرموديناميكية بين الجهود القياسية، وجهد المكونات

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



والذي يصاحبها نقص في الطاقة الحرة.

$$\Delta G = - \sum U_i n_i = - \sum U_i^0 n_i - RT \sum n_i \ln a_i$$

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

حيث $-U_i$ - الجهد الكيميائي للعناصر i ، U_i^0 - 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 التيرموديناميكي للتفاعل

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

الكهربي ES .

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

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

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

(19) حينئذ سيكون الجهد القياسي هو :

$$E^0 = \frac{RT}{S} m k \quad - 20$$

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 الأيروجيني pH للمحلول.

مثال: جهد الهيدروكينون – المبادل بالتقريب هو :

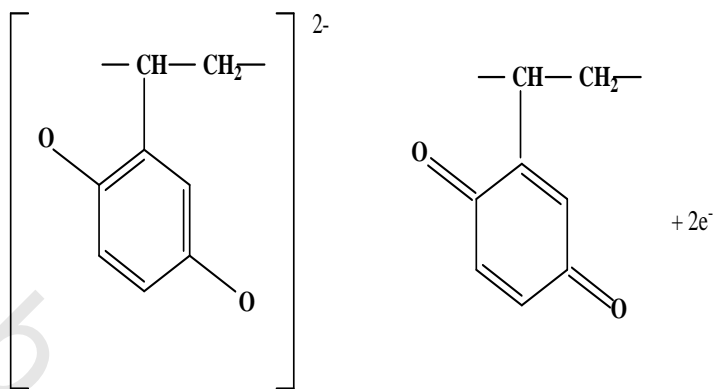
$$E_r = E^o + \frac{RT}{f} m \frac{[R]^{1/2} [H^+]}{[RH_2]^{1/2}}$$

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

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 :

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

وعندما ينخفض الأس الأيروجيني 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 أيروجيني عال فيكون التفاعل للقطب هو :



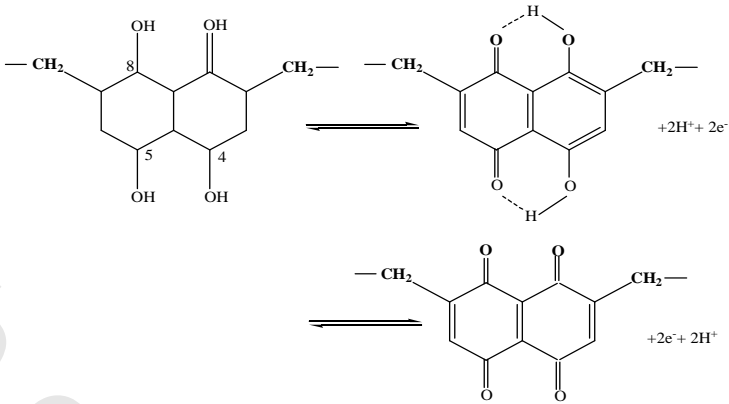
- 23

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 المندفع وتبين أيضاً جهد الأكسدة - الاختزال القياسي المزدوج يتأثر بواسطة الدمج المزدوج في مبادل الإلكترون أو مبادل أيون الأكسدة - الاختزال ولكن ليست بقوة.

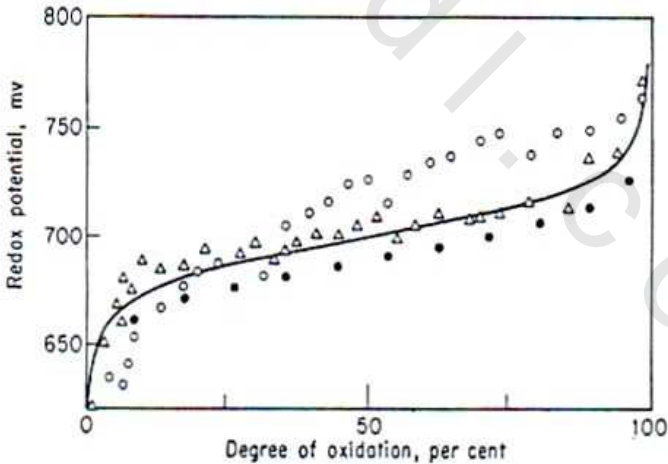
وتأتى العلاقة (22) بافتراضات وهى: أن كل المجموعات الدالة في الراتنج لها نفس الجهد القياسي، وأن معامل النشاطية يمكن تجاهله وأن يسير التفاعل على خطوة واحدة.

