

А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая

**МАССОПЕРЕНОС В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ
ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛ—ДИПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ
—ВОДНЫЙ РАСТВОР ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ КАТИОНОВ**

Проведен детальный анализ изотерм сорбции, полученных при изучении равновесных процессов массопереноса в гетерогенной системе диметилхлорсиланаэросил (ДМХСА)—диполярный растворитель—водный раствор легкогидролизуемых катионов (ЛГК) в зависимости от природы сорбата, pH среды и температуры. Распределение сорбата в указанной системе осуществляется по двум стадиям: экстракция нейтральных гидроксоформ ЛГК в объем закрепленной псевдожидкой фазы (ПЖФ) органического растворителя и собственно перенос сорбата с ПЖФ на кремнеземную поверхность ДМХСА. Установлено, что в целом массоперенос сорбата зависит от его кинетических и термодинамических характеристик, кислотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы, а также условий проведения сорбции.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из актуальных вопросов теории сорбции из водных растворов различных веществ остается исследование их ионно-молекулярных равновесий и поверхностных явлений, связанных с движением химических частиц в пограничных межфазных слоях. Известно [1], что в гетерогенной системе твердая фаза—раствор сорбата прилегающую непосредственно к твердой поверхности, так называемую сорбционную фазу можно рассматривать как двумерную, состоящую из стационарной фазы (тонкослойная жидкая фаза у поверхности сорбента) и сорбированного растворенного вещества, которое может быть непосредственно связано с поверхностью либо свободно диффундировать внутри тонкого приповерхностного слоя жидкой стационарной фазы. В случае алкилированных сорбентов свойства поверхности определяются природой носителя и привитых атомных группировок, а также плотностью их прививки [2—4]. В зависимости от плотности прививки алкильные фрагменты поверхностной фазы рассматриваются либо как псевдожидкость, либо как твердая поверхность типа твердой щетки (в случае если алкильные группы располагаются перпендикулярно к поверхности сорбента). В то же время необходимо учитывать, что алкилирование нельзя осуществить со 100 %-м выходом и, например, в случае кремнеземов, часть гидроксильных (силанольных) групп остаются свободными [5]. Так, методом спектроскопии ЯМР ^1H показано [6], что даже на гидрофобных поверхностях остаточные силанольные группы частично гидратированы и способны к взаимодействию с ионами и протоноакцепторными молекулами, то есть алкилирован-

ные кремнеземы сохраняют свойства как гидроксильной поверхности, так и углеводородного сорбента, оставаясь при этом гидрофобными. Считают [7], что поведение алкилированных кремнеземов определяется свойствами сорбента в сочетании с возможностями и “требованиями” сорбата. Такое явление характерно для наноматериалов [8], к которым можно отнести и поверхностную фазу алкилированных кремнеземов, состоящую из молекулярных слоев импрегнированного растворителя-гидрофилизатора, привитого алкильного радикала и гидратированных силанольных групп. Толщина этих слоев равна размеру соответствующих молекул и/или фрагментов атомных группировок.

Как показано нами ранее [9], при сорбции легкогидролизуемых катионов (ЛГК) металлов из водных растворов поверхностью гидрофобного аморфного кремнезема диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), его необходимо предварительно гидрофилизировать органическими молекулами диполярного характера, которые, закрепляясь по алкильным фрагментам, образуют так называемую псевдожидкую фазу — ПЖФ. Активно участвуя в сорбционном процессе, ПЖФ избирательно поглощает образованные в глубине водного раствора при определенных значениях pH нейтральные гидроксоформы ЛГК. Это находит свое отражение на геометрических формах и параметрах соответствующих изотерм, которые не имеют аналогов согласно известной классификации Джайлса [10].

