

УДК 544.723

ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ДИСПЕРСНОГО ЛЬДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ФОНЕ KCl

© 2024 г. В. И. Федосеева^{а,б, *}

^аИнститут мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, Якутск, Россия

^бСеверо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

*e-mail: vifgoreva@gmail.com

Поступила в редакцию 19.07.2023

После доработки 10.10.2023

Принята к публикации 12.10.2023

Исследовано сорбционное взаимодействие муравьиной, уксусной, монохлоруксусной, трихлоруксусной кислот с поверхностью дисперсного льда из водных растворов с фоновым электролитом KCl. Характер изотерм сорбции для всех кислот идентичен. Интегральные и дифференциальные формы кривых свидетельствуют, что при малых концентрациях кислоты переходят из раствора в квазизжидкую пленку поверхности льда пропорционально концентрации. При повышении концентрации кислоты происходит подплавление твердой фазы льда, прилегающей к пленке, с увеличением сорбируемого количества вещества. Затем на поверхности частиц формируется адсорбционный слой органических молекул, препятствующий дальнейшей сорбции кислот.

Ключевые слова: дисперсный лед, квазизжидкая пленка, сорбция, карбоновые кислоты.

DOI: 10.31857/S0044453724040069, **EDN:** QFFMTJ

В настоящее время достоверно известно, что на поверхности твердых веществ в области температур, близких к температуре плавления, существует разупорядоченный слой, который называют квазизжидким. Его появление связывают с так называемым предплавлением [1]. Исходя из общих знаний о равновесном состоянии гетерогенных систем, можно предположить, что наличие такого слоя может быть обусловлено стремлением системы тем или иным образом снизить величину поверхностной энергии на границе раздела твердой фазы с газообразной, жидкой и даже твердой [2, 3].

Квазизжидкая пленка на поверхности льда существует при отрицательных температурах в области значений, наблюдаемых в естественных условиях в мерзлых системах. Разупорядоченный слой экспериментально изучался физическими методами многими авторами, что позволяло оценивать его толщину, интервал температур, в котором он существует,

и некоторые его физические свойства, среди которых следует отметить диффузионные свойства молекул воды [4]. Коэффициент самодиффузии молекул воды в квазизжидком слое ($\sim n \times 10^{-6}$ см²/с) лишь на порядок ниже, чем в жидкой фазе воды ($\sim n \times 10^{-5}$ см²/с) [5], что предполагает возможность проявления этим слоем растворяющих свойств.

Экспериментально их проявление было подтверждено при изучении поверхностных свойств дисперсного льда методом сорбции органических веществ из растворов в гидрофобном органическом растворителе [6]. В большей степени сорбировались вещества, характеризующиеся высокими значениями коэффициента распределения между водой и органическим слоем в обычных условиях [5]. Примечательно, что из широкого ряда опробованных органических веществ активно взаимодействовали с поверхностью дисперсного льда низшие карбоновые кислоты, галогензамещенные уксусной

кислоты и низшие спирты [6]. Переход веществ из гидрофобного растворителя в квазижидкий слой льда должен быть обусловлен наличием в их молекулах полярных групп. На основании этого, по-видимому, оказались результативными исследования роли дисперсного льда в качестве неподвижной фазы в жидкостной хроматографии [7].

Переходный квазижидкий слой существует и в водных системах, что было показано при исследовании сорбционным методом поверхностных свойств дисперсного льда, контактирующего с водным раствором, содержащим молибдат-анионы на фоне KCl [8]. Закономерности сорбции ионов MoO_4^{2-} при разных значениях pH хорошо интерпретировались с точки зрения структурирующего влияния гидроксильных ионов на свойства переходного квазижидкого слоя. Такой подход подтвердился в экспериментах с добавлением вместо гидроксид-анионов ионов магния [9], также обладающих способностью структурировать воду.

Для получения новых данных, характеризующих свойства квазижидкого слоя поверхности дисперсного льда, граничащего с водным раствором, следовало развивать сорбционные исследования с использованием, например, карбоновых кислот, активно проявивших себя в сорбционных экспериментах с гидрофобным растворителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в подземной лаборатории Института мерзлотоведения СО РАН, расположенной в толще многолетнемерзлых пород, при естественных температурах ($-3 \div -4^\circ\text{C}$). Температура измерялась при проведении каждого эксперимента. Все использованные реактивы имели квалификацию «х.ч.». Для создания условий сосуществования льда с водным раствором использовался электролит KCl, концентрация которого выбиралась в соответствии с диаграммой состояния системы соль–вода [5] и составляла в указанном температурном интервале 0.9–1.20 моль/л после пересчета данных [5]. В подготовленном растворе KCl растворялись кислоты: уксусная, муравьиная, монохлоруксусная, трихлоруксусная — в количествах, достаточных для достижения их концентрации в интервале значений до $n \times 10^{-3}$ моль/л.

