

ОБРАЗОВАНИЕ АССОЦИАТОВ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ КАТИОНОВ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ В ПОЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

М. А. Казарян¹, И. В. Шаманин², И. В. Ломов²,
С. Ю. Долгополов², А. Н. Лобанов¹

Приведены результаты экспериментов по возбуждению колебаний поляризационных зарядов сольватированных ионов в водном растворе смеси нитратов церия и свинца при действии внешнего асимметричного электрического поля и вызванного этим процесса направленного движения сольватированных катионов церия и свинца. Показана применимость приближения существования в объеме раствора самосогласованного электрического поля для объяснения наблюдаемых частотных диапазонов проявления эффекта электроиндуцированного селективного дрейфа сольватированных катионов. Приведены результаты теоретического анализа возможности образования ассоциатов из сольватированных ионов.

Ключевые слова: сольватированные ионы, полярные диэлектрические жидкости, индуцированный селективный дрейф.

Состояние исследований. В экспериментах [1, 2] было обнаружено явление индуцированного селективного дрейфа катионных аквакомплексов в водных растворах солей под действием асимметричных электрических полей, частота которых не превышает десятков кГц. При этом сеточные электроды, помещенные в раствор и образующие поле, были изолированы от раствора, ток через границу раздела раствора и электрода отсутствовал. Действие переменного магнитного поля на водный раствор соли также возбуждало интенсивный массоперенос. Экспериментальные данные и теоретические

¹ Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kazar@sci.lebedev.ru.

² Томский политехнический университет, Томск, 634050, пр-т Ленина, 30; e-mail: shaman@phtd.tpu.ru.

оценки [3] показали, что возбуждение вращательно-поступательного движения сольватированных катионов (кластеров) с различными инерционными свойствами может быть положено в основу технологии разделения редкоземельных элементов в водных растворах их солей.

Позже было установлено, что при малых концентрациях соли в растворах, когда количество ионов в единице объема раствора много меньше количества молекул растворителя, то есть при концентрациях до 0.1 г/л, потенциал становится пренебрежимо малым на расстояниях, меньших расстояния между наиболее близко расположенными сольватированными ионами. Тогда плотность заряда есть не что иное, как плотность поляризованного заряда, образованного поляризацией молекул растворителя. При значительных концентрациях процесс сольватации точнее описывается в приближении существования самосогласованного поля в объеме раствора [4], а значения частот максимального проявления эффекта электроиндуцированного селективного дрейфа сильно зависят от значений концентраций.

Самосогласованное поле и колебания поляризованного заряда в растворе соли. В соответствии с представлением о самосогласованном поле существует такое распределение электрического поля в системе взаимодействующих заряженных частиц, которое создает распределение частиц, возбуждающее в свою очередь это поле. Раствор соли можно рассматривать как систему взаимодействующих катионов, анионов, положительно и отрицательно поляризованных молекул воды. Конечно, в растворе есть и неполяризованные молекулы воды, но их распределение (в первом приближении) не влияет на распределение заряженных частиц.

При определении пространственного распределения плотности поляризованного (наведенного полем ионов) заряда необходимо учитывать, что зарядовые состояния молекул растворителя, ассоциированных вокруг катионов, отличаются от зарядовых состояний молекул, находящихся в поле анионов [4].

Значение радиуса сольватированного катиона или аниона в приближении существования самосогласованного поля в растворе соли в жидком полярном диэлектрике можно оценить, воспользовавшись соотношением [4]:

$$r_{cl} \approx \left(\frac{8\pi e^2}{kT} Z^2 n_m \right)^{-0.5}, \quad (1)$$

где Z – валентность металла, соль которого растворена, n_m – концентрация молекул соли в растворе, если считать их недиссоциировавшими. Сольватированный ион можно

рассматривать как кластер, образованный центральным ионом и ассоциированными вокруг иона молекулами сольвента.

