

تأثير التبعر الكيمائي لسطح السليكا جل بأيونات بعض المعادن الثنائية التكافؤ على خواصه الامتزازية

د. سليمان محمد*

(تاريخ الإيداع 2021 /12/13 – تاريخ النشر 2022 /2 /20)

□ ملخص □

تم في هذا البحث دراسة تأثير التبادل الأيوني (البروتوني) لسطح السليكا جل المبعثر (المطعم) بأيونات ثنائية التكافؤ للمعادن التالية (Mn,Ca,Ni,Cu,Zn) على عملية امتزاز بخار الماء. تبين أنه عند وجود كميات صغيرة من أيونات المعادن (20-10 m mole/gr) على سطح السليكا جل يؤدي إلى انخفاض ملموس لامتزاز جزيئات الماء على الطبقات الأحادية و إلى توقف حدوث الامتزاز على الطبقات المتعددة و انتقال جزيئات الماء إلى حالة التكاثف الشعري.

الكلمات المفتاح:

التبادل الأيوني – عملية امتزاز بخار الماء – أكاسيد المعادن

*أستاذ مساعد في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة طرطوس

Influence of the chemical modification of the silica gel surface on the adsorption properties

Dr.suleiman mohammad*

(Received 13/12/2021.Accepted 20/2/2022)

□ABSTRACT □

Influence of the Ion-exchang modification of the silica gel surface by the cation of two-valent metals(,Mn,Co,Ni,Zn,Cu)on the adsorption of water vapour has been investigated.

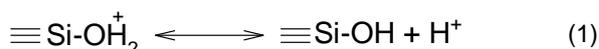
It has been shown that application of small amounts (about 10 to 20 m mole/gr) of metal ions of the surface results in a noticeable suppression of the adsorption of water in a monomolecular layer ends the adsorption on the multilayers and the movement the water moleculars to its condensation capillavy statue.

Key Words Ion-exchange modification – adsorption of water in a monomolecular

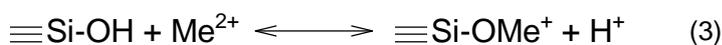
* Assistant Professor – Department of chemistry – Faculty of Sciences – Tartous University

القسم النظري

١- مقدمة : تعتبر أكاسيد كل من الحديد والمنغنيز والألمنيوم والسيليكون من المواد الطبيعية الموجودة في التربة والرسوبيات والمياه [١] . وتدخل هذه الأكاسيد في تفاعلات حمض أساس مع المجموعات الوظيفية على سطح السيليكا جل مثل مجموعة السيلانول (silanole) المبرتنة . وتتميز سطوح الأكاسيد في المياه بوجود شوارد المعدن على سطح الأكسيد غير مشبعة ترابطياً ، ولهذا تمتاز شوارد المعدن السطحية جزيئات الماء ويتبع ذلك تشتت البروتون (H^+) وبقاء مجموعات (OH) على سطح أكسيد المعدن . وتتفاعل هذه المجموعات السطحية تبعاً إلى PH كحمض أو أساس ، وهذا يعني أن صفاتها مترددة كما في التفاعلين التاليين



و يعبر الرمز Si-OH عن مجموعة السيلانول (Silanole). ويمكن أن تتبادل شوارد المعدن (Me^{2+}) المحلولة مع البروتونات السطحية لمجموعات (OH⁻) على النحو التالي:



وقد أكد Morgen ,Stum وآخرون (1964) [٢] مايلي : عندما تكون قيمة PHمنخفضة يتم امتزاز شاردة معدنية موجبة غير مميهة تبعاً للتفاعل (٣) ومع زيادة قيمة PH يتم امتزاز معقد أحادي الهيدروكسيد تبعاً للتفاعل (٥)

وغالباً ماتعود هذه التفاعلات إلى تشكيل معقدات من النوع الداخلي. إذ تمتاز شاردة المعدن Me^{2+} على الشاردة السطحية $Si-O^-$ وتشكل رباعيات الوجوه (SiO_4).

