

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ИОННОГО ОБМЕНА.
II. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИОНООБМЕННИКОВ

© 2022 г. А. М. Долгоносов^{а,*}

^а Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: amdolgo@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 03.05.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Развит подход, в котором взаимодействие между функциональной группой ионообменника и противоионом представляется в виде основного кулоновского члена — так называемого потенциала ионообменника, относящегося к функциональной группе, — и малых вкладов электростатической и других сил, связанных с параметрами противоиона, для описания равновесия ионного обмена. Показано, что на величину коэффициентов селективности наряду с размерами противоионов (что следует из электростатической картины) влияет способность ионов к гидратации, которая выражается в так называемом гидратном дефекте — удельном числе молекул воды, теряемой ионом при переходе в фазу ионообменника. Обсуждено явление инверсии селективности ионообменников как результат определенной комбинации эффектов кулоновского взаимодействия и гидратации. Предложена неэмпирическая модель гидратной оболочки иона, учитывающая способность иона к сохранению или разрушению локальной структуры среды. Выведены количественные соотношения для коэффициентов селективности ионного обмена, параметрами которых являются потенциалы и набухаемость ионообменников, размеры, заряд и природа противоионов. На примере сильноокислотногo катионообменника показано соответствие расчетных и экспериментальных величин для катионов щелочных металлов и аммония.

Ключевые слова: ионный обмен, инверсия селективности, константа обмена, сорбционный потенциал, гидратация иона

DOI: 10.31857/S0044453722110085

Теория ионного обмена в литературе представлена двумя физически эквивалентными концепциями: термодинамической и молекулярно-статистической. Попытка ограничиться термодинамическим формализмом вносит в теорию неоправданно много предположений и подгоночных параметров. Так, изначально простая модель Грегора [1], объясняющая влияние гидратации на селективность ионного обмена и описывающая влияние осмотического давления внутри полимера на сорбцию гидратированных ионов, постепенно обросла поправками, связанными с неидеальностью полимеров, растворов и, в целом, с несовершенством принятой концепции [2]. Мостик, перебрасываемый статистической физикой от свойств микроскопических систем к макроскопическим величинам, позволяет связать химические процессы с фундаментальными характеристиками взаимодействующих веществ. Например, модель Райса и Гарриса [3] объясняет набухание полимера электростатическими силами отталкивания между функциональными группами (ФГ), а степень набухания связывается с

эффективностью экранирования их зарядов противоионами, т.е. явление набухания ими рассматривается не как причина, а как следствие процессов, приводящих к селективности. Развитие вычислительной техники усиливает молекулярно-статистический подход новыми инструментами — программами по молекулярному моделированию [4, 5]. Однако, будучи недостаточно точными при описании межмолекулярных сил и избыточно жестко привязанными к предполагаемому паттерну взаимодействия при равновесии, эти инструменты могут приводить к принципиальным ошибкам. Так, в работе В.С. Солдатова с соавт. [4] рассматривалось состояние гидратной оболочки ионов в процессе ионного обмена, где для обоснования выбранных параметров использовались паттерны многочастичной модели, строение которых не представляется однозначным и убедительным. В частности, приведенные там гидратные числа не соответствуют известным свойствам ионов по лиофильности. Возникает вопрос: возможно ли описание равновесия аморфной ионообменной системы в рамках молекулярно-стати-

стического метода без конкретизации паттерна многочастичной системы, ведь в результатах, важных для термодинамики, этой информации нет и не может быть? Актуальность этой проблемы побудила автора к настоящему исследованию.

Теоретический анализ, данный в предыдущей статье автора [6], исходит из природы взаимодействия одной ФГ ионообменника с противоионом. Энергия взаимодействия содержит три основных вклада – за счет сил Кулона, Ван-дер-Ваальса и водородных связей:

$$U = U_C + \Delta W + \Delta H. \quad (1)$$

Кулоновское взаимодействие противоиона с ФГ аппроксимируется формулой

$$U_C = zU_0(1 - \delta_C). \quad (2)$$

В выражении (2) присутствует постоянный член (стандартный потенциал)

$$U_0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_R + a} \quad (3)$$

и малый параметр

$$\delta_C = \frac{r_I - a}{r_R + a}, \quad (4)$$

где ϵ_0 – константа вакуума, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; e – элементарный заряд; r_R – радиус фиксированного иона; r_I – радиус противоиона; a – пробная величина, удовлетворяющая условию: $r_I - a \ll r_R + a$.

Второй член в (1) – часть энергии дегидратации иона в процессе сорбции, приходящейся на 1 ФГ:

$$\Delta W = \frac{a_w}{z} n, \quad (5)$$

где a_w – энергия взаимодействия иона с молекулой воды первого гидратного слоя; n – число молекул первого гидратного слоя, эквивалентное массе воды, теряемой гидратной оболочкой при сорбции иона (так называемый “гидратный дефект”). Относительный вклад дипольных взаимодействий в энергию сорбции иона, приходящийся на 1 молекулу гидратной воды, оценивается как малая величина

$$\frac{\Delta W}{n|U_C|} \approx \frac{\mu_w}{zed_w} = \frac{0.142}{z} \ll 1, \quad (6)$$

где $\mu_w = 1.85 \text{ D}$ – дипольный момент молекулы воды, $d_w = 2.7 \text{ \AA}$ – ее эффективный диаметр.

