

12. Трифонов С. А., Малыгин А. А., Дьякова А. К. и др. // ЖПХ. 2007. Т. 80, № 12. С. 2041—2045.
13. Gregg S. J., Sing K. S. W. // Adsorption, Surface Area, and Porosity. London. 1982. 303 с.
14. Кекало Е. А., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 84—87.
15. Wagberg L, Hagglund R. // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 1096—1103.
16. Kekalo K. A., Shutava T. G., Agabekov V. E. et al. // Magneto hydrodynamics. 2008. Vol. 44, № 2. P. 105—111.

УДК 541.183.12

С. А. МЕЧКОВСКИЙ, В. Е. ГАЙШУН, Т. И. РАДКЕВИЧ,  
Н. А. САНКЕВИЧ, А. Н. ТРИФОНОВА

## ЭФФЕКТЫ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ИОНООБМЕННЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Процессы формирования надмолекулярных структур жидкостей в фазах сольвофильных функциональных полимеров играют исключительно важную роль при реализации ионного обмена и необменной сорбции электролитов в технологических установках для водоочистки или извлечения ценных компонентов из жидких сред (производственные отходы, океаническая вода и др.), функционировании биологических мембран и транспортных систем растительных и животных тканей, ионном транспорте в почвах и других геологических объектах, хроматографических разделительных системах химико-аналитического назначения, сенсорных элементах ионоселективных электродов и др.

На современном уровне экспериментальных возможностей оценки структурных форм воды, поглощенной функциональными полимерами, могут быть выделены следующие разновидности [1, 2]: 1) вода, входящая в первый гидратационный слой фиксированных ионогенных групп и противоионов; 2) вода, составляющая второй гидратационный слой, имеющая нарушенную структуру водородных связей в сравнении с обычной жидкой водой; 3) вода с обычной структурой, свойственной воде в растворе за пределами полимерного каркаса. Согласно [2], вода этих разновидностей способна участвовать в процессах самоорганизации, формируя лабильные супрамолекулярные структуры, в которых проявляются эффекты многочастичной корреляции. Межмолекулярное и межатомное взаимодействие в зонах контакта фаз обуславливает изменения таких характеристик, как электропроводность, вязкость, теплопроводность [3, 4].

В объеме раствора электролита за пределами граничных слоев водные надмолекулярные структуры обладают исключительно высокой чувствительностью к природе и концентрации растворенного электролита [2, 5]. Введение ионизированных компонентов в структурированную жидкую среду, представляющую собой систему одинаковых осцилляторов [5], приводит

к нарушению синхронизации взаимодействия между частицами. При этом интенсивность этих нарушений имеет сильно выраженную концентрационную зависимость и может носить нелинейный характер. С разбавлением раствора снижается прочность связей между растворенными частицами через растворитель как среду [5]. В результате инородные компоненты из среды могут удаляться вследствие восстановления синхронности осцилляции дипольных молекул растворителя. Результатом этого может быть возрастание химического потенциала растворенного вещества, что приводит к усилению ионной ассоциации [6].

Смешанные растворители характеризуются более сложными сольватационными эффектами в связи с тенденцией к расслоению как на макро-, так и на микроуровне [7]. В связи с этим происходит сверхэквивалентное поглощение электролитов ионообменными материалами из водно-органических сред. От свойств растворителей зависят потенциалы мембранных электродов, электропроводность ионообменных мембран [8, 9]. Исключительно сильное влияние оказывают неводные компоненты жидких сред на константы ионообменного равновесия [10], селективность хроматографического разделения ионов [11].

