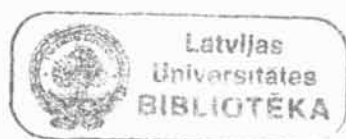


RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE  
NEORGANISKĀS ĶĪMIJAS INSTITŪTS

Tatjana Borisova

Neorganisko jonu ietekme uz jonu apmaiņas  
ekstrahentu adsorbciju uz fāžu robežvirsmām  
starp ūdens un organiskiem šķīdumiem



DISERTĀCIJA

ķīmijas doktora grāda iegūšanai  
fizikālajā ķīmijā

Zinātniskais vadītājs:  
Dr. hab. Chem. A. Popovs

Konsultants:  
Akad., prof.,  
Dr. hab. Chem. B. Puriņš

Salaspils 2000

Promocijas darbs izstrādāts RTU Neorganiskas Ķīmijas institūtā no 1981. gada līdz 2000. gadam.

**Darba raksturs:** disertācija ķīmijas nozarē fizikalās ķīmijas apakšnozarē

**Darba recenzenti:**

Dr. habil. phys., prof. J. Tiliks (Latvijas Universitāte)

Dr. chem., A. Actiņš (Latvijas Universitāte)

Dr. habil. chem., prof. J. Švarca (RTU Neorganiskas Ķīmijas institūts)

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes ķīmijas nozares habilitācijas un promocijas padomes atklātā sēdē 2000. gada 29. augustā 10.00 Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē Kr. Valdemāra ielā 48

## Saturs

1. Ievads .....	4
2. Literatūras apskats.....	6
2.1. Virsmas aktivitāte un virsmas aktīvās vielas (VAV).....	6
2.2. Gibbsa vienādojums vielas adsorbcijai divfāzu sistēmā ūdens/eļļa .....	7
2.3. VAV adsorbcijas darbs.....	9
2.4. Stāvokļa vienādojums. Adsorbcijas izoterms. Adsorbcijas izoterms izvēle .....	12
2.5. Adsorbcijas un ekstrakcijas īpašību savstarpēja sakarība gadījumā, kad adsorbcija notiek no neūdens šķīduma .....	16
2.6. Pretjoni un ekstrahentu adsorbcija .....	17
2.6.1. Anjonu apmaiņas ekstrahenti (katjonu VAV) .....	17
2.6.1.1. Adsorbcija no ūdens fāzes uz fāzu robežvirsmām ūdens/gaiss, ūdens/nepolāra eļļa .....	17
2.6.1.2. Agregācija ūdens šķīdumos.....	20
2.6.1.3. Adsorbcija no neūdens un ūdens fāzēm ekstrakcijas sistēmās .....	21
2.6.1.4. Anjonu konkurentā adsorbcija .....	22
2.6.2. Katjonu apmaiņas ekstrahenti (anjonu VAV) .....	23
2.6.2.1. Adsorbcija no ūdens fāzes uz fāzu robežvirsmām ūdens/gaiss, ūdens/eļļa.....	23
2.6.2.2. Karbonskābes .....	24
2.6.2.3. Sulfoskābes.....	25
2.6.2.4. Alkilfosforskābes.....	26
2.6.2.5. Dikarbolīda sāļi .....	27
2.6.2.6. Agregācija šķīdumos.....	28
2.6.2.7. Adsorbcija no divu VAV ūdens šķīduma uz fāzu robežvirsmām ūdens/gaiss, ūdens/eļļa .....	29
2.6.3. Makrocikliskie jonofori .....	30

2.6.3.1. Valinomicīns .....	30
2.6.3.2. Kraun-ēteri un to acikliskie analogi .....	31
2.6.3.3. Kaleks-arēni .....	35
3. Eksperimentu metodika .....	36
3.1. Materiāli un reaktīvi .....	36
3.1.1. Neorganiskās vielas .....	36
3.1.2. Ūdens .....	36
3.1.3. Organiskie šķīdinātāji .....	37
3.1.4. Valinomicīns, dicikloheksān-18-krauns-6 un dikarbolīda sāļi .....	37
3.1.5. Eriohrommelnais T un benzilpenicilīna sāļi .....	39
3.2. Eksperimenta metodika .....	40
3.2.1. Starpfāzu spraiguma mērīšana .....	40
3.2.1.a. Piliena tilpuma metode .....	40
3.2.1.b. "Pakārtā" piliena metode .....	43
3.2.2. Membrānas potenciāla mērīšana .....	45
3.2.3. Radioķīmiskie mērījumi .....	46
3.2.4. Voltamperometrija .....	46
4. Pētījumu rezultāti un to iztirzājums .....	48
4.1. Valinomicīns .....	48
4.2. Kraun-ēteris .....	52
4.2.1. Kraun-ētera mijiedarbība ar neorganiskiem sāļiem .....	52
4.2.2. Kraun-ētera mijiedarbība ar sārmu metālu sāļiem, kuriem ir citi anjoni .....	60
4.2.3. Kraun-ētera mijiedarbība ar svina sāļiem .....	69
4.3. Dikarbolīda sāļi .....	80
4.3.1. Dikarbolīda sāļi - katjonu apmaiņas ekstrahenti .....	80
4.3.2. Katjonu konkurentā adsorbciija .....	82
4.3.3. Jonu apmaiņas raksturlielumi .....	85

5. Secinājumi .....	91
6. Literatura .....	93
7. VAV struktūru formulas un saīsinājumi.....	103
8. Publikācijas.....	106

## 1. Ievads

Vielu atdalīšanai un koncentrēšanai plaši tiek lietota šķidro fāžu ekstrakcija. Pēdējos gados šiem pašiem mērķiem izmanto šķidrās membrānas. Šķidrā membrāna kalpo arī kā daudzu jonoselektīvo elektrodu darba elements. Organiskajā sintēzē stabili vietu iekarojusi starpfāzu katalīze. Visas šīs sistēmas pamatā ir divfāžu, un procesi, kuri norisinās šajās sistēmās, iekļauj sevī jonu pārnesi caur divu savstarpēji nesajaucamo šķidrumu (ūdens/eļļa) fāžu robežvirsmu kā vienu no galvenajām procesa stadijām. Šī fāžu robežvirsmas ir ērts objekts procesu pētīšanai heterogēnās sistēmās. Praktiski visi jonu apmaiņas ekstrahenti un membrānaktīvās vielas uzrāda virsmas aktivitāti uz fāžu robežvirsmas ūdens/eļļa. Adsorbcijas ir daļa no kopējā procesa, kurā notiek jonu pārnesi no vienas fāzes otrā, tāpēc starp adsorbcijas un ekstrakcijas raksturlielumiem eksistē cieša sakarība. Ekstrakciju, kura notiek pēc jonu apmaiņas mehānisma, var aplūkot kā pretjonu apmaiņas reakciju ekstrahenta monoslānī, kurš adsorbēts uz fāžu robežvirsmas, un šai reakcijai sekojošu ekstrahētā savienojuma (piemēram, jonu pāra) pārnesi organiskās fāzes tilpumā. Līdz ar to jautājumiem par pretjonu mijiedarbību ar ekstrahentu uz starpfāžu robežvirsmas, kā arī pretjonu dabas ietekmi uz monoslāņu īpašībām ir svarīga nozīme jonu pārneses caur savstarpēji nesajaucamo šķidrumu fāžu robežvirsmu mehānisma izpratnē.