Третий член, отражающий участие Н-связей, проявляется в случае гидрофобного сорбата, вытесняемого в менее плотную по Н-связям среду внутри полимерной фазы. Этот слабый побочный процесс относится к необменной сорбции и не включен в модель ($\Delta H \approx 0$).

Таким образом, в работе [6] предложено математически удобное линейное приближение – так называемая *каноническая форма энергии*, куда входит заряд противоиона z , стандартный потенциал ионита U_0 и малый параметр δ , зависящий от размеров ионов и эффектов гидратации:

$$U = zU_0(1 - \delta). \quad (7)$$

В термодинамической теории Грегора величина энергии (1) в пренебрежении тепловыми эффектами обусловлена работой осмотических сил. Приводились экспериментальные зависимости в рамках такой интерпретации [7]. Мы покажем, что наша модель со своих позиций приводит к тем же результатам и дает вывод эмпирических коэффициентов. Цель данной работы – применение развиваемого подхода для описания главной характеристики равновесия – константы ионного обмена, для чего детализируются вклады электростатики и гидратации в малый параметр канонической формы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Селективность ионного обмена

Величина кулоновского вклада в энергию сорбции содержит малый параметр, который зависит от размеров противоионов. Помимо него имеет место вклад слабого эффекта различия в гидратации противоионов в фазах раствора и сорбента. Выражая прирост энергии в процессе сорбции – десорбции через разность малых параметров канонической формы $\delta_1 - \delta_2 = -AU_0 \frac{r_1 - r_2}{d_w}$, мы избав-

ляемся от пробной величины, введенной в (3).

Коэффициент $A = 4\pi\epsilon_0\epsilon d_w e^{-2} = 0.0525$ моль/кДж содержит эффективную диэлектрическую константу $\epsilon = 27$, которая была определена в [6] для взаимодействия ионов, разделенных одной молекулой воды. Там же по экспериментальным материалам работы [5] были найдены стандартные потенциалы для ионитов, содержащих сульфогруппы (СГ) и четвертичные аммониевые основания (ЧАО), – соответственно 7.6 и 5.4 кДж/моль. Иониты с такими группами называют “сильными” (соответственно: сильнокислотными катионитами и высокоосновными анионитами), отмечая их способность быть хорошо диссоциирующими кислотами (катионит в Н-форме) и основаниями (анионит в ОН-форме). Это свойство обеспечивается относительно небольшими стандартными потенциалами. Соответственно, термин “слабый ионит” подразумевает ионит с большим стандартным потенциалом и связанной с этим слабой диссоциацией кислотных и основных групп.

Учитывая энергии дегидратации противоионов в соответствии с (1), (5), (6) в малом парамет-

ре уравнения (7), выразим логарифм константы обмена:

$$\ln K_{12} = -\frac{\Delta U_{12}}{RT} \approx \frac{|U_0|}{RT} \times \left[A|U_0| \frac{r_1 - r_2}{d_w} + 0.142 \left(\frac{n_1}{z_1} - \frac{n_2}{z_2} \right) \right], \quad (8)$$

где K_{12} – константа реакции замены в фазе иона “1” ионом “2”.

Подстановка потенциалов сильных ионитов в уравнение (8) дает соответствующие выражения для констант обмена при нормальных условиях:

$$\text{СГ: } \ln K_{12} = 3.13 \left[0.4 \frac{r_1 - r_2}{d_w} + 0.142 \left(\frac{n_1}{z_1} - \frac{n_2}{z_2} \right) \right], \quad (9)$$

$$\text{ЧАО: } \ln K_{12} = 2.19 \left[0.28 \frac{r_1 - r_2}{d_w} + 0.142 \left(\frac{n_1}{z_1} - \frac{n_2}{z_2} \right) \right]. \quad (10)$$

Получили, что константа обмена явным образом связана с разностью размеров противоионов и разностью их удельных, т.е. приходящихся на единственный заряд, гидратных дефектов. Качественный вывод из уравнения (8): ион “2” сорбируется сильнее, чем “1”, если квадратная скобка положительна, в частности, всегда, когда и размер иона “2”, и его гидратный дефект меньше, чем у иона “1”.

В случае противоположных по знаку факторов возможна инверсия селективности. Обращение селективности ионитов подробно изучалось в работах Эйзенмана и др. [8, 9]. Тенденция к обращению селективности при росте абсолютной величины потенциала ФГ имеет общий характер, что отражено на рис. 1, где показаны линии инверсии селективности (подчиняющиеся уравнению $\ln K_{12} = 0$), построенные для сильных ионитов с применением формул (9), (10), и для слабого ионита – формулы (8) с подстановкой $|U_0| = 20$ кДж/моль.