В настоящей работе, с целью подтверждения и объяснения полученных в работе [9] результатов, нами предпринят поиск наиболее общих подходов к объяснению связи между геометрическими па-

Физико-химические свойства сорбатов и количественные характеристики отдельных участков комбинированных изотерм сорбции в системе ДМХСА—ацетон—водный раствор сорбата

Гипотетическая (комбинированная) изотерма	M^{n+}	$pK_{\text{гидр}} M^{n+}$ [14]	Лабильность аквакомплексов, с [13]	$C_p' \cdot 10^5$, моль/л	$a \cdot 10^5$, моль/г	$\Delta C_p \cdot 10^5$, моль/л	D_c
	Sb^{3+}	-0.61	—	0.29	0.133	—	—
	Ti^{4+}	-0.70	—	0.08	0.503	0.03	5.3
	Bi^{3+}	1.30	—	0.36	0.103	0.06	0.9
	Ga^{3+}	2.90	$1 \cdot 10^{-1}$	0.46	0.145	0.11	0.5
	In^{3+}	3.50	$1 \cdot 10^{-2}$	0.28	0.087	0.11	0.9
	Al^{3+}	5.00	$1 \cdot 10^0$	0.69	0.569	0.31	1.9
	Fe^{3+}	2.58	$5 \cdot 10^{-1}$	0.50	0.190	0.05	2.6
	Cr^{3+}	4.20	$3 \cdot 10^4$	0.77	0.193	0.49	0.9
	Cu^{2+}	8.00	$1 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—
	Zn^{2+}	9.10	$5 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—

Примечание. Значения C_p' , a получены из соответствующих экспериментальных изотерм, рассмотренных в работе [9].

параметрами отдельных участков изотерм сорбции в гетерогенной системе ДМХСА—дипольный растворитель—водный раствор ЛГК и количественными величинами, характеризующими межфазное распределение ионно-молекулярных форм ЛГК с учетом их кислотно-основных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Сорбцию вели в статических условиях при температурах 293, 303 и 323 К из растворов солей металлов, гидролизующихся при pH 6—8 (Zn^{2+} , Cu^{2+}); легкогидролизующихся в кислых областях: pH 0—2 (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{4+}) и 3—6 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}). Растворы солей готовили из стандартных образцов, с концентрацией 10^{-6} — 10^{-4} моль/дм³. В качестве сорбента использовали ДМХСА, физико-химические характеристики которого представлены в работе [9]. Так как ДМХСА гидрофобен на 99.9 %, то процесс сорбции проводили после предварительного нанесения (импрегнирования) на поверхность дипольного растворителя — ацетона. Сорбцию осуществляли в статическом режиме по методике, подробно описанной в работе [9]. Равновесную концентрацию ионов металлов в жидкой фазе определяли спектрофотометрически согласно методикам [9, 11]. Равновесность в исследуемых химических системах подтверждена хорошей воспроизводимостью многократных определений величины сорбции в заранее установленных оптимальных условиях: соотношение твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз Т:Ж=1:250, время сорбции — 40 мин. Величину сорбции (a , моль/г) рассчитыва-

ли из разности концентраций исходного раствора сорбата и раствора после сорбции по формуле: $a = (C_0 - C_p) \cdot V/m$, где C_0 — концентрация металла в исходном водном растворе, моль/л; C_p — равновесная концентрация металла после сорбции, моль/л; V — объем сорбционного раствора, л; m — масса сорбента, г. Значения коэффициентов распределения (D_c) рассчитаны по экспериментальным данным согласно формуле: $D_c = (C_0 - C_p')/C_p' = p/(V_{\text{отн}} - pV_{\text{отн}})$, где $p = (C_0 - C_p')V_{\text{орг}}/C_0V_{\text{вод}}$ — доля растворенного вещества в органической фазе после установления равновесия; $V_{\text{отн}} = V_{\text{орг}}/V_{\text{вод}}$ — соотношение объемов органической и водной фаз.

