



Дискуссии

О статье В.А. Шапошника «Электростатическая теория селективности ионообменников»

Хамизов Р.Х., Долгоносов А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва

Статья [1] Владимира Алексеевича Шапошника, опубликованная в 2020 году в 1-м номере Журнала, возвращает нас к одной из ключевых проблем ионного обмена, а именно, к проблеме селективности ионообменников, исследование которой началось в 40-е годы прошлого столетия и продолжается до настоящего времени. Тем более, интересен взгляд крупного российского ученого, каким является автор статьи, на эту проблему, независимо от того, полностью согласен или нет читатель с его точкой зрения. Большинство из нас сформировало свои представления о селективности из двух классических обзоров, посвященных этой теме, а именно, главы: «Равновесие ионного обмена» из знакомой всем книги Ф. Гельфериха [2] и написанной Д. Райхенбергом главы: «Селективность ионного обмена» из книги «Ионный обмен» под ред. Я. Маринского [3] – первой (и единственной переведенной на русский язык) из продолжающейся серии монографий: *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*. В этих главах подробно описана история развития взглядов на селективность ионного обмена и основные подходы к этой проблеме, которые уже к середине 60-х годов были предложены в большом числе выдающихся работ Р. Баррера, В. Баумана и Дж. Эйхорна, Дж. Бойда, Г. Грегора и Л. Лазара, Дж. Эйзенмана, А. Качальского, С. Райса и Ф. Гарриса и многих других авторов. Существенный вклад в более поздние исследования внесли работы Э. Хёгфельда, Е.М. Кузнецовой а также Вольфганга Хёля. Систематизировать эти работы и подробно разобраться в них довольно сложно, так как селективность описывается с помощью совершенно разных модельных представлений и часто подается в упрощенном виде для того, чтобы выделить основные факторы или параметры для тех или иных ионообменных систем. Такими факторами могут быть учитываемые отдельно или в совокупности: объемы гидратированных ионов, осмотическое давление или механическое напряжение каркаса сшитых полимеров, дальнедействующее взаимодействие зарядов, ион-дипольные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, а параметрами могут быть рассчитываемые на основе этих факторов равновесные коэффициенты. Зачастую бывает трудно разобраться в таких коэффициентах, например, сложно сравнивать рассчитываемые по-разному значения термодинамических констант равновесия и коэффициентов активностей ионов в ионообменниках. Во многих работах в качестве стандартных условий для ионообменников принимаются условия для бесконечно разбавленного раствора электролита, и селективность ионного обмена определяется только отношением коэффициентов активностей двух конкурирующих ионов

в фазе ионита. В других работах в качестве стандартного состояния принимается любая моноионная форма (в условия стандартизации по Дж. Гейнсу и Г. Томасу или их различных модификаций). Тогда селективность определяется просто значением термодинамической константы обмена, которая в этом случае не равна единице. Однако есть параметр, который позволяет сравнивать результаты всех работ по избирательности ионообменника к одному противоиону по отношению к другому. Этот параметр – разница полных энергий взаимодействия противоионов с фиксированного ионом. При расчете таких суммарных энергий сложно правильно оценить вклад каждой из энергетических составляющих и определить сильные и слабые факторы, влияющие на селективность. Поэтому такие исследования вызывают у нас большой интерес.

На этом можно было бы завершить комментарии к дискуссионной работе В.А. Шапошника, если бы не опасение за неподготовленного читателя, который может принять предложенное в ней упрощенное рассмотрение проблемы селективности за истину в последней инстанции. Не каждого сегодняшнего молодого исследователя можно заставить подробно изучать давно опубликованные работы. В рамках комментариев к рассматриваемой статье или даже в рамках отдельной специальной статьи невозможно описать историю развития и иерархию теоретических представлений о ионообменной селективности. Однако следует коснуться некоторых ключевых моментов, что могло бы нам помочь в обосновании причин несогласия с некоторыми представлениями Владимира Алексеевича Шапошника.