Для того чтобы точка логарифма константы обмена попала в обозначенный квадрант с положительными полуосями координат, радиус у сорбируемого иона должен быть больше, а удельный гидратный дефект – меньше, чем у десорбируемого иона. Очевидно, что в рассматриваемом случае противоположных по знаку факторов это условие всегда можно выполнить путем соответствующего выбора индексов у пары ионов.

В полном согласии с практическим опытом, рис. 1 показывает, что в ряду “ЧАО – СГ – слабые иониты” влияние фактора гидратации на селективность ионного обмена уменьшается, а влияние размера противоиона растет. Обычным условиям применения ионообменников отвечает по-

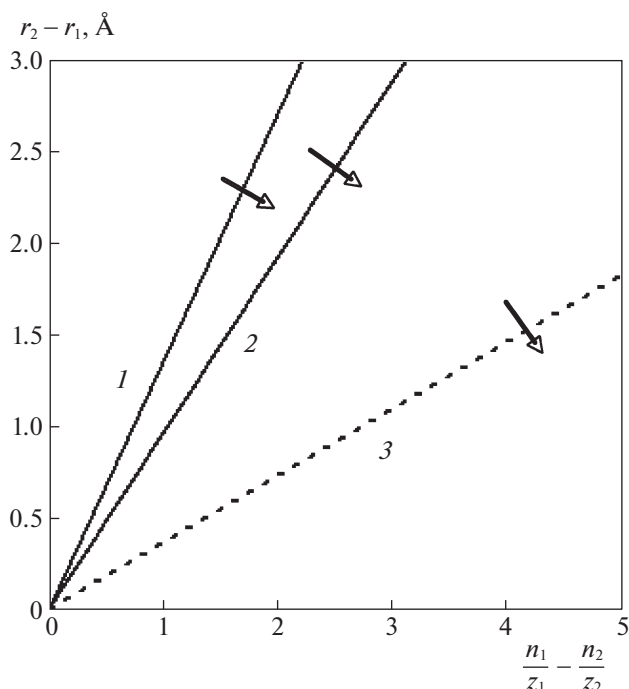


Рис. 1. Линии инверсии селективности, $\ln K_{12} = 0$, в координатах основных факторов селективности для различных ионитов: 1 – с группами ЧАО, 2 – СГ, 3 – слабый ионит с потенциалом 20 кДж/моль. На осях графика отложены разности удельных гидратных дефектов (абсцисса) и ионных радиусов (ордината). Стрелками показан переход к положительным логарифмам констант обмена.

ле графика между линиями 2 и 3, где ряды селективности сильных ионитов определяются эффектами гидратации, а слабых ионитов – ионными радиусами. При усилении фактора гидратации (например, повышая степень сшивки полимерной основы ионита) – двигаясь вправо по графику, ряд селективности будет меняться в направлении роста сродства к гидрофобным ионам: лиотропный ряд селективности сильных ионитов будет раздвигаться, а обратный ряд у слабых ионитов будет сжиматься, переходя через точки обращения селективности.

Гидратный дефект

Потенциальная энергия взаимодействия заряда с диполем убывает как обратный квадрат расстояния $\frac{ez\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon} r^{-2}$, поэтому концентрические мономолекулярные слои, в которых количество диполей пропорционально площади $4\pi r^2$, имеют одинаковую величину энергии взаимодействия с зарядом. Пренебрегая слабым взаимодействием диполей между собой, придем к выводу, что энер-

гия всей системы слоев иона пропорциональна толщине гидратной оболочки l :

$$W_l = \frac{e\mu_w}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} c_w 4\pi r^2 l = \frac{e\mu_w}{\epsilon_0\epsilon} c_w l, \quad (11)$$

где W_l – энергия гидратной оболочки иона, нормированная на одну ФГ; c_w – концентрация воды. Выразим толщину оболочки через минимальный радиус иона, не имеющего гидратной оболочки в воде, h :

$$l = h - r_l. \quad (12)$$

Определим n^0 как число молекул первого гидратного слоя, которое по энергии соответствует всем молекулам оболочки иона в водной фазе (кратко: “эффективное гидратное число”). Запишем аналогично (5): $W_l \equiv \frac{a_w}{z} n^0$ и выразим согласно (11) и (12) эффективное гидратное число:

$$n^0 = z\nu \frac{h - r_l}{d_w}, \quad (13)$$

где ν – максимальная заселенность (емкость) первого гидратного слоя.

В жидкой фазе концентрация молекул воды $c_{w,L}$ ставит в соответствие гидратному числу объем гидратной оболочки $n^0/c_{w,L}$, который, будучи умножен на изменение концентрации воды при переходе через межфазную границу, даст величину гидратного дефекта:

$$n = n^0 \frac{c_{w,L} - c_{w,S}}{c_{w,L}} = \frac{n^0}{\zeta}, \quad (14)$$

где индексы L и S обозначают соответственно жидкую и твердую (полимерную) фазы; ζ – степень набухания (набухаемость) полимера как отношение равновесного объема полимера, помещенного в воду, к его собственному объему. Нити полимера не содержат воды, что приводит к снижению общей концентрации воды в полимере. Учет объемов набухшего и исходного полимера в балансе по воде дает второе равенство в (14).