Сравнительный анализ изотерм сорбции, построенных для ЛГК по данным работы [9], позволил получить типичную (гипотетическую) для большинства указанных катионов изотерму (таблица). Данная изотерма является комбинированной, так как состоит из нескольких ветвей, количественные параметры которых представлены в таблице и соответствуют определенным процессам массопереноса в системе с участием ее отдельных компонентов. Участки I и II отвечают переходу молекулярных гидроксоформ исследуемых металлов из водной фазы в тонкий слой ацетона, который гидрофобно закреплен по диметилхлорсиланольным фрагментам с образованием ПЖФ. Смещение изотермы сорбции в сторону понижения равновесной концентрации при росте адсорбции в целом соответствует участку III, который характеризует переход сольватированных молекул сорбата из слоя ПЖФ,

при условии его насыщения, на кремнеземную матрицу ДМХСА. Участки IV и V с вертикально восходящей компонентой связаны с заполнением поверхности ДМХСА сорбатом по остаточным силанольным группам.

Если считать, что I участок ($0-C_p'$) изотерм сорбции ЛГК отвечает переносу молекул сорбата в объем ПЖФ растворителя по экстракционному механизму, то ее количественные параметры должны коррелировать с соответствующими характеристиками сорбата, в частности, с возможностью частичной замены гидратной оболочки нейтральных гидроксокомплексов металлов на сольватную. На наш взгляд, чем активнее идет образование нейтральной гидроксоформы катиона в водной фазе, характеризующееся таким кинетическим параметром как лабильность (ν) аквакомплексов ионов металлов (ν — скорость обмена лигандов воды в аквакомплексах), тем быстрее происходит насыщение слоя органического растворителя. Это наглядно демонстрирует линейная зависимость величины C_p' от логарифма скорости обмена молекул воды в аквакомплексах исследуемых катионов (рис. 1).

Как видно из таблицы, ПЖФ органического растворителя характеризуется сравнительно небольшой по отношению к ЛГК поглотительной емкостью (a'). Об этом свидетельствуют и малые значения коэффициентов распределения (D_c). Представленные в таблице значения D_c практически не меняются в интервале концентраций $0-C_p'$ в случае каждого из рассмотренных металлов, что указывает на отсутствие возможности полимеризации (ассоциации) сорбата в ПЖФ.

Известно, что доля растворенного вещества в органической фазе (p) или эффективность извлечения в эту фазу ($S\% = 100 \cdot p$) зависит от соотношения объемов органической и водной фаз. Для подтверждения участия ПЖФ в распределении сорбата проведен эксперимент, в котором объем водной фазы оставался постоянным — 25 мл, а заранее отмеренный объем органического растворителя для импрегнирования увеличивался с 1.5 до 6.25 мл. Тогда, зная величину D_c , можно рассчитать, во сколько раз повысится эффективность экстракционного извлечения сорбата органическим слоем заданного объема, то

есть $p_{6.25}/p_{1.5}$. Расчеты показали, что при увеличении объема ацетона до 6.25 мл эффективность извлечения, например, для ионов Al^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} должна повыситься в 3.7, 4.0 и 3.8 раз соответственно. Сравнение рассчитанных значений с полученными в ходе экспериментов при варьировании объема ацетона (рис. 2, а-в) показало их удовлетворительную сходимость (для Al^{3+} — $p_{6.25}/p_{1.5} = 3.2$; для Ga^{3+} — $p_{6.25}/p_{1.5} = 4.1$ и для In^{3+} — $p_{6.25}/p_{1.5} = 3.7$). Следует отметить, что величина C_p' несколько увеличивается с повышением содержания ацетона в системе (кривые 1, 2), а сорбционная емкость меняется незначительно.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют, что параметры извлечения микроколичеств исследуемых металлов в виде нейтральных гидроксоформ слоем ПЖФ зависят от лабильности аквакомплексов данных катионов, объема использованного растворителя и подтверждают активное участие ПЖФ в сорбционно-экстракционных процессах.