В данной статье рассматриваются результаты проведенных нами экспериментов по изучению: а) влияния природы растворенного электролита на процессы расслаивания солевых растворов, содержащих неводные растворители; б) эффектов среды при формировании хроматографических зон в микромасштабной фронтальной хроматографии; в) особенностей функций накопительно-индикаторных систем, используемых в количественном следовом анализе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования расслаивающихся солевых растворов были использованы водно-ацетоновые смеси с переменным содержанием ацетона при фиксированном содержании соли. Такого рода системы могут служить моделями для разработки устройств и методов, имеющих целью извлечение ценных микрокомпонентов из природных рассолов или жидких производственных отходов. В качестве основных минеральных компонентов были выбраны хлориды натрия, калия, магния и кальция, что в общих чертах соответствует составу пластовых рассолов, сопутствующих нефтяным месторождениям. В равновесных условиях измеряли объемы контактирующих слоев: нижнего, обогащенного смесью солей, и верхнего, обогащенного ацетоном. Определяли концентрацию солей в обоих слоях методами аргентометрического и комплексонометрического титрования. Содержание ацетона в верхнем и нижнем слоях определяли с применением метода интерферометрии. Аналогичные методики были применены при изучении распределения компонентов в системе сульфокатионит — бинарный растворитель.

Изучение влияния растворителя на функции накопительно-индикаторных систем проводили в микроколонках с внутренним диаметром 1,7 мм и высотой слоя сорбента 3—5 мм при скорости потока подвижной фазы 1 см<sup>3</sup>/мин. В качестве аналитического сигнала использовали объем подвижной фазы (исследуемый раствор), фиксируемой в момент возникновения окрашенной фронтальной зоны.

В качестве термодинамических характеристик процессов межфазного распределения микрокомпонентов изучали константы межфазного распределения, найденные методом микромасштабной фронтальной хроматографии [13] при варьировании концентрации целевых компонентов в интервале  $10^{-1}$ — $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношения между составом водно-ацетоновых смесей, выраженным в мольных долях ацетона ( $x_2$ ) в нижнем (а) и верхнем (б) слоях, природой растворенной соли и теплотой смешения ( $\Delta H$ ) воды и ацетона представлены на рис. 1. Как видно, кривая  $\Delta H = f(x_2)$  имеет два четко выраженных экстремума, характеризующихся различием  $\Delta H$  в 840 кДж/моль, что свидетельствует о весьма большом различии в энергиях взаимодействия между системами молекул воды и ацетона в нижнем и верхнем слоях. Это не может не сказываться на сольватирующей способности по отношению к ионизированным компонентам и, следовательно, на межфазном распределении солей, включая и соединения микроэлементов. Растворенные соли, в свою очередь, существенно влияют на составы формирующихся слоев.

В изученных системах (рис. 1) соли по их способности понижать содержание менее полярного компонента растворителя в формирующихся слоях располагаются в ряд:  $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$ . Проявляется тенденция к снижению эффекта высаливания ацетона с увеличением плотности заряда растворенной соли. Последнее свидетельствует о сильном влиянии прочности первого сольватного слоя катиона, который правомерно считать гидратным.

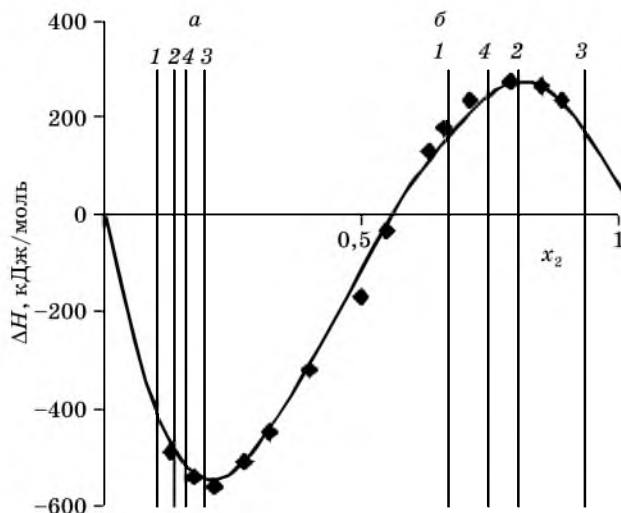


Рис. 1. Теплота смешения ( $\Delta H$ ) в зависимости от мольной доли ацетона ( $x_2$ ) и состав растворителя нижнего (а) и верхнего (б) слоев для растворов  $\text{NaCl}$  (1),  $\text{CaCl}_2$  (2),  $\text{MgCl}_2$  (3) и смеси солей (4)

Смесь солей по способности вытеснять ацетон из бинарного растворителя занимает промежуточное положение. Вместе с тем четко проявляется усиление дифференцирующего влияния не только индивидуальных солей, но и их смеси при переходе от состава, обогащенного водой (нижний слой), к составу, обогащенному ацетоном (верхний слой).