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 (○، Δ) المنحني النظري من المعادلة (22) الخط الغامق، قيم لأحادي الجزيء الهيدروكينون (○) (5) - جهد الأكسدة - الاختزال كدالة لدرجة التشابك للأكسدة للمبادل

جدول (1)

Redox couples in acidic solution

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

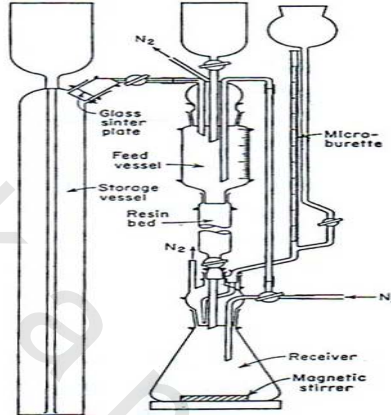
ومن المعلوم بأن المعدل بطيء ولذا فإن فترة نصف العمر تأخذ عدة أيام أو مساحات. وليس كل التفاعلات التي تكون ممكنة تبعاً لجهود الأكسدة - الاختزال القياسية تسير سريعة بكفاية للتطبيقات العملية. فعندما يكون الانتشار هو معدل التحكم، فإن المعدل يختزل بواسطة كبر حجم الحبيبة وبالعكس يزداد مع انخفاض نصف قطر الحبيبة 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 :

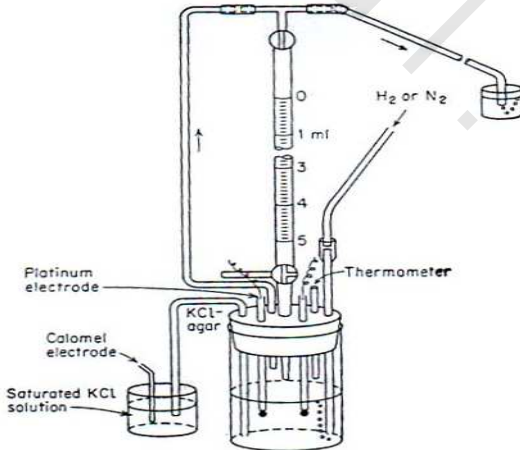
تعيين سعة الاختزال - الأكسدة عادة بهذه الطريقة. بوضع كمية معلومة من المبادل الإلكتروني في عمود، يختزل الرزن كاملاً بواسطة عامل مناسب ثم يغسل بالماء من الأكسجين المذاب الذي يزال كاملاً. يمرر بعد ذلك عامل مؤكسد بكمية زائدة مناسبة خلال العمود، سوف يختزل عدد مكافئ بواسطة الراتج، ثم يعين السائل المناسب من 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 البوتتشميترية (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 الكالميل 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 للرزن ولكن تلك للمعايرة التي عند حالة الاتزان مع الرزن.




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



شكل (3): أجهزة قياس فرق الجهد - عبارية لمزوج 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


