



УДК 628.16

Влияние противоионов на мембранный транспорт при сверхпредельных плотностях тока

Шапошник В.А., Козадёрова О.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 17.06.2009 г.

Аннотация

В противоположность точке зрения М.В. Певницкой и С.Н. Ивановой в данной статье экспериментально и теоретически доказано существенное влияние природы противоионов на транспорт водородных и гидроксильных ионов при электродиализе с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами в области сверхпредельных плотностях тока. Для этого эксперименты были проведены методом избирательной поляризации одной из исследуемых мембран и дана квантово-химическая интерпретация различий потоков ионов для электролитов разной природы.

Ключевые слова: необратимая диссоциация, электродиализ, ионообменные мембраны, сверхпредельные плотности тока, водородная связь

Our notions about the irreversible dissociation of water molecules are based on electromigration from the interphase boundary between the solution and the membrane to the cathode and the anode of hydrogen and hydroxyl ions across ion-exchange membranes due to their unipolar conductivity. It is especially important that the ions formed from a water molecule hydrate and carry away a significant amount of water molecules from the interphase surface. The decrease of water concentration at the interphase surface is compensated by its molecular diffusion. The study of deionization of alkali metal salts showed that the maximal hydrogen ion fluxes were obtained for the ions with a low hydrogen bond the minimal for the great hydrogen bond between ionogenic groups and water molecules.

Key words: irreversible dissociation, electrodiagnosis, ion-exchanger membranes, overlimiting current density, hydrogen bond

Введение

Начало исследований переноса водородных и гидроксильных ионов через мембраны при высоких плотностях тока было положено еще в 1909 г., когда А. Бете с помощью розолой кислоты, используемой им в качестве кислотно-основного индикатора, наблюдал различную окраску раствора и поверхности мембран из коллодия, пергамента, желатина, яичного белка и агар-агара [1]. Т. Крессман и Ф. Тай, исследуя электродиализ с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами в 1956 г. установили, что при превышении предельных диффузионных плотностей тока избыточный ток переносят гидроксильные через анионообменные и водородные через катионообменные

мембраны [2]. Б. Кук установил, что генерация гидроксильных ионов на межфазной границе анионообменной мембраны и раствора значительно превышает генерацию водородных ионов на катионообменной мембране [3]. В дальнейшем большинство исследований генерации гидроксильных и водородных ионов проводились на биполярных мембранах [4-6]. При проведении экспериментов с биполярными мембранами, генерирующими на внутренней межфазной границе водородные и гидроксильные ионы, отсутствовала возможность варьирования состава противоионов и эта проблема не изучалась. В 1992 г. М.В. Певницкая и С.Н. Иванова, проведя эксперименты с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами при малом превышении предельных плотностей тока и близких концентрациях электролитов, пришли к выводу о том, что природа противоионов не влияет на генерацию ионов молекул воды [7]. Задачей настоящей работы является доказательство существенного влияния природы противоионов на скорости генерации водородных ионов через катионообменную и гидроксильных ионов через анионообменную мембраны при электродиализе, проводимым при сверхпредельных плотностях тока.

Методика эксперимента

Эксперименты были проведены в электродиализаторе представленном на рис.1. Его анод был изготовлен из платины, а катод был выполнен из нержавеющей стали. Межэлектродное пространство было разделено на семь секций чередующимися анионообменными гетерогенными мембранами МА-41 и катионообменными мембранами МК-40 производства ОАО «Щекиноазот». Каждая секция аппарата имела размеры $1 \times 1 \times 5 \text{ см}^3$.