Набухаемость ионообменника зависит от его ионной формы. Известны подробные экспериментальные исследования этого эффекта [9, 10].

Объединив (13) и (14), получим формулу для удельного гидратного дефекта, в которую входят характеристики гидратной оболочки иона в водной фазе и набухаемость полимера:

$$\frac{n}{z} = \frac{\nu(h - r_l)}{\zeta d_w}. \quad (15)$$

Параметры гидратной оболочки иона (ν и h) могут быть найдены из ее геометрической модели.

Модель первого гидратного слоя иона

При помещении в фазу жидкой воды электрического заряда вокруг него образуется гидратная оболочка – изотропная структура из молекул воды. Из многочисленных исследований в области иолиомики (см., например, [11, 12]) известно, что в зависимости от химической природы заряд обладает свойством либо создавать (“ион типа W”), либо разрушать (“ион типа M”) центральные Н-связи. Учитывая симметрию гидратного слоя, близкую к сферической, представим его строение правильным многогранником, в вершинах которого расположены молекулы воды. Координационное число (КЧ) молекул воды в структуре льда равно 4, однако в аморфной жидкой фазе, оставаясь в среднем примерно тем же, оно варьирует от 3 до 5. По смыслу, степень связанности молекул в гидратной оболочке зависит от химического типа иона: КЧ 3 соответствует типу M, а КЧ 5 – типу W.

Из соображений симметрии ясно, что при катастрофе (неустойчивости) правильной конфигурации, в вершинах которой расположены одинаковые взаимодействующие тела, они перемещаются в центры граней, и исходный многогранник превращается в дуальную конфигурацию с понижением потенциала (см., например, [13]). Такими взаимно дуальными среди Платоновых тел являются две пары: куб и октаэдр, додекаэдр и икосаэдр. Вторая пара многогранников имеет требуемые варианты КЧ. Таким образом, получим, что в зависимости от степени связанности молекул воды между собой емкость гидратного слоя ν равна числу вершин правильного додекаэдра, имеющего 20 вершин с КЧ = 3, или двойственного ему правильного икосаэдра, имеющего 12 вершин с КЧ = 5. Обе конфигурации в энергетическом плане представляют собой стационарные состояния с почти одинаковым потенциалом для молекулы воды. Согласно закону Больцмана, связывающему заселенность уровня с его потенциальной энергией и температурой, разность уровней у конфигураций равна $kT \left| \ln \frac{\nu_2}{\nu_1} \right| = kT \ln \frac{5}{3} \approx 0.5kT$, что на порядок меньше энергии межмолекулярного взаимодействия в жидкой воде.

Если исходить из постулата структурной химии, что вся актуальная энергия фигуры содержится в ее связях, то для уравнивания потенциальной энергии, приходящейся на молекулу гидратного слоя, требуется, чтобы пять связей икосаэдра имели энергию трех связей додекаэдра. Это возможно, так как энергия точечных диполей в поле заряда обратно пропорциональна квадрату расстояния. В таком случае конфигурация с КЧ = 5 должна иметь более длинные стороны, чем конфигурация с КЧ = 3: квадраты межмолекулярных расстояний должны относиться как 5 к 3. В процессе разнесения соседних молекул, находя-

щихся в плотной среде, появляется свобода поворота молекулы в энергетически правильное положение, поэтому в случае более длинных связей расположение молекул воды таково, что в соответствии с природой водородных связей на отрезке между соседними атомами кислорода находится атом водорода. Расстояние, влияющее на энергию межмолекулярного взаимодействия, равно длине Н-связи между водородом и кислородом соседних молекул. В работах [14, 15] показано, что энергия Н-связи на границе области ее существования тоже подчиняется закону обратных квадратов. Следовательно, при равенстве потенциалов указанных вариантов конфигурации первого гидратного слоя должно выполняться следующее соотношение между длинами ребер:

$$\left(\frac{x}{y-0.96}\right)^2 = \chi \cong \frac{3}{5}, \quad (16)$$

где x и y — длины (в Å) сторон додекаэдра и икосаэдра, соответственно (использована длина ковалентной связи ОН: 0.96 Å).

На самом деле, как отмечалось, абсолютная величина потенциальной энергии молекулы гидратного слоя в конфигурации додекаэдра больше, чем у молекулы икосаэдра, — в силу распределения воды между этими конфигурациями с коэффициентом 20/12. Сделав поправку на больцмановский фактор, получим оценку для относительной разности потенциальных энергий молекулы воды в разных конфигурациях:

$\delta \cong \frac{\Delta E}{E} = \frac{kT}{E} \ln \frac{5}{3} \approx 0.085$, куда подставлены величины нормальной температуры и энергии одной Н-связи воды. Соответственно, должна быть исправлена величина χ : $\chi = \frac{(3/2)E + \delta E}{(5/2)E} = \frac{3 + 2\delta}{5} = 0.634$. Итак, вместо (16) запишем:

$$\left(\frac{x}{y-0.96}\right)^2 = 0.634. \quad (16')$$

С другой стороны, равенство химических потенциалов конфигураций означает, что в поле иона энергия диполя в вершине додекаэдра равна сумме электростатической энергии молекулы воды в более удаленной вершине икосаэдра и ее Н-связи с ионом, т.е. структура оболочки в виде додекаэдра может быть получена из икосаэдра путем разрушения Н-связей. Как уже отмечалось, при потере устойчивости правильной конфигурации происходит образование дуальной структуры. Это означает, что искомым додекаэдром получается при перемещении молекул воды из вершин в центры граней икосаэдра (рис. 2).