В качестве дисперсного льда использовались образцы снега, отбираемого за городом с наветренной стороны в конце длительного обильного снегопада. Учитывая необходимость достижения фазового состояния, соответствующего температуре окружающей среды, образцы предварительно выдерживались в условиях подземной лаборатории не менее месяца.

При проведении сорбционных исследований две серии растворов по 25 мл с разными концентрациями кислот выдерживались в условиях подземной лаборатории в течение суток. Затем в каждый из растворов добавлялись льдинки, приготовленные из 5 мл дистиллированной воды, что должно было корректировать фазовое равновесие в системе лед — водный раствор. Через сутки к растворам одной из серий добавлялась навеска снега. Из-за малой удельной поверхности кристаллов снега [6] необходима как можно большая навеска. Максимально возможное количество добавляемого дисперсного льда, обеспечивающее достаточное для анализа количество раствора, отделяемого от сорбента через сутки, составляло 6 г. Концентрация кислоты в растворе до и после добавления навески снега определялась титрованием свежеприготовленным раствором NaOH с использованием калибровочного графика при каждом проведении анализа. По разнице определяемых концентраций рассчитывалась величина сорбции кислоты дисперсным льдом. Все эксперименты были выполнены инженером-химиком Аянитовой Т.М.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формы интегральных изотерм сорбции исследованных кислот (рис. 1) подобны, что выражается в наличии трех характерных областей. При низких концентрациях величина сорбции кислот изменяется практически пропорционально концентрации. С последующим ее увеличением наблюдается быстрый рост сорбции, непременно замедляющийся в точке перегиба с достижением насыщения.

Различие состава, строения и, соответственно, физико-химических свойств рассматриваемых кислот должно проявляться в разном отношении их как к водному раствору, содержащему фоновый электролит KCl, так и к квазижидкой пленке льда. Этот факт определяет различия количественных характеристик изотерм сорбции