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 Budenheim, Germany (West)				100								
		Amberlite IRC-50	Rohm & Haas Co.†	9.5	3.5	43-53	120	5-14	Spherical beads						
		Amberlite XE-89	Rohm & Haas Co.†		4.2	52-60	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					
		Ionac C-270 Permutit C	(Permutit H-70, marketed by Ionac 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		85	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 ⁻	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	0-9 0-9 30	Granules Granules Granules	Resins with -CH ₂ SO ₃ ⁻ groups; C-10 more porous than C-3		
				Wofatit F Wofatit P	VEB Farbenfabrik Wolfen, Germany (East)		2.9 1.9			50 35		Granules Granules			
				Zeo-Karb 215	Permutit Co. Ltd., England‡	2.6	0.9		40		Granules	 -SO ₃ ⁻ groups			
				DuoLite ES-45 DuoLite CS-100 Ionac C-265 Lewatit CNO	Chemical Process Co. Chemical Process Co. (Permutit H, marketed by Ionac Co.) Farbenfabriken Bayer, Germany (West)		3.3 1.9 4.0	1.4 0.8 2.5		30-35	40	0-8	Granules	Experimental resin	
				Phenolic resins (continued)	-COOH (continued)	Permutit H Permutit HC	Permutit Co., New York Permutit A. G., Berlin, Germany (West)		5.0 4.0	1.9		65 40		Granules Granules	
						Resex W Wofatit CN	Jos. Crofield, England VEB Farbenfabrik Wolfen, Germany (East)		2.5-3 2.0			30		Granules Granules	
Zeo-Karb 216 Lewatit CNS	Permutit Co. Ltd., England‡ Farbenfabriken Bayer, Germany (West)					2.5 5.0	1.1 2.8		30 35-43	40	0-8	Granules Granules			
Coals	-SO ₃ ⁻					Dussrit S Soucol	"Activit," Holland Jos. Crofield, England		1.8	0.6		100 30		Granules Granules	
						Decalco Dourl	Permutit Co., New York Jos. Crofield, England		1.4	0.5		40		Granules Granules	
						Molecular Sieve 4A Molecular Sieve 5A Molecular Sieve 13X	Linde Co. Linde Co. Linde Co.					400 400 400			Pellets Pellets Pellets
Zirconium-base ion exchangers	-OPO ₃ ⁺ -OWO ₃ ⁺ -OMeO ₃ ⁺	Bio-Rad ZP-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		330 200 300	1-6 1-6 1-6	Crystals Crystals Crystals					
		Ammonium molybdo-phosphate Cellulose	-OC ₂ H ₄ SO ₃ ⁻	Cellex SE	Bio-Rad Laboratories	0.2					Small rods				
				Cellex P	Bio-Rad Laboratories	0.8					Small rods				
			-OC ₂ H ₄ COOH	Cell CelxM	Bio-Rad Laboratories	0.7					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							
Anion Exchangers												
Polystyrene resins	-N(alkyl) ₄ ⁺	Amberlite IRA-400	Rohm & Haas Co.†	2.6	1.2	42-48	60	0-12	Spherical beads	Standard resin, ca. 8% DVB		
Polystyrene 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 7-9% 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.			2.3	0.7		60	0-14	Spherical beads	
		Duolite A-101	Chemical Process Co.			4.0	1.3		60	0-14	Spherical beads	
		Duolite A-101D	Chemical Process Co.			4.2	1.4		60	0-14	Spherical beads	Improved resins, 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 MF-500	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)			4.0	1.2	55-60	70	1-14	Spherical beads	Exact nature of fixed ionic groups not disclosed;		
Polystyrene resins (continued)	-N(alkyl) ₃ ⁺ (continued)	Lewatit M-600	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	3.7	1.6	40-50	40	1-14	Spherical beads	MP resins are porous varieties		
		Lewatit MF-600	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	3.7	1.1	60-65	40	1-14	Spherical beads			
		Nalcite SBR	(Dowex 1, marketed by Nalco Chemical Co.)									
		Nalcite SBR-P										
		Permutit ESB	Permutit A. G., Berlin, Germany (West)			3.2	1.2		70	Spherical beads	Standard resin with 8% DVB	
		Permutit ESB-26	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		
		Resaner HBL	Jon. Crossfield, England			3.5	1.5		60	Spherical beads		
		Resaner HBT	Jon. Crossfield, England			3.5			60	Spherical beads	More porous than HBL	
		Wofatit SBW	VEB Farbenfabrik Wolfen, Germany (East)			3.5			60	Spherical beads		
		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			
Duolite A-102D	Chemical Process Co.			4.2	1.4		40	0-14	Spherical beads	Improved resins, more porous than A-40		
	-N(alkyl)(alkyl) ₂ ⁺											