Наблюдаемое отрицательное отклонение рав-

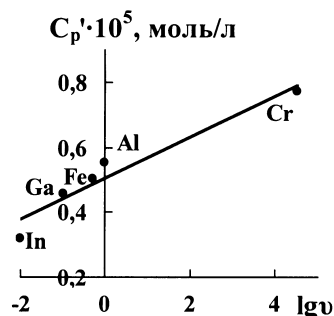


Рис. 1. Зависимость величины C_p' от логарифма скорости обмена молекул воды в аквакомплексах In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ($y = 0.063x + 0.503$, $R^2 = 0.94$).

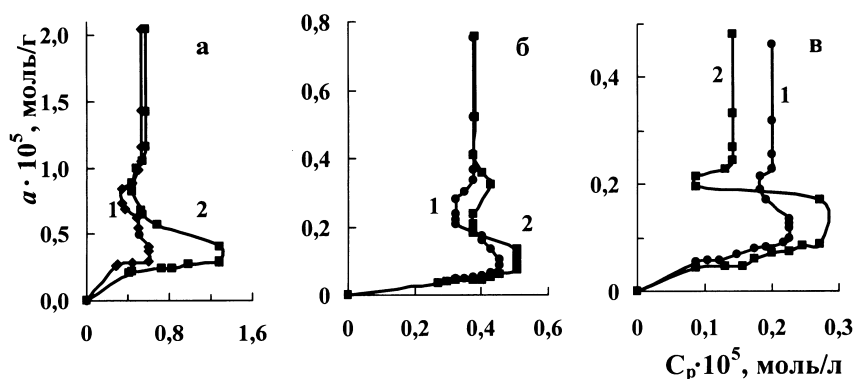


Рис. 2. Изотермы сорбции Al^{3+} (а), Ga^{3+} (б), In^{3+} (в) при различных объемах ацетона: 1 — 1.5, 2 — 6.25 мл. $m_H = 0.1$ г; $\tau = 60$ мин; рН 5; $T = 293$ К.

новесных концентраций сорбата (на гипотетической изотерме, участок III) при увеличении исходной концентрации сорбата свидетельствует о том, что перенос молекул сорбата из ПЖФ на силанольные группы кремнеземной матрицы кинетически более выгоден по сравнению с переносом из глубины водного раствора в тонкий слой ПЖФ растворителя. Поэтому общая сорбционная емкость резко увеличивается, наряду с уменьшением равновесной концентрации сорбата. Причем, чем меньше сродство молекул сорбата к силанольным группам согласно различию кислотно-основных свойств сорбата ($pK_{\text{гидр}}M^{n+}$ — таблица) и сорбента ($pK_1(\text{SiOH}) = 5.60$; $pK_2(\text{SiOH}) = 6.24$) [12]; $\Delta pK = |pK(\text{SiOH}) - pK_{\text{гидр}}(M^{n+})|$, тем больше смещение изотермы сорбции в сторону понижения равновесной концентрации (рис. 3), то есть глубина скачка равновесных концентраций коррелирует с кислотно-основными свойствами компонентов гетерогенной системы. Как следует из таблицы, в случае ионов Cr^{3+} и Al^{3+} значения ΔC_p наибольшие — 0.49 и 0.31 соответственно. Исходя из основности нейтральных гидроксоформ указанных металлов и в соответствии с представлениями о сорбции как о кислотно-основном процессе (ΔpK для Cr^{3+} — 1.4; Al^{3+} — 0.6), их закрепление по силанольным группам проходит менее активно по сравнению с другими исследуемыми катионами (ΔpK для Sb^{3+} — 5.0; Ti^{4+} — 4.9; Bi^{3+} — 4.3; Fe^{3+} — 3.4; Ga^{3+} — 2.7; In^{3+} — 2.1; Zn^{2+} — 2.1; Cu^{2+} — 1.9). При этом для аквакомплексов Cr^{3+} и Al^{3+} , как менее лабильных среди исследуемых ионов, перенос в слой ПЖФ затруднен, что отвечает резкому смещению их равновесных концентраций (рис. 3).