В системе ионообменник — смешанный растворитель, как показано на рис. 2, характерно обогащение фазы полимера водой в широком диапазоне изменения состава внешнего растворителя ( $x_2 = 0,2—0,8$ ). Только после достижения второго экстремума на кривой  $\Delta H = f(x_2)$  начинается усиление переноса ацетона в фазу ионита. Влияние природы противоиона аналогично эффекту, наблюдаемому в расслаивающейся жидкости — с уменьшением собственного ионного радиуса способность к вытеснению ацетона из фазы ослабевает.

Приведенные результаты согласуются с ранее полученными данными [7] о влиянии микрорасслаивания в бинарных средах на сверхэквивалентную (необменную) сорбцию электролитов высоко ионизированными катионообменниками. Обнаруженный доннановский эффект при количественной оценке по величинам констант межфазного распределения галогенидов калия иллюстрирует тот же порядок влияния ионного потенциала на межфазный перенос соли — увеличение сорбции с уменьшением ионного радиуса. Показано [7], что в области  $x_2 = 0,2—0,8$  в водно-этанольных смесях, так же как и в смесях вода — ацетон, имеет место микрорасслоение и образование микрофаз, полярная составляющая которых состоит из кластеров воды, а неполярная — из молекул неэлектролита. Кластеры воды, таким образом, оказываются окруженными поверхностными слоями гидрофобных составляющих молекул органического компонента растворителя.

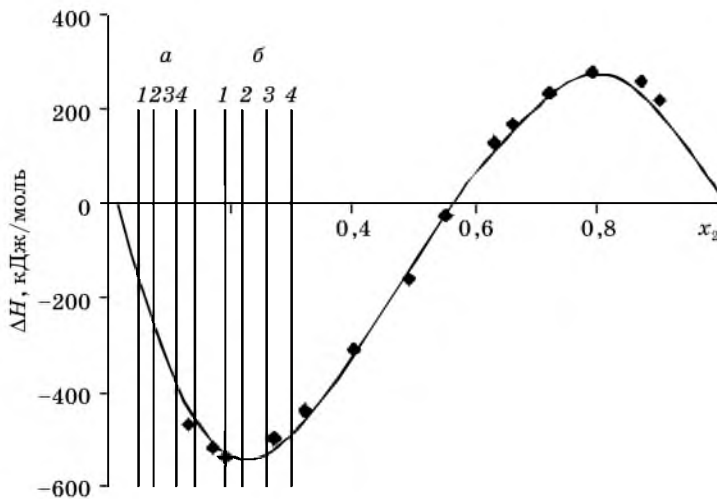


Рис. 2. Теплота смешения ( $\Delta H$ ) и состав водно-ацетоновой смеси в фазе КУ-2\*8 при мольных долях ацетона во внешнем растворе 0,2 (а) и 0,8 (б). Противоионы:  $K^+$  (1),  $Na^+$  (2),  $Li^+$  (3) и  $H^+$  (4)

Супрамолекулярные образования в растворах электролитов при повышенной склонности молекул растворителя к образованию водородных связей [2] характеризуются немонотонной концентрационной зависимостью физико-химических свойств (электропроводность, плотность, теплота смешения, параметры спектров ЯМР и др.). Такие системы характеризуются наличием сингулярных точек на кривых зависимости концентрация — свойство (изломы, перегибы, экстремумы). Этим точкам соответствуют сольватные структуры повышенной термодинамической устойчивости. Предполагается [2], что такие структуры, образующиеся в бинарных жидкостях, характеризуются наличием заполненных вакансий, ответственных за образование водородных связей в сольватных оболочках ионов.

На линейных участках указанных кривых бинарный растворитель формирует квазиидеальную смесь двух структур, находящихся в состоянии динамического равновесия [2, 7]. В сингулярных точках (точках изломов) имеет место исчезновение одной из структур. Образуется новая комбинация структурных формирований. Вблизи этих точек происходит резкое изменение комплекса физико-химических характеристик бинарного растворителя в том числе и способность сольватировать ионы.