٢ -معادلة (B.E.T): تطبق معادلة (بي أي تي) على كافة أنواع الامتزاز الكيميائي والفيزيائي أحادي ومتعدد

الطبقات

$$\frac{P}{V(P_S - P)} = \frac{1}{V_{max}C} + \frac{C - 1}{V_{max}C} \left(\frac{P}{P_S} \right)$$

حيث:

V: الحجم الكلي للغاز الممتز عند الضغط P.

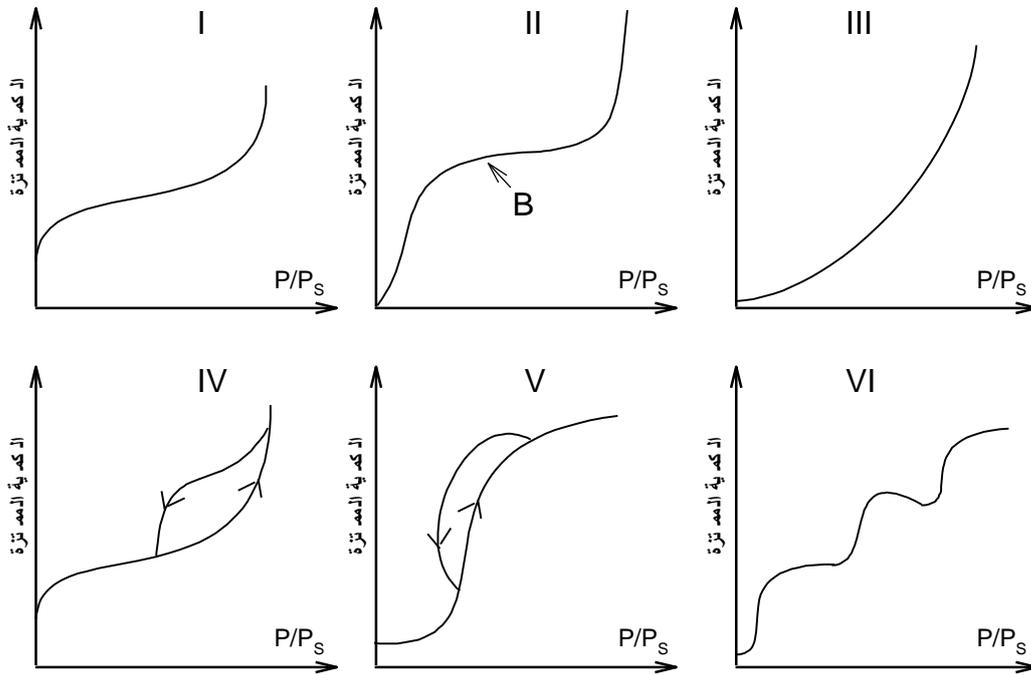
V_{max}: حجم الغاز الممتز المكون لطبقة واحدة أحادية الجزيئية لسطح الجسم الصلب.

P_s : الضغط البخاري المشبع للمادة الممتزة عند الدرجة التي يتم عندها الامتزاز.
 C : ثابت بي إي تي (B.E.T) يتعلق بدرجة الامتزاز في الطبقة الأولى.
وهي معادلة عامة تستخدم لإيجاد مساحة سطح المادة، كما تكتب معادلة (B.E.T) بالشكل الخطي:

$$\frac{P/P_s}{V(1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_{max}C} + \frac{C - 1}{V_{max}C} \left(\frac{P}{P_s}\right)$$

٣ . تصنيف منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة حسب سينغ: [3]

صنفت منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة حسب سينغ في ستة أنواع:



النموذج (I): يكون في شكله الأقل تعقيداً عكوساً وتبلغ الكمية الممتزة فيه قيمة حدية عند الضغط النسبي المتوسط، ويمكن أن يرجع ظهور هذا النموذج إلى وجود المسامية الدقيقة في الجسم الماز، حيث أن أنصاف الأقطار

($r \leq 2 \text{ nm}$)، وأكثر من ذلك فإن عملية الامتزاز الفيزيائي الأولية يمكن اعتبارها كملء للمسام أكثر من اعتبارها تغطية أحادية الجزيئية و يكون المنحنى أفقياً في الحالة الحدية و ذلك في مجال واسع من p/p_s ، يدل ذلك على أن المساحة الخارجية تكون صغيرة جداً و أن القيمة الحدية الصاعدة تتحكم بأحجام المسام الدقيقة. تتحرف بعض منحنيات النموذج (I) نحو الأعلى عندما $p/p_s \rightarrow 1$.