В случае Sb^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} изотермы, как было показано [9], имеют типичный S-образный вид. Исходя из лабильности их аквакомплексов и значительного различия кислотно-основных характеристик сорбента и сорбата, можно констатировать, что в данном случае не представляется возможным разделить поверхностные процессы массопереноса на экстракционную и адсорбционную составляющие. Таким образом, сложный вид рассмотренных изотерм сорбции ЛГК связан с кинетическими особенностями массопереноса сорбата и его со-

става в момент установления равновесия в каждом поглощающем слое данной гетерогенной системы. Подтверждением этому могут быть результаты сравнения изотерм сорбции ЛГК, полученных при значении pH, отличном от оптимального значения ($\text{pH}_{\text{опт}}$). В этом случае сложный характер изотерм не наблюдается, что показано на примере сорбции Ti^{4+} , Bi^{3+} и Cr^{3+} (рис. 4, а–в). Увеличение доли сорбционно-активной формы металла в растворе при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{опт}}$ (кривые 2) или уменьшение при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{опт}}$ (кривые 3) ведет к тому, что ее концентрация во всех фазах гетерогенной системы ДМХСА — диполярный растворитель — водный раствор сорбата меняется мгновенно и не дает возможности зафиксировать поэтапный массоперенос сорбата в отдельных фазах указанной системы. При $\text{pH}_{\text{опт}}$ в системе согласуются термодинамические параметры реакции формирования сорбционно-активной формы с кинетическими возможностями массопереноса этой формы из глубины водной фазы в объем ПЖФ и далее к остаточным силанольным группам, что отражается на форме изотермы (кривые 1).

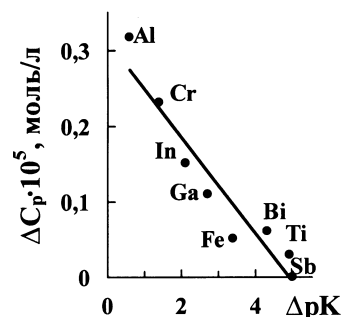


Рис. 3. Зависимость величины отрицательного смещения равновесных концентраций ($\Delta C_p = C_p' - C_p''$) от значения ΔpK ($y = -0.064x + 0.312$, $R^2 = 0.92$).

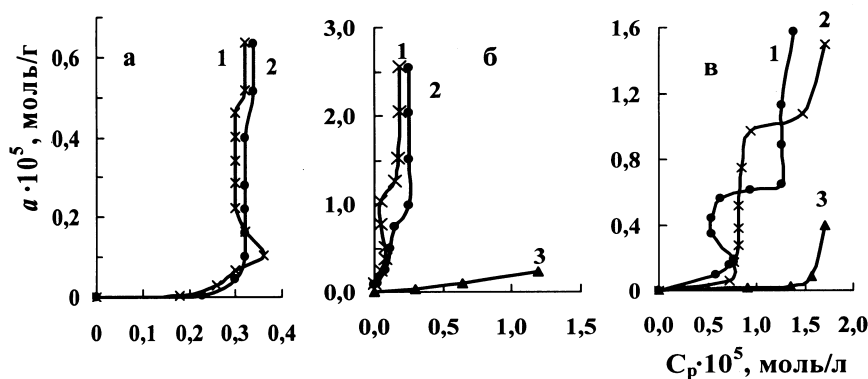


Рис. 4. Изотермы сорбции: а — Bi^{3+} при pH 3 и 5 (кривые 1 и 2); б — Ti^{4+} при pH 3, 4 и 1 (кривые 1, 2, 3); в — Cr^{3+} при pH 4, 6 и 3 (кривые 1, 2, 3).