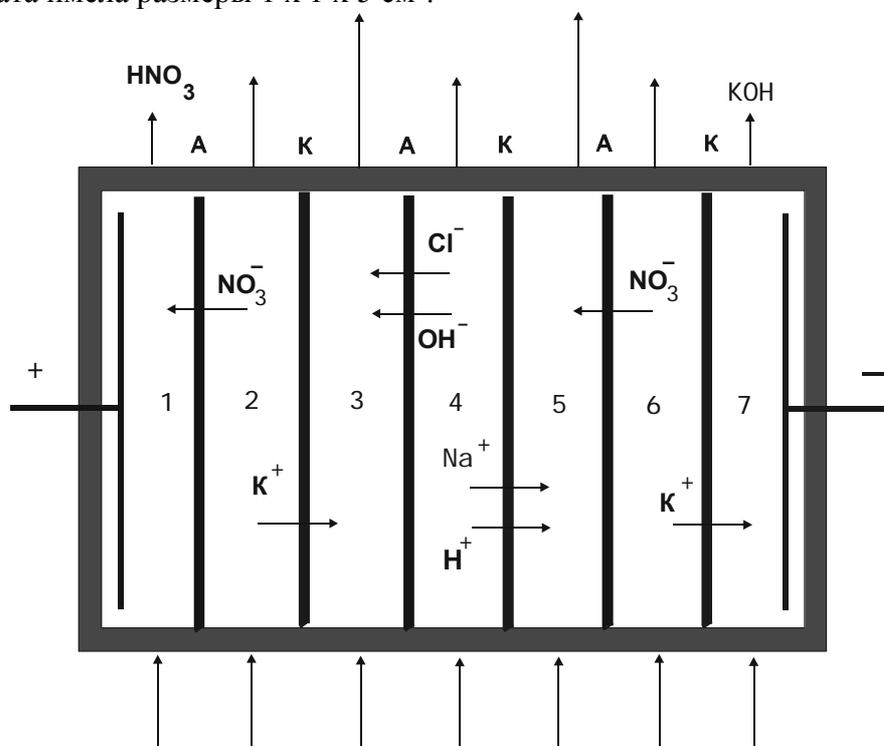


Рис. 1. Схема электродиализатора. А - анионообменные, К – катионообменные мембраны. 1-7 – номера секций

Особенностью проведенных экспериментов было применение метода избирательной поляризации мембран. Он был предложен при исследовании растворения малорастворимых электролитов электродиализом [8]. Настоящий вариант метода отличался тем, что в секцию деионизации 7 подавали исследуемый раствор электролита с концентрацией 0.01 М, а в секции деионизации 2 и 6 растворы нитрата аммония с концентрацией 0.50 М [9]. Большая концентрация соли в секциях 2 и 6 применялась для того, чтобы на катионообменной мембране, разделяющей секции 2 и 3, а также на анионообменной мембране, разделяющей секции 5 и 6 не достигалась предельная плотность тока. Вследствие этого предельная плотность тока превышалась только на катионообменной мембране, разделяющей секции 3 и 4, а также на анионообменной мембране, разделяющей секции 4 и 5. Это позволяло в секции концентрирования 3 анализировать только ионы, переносимые через катионообменную мембрану на любой стадии концентрационной поляризации, а в секции 5 анализировать ионы, переносимые через анионообменную мембрану. Генерация водородных ионов была исследована при пропускании через секцию различных солей щелочных металлов, а генерация гидроксильных ионов при пропускании через ту же секцию разных солей элементов VII группы. Растворы нитрата аммония были выбраны потому, что они не влияли на результаты пламенно-фотометрического определения катионов щелочных металлов и на результаты argentометрического определения фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов.

Результаты эксперимента

Рис. 2 показывает зависимость потоков водородных ионов от плотности тока при электродиализе 0.01 М хлоридов щелочных металлов. Минимальная скорость генерации водородных ионов была получена при электродиализе соли лития, имеющего минимальный радиус иона ($r = 0.6 \text{ \AA}$) среди щелочных катионов, и, вследствие максимального кулоновского взаимодействия, наибольшую энергию гидратации в сравнении с другими катионами щелочных металлов.

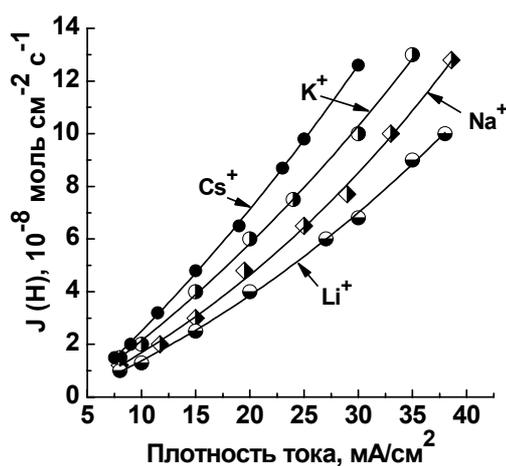


Рис. 2. Зависимость потоков водородных ионов через катионообменную мембрану МК-40 от плотности тока при электродиализе хлоридов щелочных металлов

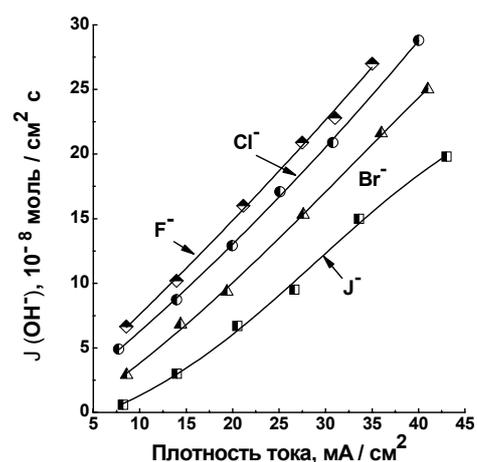


Рис. 3. Зависимость потоков гидроксильных ионов через анионообменную мембрану МА-41 от плотности тока при электродиализе галогенидов калия

Катионы натрия ($r = 0.95 \text{ \AA}$), калия ($r = 1.33 \text{ \AA}$) и цезия ($r = 1.99 \text{ \AA}$), имеющие большие размеры ионов имели меньшие величины ион – дипольного взаимодействия и, соответственно, меньшие энергии гидратации. Можно было сделать вывод о том, что чем больше удерживающая сила противоиона, тем меньше была способность молекул воды к диссоциации.