Соотношение (1) является следствием решения уравнения Пуассона для сферически симметричного распределения потенциала вокруг точечного заряда (катиона или аниона), которое имеет вид:

$$\varphi = \frac{C}{r} \exp(-\chi r), \quad (2)$$

где постоянная экранирования

$$\chi = \left(\frac{8\pi e^2}{kT} Z^2 n_m \right)^{0.5}. \quad (3)$$

Обратная величина $l = \frac{1}{\chi}$ называется длиной экранирования, и можно считать, что ее значение определяет значение радиуса сферы, в пределах которой выстраиваются поляризованные молекулы растворителя, и позволяет оценить значение радиуса сольватированного катиона. Поляризованные молекулы растворителя, находящиеся в пределах сферы действия электрического поля иона, экранируют его.

Т а б л и ц а 1

Частоты для ионов Y^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} при температуре 298 К
(приближение самосогласованного поля)

Катион	Радиус, r_d , мкм	Число молекул H_2O в сольватной оболочке, 10^{14} шт.	Кооперативное вращательное движение молекул H_2O , объединенных в сольватную оболочку относительно оси, проходящей на расстоянии $R = r_d$ от центра тяжести (ЦТ), Гц	Кооперативное вращательное движение молекул H_2O , объединенных в сольватную оболочку относительно ЦТ, Гц	Частота вращательного движения кластера как целого, Гц	Частота переходного колебательного движения во вращательное, Гц
Y^{3+}	12.73	2.891	0.496	1.73	0.86	0.87
Ce^{3+}	13.86	3.732	0.266	0.93	0.46	0.47
La^{3+}	13.84	3.716	0.268	0.94	0.46	0.47

В таблице 1 приведены значения частот, соответствующих различным составляющим вращательно-поступательного движения катионных аквакомплексов, и значения частот, соответствующих переходу колебательных движений во вращательные. При этом значения радиусов сольватированных катионов-кластеров определялись по соотношению (1) при температуре 298 К и концентрации соли в воде 2 г/л.

В этом приближении проявления эффекта электроиндуцированного селективного дрейфа катионных аквакомплексов следует ожидать при частотах электрического поля, составляющих единицы – десятки Гц. При этом, как следует из приведенного соотношения, размер кластера, образованного ионом и молекулами растворителя, образующего сольватную оболочку, обратно пропорционален квадратному корню из значения концентрации соли в растворителе. Значения частот, в свою очередь, обратно пропорциональны значению момента инерции кластера.

Момент инерции пропорционален приведенной массе кластера, то есть количеству молекул воды в сольватной оболочке $g = (r_{cl}/r_s)^3$, и квадрату радиуса кластера r_{cl}^2 . Здесь r_s – радиус молекулы сольвента. Получается, что момент инерции $I \sim r_{cl}^5$, а значения частот возбуждения различных составляющих движения $\nu \sim r_{cl}^{-5}$.

Таким образом, значения частот $\nu \sim n_m^{2.5}$.

Следует ожидать, что при увеличении концентрации соли в 3–5 раз значения частот возбуждения различных составляющих движения, определенные в приближении существования самосогласованного поля в растворе (см. табл. 1), возрастут в 15–60 раз.

Результаты экспериментов. Для проведения экспериментов по изучению процесса селективного дрейфа использовался водный раствор смеси солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, с концентрациями металлов 0.1 г/л.

В качестве метода количественной оценки изменений концентрации раствора был выбран спектрофотометрический анализ. Этот метод позволяет оценить содержание элемента по интенсивности линии поглощения в характеристическом спектре.

Анализ отобранных проб проводился на спектрофотометре EVOLUTION UV600 со спектральным диапазоном от 190 до 1100 нм. Погрешность установки длины волны, не более: 0.03 нм; погрешность воспроизведения не более ± 0.1 нм; фотометрический диапазон: оптическая плотность (А): –0.3–4; скорости исследований 0.05; 0.1; 0.2; 1; 2; 5 и 10 нм/с.

