

## УРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ИОНИТА В СМЕШАННОЙ БИИОННОЙ ФОРМЕ

В. А. Кузьминых, В. Ф. Селеменев

*Воронежский государственный университет*

Представлена неструктурированная трехпараметрическая модель не полностью диссоциирующего ионита в смешанной бионной форме, основанная на строгом термодинамическом анализе равновесного химического состава его фазы в условиях образования противоионами с фиксированным ионом ионных пар различной устойчивости. Исходя из принятых представлений, выведено уравнение диссоциации ионита в смешанной бионной форме, выражающее закон разбавления Освальда в обобщающем брутто-ионном виде. Выявлены зависимости усредненных по противоионному составу брутто-«констант» устойчивости, образованных с фиксированным ионом ионных пар, степени диссоциации и коэффициента селективности ионита в смешанной бионной форме от степени его превращения в конечную форму, а также взаимосвязь между основными брутто-характеристическими функциями ионного обмена. Представляемая модель позволяет обосновать область и границы неизоселективности не полностью диссоциирующего ионита, а также — возможность и условия обращения его селективности при переходе из менее диссоциированной ионной формы в более диссоциированную (и обратно) — даже при идеальном обмене однозарядных ионов.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из наименее разработанных проблем теоретической химии ионного обмена является управление селективностью ионита, как правило зависящей от ионного состава взаимодействующих фаз и определяющей тем самым конечные результаты ионообменного разделения [1—11]. Поэтому на практике для характеристики ионообменных равновесий применяется формальное брутто-ионное описание с использованием регрессионного анализа зависимости брутто-коэффициента селективности от степени превращения ионита в конечную ионную форму [11—12]. Такой вынужденный подход требует большого объема экспериментальных данных и не позволяет достаточно надежно экстраполировать результаты регрессии на другие условия [11—12], поскольку является физико-химически непротиворечивым лишь в условиях полной диссоциации ионита, когда, в соответствии с теорией [1—8], коэффициент селективности приобретает смысл термодинамической константы ионного обмена и обсуждаемой проблемы в принципе не существует. Однако, как только ограничения на полную диссоциацию ионита снимаются (при прочих равных условиях), проблема неизоселективности становится уже в полной мере актуальной [13—14]. На это косвенно указывают и представленные в литературе обобщенные экспериментальные данные, согласно которым наблюдаемая степень диссоциации, даже у сульфокати-

онитов, не превышает 30—70% [15—16], а их коэффициенты селективности не постоянны — с устойчивой тенденцией к уменьшению по мере превращения ионита в конечную ионную форму и обращением селективности в ряде случаев [2—3, 6—11]. Цель данной работы — показать, что совместные проявления наблюдаемых тенденций не случайны, а взаимообусловлены и характеризуются определенной, допускающей количественное выражение, причинно-следственной связью.

В развитие выбранного направления [12—26] исследование проводилось в предельно идеализированных условиях, исключающих возможность проявления факторов неидеальности процесса, неоднородности структуры ионита, электроселективности, частичной диссоциации взаимодействующего с ионитом низкомолекулярного электролита во внешнем растворе, а также других возможных факторов [2—11], кроме одного — фактора неполной диссоциации ионита — как статистически наиболее вероятного [9, 15—16] и потому рассматриваемого в первом ряду возможных причин.

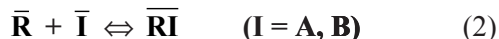
### ИДЕАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ НЕ ПОЛНОСТЬЮ ДИССОЦИИРУЮЩЕГО ИОНИТА

Представляемый физико-химический подход основан на строгом термодинамическом анализе равновесного химического состава ионита гелевого типа, рассматриваемого как не полностью диссоциирующий полиэлектролит с равномерно распределенными фиксированными ионами  $R$ , при идеальном эквивалентном обмене его противоио-

нов **A** на равновзарядные ионы **B** из смеси двух сильных низкомолекулярных электролитов (**I-X** : **I = B, A**) с общим кооном (**X**):



— в условиях образования противоионами ионных пар с фиксированным ионом  $\bar{R}$  внутри фазы ионита и их частичной диссоциации:



При этом, в первом приближении, структура и объем полимерной основы, сшивающей фиксированные ионы **R**, различие в гидратации противоионов (**A** и **B**), как в диссоциированном так и в недиссоциированном состоянии, а также различные возможности их влияния на перераспределение противоионов (**A**, **B**) и растворителя (**S**) между ионитом и внешним раствором — не принимаются во внимание.