Sīkāk šie jautājumi pētīti anjonu apmaiņas ekstrahentiem, pirmkārt, alkilamonija sāļiem. Par pretjonu dabas ietekmi uz katjonu apmaiņas ekstrahentu adsorbciju zināms stipri mazāk. Īpašu interesi izraisa problēmas, kuras saistītas ar jonu dabas ietekmi uz makrociklisko jonoforu adsorbcijas īpašībām, jo šos savienojumus var ietekmēt ne tikai pretjona daba, bet arī to jonu daba, kuri mijiedarbojas ar kraun-ētera vai, piemēram, valinomicīna iekšējo virsmu. Šīm sistēmām lokālā līdzsvara rajonā uz starpfāžu robežvirsmas no adsorbcijas

datiem var aprēķināt jonu apmaiņas reakcijas tilpuma, kā arī virsmas parametrus.

Neparastas īpašības salīdzinājumā ar citiem katjonu apmaiņas ekstrahentiem piemīt dikarbolilkobaltāta(III) atvasinājumu sāļiem. Šiem  $\pi$ -kompleksiem molekulā nav spīgti izteiktu hidrofili-liofilu fragmentu, tāpēc to virsmas aktivitātei uz fāzu robežvirsmām ūdens/eļļa piemīt diezgan negaidīts raksturs. Šā savienojuma virsmas aktivitātes pētīšana ir svarīgs patstāvīgs uzdevums.

Šis darbs veltīts pretjonu dabas ietekmes uz dažu katjonu apmaiņas ekstrahentu (pamatā kobalta dikarbolīda sāļu) un kraun-ēteru (dicikloheksān-18-krauna-6 konformācijas izomēru) virsmas aktivitāti pētīšanai. Ciešā sakarība starp virsmas un tilpuma īpašībām parādīta, pētot mehānismus jonu elektrodialīzei caur šķidrām membrānām, kuras satur makrocikliskus jonoforus. Darba zinātnisko novitāti lielā mērā nosaka virsmas parādību ķīmijas metožu izmantošana šķidro membrānu elektrodialīzes likumsakarību noteikšanai. Sevišķi uzskatāmi tas parādīts, pētot pašsvārstību rašanās mehānismu membrānu sistēmās.

Šādi pētījumi ar patstāvīgu vērtību veido pamatu arī vairāku praktisku uzdevumu risināšanai. Kā piemēru var minēt izstrādāto metodi svina jonu reekstrācijai no membrānām, kuras satur kraun-ēteri. Metodi var izmantot jonofora kompleksa koncentrācijas noteikšanai organiskajā fāzē. Šie paši darbi ļāva izstrādāt jonoselektīvu elektrodu svina jonu noteikšanai.

## 2. Literatūras apskats

### 2.1. Virsmas aktivitāte un virsmas aktīvās vielas (VAV)

Daudzas vielas, kuras tiek lietotas šķīdumu ekstrakcijā, elektrodialīzes sistēmās ar šķīdrajām membrānām, kā arī šķīdrajos jonoselektīvajos elektrodos izrāda virsmas aktivitāti uz fāzu robežvirsmas šķīdums/e||a.

Termins "virsmas aktivitāte" raksturo tās vai citas vielas spēju heterogēnā sistēmā samazināt starpfāzu robežvirsmas spraigumu. Virsmas aktivitāte tiek izteikta ar

lielumu  $-\frac{d\delta}{dc}$ , kur  $\delta$  - virsmas spraigums, bet  $c$  – vielas tilpumkoncentrācija vienā

no fāzēm. Virsmas aktīvām vielām  $\frac{d\delta}{dc}$  mazāks par 0. Šos terminus ievēdis

P.A.Rebinders [1,2,3].

Lai vielai būtu augsta virsmas aktivitāte uz starpfāzu robežvirsmas, nepieciešams, lai tās molekulas būtu difīlas, t.i. saturētu polāro (hidrofilo) grupu un nepolāro (hidrofobo vai lipofilo) daļu. Katras šīs molekulas daļas laba šķīdība tikai vienā fāzē dod iespēju vielai koncentrēties uz starpfāzu robežvirsmas [3].

Tā kā VAV iespējams liels funkcionālo grupu tipu, skaita un izmēru kombināciju daudzums, rodas vajadzība šīs vielas klasificēt.

VAV klasifikācijas galvenie virzieni: 1) pēc hidrofilo grupu jonogēnajām īpašībām:

a) anjonu (anjonaktīvās) VAV, kuras polārā šķīdinātājā spēj disociēt, veidojot virsmas aktīvus anjonus: alkilfosfor-, karbonskābju sāļi, alkilsulfāti, alkilsulfonāti u.c.,

b) katjonu (katjonaktīvās) VAV, kuras spēj disociēt, veidojot virsmas aktīvus katjonus: alkilamīnu atvasinājumi u.c.,

c) amfoterās (amfolītās) VAV, kuru molekulas satur vairākas polāras grupas un disociācijas rezultātā atkarībā no ārējiem apstākļiem (piemēram pH) veido virsmas aktīvus anjonus vai katjonus,



d) nejonogēnās VAV.

2) ūdenī šķīstošās un eļļās šķīstošās VAV.

Efektīvām VAV jābūt ne tikai difilām, bet arī savienojumiem ar optimālu hidrofilitātes - lipofilitātes līdzsvaru (HLL). Daudzām vielām šo lielumu (kā arī iespējamo virsmas aktivitātes pakāpi) var noteikt pēc eksperimentālās skalas, vai arī pēc grupu skaitliskajām vērtībām (HLL skaitliskajām vērtībām molekulas struktūrvienībām) [4, 5, 6].

Praktiski visi lietotie ekstrahenti, kā arī jonoselektīvo elektrodu un šķidro membrānu membrānaktīvās vielas nešķīst ūdenī un izrāda virsmas aktivitāti uz fāzu robežvirsmas ūdens/eļļa adsorbcijas gadījumā no neūdens fāzes. Kraun-ēteru, kriptandu, kā arī citu makrociklisku jonoforu (valinomicīna) adsorbcijas gadījumā var atzīmēt, ka pašas šīs vielas, gan būdamas VAV, neizrāda augstu virsmas aktivitāti, pat sasniedzot šķīdības robežu organiskajā fāzē. Iekļūstot molekulas iekšienē katjonam, molekula kļūst difila un komplekss kraun-ēteris ar katjonu/pretjons iegūst virsmas aktīvas īpašības.

Dikarbolīda sāls (eļļā šķīstoša anjonu VAV) tipa sendviča struktūrām HLL iepriekš aprakstītajā veidā grūti novērtēt. Dikarbolīda anjonam kā simetriskai struktūrai nepiemīt izteikta difilitāte, kas neļauj cerēt uz savienojuma virsmas aktivitāti uz robežvirsmas eļļa/ūdens. Piemērota katjona izvēle padara šo savienojumu par efektīvu VAV.

2.2. Gibsa vienādojums vielas adsorbcijai divfāzu sistēmā ūdens/eļļa.

Adsorbcijas termodinamikas pētījumu pamatā ir Gibsa vienādojums. Tas ļauj aprēķināt vielu virsmas pārpalikumus, izmantojot sakarību starp starpfāzu spraigumu un tilpuma koncentrācijām. Plakanai starpfāzu robežvirsmai konstantā temperatūrā šis vienādojums tiek izteikts sekojošā formā:

$$d\delta = -\sum_{i=1}^r G_i d\mu_i \quad (1)$$

kur  $\delta$  - starpfāzu spraigums,  $G_i$  un  $\mu_i$  -  $i$ -tā komponenta virsmas pārpalikums un ķīmiskais potenciāls,  $r$  - komponentu skaits.