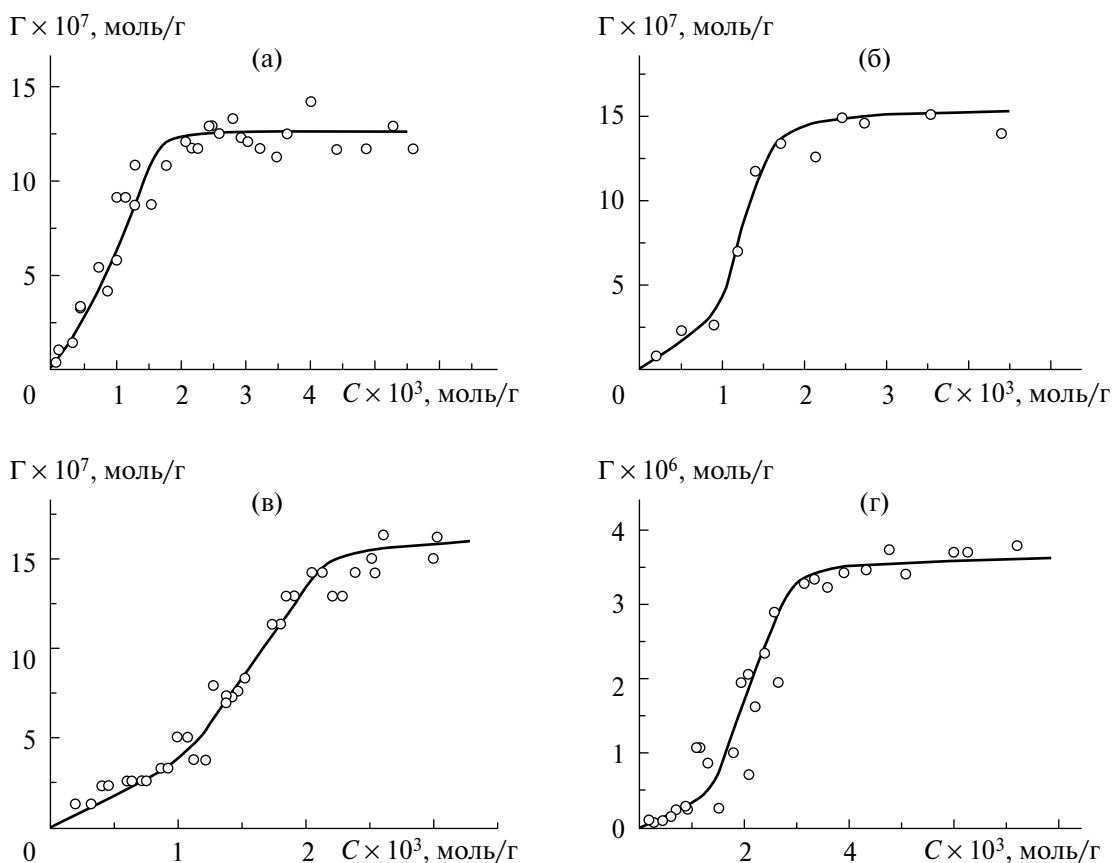


Рис. 1. Интегральные изотермы сорбции карбоновых кислот на поверхности дисперсного льда из водного раствора с фоновым электролитом KCl: уксусной (а), муравьиной (б), монохлоруксусной (в) и трихлоруксусной (г).

и вызывает определенные затруднения при интерпретации совокупных результатов. Некоторая неопределенность вносится также оттого, что проведение экспериментов в условиях естественных температур подземной лаборатории предполагает возможное изменение температуры от периода к периоду на несколько десятых градуса, иногда даже в пределах одного эксперимента, длящегося до трех суток. Несмотря на это, общий вид изотерм сорбции (см. рис. 1) предполагает некоторое подобие в распределении кислот между раствором и поверхностью дисперсного льда. Формы сорбционных кривых, строго говоря, должны соответствовать характеру распределения в системе протонов, поскольку изменение концентрации кислот в результате сорбции определялось методом нейтрализации. На этом основании интерпретация результатов была проведена с использованием значений pK_a , составляющих для исследованных кислот 4.76 (CH_3COOH), 3.75 (НСООН), 2.86 (CH_2ClCOOH), 0.70 (CCl_3COOH) [10].

Представление изотерм сорбции в дифференциальной форме (рис. 2) позволяет показать изменение характера распределения кислот в системе в зависимости от концентрации под другим углом зрения. Постоянство производной в начале кривых подтверждает, что при малых концентрациях молекулы кислот поступают в квазижидкую пленку льда пропорционально концентрации. Следует напомнить, что основные параметры пленки должны соответствовать концентрации фоновых электролитов [5], более чем на два порядка превышающей концентрацию кислот. В последующем сорбция кислот достаточно резко возрастает (см. рис. 1, 2). Этот факт может быть следствием подплавления граничащей с квазижидкой пленкой твердой фазы льда, приводящего к увеличению толщины пленки. Последнее обуславливает, соответственно, увеличение сорбции веществ. При дальнейшем возрастании концентрации кислоты сорбция замедляется. Этим отражается установление нового равновесия, где более

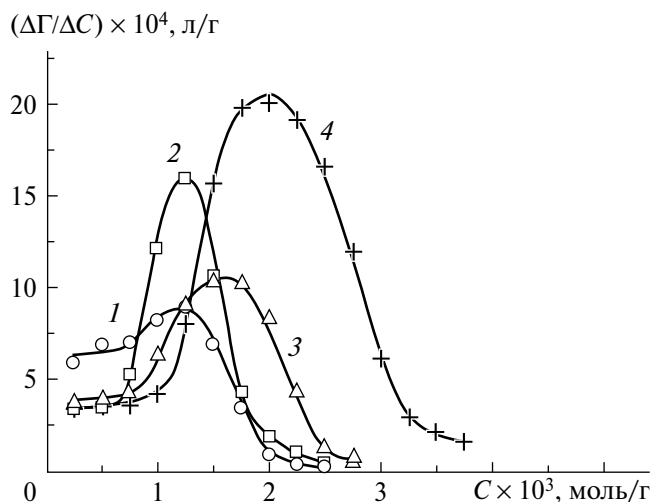


Рис. 2. Дифференциальные изотермы сорбции карбоновых кислот на поверхности дисперсного льда из водного раствора с фоновым электролитом KCl: уксусной (1), муравьиной (2), монохлоруксусной (3) и трихлоруксусной (4).

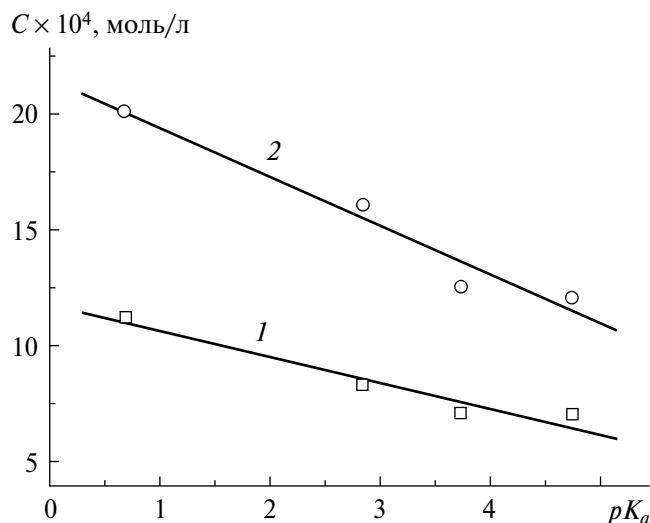


Рис. 3. Зависимости концентрации кислоты, соответствующей началу (1) и завершению (2) замедления подплавления фазы льда, граничащей с квазижидкой пленкой, от показателя кислотности.