Достижимое при минимуме суммарной энергии Гиббса взаимодействующих фаз ( $P = \text{const}, T = \text{const}$ ) условие устойчивого равновесия в рассматриваемой гетерогенной системе ионит — раствор может быть выражено через химические потенциалы участвующих в процессе перераспределения между фазами компонентов **A, B, RA, RB, R, S**:

$$\bar{\mu}_B - \bar{\mu}_A = \mu_B - \mu_A, \quad (3)$$

$$\bar{\mu}_I + \bar{\mu}_R = \bar{\mu}_{RI} \quad (I = A, B), \quad (4)$$

$$\bar{\mu}_S = \mu_S, \quad (5)$$

— если, помимо уравнения Гиббса-Дюгема, описывающего взаимосвязь между изменениями химических и электрохимических потенциалов компонентов в обеих фазах, учесть условия материального баланса между ионитом и раствором по каждому из перераспределяющихся компонентов, электронейтральности в каждой из фаз, эквивалентности обмена и постоянства суммарного количества противоионов в диссоциированном и недиссоциированном состояниях в ионите [6].

В концентрационном выражении эти требования означают:

$$\sum C_I = C_X \equiv \text{const}, \quad (6)$$

$$\sum_{A,B} C_{RI} + \bar{C}_I = a \equiv \text{const}, \quad (7)$$

$$\sum_{A,B} \bar{C}_I = \bar{C}_R, \quad (8)$$

— соответственно, где  $\bar{C}_R$  — концентрация диссоциированного полиэлектролита в ионите (ионизированных функциональных групп **R**), **равная суммарной** концентрации «не связанных» с фиксированным ионом **R** **противоионов (A и B) в ионите**; *a* — полная обменная емкость ионита или общая концентрация полиэлектролита в нем, равная суммарной концент-

рации его ионизированных (**R**) и неионизированных функциональных групп **RI** с противоионами (**I = A, B**);  $C_I$  (**I = A, B**) — **концентрации обменивающихся** противоионов во взаимодействующем с ионитом проточном или неограниченного объема растворе из смеси сильных электролитов **A-X** и **B-X** с общей концентрацией коионов  $C_X$ .

Идеализация процесса, допускающая концентрационное выражение представления для химических потенциалов —

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (i = A, B, S);$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \bar{C}_i \quad (i = A, B, RA, RB, R, S), \quad (9)$$

— также позволяет выразить условия устойчивого ионообменного равновесия (3—4) относительно концентраций:

$$\frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_A} = K_{A,B} \frac{C_B}{C_A} \quad (10)$$

и

$$\bar{C}_{RI} = K_{RI} \bar{C}_I \bar{C}_R, \quad I = A, B \quad (\bar{C}_I \bar{C}_R = K_I \bar{C}_{RI}) \quad (11)$$

— с термодинамическими константами:

$$K_{A,B} = \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_B^0 - \Delta\bar{G}_A^0}{RT}\right), \quad (12)$$

$$K_{RI} = \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_{RI}^0}{RT}\right), \quad \left(K_I = \frac{1}{K_{RI}}\right)$$

— «свободного» межфазного обмена противоионами **A, B** в диссоциированном состоянии и образования ими ионных пар с фиксированным ионом **R** **внутри** фазы ионита (частичной их диссоциации) соответственно, где  $\Delta\bar{G}_I^0 = \bar{\mu}_I^0 - \mu_I^0$ ,  $\Delta\bar{G}_{RI}^0 = \bar{\mu}_{RI}^0 - \bar{\mu}_I^0 - \bar{\mu}_R^0$  — стандартная энергия Гиббса соответствующего процесса и участвующего в нем компонента.