Ja fāzu robežvirsmas stāvoklis izvēlēts tā, lai abu šķīdinātāju virsmas pārpalikumi būtu vienādi ar nulli, tad, izmantojot Gibbsa-Digema vienādojumu tilpuma fāzēm, Gibbsa vienādojumu var uzrakstīt sekojoši:

$$d\delta = -\sum_{i=3}^r (G_i - \frac{x_i^\alpha}{x_1^\alpha} G_1 - \frac{x_i^\beta}{x_2^\beta} G_2) d\mu_i \quad (2)$$

kur  $x_i$  -  $i$ -tā komponenta mola daļa:  $x_i^\alpha$  - VAV mola daļa fāzē  $\alpha$ ;  $x_1^\alpha$  - šķīdinātāja mola daļa fāzē  $\alpha$ ;  $x_i^\beta$  - VAV mola daļa fāzē  $\beta$ ;  $x_2^\beta$  - šķīdinātāja mola daļa fāzē  $\beta$ .

Vienkāršības labad tika pieņemts, ka fāzes ir savstarpēji nešķīstošas.

Ja VAV, kurām piemīt stipras adsorbcijas spējas, izšķīdināta šķīdinātājā 1 (fāze  $\alpha$ ) un šķīdinātājā 2 (fāze  $\beta$ ) un VAV mola daļa šķīdumā ir maza, salīdzinot ar šķīdinātāja mola daļu, var ņemt vērā lielumus  $\frac{x_i^\alpha}{x_1^\alpha}$  un  $\frac{x_i^\beta}{x_2^\beta}$ . Tad vienādojums

iegūst sekojošu formu:

$$d\delta = -\sum_{i=3}^r G_i d\mu_i \quad (3)$$

Ja VAV piemīt augsta aktivitāte un tās koncentrācija tilpuma fāzē ir maza, var uzskatīt, ka virsmas pārpalikums ir vienāds ar virsmas koncentrāciju.

Jonogēnu VAV adsorbcijas gadījumā virsmas pārpalikumu aprēķiniem piemīt dažas īpatnības. Divdimensiju virsmas spiediena radīšanā savu ieguldījumu dod arī pretjoni [7]. Gan tilpuma fāzei, gan virsmai jāizpildās elektroneitralitātes nosacījumam. Tas nozīmē, ka, disociējot VAV molekulai, jāņem vērā kopējais jonu skaits, kā arī katjonu un anjonu skaits.

Gadījumā, kad anjonaktīva VAV tiek adsorbēta no ūdens šķīduma neaktīva elektrolīta (fona elektrolīta) klātbūtnē un šim elektrolītam ir

kopīgs katjons ar VAV, Gibbsa vienādojums tiek rakstīts sekojošā formā [8]:

$$G = -\frac{1}{iRT} \frac{d\delta}{d \ln c} \left( 1 + \frac{v d \ln \gamma_{\pm}}{i d \ln c} \right) \quad (4)$$

$$i = v_+ \left( \frac{v_+ c}{v_+ c + v_+^i c_a} \right) + v_-$$

kur  $\gamma_{\pm}$ - virsmas aktīvā elektrolīta vidējais molārais aktivitātes koeficients;  $v_+, v_-$  un  $v$  attiecīgi katjonu, anjonu un kopējais jonu skaits, kas veidojas, disociējot vienai VAV molekulai;  $v_+^i$  - katjonu skaits, kas veidojas, disociējot neaktīvā elektrolīta molekulai;  $c$  un  $c_a$  - VAV un neaktīvā elektrolīta koncentrācijas šķīdumā.

Vienvērtīga virsmas aktīva elektrolīta ūdens šķīduma gadījumā bez fona elektrolīta klātbūtnes vienādojums (1) tiek rakstīts sekojoši:

$$G = -\frac{1}{2RT} \frac{d\delta}{d \ln c \gamma_{\pm}} = -\frac{1}{2RT} \frac{d\delta}{d \ln a_{\pm}} \quad (5)$$

kur  $a_{\pm}$  - VAV vidējā jonu aktivitāte.

Ja elektrolīts, kuram ir kopīgs jons ar VAV, ir pārākumā, Gibbsa vienādojums tiek rakstīts sekojoši [7]:

$$G_{AB} = -\frac{1}{RT} \frac{d\delta}{d \ln a_{AB}} \quad (6)$$

Ja fona elektrolīta koncentrācija salīdzināma ar VAV koncentrāciju, reizinātājs pirms RT vienādojumos (5) un (6) var pieņemt vērtības no  $>1$  līdz  $<2$ .

### 2.3. VAV adsorbcijas darbs.

Adsorbcijas brīvā standartenerģija  $\Delta G^\circ$ , kura vienāda ar VAV ķīmisko standartpotenciālu starpību virsmas slānī ( $\mu_s^\circ$ ) un šķīduma tilpumā ( $\mu_l^\circ$ ), ir svarīgs VAV raksturojošs lielums [7]. Skaitliski tā vienāda ar darbu, kurš tiek paveikts, pārnesot VAV molu no šķīduma tilpuma uz fāzu robežvirsmu, un tiek ņemts ar pretēju zīmi [9].

Adsorbcijas brīvās standartenerģijas lielums atkarīgs no VAV standartstāvokļa izvēles. Tilpuma fāzei tas parasti ir 1M VAV šķīdums, kuram piemīt bezgalīgi atšķaidīta, t.i., ideāla šķīduma īpašības.

Standartstāvokļa izvēle uz fāzu robežvirsmas adsorbētajām molekulām var notikt dažādi, bet jebkurā gadījumā tā saistīta ar adsorbētā monoslāņa stāvokļa vienādojuma (vai ar adsorbcijas izoterma) izvēli.

Pareiz ļoti izplatīts ir Betsa-Pefiki adsorbcijas brīvās enerģijas noteikšanas paņēmieni [10].

Standartstāvoklim atbilst ideālas divdimensiju gāzes stāvoklis (atbilstošs Henri adsorbcijas izotermai) ar virsmas spiedienu 1 mN/m un ideāls 1 M šķīdums [10].

Adsorbcijas brīvā enerģija ( $\Delta\mu^\circ$ ) un adsorbcijas darbs ( $W_{ad}$ ) tiek izteikti sekojoši:

$$W_{ad} = -\Delta\mu^\circ = RT \ln\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (7)$$

Praktiski nosakot  $W_{ad}$  no vienādojuma (7), tiek izmantots funkcijas  $\pi=f(c)$ , kur  $c$  - VAV tilpuma koncentrācija, lineārais apgabals, līdz  $\pi=3\text{mN/m}$ .

Ar nosacījumu, ka par standartstāvokli tiek pieņemts bezgalīgi retināts VAV monoslānis[7], lielumu  $\Delta G^\circ$  var aprēķināt sekojoši:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{K_0}{RTG_\infty} - RT \ln \left( \frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (8)$$

kur  $K_0$  - koeficients pārrēķinam no mola daļām uz moliem litrā, kuru nosaka ūdens blīvuma attiecība pret tā molekulsvaru un kurš pie 20°C vienāds ar 55.4mol/l.