النموذج (II): عكوسي يأخذ شكل حرف S وهو مميز جداً للمواد غير المسامية أو المواد ذات المسام الكبيرة ($r \geq 50 \text{ nm}$) ويكون هذا النموذج نتيجة امتزاز أحادي الطبقة و متعدد الطبقة غير المفيد على المواد المتجانسة، أما النقطة B الموجودة في بداية الجزء الخطي الأوسط فقد عرضت من قبل (ايميت وبروناير وتيلور) (B.E.T) على أنها المرحلة التي تكتمل فيها التغطية الأحادية و تبدأ التغطية المتعددة الطبقات.

النموذج (III): يكون محدب بالنسبة لمحور الضغط في كل المجال، وتكون المنحنيات من هذا النوع نادرة جداً ومن أفضل الأمثلة على هذا النوع هو امتزاز الماء على الكربون النقي أو على سطوح الهيدروكربونات، ويوضح بأن التأثير المتبادل بين الجسم الماز والمادة الممتزة ضعيف جداً.

النموذج (IV): يلاحظ فيه خاصية مميزة لهذا النوع هي وجود ما يدعى بالأنشطة التخلفية (Hysteresis loop)، أي عدم انطباق نوع المحل (الجزئيات الممتزة) على فرع الامتزاز، ونلاحظ أن الجزء الأول من المنحني يتبع الطريق ذاته الموافق النموذج (II)، الذي يعطيه الممتز على نفس المساحة للماز بشكله غير المسامي، تتوافق الأنشطة التخلفية مع عملية حدوث التكاثر الشعري في المسام الانتقالية أو الميزو ($2 < r \leq 50$)، ويستخدم هذا النموذج لحساب توزع حجم المسام المتوسطة.

النموذج (V): هو أصعب الأشكال تفسيراً، إذ أن الألفة (ماز-ممتز) تكون ضعيفة كما في النموذج (III)، وتتعلق الأنشطة التخلفية بالتكاثر الشعري ولا يمكن حساب المساحة السطحية وتوزع حجم المسام بدقة باستخدام هذا النموذج.

النموذج (VI): هو نتيجة الامتزاز المتعدد الطبقات المتتالي والذي يحدث خطوة بخطوة على السطوح المتماثلة غير المسامية مثل الكربون المغرقت، حيث يحدد ارتفاع الخطوة سعة كل طبقة ممتزة وتكون عادة ثابتة لطبقة أو طبقتين، ومن الأمثلة على هذا النموذج امتزاز الكريبتون على الفحم الأسود عند الدرجة (90K)، يكون لشكل الأنشطة التخلفية أهمية كبيرة في الحصول على معلومات عن البنية المسامية للماز، ونلاحظ هذه الأنشطة في النموذجين (IV, V) من المنحنيات الامتزازية.

طريقة العمل والنتائج والمناقشة

في الوقت الحالي يمكن اعتبار أن الدور الرئيسي لعملية امتزاز جزيئات الماء على المراكز غير المشبعة لأكسيد السليكا جل يعتمد بشكل رئيسي على شكله البلوري وغير البلوري [5,4] بالرغم من أن كمية هذه المراكز غير المشبعة على سطح السليكا جل ليس كبيراً (10^{13} cm^{-2}) [5,4].

يمكن اعتبار أن فعالية هذه المراكز غير المشبعة تتحدد بوجود كميات صغيرة من المراكز مع أيونات أخرى، وهذا يؤكد تأثير الأيونات المعدنية الثنائية التكافؤ المتوضعة على سطح السليكا في عملية الامتزاز.