Однако эксперименты, проведенные с солями галогенидов, представленные на рис. 3, показали противоположный характер зависимости потоков генерации гидроксильных ионов. Наибольший поток генерации гидроксильных ионов был зарегистрирован при электролизе фторида, имеющего наименьший радиус иона (1.33 \AA) и наибольшую энергию гидратации по сравнению с другими галогенидами, а наименьший поток гидроксильных ионов при электролизе иодида (2.16 \AA), имеющего самую малую энергию гидратации в сравнении с другими галогенидами. Это исключило возможность объяснения последовательности скоростей генерации ионов, образующимися при диссоциации молекул воды, наибольшим электростатическим удерживанием молекул воды ионами.

Обсуждение результатов

Для решения проблемы начнем с того, что каждая молекула воды, находящаяся на границе раздела мембраны и раствора диссоциирует при тепловой флуктуации, вероятность которой очень мала. Однако, при наложении на электромембранную систему градиента электрического потенциала один из продуктов диссоциации, например водородные ионы на границе катионообменной мембраны и раствора, отводятся из области реакции, вызывая необратимую непрерывную диссоциацию. Вместе с мигрирующим ионом движется гидратная оболочка, вызывая электроосмотический поток. На межфазной поверхности происходит уменьшение концентрации молекул воды, образуя вакансии. Для поддержания стационарного процесса необратимой диссоциации на вакансии, которые образуются при обезвоживании мембранной поверхности, должны диффундировать молекулы воды из массы раствора. В массе раствора молекулы воды удерживаются силами ион - дипольного взаимодействия (гидратная вода) и водородными связями. Если иметь в виду первую гидратную оболочку ионов с положительной гидратацией, таких как литий, натрий, фторид, то энергии гидратации их оставляет сотни кДж/моль, что много больше, чем энергии водородной связи, имеющие порядок 20 кДж/моль. Отсюда можно сделать вывод, что для диффузии воды к вакансиям на поверхности мембраны необходим разрыв водородных связей молекул воды и их последующая диффузия под действием градиента химического потенциала.

В связи с этим мы обратились к квантовохимическим неэмпирическим расчетам структур сульфокатионообменников в формах щелочных металлов и анионообменников в формах анионов галогенов. Рис. 4 показывает структуру гидратированного сильнокислотного катионообменника КУ-2, из которого приготовлена мембрана. Расчет проведен неэмпирическим методом в базисном наборе функций 6-31^{**}. х.

Были проведены расчеты литиевой, натриевой, калиевой и цезиевой форм катионообменника и найдены минимальные расстояния между атомами водорода и кислорода в водородных связях. Расчет структуры анионообменной мембраны мы проводили с учетом химической реакции, которая при плотностях тока выше

предельных превращает четвертичные аммониевые основания при взаимодействии с гидроксильными ионами, образующимися при необратимой диссоциации воды, в третичные амины [10].

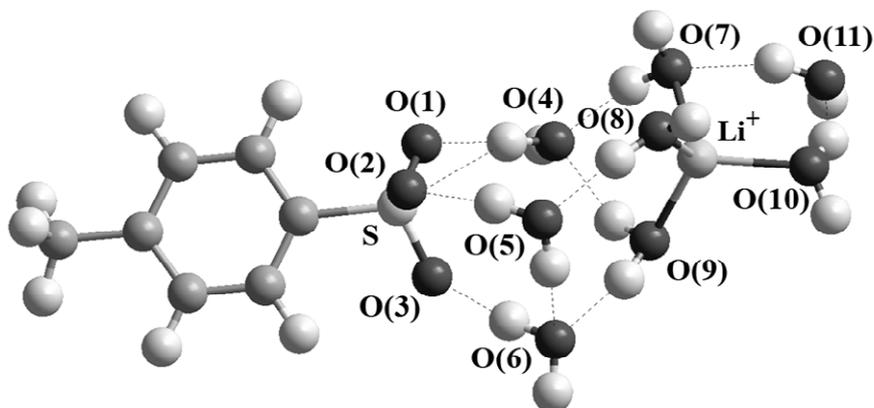


Рис. 4. Оптимизированная структура фрагмента сульфокислотной катионообменной мембраны