Šie standartstāvokļi ir tuvi un adsorbcijas darbu raksturojošie skaitļi atšķiras 8% robežās [7].

Bieži par standartstāvokli tiek pieņemts tāds molekulu stāvoklis monoslānī, kura aizpildījuma pakāpe ir 0.5. Tomēr šajā gadījumā molekulas aktivitātes koeficienti monoslānī var nebūt vienādi ar 1 [11]. Vispār adsorbcijas darbu var noteikt, izmantojot atbilstošās izoterma adsorbcijas konstanti noteiktai aizpildījuma pakāpei, bet tādu lielumu salīdzināšana, kuri iegūti no dažādām izotermām, prasa papildus nosacījumus [11, 12, 13].

$$\text{Abramsons lieto vienādojumu } W_{ad} = RT \ln \frac{G}{\delta c} + \frac{\pi_{max}}{G_{max}} \quad (9)$$

,kur  $\delta$  - adsorbcijas slāņa biezums;  $\pi_{max}$  - virsmas spiediens, kurš atbilst maksimāli aizpildītam monoslānim;  $G_{max}$  - maksimālā adsorbcija [14]. Izvēloties adsorbcijas slāņa biezumu, jāizskata modeļi un jāizdara vairāki pieņēmumi. Fāzu robežvirsmas ūdens/eļļa tāda adsorbcijas slāņa biezums, kurš iespaido virsmas spiedienu, ir 12 Å [15]. Šāda pieeja liekas pietiekoši tuvināta [16].

## 2.4. Stāvokļa vienādojums. Adsorbcijas izoterma. Adsorbcijas izoterma izvēle.

Pētot adsorbciju no šķīdumiem uz šķidrām fāzu robežvirsmām (ūdens/gaiss, ūdens/eļļa), eksperimentālā ziņā darbs galvenokārt reducējas uz starpfāzu robežvirsmas spraiguma atkarības no virsmas aktīvo vielu (VAV) koncentrācijas šķīdumā mērīšanu (virsmas spiediena izoterma). Tās apstrāde pēc Gibbsa vienādojuma ļauj noteikt VAV virsmas koncentrācijas lielumu (mūsdienās virsmas koncentrāciju iespējams noteikt ar spektrālām metodēm [17,18,19,20], kā arī dažos gadījumos, izdarot tiešus mērījumus ar izotopu palīdzību), kā arī virsmas aizpildījuma pakāpi  $\theta = G/G_{\max}$ . Lielums  $G_{\max}$  tiek noteikts vai nu kā maksimāli sasniedzamā virsmas koncentrācija eksperimentā, vai arī, izejot no molekulārajiem modeļiem (Van-der-Vālsa molekulas izmērs).

Sakarību starp virsmas aizpildījumu un VAV tilpuma koncentrāciju nosaka adsorbcijas izoterma sekojošā formā  $BC = f(\theta)e^{-2a\theta}$ , kur  $B$  - adsorbcijas līdzsvara konstante,  $a$  - raksturo mijiedarbību starp adsorbētajām daļiņām.

Adsorbcijas izoterma ar Gibbsa vienādojuma palīdzību saistīta ar virsmas slāņastāvokļa vienādojumu. Katrai adsorbcijas izotermai atbilst savs stāvokļa vienādojums. Tā piemēram, ideālas divdimensiju gāzes stāvokļa vienādojumam  $\pi S = kT$  atbilst Henri izoterma; stāvokļa vienādojumam, kurš pazīstams kā Van-der-Vālsa vienādojuma divdimensiju analogs  $\pi = \frac{kT}{S - S_m} - \frac{a}{S^2}$ , kur  $S_m$  - laukums, ko aizņem molekula blīvā monoslānī, atbilst Hila-de-Bura izoterma u.t.t. [21].

Pārsonsa darbos [22,23] norādīts, ka ar eksperimentālajiem datiem jāsalīdzina rezultāti, kuri izriet no dažādu izotermu vienādojumiem. Tad jāizvēlas tā izoterma, kura visprecīzāk saskan ar eksperimentālajiem datiem.

Literatūrā aprakstītas daudzas adsorbcijas izoterma, tajā skaitā:

#### 1. Henri izoterma

$$B_H C = \theta \quad (10)$$

#### 2. Lengmīra izoterma

$$B_L C = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (11)$$

#### 3. Frumkina izoterma

$$B_F C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a_f \theta) \quad (12)$$

#### 4. Hila-de-Bura izoterma

$$B_{Hil} C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a_{Hil} \theta) \quad (13)$$

#### 5. Parsonsa izoterma

$$B_P C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2-\theta}{(1-\theta)^2}\right) \exp(-2a_p \theta) \quad (14)$$

## 6. Izoterma ar viriālajiem koeficientiem

$$B_v C = G \exp(-2A_v G) \quad (15),$$

kur  $A_v$  - otrs viriālais koeficients.

Izotermām (12)-(14) piemīt tāda priekšrocība, ka tās nesatur citus papildus parametrus, tikai  $a$  un  $B$ , un sarežģītākās izotermas var tikt reducētas līdz veidu (10)-(12) robežgadījumam.

Koeficients  $a$  visos vienādojumos, izņemot (15), var pieņemt gan pozitīvas, gan negatīvas vērtības, t.i., atspoguļot gan savstarpējas pievilkšanās, gan atgrūšanās procesus. Izotermi (15)  $a$  vienmēr mazāks par 0.

Frumkina izoterma sākumā tika piedāvāta pievilkšanās mijiedarbības aprakstīšanai monoslānī.

A vienādojumā (15) tiek izteikts kā  $A = A_{\text{geom}} + A_{\text{rep}}$  (15a), kur  $A_{\text{rep}}$  - komponente, kuru nosaka atgrūšanās monoslānī, bet  $A_{\text{geom}} = k S_m$  - ģeometriskā komponente, kuru nosaka laukums  $S_m$ , t.i. laukums, kuru aizņem monoslānī adsorbētā molekula. Koeficients  $k$  ir atkarīgs no virsmas slāņa modeļa, piemēram, cietu sfēru nelokalizētai adsorbcijai tas vienāds ar 2 [24]. Šā koeficienta vērtība tiek izmantota vairākos darbos, kad eksperimentālie dati nav pilnīgi vai arī tie nav pietiekoši precīzi.

Viriālo izotermu ērti lietot kraun-ēteru kompleksu adsorbcijas aprakstam, jo maksimālās adsorbcijas (un molekulai atbilstošā laukuma) novērtēšana saistīta ar monoslāņa aizpildīšanās modeļa izvēli (sk. lit. apskatu).



Daudzām eksperimentālajām izotermām dotajās koordinātēs  $\theta = f(c/c_{\theta=\theta^*})$  ir s-veida forma. Tas nozīmē, ka izoterma slīpumam tās vidējā daļā pie  $\theta=\theta^*$  jābūt lielākam, nekā tās sākuma slīpumam pie  $\theta=0$ . Pastāv zināma kritiskā  $a$  vērtība  $a_{kr}$ , kad pie  $a>a_{kr}$  parādās eksperimentāli nerealizējams apgabals. Izotermām (12), (13), un (14) tiek dotas vērtības  $\theta^*=0.500$ ;  $0.333$  un  $0.215$ , kam  $a_{kr}$  ir attiecīgi  $2.0$ ;  $3.375$  un  $5.841$  [25]. Vienādojums (12) tika izvests nosacījumam, kad  $a$  ir lielāks par  $0$ , tādēļ eksperimentālajām izotermām ar atgrūšanās mijiedarbību apraksts jāveic uzmanīgi. Ja  $a$  tiecas uz  $0$ , izoterma (12) pārvēršas par (11).