في هذا البحث تم استخدام عينات تجارية من السليكا جل و تمت عملية تنقيتها من الحديد بمحلول مغلي (HC/10%)، ثم غسلها بالماء المقطر حتى التأكد من التفاعل السليبي مع أيونات الكلور.

الحجم الكلي ($V=1.1 \text{ cm}^3/\text{gr}$) ونصف القطر الفعال ($r = 6.5 \text{ nm}$)، وتم تحديد مسامية السليكا جل بواسطة منحني الامتزاز المتساوي الدرجة لجزيئات الماء.

إن أيونات المعادن المنتقلة لسطح السليكا جل Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} امتزت على سطح السليكا جل من محاليل (0.25 M) لنترات المعادن الموافقة خلال يوم واحد، وبعدها تم غسل العينات أكثر من مرة بالماء المقطر وجففت عند الدرجة (120° C) بفرن تجفيف حتى الوصول إلى وزن ثابت. تم تحديد كمية الأيونات الممتزة بواسطة مقياس الطيف اللوني لمحاليلها [6]، حيث أن متوسط النتائج التي تم الحصول عليها وضعت في الجدول (1).

الجدول (1): تغير امتزاز جزيئات الماء على سطح السليكا جل تحت تأثير التبادل الأيوني لأيونات المعادن المنتقلة إلى السليكا جل من المحلول.

الكاتيون المتبادل	كمية الكاتيون $10^2 \times$ m mole/gr.SiO ₂	سعة الطبقة الأحادية بحسب BET m mole/gr.SiO ₂	تناقص الخاصة الامتزازية	
			$\Delta Q_m(H_2O)$ m mole/gr SiO ₂	moleH ₂ O /mole Me ⁺²
السليكا جل الأساسية	—	٢.٥٣	—	—
Mn ⁺²	٢.١	٢.٤٢	٠.١١	٦
Co ⁺²	٠.٩٧	٢.٣٦	٠.١٧	١٨
Ni ⁺²	٠.٧٦	٢.٣٣	٠.٢٠	٣٨
Cu ⁺²	٠.٥٠	٢.٣٢	٠.٢١	٤٢
Zn ⁺²	٠.٦٢	٢.٢٥	٠.٢٨	٤٦

كما هو واضح من المعطيات التجريبية في الجدول (1) فإن كمية الكاتيونات المتبادلة على سطح السليكا جل قليل (جزء من مائة)، وهذا مرتبط بنوع هذه الكاتيونات في المحاليل الحمضية (PH=2-3)، وقد تم غسلهم بشكل كبير بالماء بعد إخراجها من المحاليل الحمضية.

وبحسب هذه الشروط (وسط حمضي) يتم الحد من انتقال الأيونات المعدنية إلى سطح السليكا جل ويحد بالتالي من عملية انتشارها باتجاه السطح.

درست عملية الامتزاز لعينات من السليكا جل والعينات التي تم تطعيمها بأيونات المعادن الثنائية التكافؤ عن طريق التبعر السطحي بواسطة جهاز مقياس الطيف اللوني [3] وعند عامل حراري (1 cal).

عرضت على الأشكال (1) و (2) المنحنيات المتساوية الدرجة للامتزاز، وحرارة الامتزاز لبخار الماء للعينات الأساسية والمبعثرة (المعالجة) بأيونات المعادن الثنائية.

استخدم القسم الأول من منحنى الامتزاز المتساوي الدرجة لتحديد سعة الطبقة الأحادية الأولية للماء $a_m (H_2O)$ على سطح المادة المازة بواسطة معادلة (B.E.T)، حيث وضعت النتائج التجريبية في الجدول (1).

تم حساب السطح النوعي للمادة المدروسة (المازة) عند درجة حرارة منخفضة لامتزاز الأرغون [7].

المعطيات التجريبية التي تم الحصول عليها تؤكد أن قيمة السطح النوعي لسطح السليكا جل تقع في حدود أخطاء التجربة، ولا علاقة لها بوجود تبادل كاتيوني على السطح، بلغت $(380 \text{ m}^2/\text{gr})$.