В соответствии с (11) каждая из термодинамических констант  $K_{RI}$  является индивидуальной характеристикой ионита в аспекте устойчивости его неионизированных функциональных групп с противоионом **I** в исходной и конечной моноформах (**I = A, B**). Совместно рассматриваемые, эти термодинамические характеристики определяют коэффициенты распределения обоих противоионов:

$$\bar{\Gamma}_I = \bar{C}_{RI} / \bar{C}_I = K_{RI} \bar{C}_R \quad (I = A, B) \quad (13)$$

— и их разделения:

$$\bar{K}_{A,B} = \bar{\Gamma}_B / \bar{\Gamma}_A = K_{RB} / K_{RA} \quad (14)$$

— внутри фазы ионита в смешанной **A + B**-форме между его неионизированной составляющей (состоящей из ионных пар) и полностью диссоциированным полиэлектролитом, сформированными в результате неполной диссоциации ионита со степенью

$$\alpha_{A+B} = \alpha_R = \sum_{A,B} \bar{C}_I / a = \bar{C}_R / a, \quad (15)$$

равной степени ионизации функциональных групп с противоионами (А и В) смешанной биионной формы ионита ( $\alpha_R$ ) при отсутствии коионов внутри его фазы ( $C_X = 0$ ). Следовательно, с учетом (10), (13—14):

$$\frac{\bar{C}_{RB}}{\bar{C}_{RA}} = K_{RA, RB} \frac{C_B}{C_A}, \quad K_{RA, RB} = K_{A,B} \bar{K}_{A,B} \quad (16)$$

Таким образом, коэффициент разделения противоионов между недиссоциированным полиэлектролитом ионита и внешним раствором  $K_{RA, RB}$  равен произведению термодинамической константы  $K_{A,B}$  обмена противоионами между диссоциированными электролитами взаимодействующих фаз и коэффициента их разделения внутри ионита между диссоциированной и недиссоциированной составляющими его фазы  $\bar{K}_{A,B}$ . При этом в случае различной устойчивости функциональных групп с противоионом А и противоионом В ( $K_{RA} \neq K_{RB}$ ) коэффициенты разделения этих ионов между внешним раствором электролита и полярно-противоположными по степени диссоциации составляющими фазы ионита — также различны:

$$K_{A,B} \neq K_{RA, RB} \Leftrightarrow \bar{K}_{A,B} = K_{RB} / K_{RA} \neq 1 \quad (17)$$

А это означает, что в случае смешанной формы не полностью диссоциирующего ионита его неионизированные функциональные группы и диссоциированный полиэлектролит проявляют разные сорбционное сродство и селективность к сорбируемому иону В из внешнего раствора сильного электролита и, как следствие, имеют разные ионные составы. И лишь в частном случае — независимости устойчивости ионных пар с фиксированным ионом R от входящего в ее состав противоиона ( $K_{RA} = K_{RB}$ ) — диссоциированный и недиссоциированный полиэлектролиты в ионите имеют одинаковые ионные составы, идентичные ионному составу его фазы в целом, и проявляют одинаковое сорбционное сродство и селективность к В-иону из раствора:

$$K_{A,B} = K_{RA, RB} \Leftrightarrow \bar{K}_{A,B} = K_{RB} / K_{RA} = 1 \quad (18)$$

Вывод: при неполной диссоциации ионита, даже в рассматриваемом простейшем случае идеального обмена равнозарядных ионов, возникает необходимость введения брутто-характеристики, усредняющей селективность ионита с его различными по селективности составляющими (диссоциированной и недиссоциированной), — по всему объему его фазы.

Такой усредненной характеристикой является брутто-коэффициент селективности

$$\begin{aligned} \langle K_{A,B} \rangle &= \frac{\bar{C}_B + \bar{C}_{RB}}{\bar{C}_A + \bar{C}_{RA}} \cdot \frac{C_B}{C_A} = \\ &= K_{A,B} \frac{1 + K_{RB} \frac{\bar{C}_R}{C_R}}{1 + K_{RA} \frac{\bar{C}_R}{C_R}} = K_{A,B} \frac{1 + K_{RB} \alpha_{A+B}}{1 + K_{RA} \alpha_{A+B}} \end{aligned} \quad (19)$$

характеризующий разделение ионов между внешним раствором электролита и фазой ионита в целом.

Согласно (6—8), (10—11) величины

$$\begin{aligned} n_B &= C_B / \sum_{A,B} C_I = C_B / C_X \\ N_B &= \bar{C}_B / \sum_{A,B} \bar{C}_I = \bar{C}_B / \bar{C}_R \end{aligned} \quad (20)$$

и

$$N_{RB} = \bar{C}_{RB} / \sum_{A,B} \bar{C}_{RI} = \bar{C}_{RB} / (a - \bar{C}_R)$$

выражают мольные доли сорбируемого иона в рассматриваемой гетерогенной системе: во внешнем растворе сильного электролита и диссоциированном — недиссоциированном полиэлектролитах в ионите соответственно.