Ja organisko vielu adsorbcija notiek uz šķidrā (dzīvsudraba) elektroda, izoterma izvēlei var lietot Damaskina kritēriju. Tā kā  $f(\theta)$  nav atkarīgs no  $a$ , tad pie  $\theta=\theta^*$  parabolai  $\frac{d \ln C}{d\theta} = f(\theta)$  jābūt ar minimumu. Vienādojumiem (12), (13) un (14) tiek uzdots tā platums attiecīgi  $0.447$ ;  $0.281$ ;  $0.158$  ar nosacījumu, ka

$$\left(\frac{d \ln C}{d\theta}\right) - \left(\frac{d \ln C}{d\theta}\right)_{\min} = 1. \text{ Fāzu robežvirsmas ūdens/eļļa šā kritērija}$$

izmantošana ir apgrūtināta, jo tas prasa  $\theta$  noteikšanu ar precizitāti ne mazāku par  $0.01\%$  [26].

Izoterma (15) ļauj izvairīties no  $\theta$ , t.i., no maksimāli iespējamās adsorbcijas  $G_{\max}$  izmantošanas. Tas ir ērti tajā gadījumā, kad nav zināms, vai eksperimentā tiek iegūts tāds laukums uz molekulu, kurš atbilst Van-der-Vālsa molekulas izmēram.

Ja VAV adsorbcija no ūdens šķīduma uz robežvirsmas ūdens/eļļa tiek aprakstīta ar Lengmīra izotermu, tad virsmas spraigumu var aprakstīt ar Šiškovska vienādojumu [14]:

$$\pi = RTG_{\max} \ln(1 + B_L C) \quad (16),$$

kur  $B_L$  - adsorbcijas konstante (Lengmīra konstante).

2.5. Adsorbcijas un ekstrakcijas īpašību savstarpējā sakarība gadījumā, kad adsorbcija notiek no ūdens šķīduma.

Pētot VAV adsorbciju no organiskās fāzes uz fāzu robežvirsmas ūdens/eļļa atšķir divus gadījumus: a) VAV sadalīta starp abām fāzēm, b) VAV praktiski pilnīgi atrodas organiskajā fāzē.

Pirmajā gadījumā virsmas pārpalikumu aprēķināšanai var lietot Gibbsa vienādojumu adsorbcijai no ūdens fāzes. Rebinders [27], pētot oleīnskābes adsorbciju sistēmā ūdens/heptāns, eksperimentāli parādījis, ka līdzsvara gadījumā adsorbcijas aprēķinus var izdarīt pēc jebkuras no fāzēm, jo tad visu komponentu ķīmiskie potenciāli gan ūdens, gan organiskajā fāzē ir vienādi un tos savā starpā saista sadalījuma konstante  $K_{ekstr}$ . Rebinders [1] parādījis arī, ka pareiza ir vienādība:

$$C_{\text{ūd}} \frac{d\delta}{dC_{\text{ūd}}} = C_{\text{org}} \frac{d\delta}{dC_{\text{org}}} \quad (17)$$

No tā izriet, ka

$$K_{ekstr} = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{ūd}}} = \frac{d\delta}{dC_{\text{ūd}}} / \frac{d\delta}{dC_{\text{org}}} \quad (18).$$

Gadījumā, kad VAV, veicot ekstrahenta funkcijas, praktiski pilnībā atrodas organiskajā fāzē, nejonogēno VAV adsorbcijas aprēķinu var izdarīt pēc Gibbsa vienādojuma formā (6).

Darbu  $W_{ekstr}$ , kas nepieciešams, lai 1 VAV molu pārnestu no ūdens fāzes neūdens fāzē, var izteikt kā:

$$W_{ekstr} = W_{\text{ūd}}^{\text{ad}} - W_{\text{org}}^{\text{ad}} \quad (19)$$

kur  $W_{\text{ūd}}^{\text{ad}}$  un  $W_{\text{org}}^{\text{ad}}$  - VAV adsorbcijas darbs no atbilstošajām fāzēm. Tā kā  $W_{ekstr} = RT \ln K_{ekstr}$ , tad sakarību (19) var pārrakstīt sekojoši:

$$RT \ln K_{ekstr} = W_{\text{ūd}}^{\text{ad}} - W_{\text{org}}^{\text{ad}} \quad (20)$$

Sakarība (20) ir pamatā pētījumiem par ekstrakcijas un adsorbcijas raksturlielumu savstarpējo saistību sistēmās ūdens/eļļa.

## 2.6. Pretjoni un ekstrahentu adsorbcija

### 2.6.1. Anjonu apmaiņas ekstrahenti (katjonu VAV)

#### 2.6.1.1. Adsorbcija no ūdens fāzes uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss, ūdens/nepolāra eļļa

Pētot katjonu VAV adsorbciju no ūdens fāzes, galvenā uzmanība tika pievērsta alkilamonija katjonu uzbūves un to virsmas aktīvo īpašību saistībai ar monoslāņu uzbūvi. Stipri mazāk pētīta anjonu dabas

ietekme uz alkilamonija sāļu adsorbciju no neūdens fāzes, kā arī pretjonu konkurento katjonu adsorbcija monoslāņos uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss.

Koloīdu ķīmijā ir pazīstamas liotropās rindas (Hofmeistera rindas). Jonu novietojumu šajās rindās galvenokārt nosaka hidratācijas enerģija [28]. Jo mazāk hidratēti joni, jo lielāka to spēja adsorbēties uz hidrofobām fāzu robežvirsmām. Šo likumsakarību pirmoreiz konstatēja Frumkins tetrapropilamonija sāļu virsmas aktivitātei uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss [29].

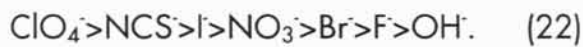
Sīkāk neorganisko jonu mijiedarbību ar nešķīstošiem katjonu monoslāņiem pētījis Hogards un līdzstr. Balstoties uz ziņām par potenciāla virsmas lēcieni, autori [30] nonākuši pie secinājuma, ka starp anjoniem un katjonu monoslāņi novērojama specifiska mijiedarbība, kura noved pie jonu pāru izveidošanās.

Eksperimentos, kuros tika noteikta enerģija anjonu specifiskajai adsorbcijai uz monoslāņa, kuru izveidojuši dokoiltrimetilamonija katjoni uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss, pastāvīgs jonu spēks šķīdumā tika uzturēts ar NaF elektrolīta palīdzību, kuram specifiskā adsorbcija nenotika. Tādā gadījumā pretjonu un uzlādētā monoslāņa nespecifiskās elektrostātiskās mijiedarbības enerģija visos gadījumos ir vienāda. Pēc tam ūdens fāzē tika ievadīts pētāmā anjona sāls tādā daudzumā, lai virsmas spiediens samazinātos uz 1 mN/m, pie tam pieņēma, ka pievienoto pretjonu koncentrācijas monoslānī ir vienas un tās pašas. Pēc Bolcmana vienādojuma, kurš izteikts formā:

$$C_s = C_0 \exp\left(\frac{e\phi}{kT}\right) \exp\left(\frac{\phi}{kT}\right) \quad (21)$$

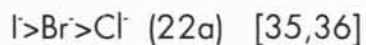
kur  $C_s$  un  $C_o$  - pretjonus virsmas un tilpuma koncentrācijas,  $\phi$  - specifiskās mijiedarbības enerģija,  $e\phi$  - elektrostātiskā enerģija, tika aprēķināta specifiskā mijiedarbības enerģija.