С помощью УФ-спектрометра были исследованы пробы растворов после экспериментов с параметрами:

– концентрация Се, г/л	0.1
– концентрация РЬ, г/л	0.1
– частота электрического поля, Гц	100 и 200
– температура окр. среды, °С	22
– давление, мм рт.ст.	747–752
– амплитуда первого (положительного) полупериода, В/см	78.9–98.7
– коэффициент асимметрии электрического сигнала	0.2; 0.5
– время воздействия электрического поля, ч	2^{15} ; 4^{30} , 8, 20.

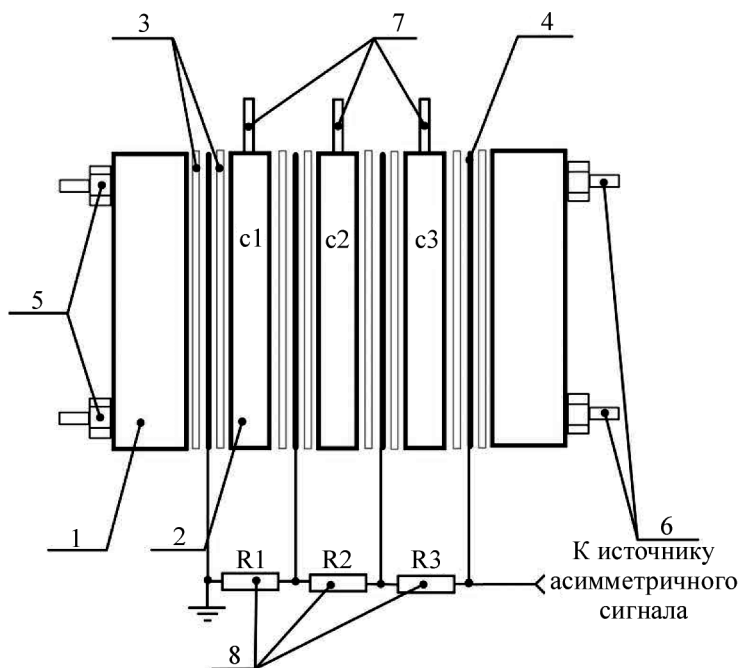


Рис. 1: Экспериментальная ячейка: 1 – боковые крышки (полиметилметакрилат); 2 – полые секции (полиметилметакрилат); 3 – резиновые уплотнения; 4 – потенциальные сетки высокой прозрачности (металл), покрытые электроизолирующим материалом; 5 – стягивающие гайки; 6 – шпильки; 7 – патрубки для подачи (отбора) раствора; 8 – резистивный делитель напряжения.

Чтение и обработка полученных спектров производилась с помощью программы VISIONpro. По кривым для растворов с известной концентрацией строился калибро-

вочный график, исходя из которого определялись концентрации катионов церия.

Экспериментальная установка включает в себя трехсекционную ячейку (рис. 1). Габаритные размеры ячейки: длина:ширина:высота – 102:10:10 см. Полезный (внутренний) объем – 320 мл. Ячейка состоит из трех секций с1 – с3 (рис. 1, поз. 2).

Отбор проб производился после 2^{15} ; 4^{30} , 8, 20 часов действия асимметричного поля высокой частоты на водный раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Ранее, в численных экспериментах [5], было показано, что в случае действия на раствор соли электрического поля с равными амплитудами напряженности в положительном и отрицательном полупериодах (“симметричное поле”) селективный дрейф сольватированных ионов не возбуждается. Только при наличии асимметрии электрического сигнала следует ожидать возбуждения эффекта селективного дрейфа.

На рис. 2 приведены экспериментальные результаты для случая действия “симметричного” поля.