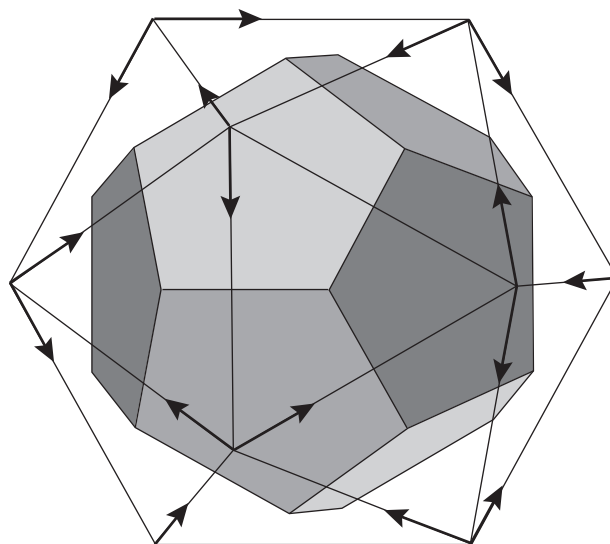


Рис. 2. Геометрическая модель первого гидратного слоя иона: правильный икосаэдр — для водоподобных (aquagenic) ионов типа W, вписанный в него правильный додекаэдр — для металлоподобных (metallogenic) ионов типа M. В вершинах расположены атомы кислорода. Концы стрелок обозначают вариант расположения атомов водорода.

Таким образом, имеем условие для двух возможных конфигураций первого гидратного слоя: радиус вписанной сферы у икосаэдрической формы должен быть равен радиусу описанной сферы у додекаэдрической формы:

$$R'_s = r_s \cong \kappa R_s. \quad (17)$$

Здесь введены обозначения: $\kappa \cong \frac{r_s}{R_s} = \frac{r'_s}{R'_s} = 0.795$;

r_s, R_s — радиусы вписанной и описанной сфер у икосаэдра ($R_s = 0.9510y$; $r_s = 0.7557y$); r'_s, R'_s — радиусы вписанной и описанной сфер у додекаэдра ($R'_s = 1.401x$, $r'_s = 1.114x$). Согласно (17), получим: $x = 0.5394y$. После подстановки в (16') это соотношение позволяет определить стороны многогранников: $y = \frac{0.96\sqrt{\chi}}{\sqrt{\chi} - 0.5394} = 2.98 \text{ Å}$, $x = 1.60 \text{ Å}$.

Заметим, что, в полном соответствии с предположением о характере связи в икосаэдре, его сторона на равна расстоянию между кислородами в димере воды. Расстояние x между атомами кислорода в додекаэдрической форме соответствует сильно сжатому состоянию, однако оно существенно превышает длину ковалентной пероксидной связи (1.47 Å). Полученные оценки качественно согласуются с результатами работы [12].

Максимальный радиус сферического иона, который может быть помещен в многогранник, моделирующий первый гидратный слой, равен

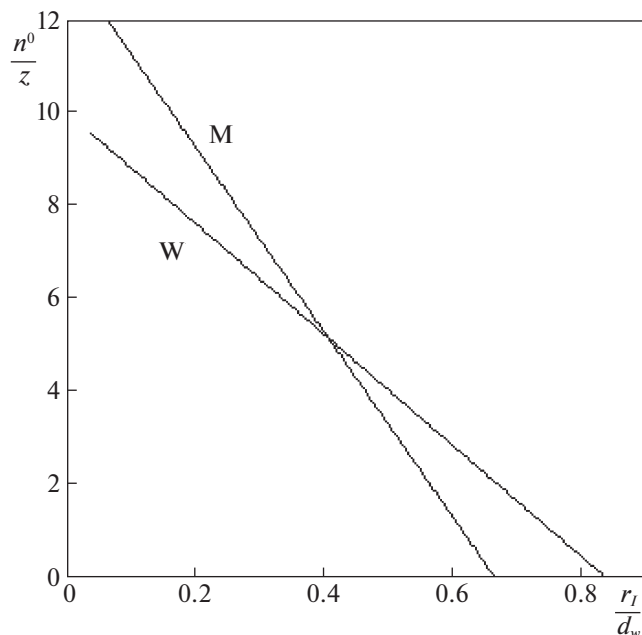


Рис. 3. Зависимости нормированного на единичный заряд гидратного числа от отношения ионного радиуса к диаметру молекулы воды для вариантов М и W.