Статья состоит из двух частей. В первой части, озаглавленной «Кулоновское взаимодействие в ионообменниках», рассматривается опубликованная в 1954 г., более 65 лет назад, работа молодого тогда исследователя – доктора Дж. Поли из Питтсбургского университета: «Предсказание катионообменного равновесия» [4]. Вторая часть статьи В.А. Шапошника называется «Коррекция электростатической теории методами квантовой химии», в этой части представлены результаты, которые сравниваются с результатами этой же работы [4] и которые показывают, что новые данные отличаются от старых. Получается так, что вся электростатическая теория сводится к «первому шагу», сделанному Дж. Поли, которая «скорректирована» в рассматриваемой работе. Нам кажется, что каждая новая коррекция или развитие какой-нибудь теории должна зиждется на рассмотрении последних результатов этой теории, а не выводов первоначальных работ, уже давно поправленных другими авторами. Если же вернуться к упомянутой работе [4], то она была даже не началом теории, а по сути – подгоночной моделью, где просто рассматривалась возможность использования формулы Кулона для взаимодействия точечных зарядов и где были проведены соответствующие элементарные расчеты разностей энергий такого взаимодействия для разных пар катионов при переборе опубликованных к тому времени значений радиусов гидратированных ионов. Дж. Поли показал, что наилучшим является использование параметра a_0 из теории Дебая-Хюккеля, а именно, радиуса наибольшего сближения катиона и аниона; при этом получаемые значения разностей энергий «выстраиваются» в соответствии с лиотропным рядом $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Для некоторых других пар ионов также получались величины, качественно соответствующие равновесным коэффициентам, опубликованным для сульфокатионитов с небольшой степенью сшивки. Дальнейшего продолжения эта работа не имела, она ничего не могла предсказать, лиотропный ряд можно было получить с помощью любой простой модели. Публикация Дж. Поли, наверное, осталась бы неизвестной, если бы Ф. Гельферих не сослался на нее; в 1959 году, возможно, это было еще интересно. Самая главная ошибка, допущенная в работе [4], состояла в том, что при таком большом различии между стоксовыми радиусами и параметром a_0 , степень и энергия дегидратации при

их расчете должны были быть соизмеримыми с энергиями кулоновского взаимодействия. Кроме того, к середине 50-х годов прошлого столетия экспериментально, для одного и того же сильнокислотного ионита с разной степенью сшивки и для катионитов с разной химической природой функциональных групп было получено несколько рядов селективности, отличающихся от лиотропного ряда.

С 1957 года начали выходить из печати работы Дж. Эйзенмана и соавторов (например, см. работу [5]), в которых была предложена весьма простая теория селективности ионного обмена, основанная на модели, учитывающей сумму энергий кулоновского взаимодействия и дегидратации иона при переходе из раствора в фазу ионообменника. В модели были заложены предположения: расстояние между взаимодействующими ионами соответствует сумме ионных радиусов в кристаллах соответствующих низкомолекулярных солей, в связи с этим гидратные оболочки катионов полностью поляризованы и находятся с внешней стороны от связи фиксированный ион – противоион. В соответствии с этим энергия дегидратации катиона при переходе из раствора в фазу ионита бралась равной половине полной энергии дегидратации. Все модельные параметры легко находились из таблиц. Теория Эйзенмана, несмотря на использованные в ней допущения, позволила качественно предсказать, что могут быть всего 11 рядов селективности для щелочных металлов, которые затем были подтверждены экспериментально. Д. Райхенберг [3] смог расширить возможности модели Эйзенмана для описания анионного обмена при учете не только энергий электростатического, но и близкодействующих взаимодействий. Однако использование модели кулоновского взаимодействия оставалось слишком грубым приближением. Годом раньше статьи Эйзенмана [5] в 1956 г. появилась знаменитая работа С. Райса и Ф. Гарриса [6] по статистической теории ионообменного равновесия, в которой электростатическая составляющая энергии взаимодействия выводилась в виде суммы по состояниям для множества микросостояний, соответствующих образованию отдельных ионных пар с разной энергией взаимодействия, причем эти энергии вычислялись с учетом экранирования кулоновских потенциалов за счет образования ионных атмосфер противоположного знака (как в теории Дебая-Хюккеля). Среднее значение диэлектрической постоянной в ионите вдали от ионов (более 12 \AA) считалось с учетом объемных долей воды и углеводородных цепей и составляло величину, меньшую чем значение для чистой воды. Кроме того, вводился параметр: эффективная диэлектрическая постоянная, значение которой при приближении к гидратированному иону уменьшалось до величин от 2 до 4. (в ближней гидратной оболочке некуда девать энергию внешнего электрического поля: вода уже поляризована, ориентирована и ведет себя как «масло»). Несмотря на громоздкость модели Райса и Гарриса, как и появившейся в эти же годы модели А. Качальского (более пригодной для сильно набухающих ионитов) на которой мы не можем останавливаться, современные компьютерные средства позволяют проводить расчеты как полных, так и электростатических энергий взаимодействия в ионообменниках.