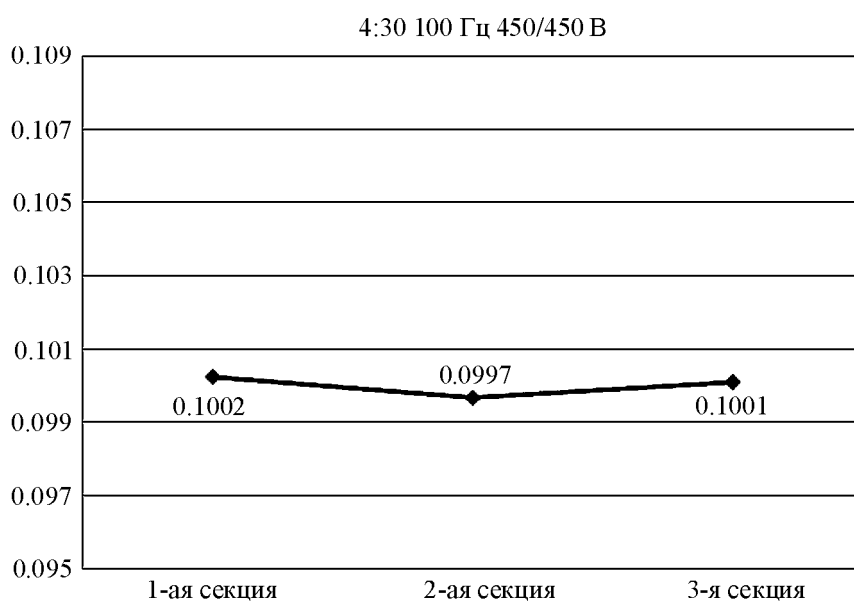


Рис. 2: Концентрации катионов церия (г/л) в экспериментальной ячейке после воздействия “симметричного” поля в течение 4 ч 30 мин 100 Гц, 450/450 В.

При воздействии на раствор “симметричного” поля, т.е. с коэффициентом асимметрии электрического сигнала равным единице, изменения концентраций по секциям не превысили 0.4% (рис. 2). Данные незначительные изменения можно объяснить погрешностью измерений.

При воздействии на раствор поля с частотой 200 Гц и коэффициентом асимметрии 0.5, при амплитуде положительного полупериода 600 В намечается тенденция к увеличению концентраций сольватированных катионов церия в первой и третьей секциях при обеднении раствора в центральной (второй) секции. Коэффициент разделения (при отборе в первой секции) составляет 1.015. При действии поля в течение 4:30 тенденция имеет неустойчивый характер.

При снижении частоты до 100 Гц, при неизменных остальных параметрах поля, тенденция к увеличению концентрации у заземленного электрода становится более отчетливой. В первой секции наблюдается заметный рост концентрации катионов церия, менее значимый рост заметен также во второй секции, при обеднении раствора сольватированными катионами в третьей секции. При этом длительность воздействия поля 4 ч 30 мин близка к оптимальному значению, так как коэффициент разделения (при отборе в первой секции) на этот момент составляет 1.054 (рис. 3), а при увеличении времени действия поля до 8-ми часов коэффициент разделения снижается до 1.026. Уменьшение времени воздействия поля до 2 ч 15 мин также снижает коэффициент разделения до 1.0166.