радиусу вписанной сферы. Ион такого размера лишен гидратной воды из-за отсутствия места. Следовательно, минимальный размер негидратированного иона (h), служащий параметром уравнения (13), равен радиусу вписанной сферы. Радиусы вписанных сфер многогранников равны: $h_M = r'_s = 1.79 \text{ \AA}$, $h_W = r_s = 2.25 \text{ \AA}$, т.е.

$$\frac{h}{d_w} = \begin{cases} 0.663, & \text{“M”}, \\ 0.833, & \text{“W”}. \end{cases} \quad (18)$$

Эти величины можно представить как $h_M = h_W \kappa = 1.048 \kappa^2 d_w$. Наша модель допускает вариацию численного коэффициента (1.048 для н.у.) в довольно узких пределах (1.02–1.06) – между точками плавления и кипения воды.

Подстановка параметров додекаэдрической и икосаэдрической конфигураций в формулу (13) приводит к выражениям для вариантов удельной заселенности гидратной оболочки:

$$\frac{n^0}{z} = \begin{cases} 20 \left(0.663 - \frac{r_l}{d_w} \right), & \text{“M”}, \\ 12 \left(0.833 - \frac{r_l}{d_w} \right), & \text{“W”}. \end{cases} \quad (19)$$

Графики функций (19) приведены на рис. 3. Точка пересечения графиков имеет координаты (0.408, 5.1), так что, согласно модели, в гидратной оболочке z -зарядного иона радиусом 1.1 \AA нахо-

дится $\sim 5z$ молекул вне зависимости от того, к какому типу ион относится.

Полученные выражения подтверждают принятые представления о зависимости степени гидратации от ионного радиуса, что выгодно отличается представленную модель от результатов расчетов на основе молекулярного моделирования в работе [4], где такой закономерности не просматривается.

Комбинируя выражения (15) и (19), получим для гидратного дефекта противоионов:

типа М –

$$\frac{n}{z} = \frac{20}{\zeta} \left(0.663 - \frac{r_l}{d_w} \right), \quad (20)$$

типа W –

$$\frac{n}{z} = \frac{12}{\zeta} \left(0.833 - \frac{r_l}{d_w} \right). \quad (21)$$

Таким образом, гидратный дефект в рамках рассмотренной модели зависит от степени набухания сорбента, заряда, радиуса и химического типа противоиона и не зависит от природы ФГ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерпретация экспериментов по зависимости осмотического давления от набухания ионита

Бойд и Солдано экспериментально обнаружили, что осмотическое давление в ионите π линейно связано с увеличением объема ионита, помещенного во влажную среду [7, 16]. Ими были получены эмпирические линейные зависимости для эквивалентного объема ионита $V_e(\pi)$ в случаях сильнокислотного катионита (угловой коэффициент зависимости $0.807 \text{ мл атм}^{-1} \text{ моль}^{-1}$) и высокоосновного анионита (угловой коэффициент $1.17 \text{ мл атм}^{-1} \text{ моль}^{-1}$). В полном соответствии с теорией Грегора, на характер зависимостей никак не влияла природа противоионов.

Покажем, что *те же выводы следуют и из нашей модели*. Заметим, что объем вытесняемой гидратной воды, приходящийся на единичный заряд, участвует во втором слагаемом уравнения (8). Взяв частную производную энергии по этому параметру, получим $0.142|U_0|$. Согласно модели Грегора, эта величина, умноженная на концентрацию воды, соответствует приросту осмотического давления $\Delta\pi$. Концентрация воды в ионите, помещенном во влажную среду, пропорциональна приращению эквивалентного объема ионита V_e за счет набухания. В результате получаем, что отношение угловых коэффициентов линейных зависимостей $V_e(\pi)$ должно быть равно обратному отношению стандартных потенциалов, умноженных на отношение коэффициентов набухаемости

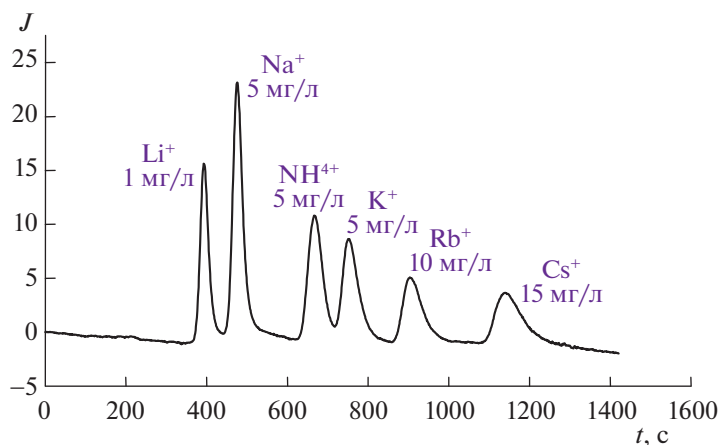


Рис. 4. Хроматограмма смеси катионов щелочных металлов и аммония [15]. Условия эксперимента: ионный хроматограф ЦВЕТ-3007 (ДОКБА, Россия), в составе которого: разделяющая колонка 4.6×150 мм NACATEX 15 мкм; подавительная колонка 6×200 мм DOWEX 2 \times 10, 70 мкм (ОН-форма); кондуктометрический детектор. Элюент: 2.5 мМ HNO_3 , скорость потока 1.5 мл/мин. Объем пробы 30 мкл.