Возвращаясь к статье В.А. Шапошника, мы не говорим, что нельзя использовать упрощенные модели, но такие модели должны быть физически оправданы. Например, и физики и химики легко приняли модель плоских конденсаторов В. Хёля и соавторов [7], позволяющую проводить расчеты экспериментально измеряемых коэффициентов равновесия ионного обмена. Однако некорректно, на наш взгляд, делать такую манипуляцию, которая делается и в рассматриваемой статье, и в предыдущей работе В.А. Шапошника [8]. Если принимается модель точечных зарядов, то какая бы она ни была грубой, расчет надо вести по формуле Кулона. Если Вы учитываете деполяризацию зарядов, то необходимо понимать, что придется описывать функции распределения потенциалов и зарядов и решать уравнение Пуассона. Нам кажется, что

нельзя поправлять расчеты с помощью использования величин дробных зарядов в точечной модели, так как в ней изначально никакая делокализация не предусмотрена. Никакой степени обобщения с помощью таких моделей нельзя добиться. Это приводит к такому же результату, как и введение каких-то подгоночных эмпирических параметров, разных для разных случаев. Легче просто запомнить таблицы известных равновесных коэффициентов. Опираясь на то, что эти параметры могут быть взяты из квантово-химических расчетов оптимизированных структур, как нам кажется, тоже не очень корректно, так как для больших молекулярных кластеров можно найти огромное множество очень близких по энергии структур, соответствующих локальным энергетическим минимумам. В литературе можно найти работы школы В.С. Солдатова по квантово-химическим расчетам для кластеров ионообменников, когда с использованием похожих программ получаются совершенно другие результаты. Авторы этих строк присутствовали на дискуссии Воронежской и Минской школ в связи с противоположными результатами по гидратации ионов в одних и тех же кластерах на одной из Кембриджских конференций по ионному обмену.

Еще один момент статьи [1], который остается непонятым, связан с тем, как использованы в одних и тех же балансовых расчетах энергетические параметры для кинетики и равновесия. Есть общепринятые и понятные подходы. Например, исходя из того, что в условиях равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, мы можем выразить константу равновесия реакции, пусть обмена ионов A и B , через отношение констант скоростей прямого и обратного процесса. Логарифмируя полученное соотношение и дифференцируя по температуре мы можем увидеть, что изменение энтальпии в реакции ионного обмена в изобарических условиях равно разности энергий активации прямого и обратного процесса.

$$\Delta H^0 = E_{A \rightarrow B} - E_{B \rightarrow A}$$

При изохоре эта разность соответствует изменению внутренней энергии. Нам кажется, что нельзя абсолютное значение одной энергии активации приравнять к суммарной свободной энергии взаимодействия противоиона и функциональных групп в ионообменнике. Есть некоторые особенности энергии активации диффузионного процесса, но и для него существует корректный подход, в соответствии с которым эта энергия может быть представлена как суммарная энергия взаимодействия («отрыва») диффундирующей частицы (иона) со средой и энергии трансляции этой частицы. Мы можем себе представить любое переходное состояние для рассматриваемой системы, даже газообразное, и оценить все энергетические затраты на получение такого несуществующего газа, но и в этом случае необходимо предусмотреть кинетическую энергию частиц, достаточную для их передвижения с учетом соответствующей вязкости среды. Для случая ионообменника наилучшей моделью переходного состояния является модельный раствор с определенными параметрами. Корректно было бы в энергетических оценках, которые делаются в статье в таблице [1], использовать не абсолютные значения энергии активации, полученные из измерений электропроводности, а разности, полученные предварительным вычитанием из этих величин значений энергий активации диффузии соответствующих ионов в растворе.

Возможно, что краткий объем статьи [1] не позволил автору детально разъяснить свой подход, но и в предыдущей статье [8], на наш взгляд, есть такие же не совсем понятные моменты, не соответствующие классическим термодинамическим представлениям. Кроме того, нельзя также не заметить того, что в ее критической части не совсем точно интерпретирована мысль автора работы [4], касающаяся диффузии. В [8] написано: «В то же время ионная связь рассматривалась как единственная определяющая роль селективности иона при диффузии в ионообменниках» Нам кажется, что мысль Дж. Поли была другой, она состояла в том что, если бы радиусы

гидратированных катионов были больше, чем поры сульфокатионита, то затрудненность диффузии таких катионов влияла бы на его равновесные свойства.

Кроме того, при описании диффузии в ионообменниках (и в других средах, где может происходить не только передвижение, но и накопление ионов) существует еще одна связь между равновесными и кинетическими параметрами*.

**В дополнении к дискуссионному материалу д.х.н. Р.Х. Хамизова редакция приводит замечания д.х.н. А.М. Долгоносова по связи равновесных и кинетических параметров при описании диффузии в ионитах (прим. Главного редактора)*

Интересная статья В.А. Шапошника ставит ряд вопросов о природе селективности ионообменников и прежде всего: какие силы определяют взаимодействие неподвижных заряженных групп ионообменников и противоионов в водных растворах. Автор делает вывод о серьезном вкладе в энергию взаимодействия водородных связей. Для подтверждения своего вывода автор помимо данных экспериментов использует квантово-механическое моделирование системы, сильно усложняющее картину.