Нетрудно увидеть, что по двум последним — парциальным — характеристикам ионного состава электролитических составляющих ионита ( $N_B$  и  $N_{RB}$ ) определяется, как усреднение их значений по всему объему фазы ионита, степень его превращения в В-форму:

$$N_{B+RB} = (\bar{C}_B + \bar{C}_{RB}) / a = \alpha_{A+B} N_B + (1 - \alpha_{A+B}) N_{RB} \quad (21)$$

При этом попарное ионообменное взаимодействие между тремя различными электролитическими составляющими гетерогенной ионообменной системы ионит — раствор может быть выражено одним общим законом равновесия, определяемым изотермой бинарного обмена равнозарядных ионов (по Никольскому):

$$\frac{N}{1-N} = K \frac{n}{1-n}, \quad (22)$$

— с постоянными коэффициентами разделения ионов между внешним раствором и диссоциированной (недиссоциированной) электролитической составляющей фазы ионита  $K_{A,B}$  ( $K_{RA, RB}$ ), а также внутри ионита между этими различными составляющими —  $\bar{K}_{A,B}$ :

$$K = \begin{cases} K_{A,B} \Leftrightarrow N = N_B, & n = n_B, \\ \bar{K}_{A,B} \Leftrightarrow N = N_{RB}, & n = N_B, \\ K_{RA, RB} \Leftrightarrow N = N_{RB}, & n = n_B. \end{cases} \quad (23)$$

Разделение ионов между внешним раствором и фазой не полностью диссоциирующего ионита в

целом также подчиняется изотерме Никольского (22), но с непостоянным, в общем случае, брутто-коэффициентом селективности:

$$K = \langle K_{A,B} \rangle; \quad N = N_{B+RB}, \quad n = n_B, \quad (24)$$

— зависящим от степени его диссоциации (15) в соответствии с (19).

Выявленная взаимосвязь (19) между брутто-характеристиками селективности и диссоциации ионита при заданных его термодинамических параметрах ( $K_{A,B}$ ,  $K_{I+RI}$ ,  $a$ ;  $I = A, B$ ) **вызывает следующий вопрос** — каким образом степень диссоциации связана с другой важной количественной характеристикой — степенью превращения ионита из исходной А-ионной моноформы в конечную В-ионную моноформу (21) как представляющей брутто-ионный состав ионита в его переходной — смешанной — форме?

Уравнение диссоциации ионита в смешанной бионной форме

Очевидно, что если ионит находится в одной из моноформ (А или В), то степень его диссоциации легко определяется из соответствующего уравнения образования (диссоциации) ионных пар (11), которое — с учетом

$$\bar{C}_I = \bar{C}_R = \alpha_I a, \quad \bar{C}_{RI} = a - \bar{C}_R = (1 - \alpha_I) a, \quad (I = A, B) \quad (25)$$

— принимает вид:

$$1 - \alpha_I = K_{RI} \cdot a \cdot \alpha_I^2, \quad (a \alpha_I^2 = K_{RI} (1 - \alpha_I)) \quad (I = A, B), \quad (26)$$

— аналогичный закону разбавления Освальда [27] для слабого бинарного электролита. Осюда видно, что степень диссоциации ионита в форме иона I однозначно определяется константой устойчивости  $K_{RI}$  (диссоциации —  $K_I$ ) неионизированных функциональных групп с этим ионом ( $I=A, B$ ).

В случае смешанной (А + В)-формы ионита, суммируя уравнения (11) по каждому из противоионов  $I = A, B$ , приходим к обобщению аналога (26) закона Освальда [27]:

$$1 - \alpha_{A+B} = K_{R(A+B)} \cdot a \cdot \alpha_{A+B}^2, \quad (a \alpha_{A+B}^2 = K_{R(A+B)} (1 - \alpha_{A+B})), \quad (27)$$

где

$$K_{R(A+B)} = \sum_{A,B} K_{RI} N_{RI}, \quad \sum_{A,B} N_{RI} = 1 \quad \left( K_{A+B} = K_R = \sum_{A,B} K_I N_{RI} = 1 / K_{R(A+B)}; \quad \sum_{A,B} N_{RI} = 1 \right); \quad (28)$$

— «брутто-константы» устойчивости (ионизации) функциональных групп с противоионами смешан-

ной (А + В)-формы ионита определенного состава, выражающие статистическое усреднение термодинамических констант устойчивости  $K_{RI}$  (диссоциации —  $K_I$ ) функциональных групп с противоионами исходной и конечной моноформ ионита  $I = A, B$  — по ионному составу диссоциированной (недиссоциированной) составляющей его фазы.