ионитов. Различием коэффициентов набухаемости у участвовавших в экспериментах полистирольных ионитов с почти одинаковой сшивкой (6 и 8%) можно пренебречь, поэтому отношение произведений эмпирических коэффициентов на стандартные потенциалы ионитов с хорошей точностью равно 1: $\frac{0.807 \times 7.6(SG)}{1.17 \times 5.4(QAB)} = 0.971$.

Константы ионного обмена: хроматографический эксперимент и априорный расчет

Рассмотрим пример ионного обмена катионов щелочных металлов, аммония и водорода на разделяющем сорбенте NACATEX с селективностью сильнокислотного катионита КУ-2 \times 8 [17]. Сорбент приготовлен по принципу “гость–хозяин”. В качестве “хозяина” использовался макропористый сильносшитый полистирольный анионообменник, а в качестве “гостя”, помещаемого в поры “хозяина”, — субмикронные частицы сильнокислотного катионита КУ-2 \times 8. Элюентом служил раствор кислоты, и катионообменник постоянно находился в Н-форме со степенью набухания $\zeta = 2$.

В результате разделения методом ионной хроматографии смеси катионов получили хроматограмму (рис. 4), из которой по временам удерживания ионов t_i и мертвому времени $t_0 = 90$ с были найдены коэффициенты селективности по формуле: $k_{Hi} = \frac{t_i - t_0}{t_H - t_0}$, где $t_H = 445$ с — время удерживания иона водорода, найденное как подгоночный параметр.

Расчет констант обмена однозарядных катионов на КУ-2 \times 8 проводили в соответствии с формулами (9), (14) при набухаемости $\zeta = 2$:

$$\ln K_{12} = 3.13 \left[0.4 \frac{r_1 - r_2}{d_w} + 0.071(n_1^0 - n_2^0) \right]. \quad (22)$$

В условиях аналитической высокоэффективной хроматографии коэффициенты селективности должны быть равны константам обмена для тех же пар ионов. В табл. 1 даны результаты расчета по уравнению (22) катионного обмена щелочных металлов и аммония на водород. Данные по ионным радиусам взяты из [18, 19], а гидратные числа предполагали целыми.

Результаты теоретического расчета констант обмена катионов для КУ-2 \times 8 находятся в удовлетворительном согласии с коэффициентами селективности, найденными из приведенного эксперимента по ионной хроматографии.

В качестве гидратных чисел ионов брали целые числа, наиболее близкие к величинам, рассчитанным по формулам (19) в соответствии с ионными радиусами и типом ионов. На рис. 5 наглядно показано соответствие целых чисел, примененных в табл. 1 при расчете констант обмена, теоретическим графикам для гидратных чисел металлоподобных и водородных ионов.

Концепция, заложенная в описание гидратной оболочки ионов, опирается на свойства кулоновского поля иона, характеристики молекул воды по дипольным моментам и водородным связям, свойства симметрии плотной гидратной оболочки. Результаты в виде зависимостей эффективных гидратных чисел от ионного радиуса и способности иона к образованию водородных связей получены здесь впервые. Они не нарушают сло-

Таблица 1. Сравнение результатов теоретического расчета по формуле (22) и данных хроматографического эксперимента [17] по константам обмена катионов щелочных металлов и аммония на ион водорода для сульфокатионита КУ-2×8

Катион (тип иона)	Теоретический расчет			Эксперимент [17]	
	$r, \text{Å}$ [18, 19]	n^0	$\ln K_{12}$	t_i ($t'_i = t_i - t_0$), с	$k_{Hi} = t'_i/t_H$
H ⁺ (W)	0.37	8	1	445 (355*)	1
Li ⁺ (M)	0.76	8	0.84	390 (300)	0.84
Na ⁺ (M)	1.02	6	1.15	480 (390)	1.10
NH ₄ ⁺ (W)	1.40	4	1.51	660 (570)	1.60
K ⁺ (M)	1.38	3	1.90	750 (660)	1.86
Rb ⁺ (M)	1.52	2	2.23	900 (810)	2.28
Cs ⁺ (M)	1.67	1	2.59	1140 (1050)	2.96

Обозначения: r – радиус, t_i – время удерживания, $k_{Hi} = t'_i/t_H$ – коэффициент селективности.

* Подгоночный параметр.