Полученные результаты имеют дискуссионный характер. Здесь хотелось бы отметить следующие моменты.

1. Нецелые заряды в таблице для частиц сильных кислот и оснований противоречат хорошо проверенным теориям электролитов. Они возможны как эффективные заряды только для не полностью диссоциирующих веществ.

2. В формуле (2) не учитывается зависимость коэффициента диффузии иона в воде от температуры.

3. Смысл метода определения энергии активации (ЭА) по измерению электропроводности сорбента содержится в формуле для коэффициента внутренней диффузии:

$$D = \frac{D_{liq}}{1 + \Gamma},$$

где Γ – коэффициент распределения иона.

Удельная электропроводность пропорциональна коэффициенту диффузии в изучаемой среде:

$$\ln \frac{\kappa_2}{\kappa_1} = \ln \frac{D_2}{D_1} = \ln \frac{D_{liq2}}{D_{liq1}} - \ln \frac{\Gamma_2 + 1}{\Gamma_1 + 1} = \ln \frac{D_{liq2}}{D_{liq1}} + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Таким образом, вместо (2) следует записать:

$$E_a = \frac{R \left(\ln \frac{\kappa_2}{\kappa_1} - \ln \frac{\kappa_{liq2}}{\kappa_{liq1}} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = E_{a,(2)} - \frac{R \ln \frac{\kappa_{liq2}}{\kappa_{liq1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$

В справочниках можно найти зависимости удельных электропроводностей ионов в воде от температуры. Для 20°C ($T_1 = 293\text{K}$) и 60°C ($T_2 = 333\text{K}$) они различаются примерно в 2 раза, т.е. отрицательная поправка составит примерно 14.0 кДж/моль. Итоговая величина, полученная после вычитания этой величины из табличных величин статьи, хорошо объясняется доминированием в ЭА кулоновского члена с традиционно понимаемыми целочисленными зарядами (табл.). Среднее значение ЭА, приходящееся на единичный заряд, равно 6.5 кДж/моль, которое даже при сделанной здесь грубой оценке не сильно отклоняется от конкретных величин (± 1.6 кДж/моль).

Противоион	Заряд z	$E_a = E_{a(2)} - 14.0$, кДж/моль	E_a/z , кДж/моль
Na^+	1	7.7	7.7
Ca^{2+}	2	13.2	6.6
Al^{3+}	3	24.4	8.1
Cl^-	1	6.4	6.4
SO_4^{2-}	2	10.6	5.3
PO_4^{3-}	3	14.8	4.9

Наконец, для читателей статьи [1] остается неясной взаимосвязь между селективностью ионообменников и водородной связью. Не хотелось бы впадать в критиканство и писать, что в рассматриваемой статье, как и в других статьях замечательной школы В.А. Шапошника, после получения в ряде весьма приближенных расчетов величин, близких к энергии водородной связи, авторы не смогли избежать искушения и допустили «примат» водородной связи во всем. Может быть и так, что авторы пока сами до конца не исследовали закономерности, связанные с влиянием водородной связи на равновесие и кинетику ионного обмена. Не исключено, что в будущем этот подход, основой которого явились квантово-химические расчеты, станет хорошим инструментом в исследованиях ионообменников и позволит более универсальным образом описывать ионообменные системы, в которых трудно количественно описать эффекты гидратации – дегидратации. Эти эффекты, как известно, вносят важный вклад в энергетику взаимодействий, с ними связаны температурные зависимости коэффициентов селективности ионообменников [9].

В заключение хочется пожелать В.А. Шапошнику и его сотрудникам дальнейшего развития темы селективности ионообменников, вызывающей такой большой интерес.

1. Шапошник В.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. № 1. С. 48-53.
2. Гельферих Ф. Иониты. М., Изд-во Ин-стр. лит., 1962. 490 с.
3. Ионный обмен/п. ред. Я. Маринского. М., Изд-во Мир, 1968, 565 с.
4. Pauley J.L. // *J. Amer. Chem. Soc.*. 1954. Vol. 76. pp. 1422-1425.
5. Eisenman G., Rudin D.O., Casby J.U. // *Science*. 1957. Vol. 126. pp. 831-834.
6. Rice S.A., Harris F.E. // *Z. physik. Chem.* 1956. B. 8. pp. 207-215.
7. Horst J., Hoell W.H., Eberle S.H. // *React. Polym.* 1990. Vol. 13. pp. 209-231.
8. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. // *J. Membrane Science*. 2016. Vol. 498. pp. 86-93.
9. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A. // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70. pp. 521-530.