Угловые коэффициенты функций, приведенных на рис. 3, характеризуют влияние структуры водно-ацетоновых смесей на формирование фронтальных хроматографических зон в накопительно-индикаторных системах. Наклон прямолинейных графиков, отражающих в логарифмической форме связь между объемом подвижной фазы, отвечающим появлению окрашенной зоны, и концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$ , зависит от состава смешанного растворителя. При этом в водной среде угловой коэффициент составляет 0,53, что в

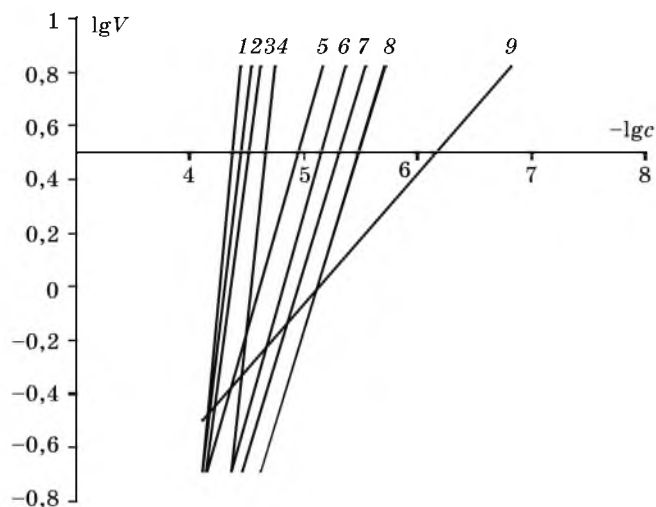


Рис. 3. Влияние ацетона на наклон градуировочных прямых накопительно-индикаторных систем. Микроэлемент  $\text{Cu}^{2+}$ .  
Мольные доли ацетона в подвижной фазе: 0,0 (9); 0,1 (8);  
0,2 (7); 0,3 (6); 0,4 (5); 0,5 (4); 0,6 (3); 0,7 (2); 0,8 (1)

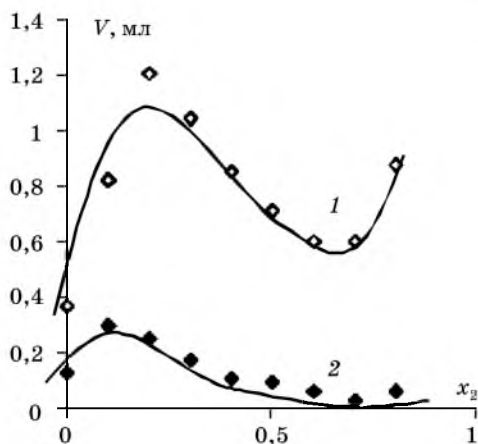


Рис. 4. Зависимость объема накопления от мольной доли ацетона ( $x_2$ ) в подвижной фазе. Сорбент А-НРС. Определяемый ион  $\text{Co}^{2+}$ : концентрация  $10^{-5}$  (1) и  $10^{-6}$  (2)

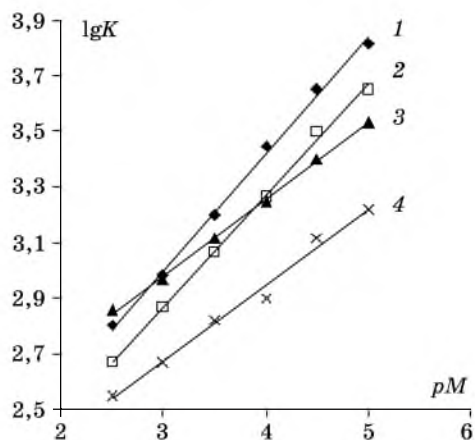


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения от концентрации ионов металла в жидкой фазе для сорбента КРС-3п: 1 —  $\text{Zn}^{2+}$ , 2 —  $\text{Ni}^{2+}$ , 3 —  $\text{Hg}^{2+}$ , 4 —  $\text{Cu}^{2+}$

первом приближении соответствует наклону изотермы адсорбции Фрейндлиха. При содержании ацетона 0,1—0,5 мольных долей угловые коэффициенты близки к единице, а при  $x_2 = 0,6—0,9$  эти показатели намного выше единицы. Таким образом, формирование окрашенного соединения ( $\text{CuS}$ ) в фазе сорбента определяется стабильностью сольватных сфер активных компонентов, что может эффективно использоваться в анализе следов тяжелых металлов.