жившихся эмпирических представлений о явлении гидратации. Удовлетворительное соответствие параметров ионов закономерностям для эффективного гидратного числа, выраженным в формулах (19), указывает на универсальность развиваемого подхода, согласно которому, для расчета констант обмена требуется всего две характеристики для ионита и по три – для противоионов:

потенциал ФГ, степень набухания смолы в стандартной форме, заряды, ионные радиусы и химический тип противоионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, данное теоретическое исследование показало, что:

– селективность ионного обмена определяется суммой электростатических и сольватационных эффектов. Выведено уравнение (8) для константы обмена, с помощью которого объяснены основные эффекты селективности для сильных и слабых ионитов;

– эффект гидратации в виде удельного гидратного дефекта выражен через набухаемость полимера и характеристики гидратной оболочки иона в водной фазе с учетом характера электростатического поля;

– предложенная геометрическая модель первого гидратного слоя иона связывает природу и размеры ионов с эффективным гидратным числом неэмпирическими соотношениями, что согласуется с существующими представлениями о гидратации ионов и имеет универсальный характер;

– развиваемая теория оказалась способной к объяснению и количественной оценке результатов важных экспериментов в области ионного обмена;

– для применения развиваемой теории требуются следующие параметры: потенциал ФГ (его определению посвящена предыдущая статья [6]), степень набухания смолы; заряды, ионные радиусы, химический тип противоионов.

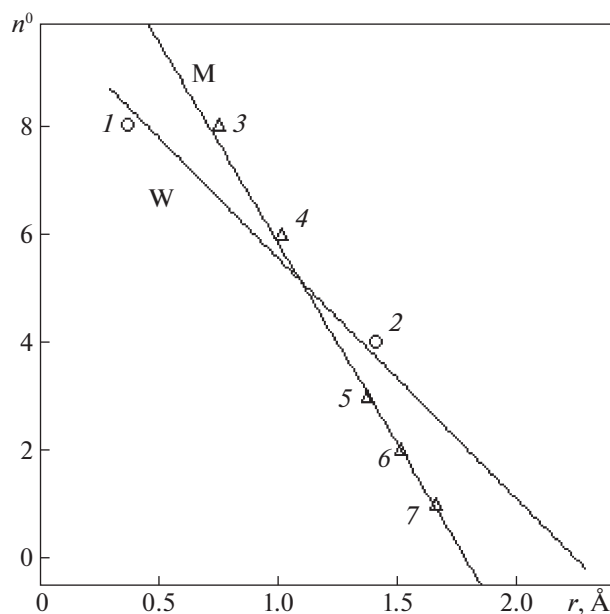


Рис. 5. Теоретические зависимости (19) гидратных чисел от ионных радиусов для химических ионов двух типов: W – водоподобных; M – металлоподобных (сплошные линии). Точками представлены значения гидратного числа ионов, взятые из табл. 1: 1 – протон, 2 – аммоний, 3 – литий, 4 – натрий, 5 – калий, 6 – рубидий, 7 – цезий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gregor H.P., Bregman J.I.* // J. Colloid Sci. 1951. V. 6. P. 323.
2. *Marinsky J.A.* Interpretation of Ion-Exchange Phenomena. In: Ion Exchange: A Series of Advances / Ed. by J.A. Marinsky. N.Y.: Buffalo, 1966. V. 1. 423 p. Ch. 1.
3. *Harris F.E., Rice S.A.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 1258.
4. *Soldatov V.S., Kosandrovich E.G., Bezyazychnaya T.V.* // React. Funct. Polym. 2018. V. 131. P. 219. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.010>
5. *Шапошник В.А.* // Сорбц. хроматогр. процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 48. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2379>
6. *Долгоносков А.М.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100089>
7. *Helffferich F.* Ion Exchange. N.Y.: McGraw-Hill, 1962. 624 p.
8. *Eisenman G.* // Biophys. J., Suppl. 1962. V. 2. № 2. P. 259. [https://doi.org/10.1016%2Fs0006-3495\(62\)86959-8](https://doi.org/10.1016%2Fs0006-3495(62)86959-8)
9. Ion Exchange: A Series of Advances / Ed. by J.A. Marinsky. N.Y.: Buffalo, 1966. V. 1. 423 p.
10. *Токмачев М.Г., Феранонтов Н.Б., Аганов И.О., Троболев Х.Т.* // Коллоидн. журн. 2018. Т. 80. № 1. С. 96. <https://doi.org/10.7868/S0023291218010111>
11. *Smith J.D., Saykally R.J., Geissler P.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 45. P. 13847. <https://doi.org/10.1021/ja071933z>
12. *Mancinelli R., Botti A., Bruni F. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 2959. <https://doi.org/10.1039/B701855J>
13. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford, UK: Oxford University Press, 1990. 438 p.
14. *Долгоносков А.М.* // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 11. С. 1765. https://doi.org/10.26902/JSC_id46400
15. *Долгоносков А.М.* // Там же. 2020. Т. 61. № 7. С. 1107. https://doi.org/10.26902/JSC_id58720
16. *Boyd G.E., Soldano B.A.* // Z. Elektrochem. 1953. V. 57. P. 162.
17. *Долгоносков А.М., Колотилина Н.К., Ядыков М.С., Бурмистров А.А.* // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 5. С. 490. <https://doi.org/10.7868/S0044450213050083>
18. *Dean J.A.* Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edition, New York: McGraw-Hill Inc., 1999.
19. *Sidey V.* // Acta Cryst. 2016. V. B72. P. 626. <https://doi.org/10.1107/S2052520616008064>