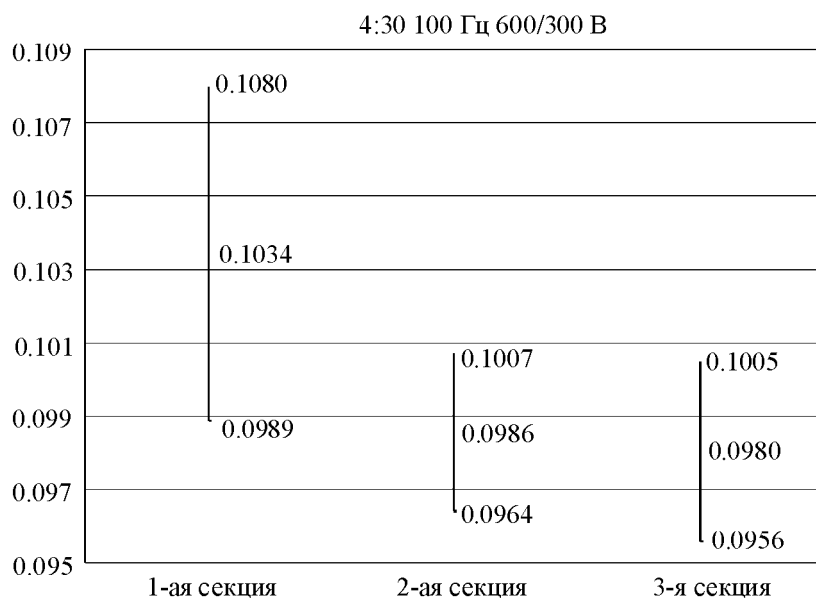


Рис. 3: Концентрации катионов церия (г/л) в экспериментальной ячейке после воздействия поля в течение 4 ч 30 мин 100 Гц, 600/300 В. Вертикальные линии – доверительный интервал.

Выполненные эксперименты доказывают возможность использования ранее обнаруженного явления электроиндуцированного селективного дрейфа сольватированных ионов в растворах солей под действием асимметричного электрического поля для организации технологического процесса обогащения растворов по целевому металлу. Результаты экспериментов подтверждают ранее полученные теоретические положения, в соответствии с которыми при высоких концентрациях соли (порядка 0.1 г/л) эффект индуцированного внешним электрическим полем селективного дрейфа сольватированных ионов в водном растворе возбуждается при относительно низких частотах. При этом интервал частот, в котором проявляется эффект при высоких концентрациях, находится между интервалом, характерным для низких концентраций солей [3] (одиночные ионы), и интервалом, границы которого определяются использованием значений радиусов сольватированных ионов, рассчитанных по соотношению (1) (самосогласованное поле). Остается предположить, что движение сольватированных ионов, возбуждаемое действием внешнего асимметричного электрического поля, носит более сложный характер или что кластеры формируются не одним ионом и ассоциированными вокруг него молекулами растворителя, а несколькими ионами.

Возможность формирования ассоциатов сольватированных ионов. Значение радиуса кластера, полученное в приближении существования в объеме раствора самосогласованного поля, вызывает очевидный вопрос – как оно соотносится с характерным значением расстояния между ионами, равномерно распределенными в объеме раствора?

Несложные оценки показывают, что в случае водного раствора гидратированного нитрата иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ при концентрации соли 10 г/л среднее значение расстояния между равномерно распределенными в объеме раствора ионами составляет около 100 нм (0.1 мкм). Это значительно меньше оценочных значений радиусов сольватной оболочки (радиусов кластеров), приведенных в табл. 1.

Противоречия в этом нет. Дело в том, что в приближении существования самосогласованного поля определяется значение постоянной экранирования, а обратная ей величина определяет радиус действия поля иона, в пределах которого молекулы растворителя “откликаются” на действие этого поля. Если быть более точным, то радиус кластера следует называть радиусом действия одиночного иона и иметь в виду, что в пределах этого радиуса могут находиться и другие ионы. При высоких значениях концентрации солей радиусы действия отдельных ионов перекрываются, кластер образован не одним, а несколькими ионами, имеющими “обобщенную” сольватную оболочку.

Можно оценить количество ионов, находящихся в пределах такой обобщенной сольватной оболочки. Для этого необходимо определить электростатическую энергию кластера-ассоциата, образованного заданным количеством сольватированных ионов, считая, что энергия кулоновского взаимодействия одноименно заряженных ионов (силы отталкивания) компенсируется энергией взаимодействия (силы притяжения) молекул растворителя, находящихся в пределах обобщенной сольватной оболочки.