Darbos [31,32], pētot NCS<sup>-</sup> jonu selektīvo adsorbciju no šķīdumiem ar pastāvīgu jonu spēku KX sāls klātbūtnē ( $X=F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-$ ), tika novērtēta to pretjonus daļa, kuri saistīti jonu pāros. Šī daļa tuva 1 NCS<sup>-</sup> un ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> joniem, bet tuva 0 F<sup>-</sup> un OH<sup>-</sup> joniem. Pēc specifiskās adsorbcijas spējas anjoni sakārtojas sekojošā rindā:



Tiek atzīmēts fosfāta jonu saistības ar dokozilamīna monoslāni nespecifiskais raksturs [33].

Anjonu rindas, kuras tiek veidotas pēc to ietekmes uz katjonu VAV virsmas aktivitāti un nešķīstošo monoslāņu īpašībām, sakrīt ar liotropajām rindām. Specifiskā adsorbcija adekvāta jonu pāru veidošanai uz Helmholtza dubultā elektriskā slāņa (DES) iekšējās virsmas. DES efektīvās dielektriskās caurlaidības vērtība ir zemāka, nekā ūdens fāzes tilpumā [34]. Tā rezultātā mazāk hidratētie anjoni vieglāk nokļūst pie slāņa, ko veido adsorbētie alkilamonija katjoni. Alkilamonija sāļi ar mazāk hidratētiem anjoniem uzrāda lielāku virsmas aktivitāti uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss, ūdens/nepolāra eļļa. Tetrabutilamonija sāļu virsmas aktivitāte uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss un ūdens/heksāns samazinās rindā:



Ja metāla jons veido kompleksu savienojumu ar pietiekoši lielu stabilitātes konstanti, tad uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss, ūdens/eļļa adsorbējas komplekss katjons, kura virsmas aktivitāti ietekmē anjona

tips. Co(III) iekšēji kompleksā savienojuma virsmas aktivitāte uz fāzu robežvirsmas VAV šķīdums/gaiss perhlorāta jona gadījumā ir augstāka, nekā hlorīda jona gadījumā [37]. Tāda pati pretjona ietekme uz maksimālo adsorbciju, kā arī uz Ni(III) kompleksveidošanās reakcijas ātrumu ar oksihinolīna atvasinājumiem tikusi novērota uz fāzu robežvirsmas ar heptānu [38].

Literatūrā ir samērā maz ziņu par sarežģītāku anjonu adsorbciju uz lādētiem alkilamonija monoslāņiem.

Pētot tetradeciltrimetilamonija katjona saistīšanos ar alkilkarboksilātu homoloģiem (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) uz fāzu robežvirsmas katjonu VAV šķīdums/gaiss, tiek atzīmēts, ka anjonu saistīšanās ar virsmu, sākot no pentanoāta, īstenojas galvenokārt to hidrofobo īpašību rezultātā. Anjoni ar īsāku ķēdi saistīti lielākā mērā elektrostatiski [39].

Tozilātanjona CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> - klātbūtnē laukums, kas atbilst heksadeciltrimetilamonija bromīda molekulai uz robežvirsmas ūdens/gaiss palielinās par 25% [40]. Šķīstošu katjonu VAV virsmas aktivitāti uz fāzu robežvirsmām ūdens/gaiss un ūdens/nepolāra eļļa galvenokārt nosaka molekulas ogļūdeņraža radikāla uzbūve un tā maz atkarīga no anjona dabas. Ķēdes garuma palielināšanās parasti samazina MVKK un palielina virsmas spiedienu pie MVKK [37, 41].

Adsorbcijas darbs pakļaujas Traubes likumam [6,42,43,44].

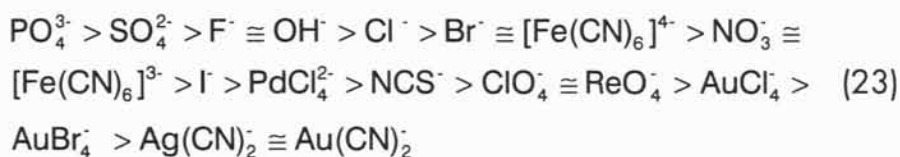
#### 2.6.1.2. Agregācija ūdens šķīdumos

Micellu virsmas slānis pēc uzbūves daudzējādā ziņā līdzīgs VAV monoslānim [45], tādēļ datus par micellāro šķīdumu īpašībām var izmantot pretjona ietekmes novērtēšanai. Pretjona hidratācija veicina galējo grupu atgrūšanos. Mazāk hidratētie anjoni vieglāk adsorbējas uz

micellu virsmas. Tie pazemina MVKK vērtības, palielina vidējo agregācijas skaitli, kā arī veicina micellārā šķīduma strukturēšanos [46, 47, 48, 49, 50, 51].

### 2.6.1.3. Adsorbcija no neūdens un ūdens fāzes ekstrakcijas sistēmās.

Alkilamonija sāļu adsorbcija no organiskās fāzes uz fāžu robežvirsmas ar ūdeni galvenokārt pētīta saistībā ar anjonu apmaiņas ekstrakcijas mehānismu [52, 53, 54, 55-61, 62]. Anjonus var sakārtot rindā pēc to ietekmes uz deviņu pētīto alkilamonija katjonu virsmas aktivitāti no dažādiem šķīdinātājiem (n-oktāns, benzols, toluols, o-ksilols, metilbutilketons, n-amilspirts, nitrobenzols) uz fāžu robežvirsmas ar ūdeni:



Uz starpfāžu robežvirsmas Fe(II) sāls šķīdums/hloroforms adsorbējas dzelzs un fenantrolīna atvasinājuma kompleksais savienojums  $\text{Fe}(\text{L})_3^{2+}$ .

Kompleksa koncentrācija uz starpfāžu robežvirsmas mainās rindā:



Fe(III) un tetrafenilporfirīna kompleksā savienojuma adsorbcija uz fāzurobežvirsmas ūdens/dodekāns samazinās rindā:



Dimērs veidojas, esot kontaktā  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  šķīdumam dodekānā ar  $\text{HNO}_3$  vai  $\text{HClO}_4$ . [64].

Viena un tā paša alkilamonija vai kompleksa katjona gadījumā to anjonu sāļi, kuri labāk ekstrahējas organiskajā fāzē (rindu 23, 24 beigās), sliktāk adsorbējas no neūdens fāzes uz fāžu robežvirsmas ūdens/eļļa. Vairāk hidratētie joni (rindu sākums) adsorbējas labāk, jo anjoni izvietoti ūdens fāzes pusē (adsorbcijas enerģijas samazinājums ir atkarīgs no anjona pārsolvatācijas enerģijas).

Starp alkilamonija sāļu adsorbcijas no eļļas darbu un anjonu hidratācijas enerģiju eksistē lineāra sakarība. Secinājums un šā sprieduma eksperimentālais apstiprinājums doti [65,61].