أما بالنسبة لعملية امتزاز جزيئات الماء على السطوح المطعمة بكاتيونات المعادن المدروسة فإنها تظهر تأثير ملموس كما هو واضح من الشكل (1-a)، وامتزاز جزيئات الماء على سطح السليكا جل مع عملية التبادل الأيوني على سطحه تحافظ على النموذج S، ولكن الشكل المقترح يوافق امتزاز جزيئات الماء على السليكا جل بدون حدوث تبادل أيوني على سطحه.

في هذه الحالة فإن سعة الطبقة الأحادية للماء (H_2O) a_m تتخفف، وقيمة الضغط النسبي (P/P_s) المؤثرة عليها تتزاح باتجاه القيم الكبيرة قليلاً.

يجب التأكيد على أن أنشطة التخلف الحركي تتعلق وبشكل ملموس بوجود التبادل الأيوني للكاتيونات المعدنية على سطح السليكا جل.

إن توضع فرع منحنى الامتزاز المتساوي الدرجة لجزيئات الماء يحافظ على شكل ثابت حتى بداية نقطة أنشطة التخلف الحركي، وبالمقابل فإن فرع منحنى الامتزاز المتساوي الدرجة عند الانتقال من H إلى $(\text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn})$ ينزاح باتجاه القيم الكبيرة للضغط النسبي (P/P_s) ، وبالتالي فإن حدوث التبادل الأيوني على سطح السليكا جل يؤدي ليس فقط إلى إبطاء عملية الامتزاز في الطبقة الأحادية و إنما إلى إيقاف الامتزاز على الطبقات المتعددة و تحول جزيئات الماء إلى حالة التكاثر الشعري.

أظهرت مقترحات كيسليون [8] أن امتزاز جزيئات الماء على ذرات السليكا جل المبعثرة والتي تحتوي على شحنات موجبة تتم على تلك الذرات المرتبطة بالمجموعة $(-\text{OH})$.

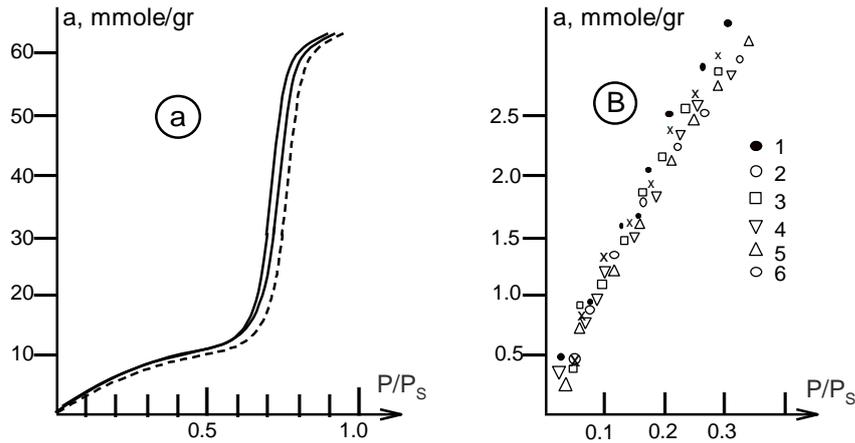
أظهرت طيوف الطنين النووي المغناطيسي [9] أنه في مجال درجة الامتلاء المنخفضة فإن هنالك تغير كبير عند امتزاز جزيئات الماء مع $\text{Si}(\text{OH})_2$ نتيجة التأثير المتبادل بين بروتون H_2O والمجموعة OH - الواقعة على $\text{Si}(\text{OH})_2$ ، وعملياً فإن الذرات التي تحتوي على تكافؤ غير مشبع من السليكا جل يعتمد على طبيعة المجموعات المرتبطة بها [10, 11].

إن عملية استبدال بروتون المجموعة OH - بأيونات المعادن الثنائية المدروسة يؤدي إلى إعادة توضع الإلكترونات بكثافة أكبر، حيث كلما كانت الفة الأكسجين لأيون المعدن أقل من أيون الهيدروجين في مجموعة السيلانول فإنه يسرع التأثير المتبادل في الروابط Si-O-cat ، وهذا يؤدي إلى نقصان الشحنة الفعالة الموجبة على ذرات السليكا جل ونقصان المراكز غير المشبعة.