Будем рассматривать ассоциат как шар радиуса r_{cl} , в объеме которого равномерно распределены n_i ионов, например, катионов. Если подсчитать электрическую энергию взаимодействия всех пар ионов, рассматривая (для начала) их как точки, примерно однородно распределенные по объему шара, то она будет равна

$$U_1 = \frac{3}{5} \cdot \frac{n_i \cdot (n_i - 1)}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{cl}} \cdot (z_i e)^2, \quad (4)$$

где z_i — кратность заряда иона, e — заряд электрона.

Будем рассматривать отдельный ион как шар радиуса r_i . Молекула растворителя, который является полярным диэлектриком, ориентирована по центрально-симметричному полю иона. Молекула является диполем, энергия которого в поле иона равна

$$U = -p_0 \cdot E, \quad (5)$$

где p_0 — дипольный момент молекулы растворителя: $p_0 = \alpha \cdot \epsilon_0 \cdot E$, где α — поляризуемость молекулы растворителя.

Как показано в работе [5], молекулы полярного растворителя ориентируются в пределах сферы, радиус r_* которой определяется из уравнения:

$$\frac{1}{r_*^2} \cdot \ln \frac{C_1}{r_*^a} \approx \frac{1}{\alpha} [(p_0^2 + 2 \cdot \alpha \cdot k \cdot T)^{1/2} - p_0], \quad (6)$$

где C_1 — константа, значение которой в системе СИ составляет 1 для ионов Y^{3+} и Se^{3+} , значение константы a в системе СИ для этих же ионов в случае водного раствора составляет $-1.951 \cdot 10^{-10}$.

Напряженность электрического поля в пределах этой сферы определяется соотношением [5]:

$$E_r(r) = \frac{1}{r^2} \cdot \ln \frac{C_1}{r^a}. \quad (7)$$

Получаем, что энергия взаимодействия (притяжения) одной молекулы растворителя с ионом

$$U_{si}(r) = -\alpha \cdot \epsilon_0 \cdot E(r)^2 = -\alpha \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{1}{r^4} \left[\ln \frac{C_1}{r^a} \right]^2. \quad (8)$$

Количество молекул растворителя в сольватной оболочке приближенно составляет $N_s \approx \left(\frac{r_*}{r_s}\right)^3$. Энергия притяжения всех молекул растворителя, ориентированных в поле и “прикрепленных” к иону:

$$U_s \approx -81 \cdot \frac{\alpha \epsilon_0}{r_* \cdot r_s^3} \left[\ln \frac{3^a \cdot C_1}{r^a} \right]^2. \quad (9)$$

Всего в состав ассоциата входит n_i ионов, поэтому суммарная энергия притяжения молекул растворителя, ориентированных в поле всех ионов, образующих ассоциат, составляет

$$U_2 \approx n_i \cdot U_s. \quad (10)$$

Энергия диполь–дипольного взаимодействия (притяжения) между двумя молекулами полярного растворителя для случая коллинеарного параллельного расположения диполей

$$U_{d-d} \approx -\frac{2 \cdot \mu^2}{4\pi\epsilon_0 d^3}, \quad (11)$$

где μ – постоянный дипольный момент молекулы растворителя, d – диаметр молекулы растворителя, точнее, диаметр сферы, в пределах которой отдельная молекула растворителя полностью размещается. Энергия диполь–дипольного взаимодействия всех пар молекул растворителя, находящихся в ассоциате и не попадающих в пределы сфер действия электрических полей отдельных ионов

$$U_3 \approx -\left(\frac{6}{5}\right)^3 \cdot \frac{n_s \cdot (n_s - 1)}{8\pi\epsilon_0 \cdot r_{cl}^3} \mu^2, \quad (12)$$

где $n_s \approx \frac{r_{cl}^3 - n_i \cdot r_*^3}{r_s^3}$ – количество молекул растворителя, находящихся в ассоциате и не ориентированных полями отдельных ионов. При определении U_3 учтено, что среднее значение $\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)$ по всем парам точек внутри шара радиуса r_{cl} равно $\frac{6}{(5 \cdot r_{cl})}$.