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)	(Permutit S-2, marketed by Ionac Co.)									
		(Dowex 2, marketed by Nalco Chemical Co.)									
		Permutit A. G., Berlin, Germany (West)	3.2	1.2	40	Spherical beads					
		Permutit ES-26	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	Rohm & 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(C ₂ H ₅) 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	65	Spherical beads				
		Duolite A-14	Chemical Process Co.	8	2.5		Spherical beads				
		Ionac A-315	(Permutit W, marketed by Ionac Inc.)								
	Lewatit MP-80	-SR ₂ ⁺	(Dowex 3, marketed by Nalco Chemical Co.)								
			Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	6.3	2.2	40-50	100	Spherical beads		Tertiary amino groups	
			Permutit W	Permutit Co., New York	5.7	2.0	95	Spherical beads			
			De-Acidite II	Permutit Co. Ltd., England	3.8	1.5	100	Spherical beads			
Duolite ES-105			Chemical Process Co.		1.2		Spherical beads		Experimental resin		
Condensation polymers	-N(alkyl) ₂ ⁺	Imac S-3	"Activit," Holland	0.6	40	Granules		Highly porous resin			
	Lewatit MN	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	2.3	0.9	46-54	30	1-14	Granules			
Condensation polymers (continued)	Weak-base amino groups	Duolite A-2	Chemical Process Co.	8.4	2.3	40	Granules				
		Duolite A-2M	Chemical Process Co.	6.5	1.8	50	Granules		Tertiary amino groups only		
		Duolite A-4	Chemical Process Co.	7.7	2.0	50	Granules		Tertiary amino groups only		
		Duolite A-5	Chemical Process Co.	9.0	2.5		Granules				
		Duolite A-6	Chemical Process Co.	7.0	2.2	60	0-5	Granules		Tertiary amino groups only	
		Duolite A-7	Chemical Process Co.	9.1	2.5	40	0-4	Granules			
		Duolite A-30T	Chemical Process Co.	8.9	2.8	80	0-5	Spherical beads		Epoxy-polyamine resin with tertiary amino groups	
		Imac A-17	"Activit," Holland		1.3	120	Granules				
		Imac A-19	"Activit," Holland		1.3	120	Granules				
		Lewatit MIH-59	Farbenfabriken Bayer, Germany (West)	6.0	2.5	40-50	30	Granules			
	Strong- and weak-base groups	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		
		Resanex	Jos. Crosfeld, England	9	3	60	Granules				
		Wofatit N	VEB Farbenfabrik Wolfen, Germany (East)	4.3		30	Granules				
		Duolite 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				
		Wofatit L-150	VEB Farbenfabrik Wolfen, Germany (East)	10		50	Granules		Polyalkyleneimine resin		
Cellulose	Zirconium oxyhydrate	Bio-Rad H30-1	Bio-Rad Laboratories		300						
	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ ⁺	Cellex T	Bio-Rad Laboratories					Small rods			
	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	Cellex D	Bio-Rad Laboratories					Small rods			
	Amino groups	Cellex E	Bio-Rad Laboratories					Small rods			
	-OCH ₂ - 	Cellex PAB	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		Duolite S-10	Chemical Process Co.				40	6-10	Granules	Amine resin containing copper for oxygen removal
Retardion Resins										
Polystyrene resin	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ $-\text{COO}^-$	Retardion 11-A-8	Dow Chemical Co.						Spherical beads	Dowex 1 containing polyacrylate anion

جدول (2) أغشية المبادلات الأيونية الشائعة:

Matrix	Ionic group	Trade name	Manufacturer	Capacity, meq/g dry membrane	Moisture content, % wt	Thickness, mm	Electric resistance, $\Omega \text{ cm}^2$ (ionic form)	Counter-ion transport number (solution used)	Remarks
Cation-exchanger membranes									
Polyethylene-styrene graft copolymers	$-\text{SO}_3^-$	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		Asahi membrane	Asahi Chem. Co., Japan			0.16-0.18	1.6 (Na ⁺)	0.99	(0.5 N NaCl)
(Undisclosed)		Nalfilm 11	Nalco Chemical Co.		30	0.1			
(Undisclosed)		Nalfilm 31	Nalco Chemical Co.		65	0.1			
Polystyrene		Nepton CR-61	Ionics Inc.	2.8	45-50	0.6		0.9-0.95	(0.6 N NaCl)
(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	$-\text{NR}'$	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		Asahi membrane	Asahi Chem. Co., Japan			0.16-0.18	2.5 (Cl ⁻)	0.99	(0.5 N NaCl)
(Undisclosed)		Nalfilm 21	Nalco Chemical Co.		30	0.1			
(Undisclosed)		Nalfilm 41	Nalco Chemical Co.		65	0.1			
Polystyrene		Nepton AR-111-A	Ionics Inc.	2.0	40-45	0.6		0.9-0.95	(0.6 N NaCl)
(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-(-n-butyl)-n-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 .

$$U(\tau) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2\pi^2\tau) \text{ [Eq. (6-9)]}^*$$

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.



obeikandi.com

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 (1954).
- 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).

*** **