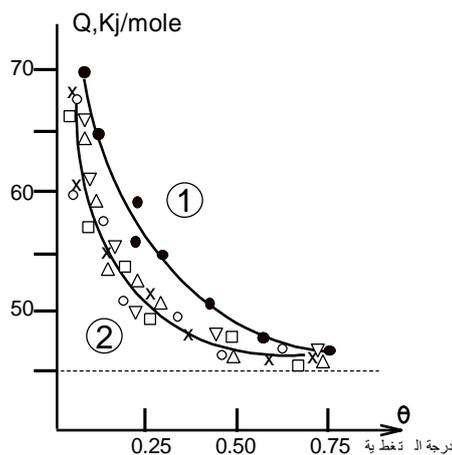
في المقالة [2] تبين أن التبادل الكاتيوني في الوسط الحمضي يتم على حساب المجموعات $\text{Si}(\text{OH})_2$ ، وهذا مرتبط على الأرجح بالخواص (منح واستقبال) البروتونات المرتبط بخواص هذه المجموعات بالمقارنة مع المجموعات الوحيدة الهيدروكسيلية، وفي هذه الحالة فإن توضع أيونات المعادن يجب أن يؤدي إلى انخفاض كمية البروتونات المتأينة من جزيئات الماء، حيث أن انخفاض حرارة الامتزاز في الطبقات الأحادية في حالة السليكا جل المبعثر بأيونات المعادن الثنائية بالمقارنة مع حرارة الامتزاز للسليكا جل النقي يؤكد صحة ذلك.

ولتقييم تأثير التبادل الأيوني للكاتيونات على عملية امتزاز جزيئات الماء، فإن المعطيات التجريبية حول تغير سعة الطبقة الأحادية تم حسابها بالنسبة لكمية الأيونات الممتزة.

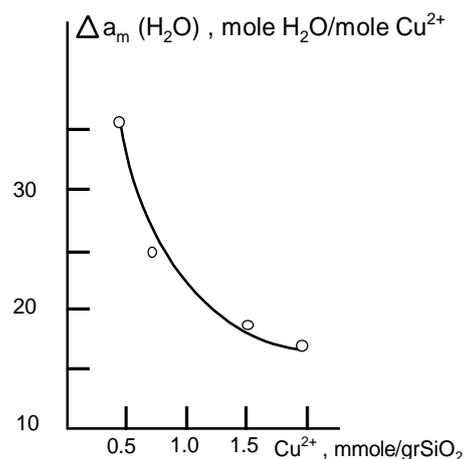
تم حساب تناقص قيم امتزاز جزيئات الماء على الطبقات الأحادية، و تم التعبير عن ذلك بعدد جزيئات الماء الممتزة على أيون واحد من المعدن، حيث وضع ذلك في الجدول (1).
تجدر الملاحظة بأن هناك انخفاض ملموس في امتزاز جزيئات الماء على الطبقات الأحادية، وبحساب ذلك بالنسبة لكاتيون واحد يتبين أن الانخفاض (٤٦→٤) جزئي.
هناك تأثير ملموس من خلال إضافة كميات صغيرة من الكاتيونات على الطبقات السطحية على عملية الامتزاز، وربما يكون ذلك مرتبطاً بتغير آلية الامتزاز ذاتها، أي الانتقال من السلوك المتعدد الطبقات المترص [9] إلى السلوك الأحادي الطبقة نتيجة تناقص عدم الإشباع للمراكز الفعالة.
النتائج التجريبية لتأثير تركيز أيونات النحاس (Cu^{+2}) على امتزاز جزيئات الماء في الطبقات الأحادية تؤكد على تناقص امتزاز بخار الماء بالنسبة لعدد الكاتيونات المتبادلة كما هو موضح في الشكل (3).
الانخفاض الملموس في عملية الامتزاز يلاحظ نتيجة التبادل الأيوني وتناقص المراكز الفعالة غير المشبعة على سطح السليكا جل، وبالنسبة لتأثير زيادة كمية الأيونات المنتقلة من المعادن المدروسة المتبقية على خواص السطح وهذا مرتبط بالتأثير المحدود لفعالية الكاتيونات المحددة في التبادل الأيوني مع المجموعات -OH بصفة مراكز امتزازه فعالة.