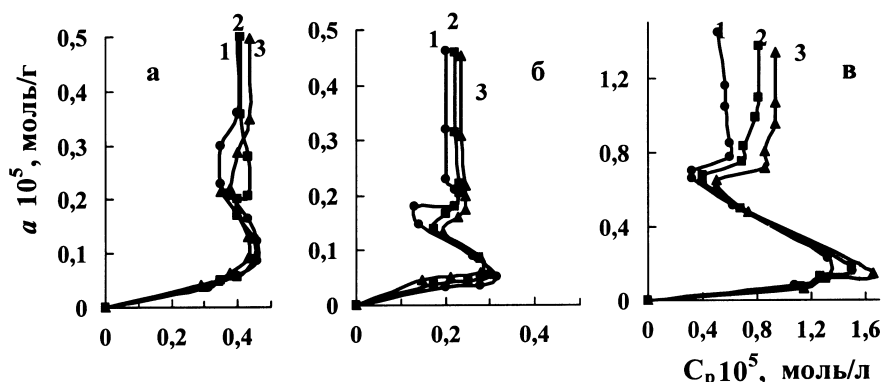


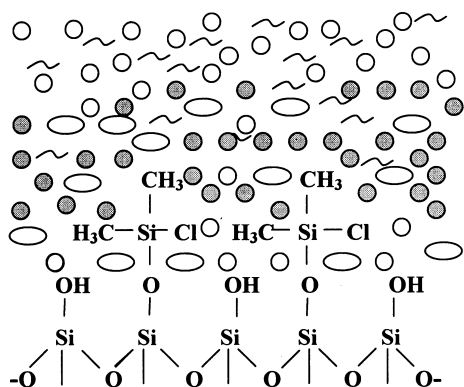
Рис. 5. Изотермы сорбции: *a* — Ga³⁺; *б* — In³⁺; *в* — Al³⁺ при температурах: 1 — 293; 2 — 303; 3 — 323 К. $m_n = 0.1$ г; $\tau = 60$ мин; pH 5; $V_{\text{ацетона}} = 1.5$ мл.

Многокомпонентность исследуемых гетерогенных систем затрудняет классические термодинамические исследования массопереноса и расчеты соответствующих функций. При повышении температуры происходят определенные изменения состава и состояния как сорбата в растворе, так и поверхностных фаз, что влияет на сорбционное равновесие между ними. На примере сорбции элементов-аналогов подгруппы алюминия нами предпринята попытка изучить влияние температуры на механизм и кинетику массопереноса в исследуемой системе. Полученные при 293, 303, 323 К изотермы представлены на рис. 5. Следует отметить, что в целом процесс массопереноса в системе — процесс экзотермический. При изменении температуры форма изотерм практически не меняется, однако изменяются размеры их отдельных участков. Наибольшие изменения претерпевают участки, характеризующие процесс экстракционно-

го переноса в слой ПЖФ, по сравнению с участками, отражающими сорбцию по силанольным группам. При этом с повышением температуры увеличиваются значения C_p' и C_p'' , однако величина ΔC_p изменяется незначительно. Это вполне закономерно, если иметь в виду, что процесс переноса вещества в ПЖФ физический, а распределение сорбата между ПЖФ и силанольными группами кремнеземной матрицы можно рассматривать как хемосорбцию. С учетом сказанного

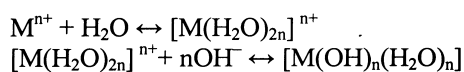
выше механизм сорбционно-экстракционных процессов в гетерогенной системе ДМХСА — дипольный растворитель (Р)—водный раствор ЛГК можно представить в виде приведенной ниже схемы.

ВЫВОДЫ. Таким образом, детальный анализ сложных, комбинированных изотерм сорбции, полученных при изучении равновесных процессов массопереноса в гетерогенной системе ДМХСА — дипольный растворитель—водный раствор ЛГК, свидетельствует о прохождении нескольких стадий распределения сорбата между фазами: экстракция нейтральных гидроксоформ ЛГК в слой ПЖФ растворителя и перенос сорбата с ПЖФ на кремнеземную матрицу ДМХСА. В целом массоперенос сорбата в данной системе связан с кинетическими и термодинамическими различиями в способности исследуемых ионов к гидролизу, с учетом кислотно-основных характеристик компонентов системы, формирующих ее фазы.