#### 2.6.1.4. Anjonu konkurentā adsorbcija.

Ja ūdens fāzē un organiskajā fāzē atrodas dažādi anjoni, tad fāžu robežvirsmas zonā notiek jonu apmaiņas reakcija, bet šīs zonas sastāvs atšķirsies no fāžu tilpuma sastāva.

Darbā [61] aprakstīta  $\text{ClO}_4^-$  un  $\text{Cl}^-$  jonu konkurentā adsorbcija uz fāžu robežvirsmas trioktilamonija hlorīds benzolā/ $\text{NaClO}_4$ . Tā kā dažādiem viena un tā paša alkilamonija katjona sāļiem piemīt dažāda virsmas aktivitāte no neūdens fāzes, tad par tās zonas sastāvu, kura piekļaujas fāžu robežvirsmas, var spriest pēc virsmas spiediena izotermām. Ja organiskā fāze satur anjonu, kurš sliktāk ekstrahējas pēc jonu apmaiņas reakcijas ( $\text{Cl}^-$ ), tad labāk ekstrahējamie anjoni ( $\text{ClO}_4^-$ ), kuri atrodas ūdens fāzē, darbojas kā pretjoni adsorbcijas monoslānī. Kad trioktilamonija hlorīda koncentrācija benzolā pārsniedz  $\text{ClO}_4^-$  koncentrāciju ūdens fāzē, monoslānī notiek  $\text{ClO}_4^-$  aizvietošanās ar  $\text{Cl}^-$ , ko pavada krasa virsmas spiediena paaugstināšanās.



Starpfāzu spraiguma mērījumi reālās ekstrakcijas sistēmās [66] parādīja, ka fāzu robežvirsmas ūdens/etila stāvoklis adekvāti atspoguļo procesus, kuri notiek tetrahlorpalladiāta(II) jonu ekstrakcijas un reekstrakcijas procesā ar trioktilamīna sāļsskābiem šķīdumiem. Trioktilamīna tetrahlorpalladiāts kā vislabāk ekstrahējams sāls uzrāda mazāku virsmas aktivitāti pie adsorbcijas no neūdens fāzes uz fāzu robežvirsmas ūdens/toluols. Sistēmām, kuru sastāvs atbilst izotermu apgabaliem ar krasu starpfāzu spraiguma izmaiņu, raksturīga mehāniska nestabilitāte. To nosaka lokālas starpfāzu spraiguma izmaiņas uz piliena virsmas.

Rakstā [67] sīki aprakstīta anjonu pārnese caur šķidro membrānu - trioktilamīna sāļu šķīdumi dihloretānā, o-dihlorbenzolā. Izdalāmo jonu  $PtCl_6^-$  koncentrācijas izmaiņu pierobežas slāņos apstiprina rezultāti, kas iegūti, mērot starpfāzu spraigumu.

Konkurentās adsorbcijas pētījumi ļauj novērtēt tos abu fāzu koncentrāciju apgabalus, kuros šķidrās jonu apmaiņas elektrods būs selektīvs attiecībā pret noteiktu jonu veidu.

## 2.6.2. Katjonu apmaiņas ekstrahenti (anjonu VAV)

### 2.6.2.1. Adsorbcija no ūdens fāzes uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss, ūdens/etila

Pie katjonu apmaiņas ekstrahentiem (anjonu VAV) pieder karbonskābes(taukskābes), alkilfosforskābes, sulfoskābes un citas vielas [68]. Taukskābju un sulfoskābju adsorbcija no ūdens fāzes uz fāzu robežvirsmām ar gaisu un organiskajiem šķīdinātājiem ir daudzu pētījumu objekts [6, 69, 11, 13, 70, 71]. Ogļūdeņraža radikāla ķēdes

garuma palielināšana palielina virsmas aktivitāti uz robežvirsmām ūdens/gaiss, ūdens/nepolāra eļļa [72, 73], samazina MVKK un micellu disociācijas pakāpi [73, 74], veicina kristālisku monoslāņu veidošanos [75]. Sazarotu ķēžu gadījumā palielinās koncentrācija, pie kuras tiek sasniegta maksimālā adsorbcija [78].

#### 2.6.2.2. Karbonskābes

Pēc mijiedarbības ar arahīnskābes un dokozānskābes monoslāņu karboksilgrupu uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss katjonus var sakārtot rindā:



Stiprākai tādu katjonu mijiedarbībai, kuriem ir mazāks radiuss, atbilst vairāk kondensēts monoslānis un mazāks potenciāla lēciena lielums. Sārmzemju metāli, kā arī Pb un Cd veido vairāk kondensētus monoslāņus ar stearīnskābi uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss, nekā nātrijs [79].

Pakāpe, kādā stearīnskābes monoslānis saista divvērtīgu katjonu, ir atkarīga no ūdens fāzes pH. Palielinot pH, monoslāni notiek kadmija jonu nomaina pret svinu [18].

Mijiedarbība ar stearīnskābes un nepiesātināto petroselaidīnskābes un elaidīnskābes monoslāņiem samazinās rindā:



Palielinot pH, tika novērota Tb(III) oleāta cietās fāzes veidošanās. Citi metāli oleātus neveido [80].

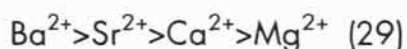
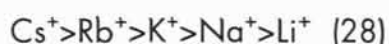
Ir iegūti stabili vienaizvietotās C<sub>60</sub>-malonskābes Lengmīra monoslāņi uz ūdens, kā arī uz Ca<sup>2+</sup> un Cd<sup>2+</sup> šķīdumiem. Ca<sup>2+</sup> atšķirībā no Cd<sup>2+</sup> ieslēdzas monoslānī, veidojot režģi [81].

Metilpiridiloktanoātu rindā tikai savienojumi ar visizdevīgāko orientāciju ir labāki ekstrahenti Cu(II) joniem [82].

### 2.6.2.3. Sulfoskābes

Sulfoskābju gadījumā (dodecil- un dokoziilsulfoskābes monoslāņi) joni rindā(26) izkārtojas apgrieztā secībā gan VAV adsorbīcijai no ūdens uz robežvirsmas ūdens/gaiss, gan VAV adsorbīcijai no organiskās fāzes uz robežvirsmas ūdens/olja. Katjonu rinda sakrīt ar liotropo rindu [76,83,84,85,86].

Sārmu vai sārmzemju metāla saistīšanas selektivitāte nātrija dodecilsulfāta un nātrija di(etilheksil)sulfosukcināta (AOT) monoslāņos atbilst rindām(28) un (29) [87].



Vairāk hidratētais un pēc izmēra lielākais (hidratētā formā) jons (Li<sup>+</sup>) dod mazāk saspiestus monoslāņus, lielāku MVKK [88,19], mazāku vidējo micellu agregācijas skaitli [88]. Šādā secībā samazinās heksadekāna/sārmu metāla dodecilsulfāta šķīduma emulsijas pilienu izmērs [19].

Pie MVKK adsorbētā slāņa biezums bija 18 Å litija un nātrija dodecilsulfātu un 19 Å - cēzija dodecilsulfāta gadījumā [88].

Kalcija joni mijiedarbojas ar sulfoskābēm stiprāk, nekā vienvērtīgie katjoni [86].

Sārnu metālu ekstrakcija ar sulfoskābēm palielinās, samazinoties katjona hidratācijas enerģijai atbilstoši rindai (28).