الشكل (1): منحنيات الامتزاز المتساوي الدرجة لبخار الماء (a) و (b) عند الدرجة 293k، بالنسبة للشكل (B):
1-سليكا جل نقي، 2- سليكا جل مبعثر بأيونات Mn^{+2} ، 3- سليكا جل مبعثر بأيونات Co^{+2} ، 4- سليكا جل مبعثر بأيونات Ni^{+2}
5- سليكا جل مبعثر بأيونات Cu^{+2} ، 6- سليكا جل مبعثر بأيونات Zn^{+2} .



الشكل (2): حرارة الامتزاز لبخار الماء عند الدرجة ٢٩٣K .
1- السليكا جل النقي، 2- السليكا جل المبعثر بأيونات المعادن
المنتقلة إلى السطح مع درجة التغطية θ (علاقة حرارة الامتزاز
بدرجة التغطية θ).



الشكل (3): علاقة انخفاض امتزاز بخار الماء في الطبقات
الأحادية كتابع لتركيز أيونات النحاس Cu^{+2} المتبادلة على سطح
السليكا جل.

النتائج النهائية .

- ١- تم حساب تناقص قيم امتزاز جزيئات الماء على الطبقات الأحادية ، والتعبير عن ذلك بعدد جزيئات الماء الممتزة على أيون واحد من المعدن.
- ٢- تأثرت عملية الامتزاز عند إضافة كميات صغيرة من الكاتيونات على الطبقات السطحية . وربما يكون ذلك مرتبطا بتغيير آلية الامتزاز ذاتها أي الانتقال من السلوك المتعدد الطبقات إلى السلوك الأحادي الطبقة نتيجة تناقص عدم الإشباع للمراكز الفعالة .

المراجع

- ١-بيطار، منير. ١٩٩٧- امتزاز شوارد التوتياء من محاليلها المائية على حمض السيليكون-المؤتمر السوري-المصري الثاني في الهندسة الكيمائية.
2. morgen.J.J, *stum w,J. coll.interf. sci*, 19(1964), p.347
- ٣-شيخ قروش، نبيل، حورية، ياسر، شرف، منذر-٢٠٠٩- الكيمياء الفيزيائية الجزء الثاني. مديرية الكتب والمطبوعات-جامعة البعث.
4. Киселев В. Ф. Крылов О.В. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*. М. Наука, 1978. 255с.
5. Крылов О.В. Киселев В.Ф. *Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах*. М. Химия, 1981. 286с.
6. Николаев Ю. С., Дивин Н. П., Рагулин Г.К., Пак В.Н// *Журн. Физк. Химии*, 1985, Т., 59, N₀-3. С187.
7. Бунянова Н. Е. Кудкова К.Б., Карнаухова А. В.// *Методы исследования катализаторов и каталитических реакции*. Т.2.Новосибирск: Наука, 1965. С. 55.
8. Зарифьянц Ю. А, Киселев В. Ф, Хрусталева С.В.// *Связанная вода в дисперсных системах*. М.: Изд-во МГУ. 1974. вып. 3. С.74.
9. Квливидзе В. И.// *Докл. АН СССР*, 1964. Т. 157. N₀-С 157.
10. Голованова. Г. В. Квливидзе В. И. Киселев В.Ф// *Связанная вода в дисперсных системах*. М.: Изд-во МГУ. 1977. вып. 4. С.178.
11. Киселев В. Ф.// *Проблемы кинетики и катализа*. Т. XIII. *Комплексообразования в катализе*. М.: Наука, 1968, С.249.
12. Кириченко Л.Ф., Чертов В.М., Высоцкий З.З., Стражеско Д.Н.// *Докл АН СССР*. 1965. Т.164. N-3. С. 618.