Взаимосвязь между введенными брутто-ионными характеристиками не полностью диссоциирующего ионита (15), (28) может быть выражена в явном виде:

$$K_{R(A+B)} a = (1 - \alpha_{A+B}) / \alpha_{A+B}^2 = (1 - \alpha_R) / \alpha_R^2 = k_{R(A+B)}, \quad (29)$$

$$K_R / a = \alpha_{A+B}^2 / (1 - \alpha_{A+B}) = \alpha_R^2 / (1 - \alpha_R) = k_R, \quad (30)$$

$$1 / \alpha_{A+B} = 1 / \alpha_R = 1 / 2 + \left[ 1 / 4 + K_{R(A+B)} a \right]^{1/2} = 1 / 2 + \left[ 1 / 4 + a / K_R \right]^{1/2} \quad (31)$$

Предлагаемое уравнение диссоциации ионита (27) с введенными ее брутто-ионными характеристиками (15), (28) позволяет интерпретировать ионит в смешанной бионной форме с единых количественных позиций — независимо от его ионного состава, характеризуемого степенью превращения в конечную В-ионную форму (21), и полностью по аналогии с описанием диссоциации моноформы ионита (26). При этом единая форма брутто-ионного описания диссоциации достигается, несмотря на то что в смешанной бионной форме ионит представляет собой тернарный электролит из смеси двух электролитов (RA + RB) с общим коионом (R), **каждый из которых**, в общем случае, диссоциирует с различной степенью ( $\alpha$ ), связанной с брутто-характеристикой диссоциации ионита как смеси электролитов в целом:

$$\alpha_I = \bar{C}_I / \bar{C}_{I+RI} = 1 / (1 + K_{RI} \bar{C}_R) = 1 / (1 + K_{RI} a \alpha_R) \quad (I = A, B), \quad (32)$$

— в зависимости от парциальной устойчивости функциональных групп с противоионами ионита в соответствующей I-ионной моноформе ( $I = A, B$ ).

В свою очередь, парциальные степени диссоциации электролитических составляющих ионита RI ( $I = A, B$ ) **обуславливают основные брутто-характеристики** не полностью диссоциирующего ионита в смешанной бионной форме:

$$\alpha_{A+B} = \alpha_R = \sum_{A,B} N_{I+RI} \alpha_I \quad \left( \sum_{A,B} N_{I+RI} = 1 \right), \quad (33)$$

— диссоциации,

$$\langle K_{A+B} \rangle = K_{A,B} \alpha_A / \alpha_B, \quad (34)$$

— селективности (19) и, как следствие, — взаимосвязь между степенью диссоциации и ионным составом ионита в смешанной бионной форме:

$$\alpha_{A+B} = \alpha_R = \sum_{A,B} N_{I+RI} / (1 + K_{RI} a \alpha_R) \quad (35)$$

$$\left( \sum_{A,B} N_{I+RI} = 1 \right)$$

— в соответствии с (8), (11), (15), (19).

Исключая из последнего уравнения брутто-характеристику относительного содержания десорбируемого иона ( $N_{A+RA}$ ), приходим к трехпараметрическому уравнению диссоциации неионизированных функциональных групп ионита в смешанной бионной форме:

$$\alpha_R \prod_{A,B} (1 + K_{RI} a \alpha_R) = 1 + \alpha_R \sum_{A,B} (1 - N_{I+RI}) K_{RI} a \quad (36)$$

$$\left( \sum_{A,B} N_{I+RI} = 1 \right),$$

— допускающему графическое решение с наглядной интерпретацией зависимости  $\alpha_R$  от брутто-ионного состава ионита — степени его превращения в конечную В-ионную форму ( $N_{B+RB}$ ) и стандартных коэффициентов устойчивости

$$k_{RI} = K_{RI} a \quad (37)$$

неионизированных функциональных групп с противоионами исходной и конечной ионных моноформ ионита ( $I = A, B$ ). Согласно (13) их значения определяются расчетными коэффициентами распределения противоионов ( $I = A, B$ ) **внутри фазы ионита между** его ионизированной и недиссоциированной составляющими, в предельных условиях — при гипотетически полной диссоциации ионита:

$$\bar{C}_R = a \quad (38)$$

Нетрудно показать, что неявная зависимость (36) эквивалентна кубическому уравнению:

$$\alpha_R^3 + \alpha_R^2 \sum_{A,B} k_I + \alpha_R \prod_{A,B} k_I = \alpha_R \sum_{A,B} k_I N_{I+RI} + \prod_{A,B} k_I \quad (39)$$

$$\left( \sum_{A,B} N_{I+RI} = 1 \right)$$

— также допускающему наглядную геометрическую интерпретацию его решения, где

$$k_I = 1/k_{RI} = 1/K_{RI} a \quad (I = A, B) \quad (40)$$

— стандартные коэффициенты ионизации функциональных групп с противоионами ионита в исходной и конечной ионных моноформах ( $I = A, B$ ), значения которых обратны расчетным значениям соответствующих стандартных коэффициентов устойчивости неионизированных функциональных групп с противоионами (37) ионита в предельных условиях (38).

В соответствии с [28], аналитическое решение уравнения диссоциации ионита формата (39—40) выражается в явном виде сложной тригонометрической функцией вида:

$$\alpha_R = -\frac{1}{3} \sum_{A,B} k_I + 2\rho^{1/2} \cos \left[ \frac{1}{3} \arccos \left( \frac{v - \rho \sum_{A,B} k_I}{2\rho^{3/2}} \right) \right], \quad (41)$$

где

$$v = \prod_{A,B} k_I + \left( \frac{1}{3} \sum_{A,B} k_I \right)^3, \quad (42)$$

$$3\rho = -\prod_{A,B} k_I + \sum_{A,B} k_I N_{I+RI} + \frac{1}{3} \left( \sum_{A,B} k_I \right)^2$$

$$\left( \sum_{A,B} N_{I+RI} = 1 \right)$$

Полученное в явном виде решение уравнения диссоциации ионита позволяет — для каждой из зависящих от ее степени  $\alpha_R$  брутто- и парциальных характеристик смешанной формы не полностью диссоциирующего ионита — установить прямую зависимость от степени его превращения в конечную В-ионную моноформу (21). Для брутто-коэффициента селективности — с использованием представления (19); для усредненных коэффициентов устойчивости и ионизации неионизированных функциональных групп — (29—30); для парциальных степеней диссоциации электролитических компонентов ионита RI ( $I = A, B$ ) **в смешанной А + В-ионной форме** — (32); для ионных составов диссоциированного (недиссоциированного) полиэлектролита в фазе ионита — (28—30); для ионного состава равновесного с ионитом внешнего раствора электролита — (22—24).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ зависимости степени ионизации функциональных групп ионита в смешанной бионной форме ( $\alpha_R$ ) от степени его превращения в конечную В-ионную форму ( $N_{B+RB}$ ) в соответствии с полученным аналитическим решением (41—42) уравнения (35) (или (39—40)) показывает, что степень диссоциации ионита не зависит от ионного состава ионита только в двух случаях. Во-первых — когда функциональные группы ионита не устойчивы ни с одним из противоионов ( $K_{RI} = 0, I = A, B$ ) **и ионит полностью** диссоциирован при любой из начальной, конечной и переходных смешанных форм со степенью диссоциации  $\alpha_R \equiv 1$ . Во-вторых — при равной устойчивости неионизированных функциональных групп исходной и конечной ионных форм ионита, когда степень диссоциации ионита также постоянная, но уже меньше единицы ( $\alpha_R \equiv \alpha_A \equiv \alpha_B < 1$ ). В этих, и только в этих, случаях ионит изоселективен с постоянным брутто-