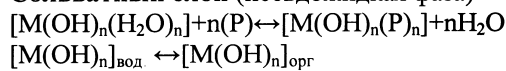


~ — молекулы воды; ○ — нейтральные гидроксоформы; ● — молекулы органического растворителя; ○ — сольватированные молекулы сорбата.

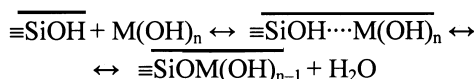
Водный раствор ЛГК (жидкая фаза)



Сольватный слой (псевдожидкая фаза)



Поверхность ДМХСА (твердая фаза)



РЕЗЮМЕ. Проведено детальний аналіз ізотерм сорбції, які отримані при вивченні рівноважних процесів масопереносу в гетерогенній системі диметилхлорсиланаеосил (ДМХСА)—диполарний розчинник—водний розчин легкогідролізованих катіонів (ЛГК) у залежності від природи сорбату, рН середовища та температури. Розподілення сорбату в даній системі здійснюється за двома стадіями: екстракція нейтральних гідроксоформ ЛГК в об'єм закріпленої псевдорідинної фази (ПРФ) органічного розчинника та перенесення сорбату з ПРФ на кремнеземну поверхню ДМХСА. Встановлено, що в цілому масоперенос сорбату залежить від його кінетичних і термодинамічних характеристик, кислотно-основних властивостей компонентів гетерогенної системи, а також умов проведення сорбції.

SUMMARY. A detailed analysis of isotherms of sorption received when studying the processes in a heterogeneous system dimethylchlorosilane-aerosil (DMCSA)—organic layer hydrophilizer—aqueous solution hydrolyzed ions depending on the nature of sorbate, pH and temperature were been. Allocation of sorbate in the system is implemented in two stages: extracting neutral hydroxo forms of metal ions from the aqueous phase in the solvating layer of hydrophilizer and then to surface DMCSA. Found that, mass transfer of adsorbate depends on its kinetic and thermodynamic characteristics and acid-base properties of the components of heterogeneous systems and well as the modalities of the sorption.

1. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтьє Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В двух кн. -Пер.с англ. / Под ред. П.К. Агасяна. -М.: Химия, 1978.

2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
3. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
4. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхностях химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
5. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. -М.: Физматлит, 2003.
6. Ying P.T., Dorsey J.G. // Talanta. -1991. -38. -Р. 237.
7. Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Спиваков Б.Я., Потешкина Е.В. // Журн. аналит. химии. -2005. -60, № 9. -С. 909—916.
8. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -72, вып. 8. -С. 731—744.
9. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 9. -С. 36—42.
10. Джэйлс Ч., Инграм Б., Ключи Дж. и др. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.
11. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Химия, 1979.
12. Чеботарев А. Н., Маркова В. Г., Нгуен Данг Дык // Укр. хим. журн. -1991. -57, №10. -С. 1073—1077.
13. Скопенко В.В., Савранский Л.И. Координаційна хімія: Підручник. -Київ: Либідь, 1997.
14. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 21.10.2010

УДК 532.783 : 541.48

И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия и определен концентрационно-температурный интервал существования жидких кристаллов и стекол, а также исследованы электронные спектры поглощения жидкокристаллических расплавов и стекол в бинарной системе $\text{Na}_2\text{Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$.

ВВЕДЕНИЕ. Каприлаты металлов — представители нетрадиционного класса ионных жидких кристаллов алканоатов металлов — ионных металло-

мезогенов, характерными свойствами которых является широкий температурный интервал существования мезофазы, собственная ионная проводимость

© И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, 2011