Объем накопления в зависимости от содержания ацетона в подвижной фазе при наличии органического комплексобразующего реагента проходит через два экстремума (рис. 4), положение которых практически соответствует положению экстремумов на кривых  $\Delta H = f(x_2)$  (рис. 1).

Особый интерес представляет концентрационная зависимость констант и, соответственно, энергии Гиббса процессов межфазного распределения ионов в системах ионообменник — водный раствор. Данные, приведенные на рис. 5, указывают на рост коэффициентов распределения, а значит и молярных величин  $-\Delta G$  по мере уменьшения концентрации сорбируемого компонента. Это подтверждает представления [2, 5] об определяющем влиянии структурной составляющей сольватации на энергетическое состояние и, следовательно, межфазный перенос ионов.

Фаза ионита содержит значительное количество разупорядоченной воды, обладающей повышенной гидратационной способностью и высокой буферностью. Внешний раствор проявляет способность как к гидратации, снижающей химический потенциал ионов жидкой фазы, так и к эффектам исключения гидратных комплексов из этой фазы [5]. Сочетание этих эффектов приводит к возрастанию  $-\Delta G$  переноса ионов в фазу полимера при уменьшении концентрации в жидкой фазе.



## ВЫВОДЫ

1. Обнаружена высокая степень различия состава водно-ацетоновых смесей в фазах внешнего раствора и ионита. Варьирование мольной доли ацетона во внешнем растворе в пределах 0,2—0,8 вызывает изменение мольной доли ацетона в ионите в интервале 0,05—0,3.

2. С увеличением радиуса противоиона степень обогащения водой в фазе ионита (в сравнении с внешним раствором) снижается. При этом состав поглощенного ионитом растворителя находится в области минимума теплот смешения, что соответствует разупорядоченной структуре бинарной смеси. Наблюдаемый эффект находит свое отражение в величинах угловых коэффициентов градуировочных графиков для накопительно-индикаторных систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лук В. // Вода в полимерах. М., 1984. С. 50—80.
2. Лагодзинская Г. В., Юнда Н. Г., Манелис Г. Б. // Изв. АН. Сер. хим. наук. 2006. № 4. С. 577—601.
3. Залкин В. М. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 70, № 9. С. 1638—1642.
4. Дисслер Г. И., Кобзарева С. А. // Поверхностные силы в тонких пленках. М., 1973. С. 71—75.
5. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М., 1998. 184 с.
6. Рязанов М. А. // Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 1. С. 37—40.
7. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Мечковский С. А. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2001. Т. 45, № 6. С. 68—70.
8. Мечковский С. А. // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 3. С. 387—390.
9. Мечковский С. А. // Ж. физ. химии. 1978. Т. 52, № 4. С. 1084—1085.
10. Давыдов А. Т., Радушинская Р. Б. // Химия и хим. технология. 1976. Т. 19, № 9. С. 1408—1412.
11. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М., 1980. 272 с.
12. Багровская Н. А., Корнилова Г. П., Лилин С. А. // Специфика сольватационных процессов в растворах. Иваново, 1991. С. 92—97.
13. Сумская Н. Р., Холин Ю. В., Зайцев В. Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 75, № 5. С. 905—910.

УДК 544.6

Н. М. БАРБИН

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЩЕЛОЧИ

Расплавленные щелочи используются для получения и очистки щелочных металлов (натрия и калия), рафинирования легкоплавких металлов (свинца, висмута, кадмия, индия, сурьмы и др.), травления черных и цветных металлов, очистки от пригара керамики, чугунных и стальных заготовок и т. д. Технологические процессы, протекающие в расплавленных щелочах, характеризуются