Суммарная электростатическая энергия ассоциата в первом приближении определяется как сумма

$$U \approx U_1 + U_2 + U_3. \quad (13)$$

Можно полагать, что минимум значения U должен соответствовать оптимальной конфигурации ассоциата, образованного n_i ионами, находящимися в пределах сферы радиуса r_{cl} . Обобщенная сольватная оболочка всех этих ионов образована молекулами растворителя, находящимися также в пределах сферы радиуса r_{cl} . Минимум значений U определяется простым дифференцированием общего выражения для U либо для фиксированного значения r_{cl} , либо для фиксированного значения n_i .

Решение уравнения $\frac{dU}{dn_i} = 0$ при заданном значении r_{cl} позволяет определить значение n_i , а решение уравнения $\frac{dU}{dr_{cl}} = 0$ при заданном n_i позволяет определить значение r_{cl} , соответствующее минимуму электростатической энергии. Организация простого итерационного процесса позволяет определить оптимальное сочетание пары значений n_i и r_{cl} , которое в первом приближении должно соответствовать оптимальной конфигурации ассоциата.

Решение уравнения $\frac{dU}{dn_i} = 0$ имеет вид:

$$n_i \approx \frac{b + c + d - 2d \left(\frac{r_{cl}}{r_s} \right)^3}{2b - 2d \left(\frac{r_*}{r_s} \right)^3}, \quad (14)$$

что позволяет определить оптимальное число катионов, образующих ассоциат радиусом r_{cl} . Константы, входящие в последнее выражение определяются по формулам:

$$\begin{aligned} b &= \frac{3}{5} \cdot \frac{(z_i \cdot e)^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{cl}}; \\ c &= 81 \cdot \frac{\alpha\epsilon_0}{r_* r_s^3} \cdot \left[\ln \frac{3^a C_1}{r_s^a} \right]^2; \\ d &= \frac{27}{125} \cdot \left(\frac{r_*}{r_s} \right)^3 \cdot \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{cl}^3}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для случая водного раствора соли церия при концентрациях порядка единиц г/л значения констант составляют: $b \approx 10^{-22}$, $c \approx 5 \cdot 10^{-20}$, $d \approx 3 \cdot 10^{-25}$. Для радиуса кластера (ассоциата) диаметром 20 мкм оценка, проведенная по соотношению (14), дает значение $n_i \approx 10^5$.

Проведенные теоретические оценки указывают на возможность образования ассоциатов-кластеров из сольватированных ионов в растворах солей в полярных диэлектрических жидкостях. Вероятно, действие внешнего периодического электрического поля с различными амплитудами напряженностей в полупериодах, вызывает направленное движение не отдельных сольватированных ионов, а ассоциатов-кластеров, образованных группами сольватированных ионов. Значительно большая масса ассоциата и, соответственно, большее значение момента инерции объясняет смещение диапазона проявления эффекта электроиндуцированного дрейфа сольватированных ионов в сторону меньших частот при концентрациях солей до 10 г/л, что хорошо согласуется с результатами экспериментов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. И. Бойко, М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов, Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7, 28 (2005).
- [2] В. И. Бойко, М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов, Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7, 23 (2006).
- [3] А. Л. Гусев, М. А. Казарян, И. В. Ломов и др., Альтернативная энергетика и экология, N 3(47), 88 (2007).
- [4] М. А. Казарян, И. В. Шаманин, Н. Н. Мельник и др., Химическая физика **28**(2), 20 (2009).
- [5] М. А. Казарян, И. В. Ломов, И. В. Шаманин, Альтернативная энергетика и экология, N 11, 150 (2007).

Поступила в редакцию 7 сентября 2010 г.