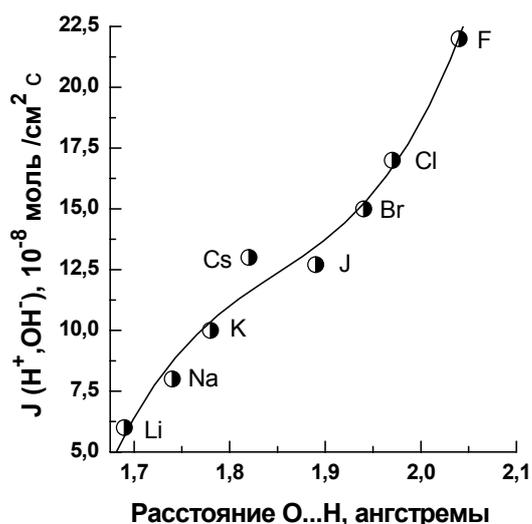
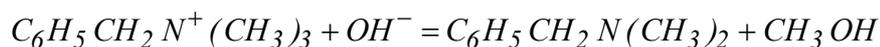


Рис. 5. Зависимость переноса гидроксильных ионов через мембрану МА-41 и водородных ионов через мембрану МК-40, образующихся при необратимой диссоциации воды при электродиализе с плотностью тока 28 мА/см² от длины наиболее слабой водородной связи в оптимизированных структурах литиевой, натриевой, калиевой, цезиевой форм катионообменной мембраны и фторидной, хлоридной, бромидной и иодидной форм анионообменной мембраны

В полученных структурах мы искали наиболее длинные, а, следовательно, наиболее слабые водородные связи и построили график скоростей генерации гидроксильных и водородных ионов как функций длины водородных связей. Наименьшая длина водородной связи, находившейся у сульфогруппы, была самой прочной, и максимально препятствовала отрыву от нее молекулы воды. Наибольшая длина водородной связи была у молекул воды вблизи метильной группы для фторидной формы анионообменника. Так как анион фтора имеет высокую

электронную плотность, которая смещается к ионогенной группе, то атом водорода в метильной группе становится более отрицательным, и водородная связь между ним и атомом кислорода соседней молекулы воды ослабляется

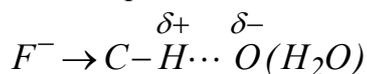


Рис. 5 показывает зависимость потоков генерации гидроксильных ионов через анионообменную мембрану и водородных ионов через катионообменную мембрану как функции наиболее длинных водородных связей. Наиболее прочными водородными связями в катионообменной мембране является те, которые образуют между собой гидратные молекулы воды сульфогруппы и противоионов. Наименее прочными являются водородные связи в третичных аминогруппах, водород которых образует водородные связи с атомом кислорода молекул воды.

Выводы

1. Генерация водородных ионов катионообменными мембранами и гидроксильных ионов анионообменными мембранами вызваны необратимой электромиграцией гидратированных противоионов.

2. Перенос гидратной воды противоионами через мембраны (электроосмос) приводит к обезвоживанию межфазных границ мембран, образованию вакансий на местах мигрировавших молекул воды, диффузии на них молекул воды, которые наиболее слабо удерживаются различными межионными и межмолекулярными взаимодействиями.

3. Превращение четвертичных аммониевых оснований в третичные амины, имеющие слабые водородные связи с молекулами воды, объясняет большую интенсивность генерации потоков гидроксильных ионов анионообменной мембраной в сравнении с потоками водородных ионов, генерируемыми катионообменной мембраной.

Список литературы

1. Bethe A., Toropoff T. // *Z. physik. Chemie.* 1914. Bd. 88. S. 686.
2. Kressman T.R.E., Tye F.L. // *Disc. Faraday Soc.* 1956. № 21. P. 185.
3. Cooke V.A. // *Electrochimica Acta.* 1961. V. 3. P.307.
4. Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Нефедова Г.З. // *Ж. физ. химии.* 1978. Т. 52. № 10. С. 2641.
5. Simons R., Khanarian G. // *J. Membr. Biol.* 1978. V. 38. P. 11.
6. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // *Успехи химии.* 1988. Т. 57. № 6. С. 1403.
7. Певницкая М.В., Иванова С.Н. // *Химия и технология воды.* 1992. Т. 14. № 9. С. 653.
8. Исаев Н.И., Шапошник В.А. В кн.: «Синтез и свойства ионообменных материалов». 1968. М.: Изд-во «Наука». С. 256.
9. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. // *Электрохимия.* 2008. Т. 44. № 9. С. 1155.
10. Simons R. // *Electrochimica Acta.* 1984. V.8. № 29. P. 151.

Шапошник Владимир Алексеевич - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Козадерова Ольга Анатольевна - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Shaposhnik Vladimir A.- Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Voronezh State University, e-mail: sh@sh.vrn.ru

Kozaderova Olga A. – Research student, department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Voronezh State University; e-mail: ok@chem.vsu.ru