важную роль играет граница раздела квазижидкой пленки с объемным раствором.

Начало замедления сорбции определяется на интегральных кривых точками перегиба, а на дифференциальных, соответственно, максимумами. Концентрации, связанные с точками перегиба, для кислот различны. Обратная линейная взаимосвязь их с показателями кислотности (см. рис. 3, линия 1) свидетельствует о том, что подплавление твердой фазы льда для более сильных кислот начинает замедляться при более высоких концентрациях. Следовательно, с увеличением кислотности в квазижидкую пленку в целом может переходить большее количество кислоты. Концентрации кислот, обуславливающие завершение процесса подплавления, также линейно взаимосвязаны со значениями показателя кислотности исследованных карбоновых кислот (см. рис. 3, линия 2). Линейные зависимости 1 и 2 характеризуют разные процессы, поэтому имеют разные углы наклона по отношению к осям координат.

Наблюдаемое замедление сорбции обусловлено, по-видимому, адсорбцией молекул кислот на поверхности частиц льда, граничащей с раствором, что препятствует их миграции из раствора в квазижидкую пленку. Основанием для такого предположения является факт замедления сорбции молибдат-анионов на поверхности

дисперсного льда в присутствии добавленного к раствору этанола [11]. Увеличение концентрации последнего до 10^{-3} моль/л приводило к агрегированию частиц льда, то есть к гидрофобизации их поверхности, возможной лишь из-за адсорбции на них молекул спирта с обращением неполярных групп к водному раствору.

Таким образом, квазижидкая пленка поверхности льда, контактирующего с водным раствором фонового электролита, содержащим карбоновые кислоты, проявляет по отношению к ним растворяющие свойства. Толщина пленки может возрастать при повышении содержания кислоты в системе за счет подплавления прилегающей к пленке твердой фазы льда, сопровождаемого увеличением сорбции кислот. При определенной для каждой из них концентрации подплавление замедляется вследствие адсорбции молекул кислот на границе раздела частиц льда с раствором, препятствующей дальнейшей миграции кислот в квазижидкую пленку.

Тенденция в распределении карбоновых кислот, выявленная в данной работе, безусловна. Для более полного раскрытия феномена квазижидкой пленки льда необходимо увеличить объем экспериментальных исследований физико-химических свойств поверхности дисперсного льда разными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dash J.G., Rempel A.W., Wettlaufer J.S.* // *Rev. Mod. Phys.* 2006. V. 78. P. 695.
2. *Waso K., Jusuke M., Moon S.K., Hideaki K., Shigeyuki K.* // *J. Ceram. Soc. Jap.* 1977. V. 85. № 980. P. 185.
3. *Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В. и др.* // Докл. РАН. 2009. Т. 423. № 6. С. 801.
4. *Ушакова Л.А.* ЯМР дисперсного льда: Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1975. 24 с.
5. Справочник химика. Т. III. М.-Л.: Химия, 1965. 1008 с.
6. *Федосеева В.И.* Физико-химические закономерности миграции химических элементов в мерзлых грунтах и снеге: Дисс. ... докт. хим. наук. Томск: ТГУ, 2000. 298 с.
7. *Tasaki Y., Okada T.* // *J. Chrom. A.* 2008. V. 1189. № 1–2. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.08.050>
8. *Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф.* // Коллоидн. журн. 2010. Т. 72. № 4. С. 574. [*Fedoseeva V.I., Fedoseev N.F.* // *Coll. J.* 2010. V. 72. № 4. P. 583.]
9. *Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф., Бурнашева М.П.* // Там же. 2015. Т. 77. № 6. С. 812. [*Fedoseeva V.I., Fedoseev N.F., Burnasheva M.P.* // *Coll. J.* 2015. V. 77. № 6. P. 821.]
10. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
11. *Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф., Бурнашева М.П.* // Криосфера Земли. 2018. Т. XXII. № 1. С. 27. <http://www.izdatgeo.ru>. DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2018-1(27-31) [*Fedoseeva V.I., Fedoseev N.F., Burnasheva M.P.* // *Kriosfera Zemli.* 2018. V. XXII. № 1. P. 25. (<http://www.izdatgeo.ru>)] DOI: 10.21782/EC2541-9994-2018-1(25-28)