коэффициентом селективности, определяемым только селективностью диссоциированной составляющей фазы ионита:  $\langle K_{A,B} \rangle \equiv K_{A,B}$  — и, следовательно, не зависящим от степени превращения ионита в конечную В-ионную моноформу.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На простейшем диссоционном представлении ионита наглядно показано, что для построения теории управляемого разделения ионов на реальных — не полностью диссоциирующих ионитах необходимо их более глубокое рассмотрение не только с физико-химических позиций, но и как объектов аналитической химии — с проведением детального количественного анализа фазы ионита, учитывающего вклад в зависящую от ионного состава брутто-селективность ионита как диссоциированной, так и недиссоциированной составляющих его фазы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов / Под ред. Б.П. Никольского. — Л.: Химия, 1987. — 880 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. — М.: Ин. лит., 1962. — 490 с.
3. Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. — М.: Мир, 1968. — 565 с.
4. Вулих А.И. Ионообменный синтез / А.И. Вулих. — М.: Химия, 1973. — 231 с.
5. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ / Г.В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г.Э. Елькин. — Л.: Наука, 1969. — 336 с.
6. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. — Л.: Химия, 1982. — 416 с.
7. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. — Л.: Химия, 1970. — 336 с.
8. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: Сложные системы / Ю.А. Кокотов, П.П. Золотарев, Г.Э. Елькин. — Л.: Химия, 1986. — 280 с.
9. Знаменский Ю.П. Связь между параметрами массопереноса и основными физико-химическими свойствами ионитов: Дис... докт. хим. наук. — М.: МГУ, 1993. — 476 с.
10. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия / В.С. Солдатов. — Минск: Наука и техника, 1972. — 218 с.
11. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах / В.С. Солдатов, В.А. Бычкова. — Минск: Наука и техника, 1988. — 360 с.
12. Кузьминых В.А., Чикин Г.А., Фрелих П. Равновесие и кинетика сорбции нитрат селективными анионообменниками / В.А. Кузьминых, Г.А. Чикин, П. Фрелих // Теория и практика сорбционных процессов. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 1998. — Вып. 23. — С. 57—80.
13. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Степень диссоциации и селективность ионита при ионном обмене / В. А. Кузьминых, В.Ф. Селеменев // Проблемы химии и химической технологии: Труды VIII Региональной научно-технической конференции / 21—22 сентября 2000 г./ — Воронеж: Воронежский госуниверситет, 2000. — С. 343—347.
14. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Изменение и обращение селективности не полностью диссоциирующего ионита при ионном обмене / В.А. Кузьминых, В.Ф. Селеменев // Теория и практика сорбционных процессов. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. — Вып. 26. — С. 195—212.
15. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов / Ю.П. Знаменский, Н.В. Бычков. — Обнинск: Принтер, 2000. — 204 с.
16. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. — М.: Наука, 1996. — 392с.
17. Горшков В.И., Панченков Г.М. К вопросу о механизме ионного обмена / В.И. Горшков, Г.М. Панченков // Докл. АН СССР. — 1957. — Т. 114. — №3. — С. 575—578.
18. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. — М.: Химия, 1980. — 232 с.
19. Знаменский Ю.П., Касперович А.И. О возможных механизмах переноса ионов в ионитах / Ю.П. Знаменский, А.И. Касперович // Журн. физ. химии. — 1972. — Т.46. — №2. — С. 489—490.
20. Архангельский Л.К. Диссоционные представления как один из способов описания ионного равновесия / Л. К. Архангельский // Термодинамика ионного обмена. — Минск, 1968. — С. 49—59.
21. Калиничев А.И., Колотинская Е.В. Моделирование кинетики внутридиффузионного бинарного обмена разновалентных ионов в нелинейных селективных системах / А.И. Калиничев, Е.В. Колотинская // Журн. физ. химии. — 2000. — Т. 74. — №3. — С. 473—487.
22. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. — М.: Химия, 1980. — 336 с.
23. Либинсон Г.С. Ионообменные равновесия на карбоксильных катионитах / Г.С. Либинсон // Теория ионного обмена и хроматографии. — М.: Наука, 1968. С. 85—90.
24. Альтиуллер Г.Н. Исследование в области термодинамики обмена органических ионов на синтетических ионитах: Дис... докт. хим. наук. — Томск: ТГУ, 1974. — 455 с.
25. Казанцев Е.И., Фисенко В.В. Ионообменное равновесие в системе слабодиссоциированный ионит — слабодиссоциированное соединение в растворе / Е.И. Казанцев, В.В. Фисенко // Теория и практика сорбционных процессов. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 1974. — Вып. 9. — С. 100—102.
26. Рычков В.Н., Пахолков В.С. Ионные равновесия в растворах  $\text{MeF}_n - \text{HF}(\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}, \text{NH}_4\text{F}) - \text{H}_2\text{O}$  в присутствии анионита и аминокарбоксильного амфолита / В. Н. Рычков, В.С. Пахолков // Там же. — 1998. — Вып.23. — С. 109—135.
27. Цитович И.К. Аналитическая химия / И.К. Цитович. — М.: Колос, 1982. — 320 с.
28. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике / И.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. — М.: Наука, 1986. — 544 с.