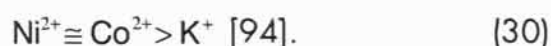
#### 2.6.2.4. Alkilfosforskābes

Karboksilgrupas un alkilfosforskābju polārās grupas uzbūvē ir daudz kopīga, tāpēc mijiedarbības likumsakarībām starp skābju anjoniem un sārnu metālu katjoniem abos gadījumos jā saglabājas [89].

Di-2-etilheksilfosforskābe (D2EHFS) tiek lietota kā aktīvā viela šķīdrajā membrānā, kā arī Co un Ni ekstrakcijas [90, 91, 92] procesos.

Ekstrakcijas konstantei ir lielākas vērtības katjoniem ar mazāku radiusu [93]. Ekstrakcijas rinda sakrīt ar katjonu mijiedarbības rindu ar karbonskābju monoslāņiem (rinda 26).

Labāk ekstrahējami katjoni pastiprina D2EHFS adsorbciju uz fāzu robežvirsmas neorganisko sāļu ūdens šķīdumi/gaiss:



Tiek atzīmēta neliela katjona dabas ietekme uz virsmas spiediena izotermas formu D2EHFS šķīdumiem toluolā uz robežvirsmas ar sārnu metālu nitrātiem. Pārejot pie hlorīdiem, tika iegūta rinda, kura raksturo ietekmi uz D2EHFS virsmas aktivitāti:



Sārmzemju metālu katjoni pēc to ietekmes uz D2EHFS virsmas aktivitāti izkārtojas rindā, kura sakrīt ar ekstrakcijas rindu:



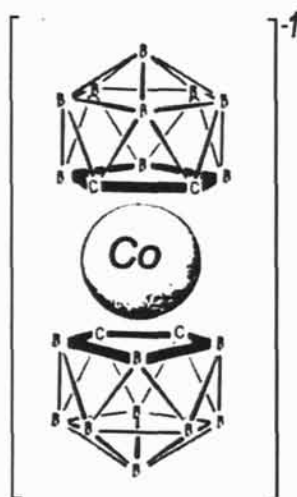
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  virsmas pārpalikumu novērtējums pie D2EHFS koncentrācijas toluolā  $3.3 \cdot 10^{-5}$  M pēc Gibsa vienādojuma ar

reizinātāju 1/2RT parādīja, ka ar magniju uz virsmas veidojas komplekss ar sastāvu 1:4 [89], bet ar kalciju - 1:1 [95]. Kompleksa sastāva novērtēšanas precizitāti ierobežo diferencēšanas precizitāte. Uz fāzu robežvirsmas benzols/ sāļu ūdens šķīdumi ekstrahenti var eksistēt monomera [93,96], vai tā anjona [93] formā. Sistēmās, kuras ūdens fāzē satur Cu(II) jonu, adsorbējas komplekss ar sastāvu 1:2. Fe(III) jona gadījumā veidojas pārejas komplekss ar sastāvu 1:2, kurš adsorbējas kopā ar ekstrahenta momomēriem [97].

#### 2.6.2.5. Dikarbolīda sāļi

Dikarbolīlkobaltāta(III) polihedrālā sendviča anjona

$\{\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\}_2\text{Co(III)}\}$  (šeit B<sup>-</sup>) struktūra parādīta zīm.1 [98].



Zīm. 1. Dikarbolīlkobaltāta (III) anjona struktūra

Tāda tipa savienojumi nesatur brīvu elektronu pāri protona saistīšanai, tāpēc atbilstošās skābes ir vienas no stiprākajām [99]. Šī īpatnība padara minēto anjonu par interesantu objektu tā adsorbcijas uz fāzu robežvirsmas ūdens/eļļa pētīšanai.

#### 2.6.2.6. Agregācija šķīdumos

Daudzi katjonu apmaiņas ekstrahenti ūdens šķīdumos pie koncentrācijām, kuras pārsniedz MVKK, veido micellas.

Katjonu ietekme uz VAV koloīdajām īpašībām ne vienmēr ir tāda pati, kā šo vielu monoslāņos.

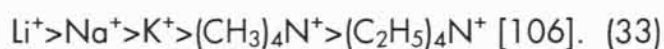
Rinda (26) nesaglabājas sārmu metālu perfluoroktanoātu micellārajiem ūdens šķīdumiem. MVKK samazinās rindā  $Li^+ > Na^+ > K^+$  [100].

Rinda (28) saglabājas micellām, kuras veido nātrija dodecilsulfāts. Fluorescējošā piedeva uzrāda lielāku agregācijas skaitli un mazāk atvērtu micellāro struktūru, virzienā no  $Li^+$  uz  $K^+$ , kā arī, palielinoties organiskā pretjona izmēram [101].

Ir novērotas  $Tl^+$  saistīšanas īpatnības salīdzinājumā ar  $Na^+$  uz dodecilsulfāta micellu virsmas ūdens šķīdumos [102].

Konstatēta ievērojama tetrametilamonija pretjonu iekļūšana nātrija dokoilsulfonāta monoslāņa priekšējo grupu rajonā, veidojot Šterna slāni [103]. Ievadot kriptandu [2.2.2.] litija un kālija dodecilsulfonātu micellārajos šķīdumos [104] un 18-kraunu-6 ūdeņraža decilsulfāta [105] šķīdumā, ligandi ir saistīti ar pretjoniem Šterna slānī.

Perfluorheksānsulfonātiem  $C_6F_3SO_3^-$  MVKK samazinās rindā



Co, Ni, Cu, Zn ar Aerosolu OT inversajās emulsijās veido nūjiņveida micellas, bet Mg, Ca, Zn sāļi - sfēriskas [107].

NaD<sub>2</sub>EHFS ūdens šķīduma virsmas spiediena izoterma lūzums izskaidrojams ar micellu veidošanos pie  $MVKK = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  [108].

#### 2.6.2.7. Divu VAV adsorbcija no ūdens šķīduma uz fāzu robežvirsmām ūdens/gaiss un ūdens/eļļa

Virsmas (starpfāzu) spraigums tika izmērīts, vienlaicīgi nosakot MVKK un micellu sastāvu nelielam ūdens šķīdumu skaitam, kuri saturēja divas anjonu VAV, vai anjonu un katjonu VAV maisījumu.

Nātrija perfluoroktanoāts un nātrija decilsulfāts ūdenī sajaucas jebkurās attiecībās. Adsorbcijas monoslānis pamatā sastāv no nātrija decilsulfāta, turpretim ūdens šķīdumā eksistē divu veidu micellas [109]. Pie mazām litija tetradecilsulfāta un perfluoroktanoāta koncentrācijām ūdens šķīdumā adsorbcijas slānis bagātināts ar litija perfluoroktanoāta molekulām, bet pie lielām - ar litija tetradecilsulfāta molekulām. Abu VAV sajaukšanās monoslāni nav ideāla [110].

Ir pētīts adsorbcijas slānis nātrija oktilsulfāta un oktadecilamīna hidrohlorīda, oktadecilamīna hidrohlorīda un E-aminokaprnskābes (kura uzrāda anjonu VAV īpašības) [111], kā arī nātrija decilsulfāta un deciltrimetilamonija bromīda [112] maisījumiem. Monoslānis uz fāzu robežvirsmas šķīdums/gaiss sastāv no ekvimolāra attiecīgās VAV saturoša kompleksa neatkarīgi no to koncentrācijas šķīduma tilpumā. VAV mijiedarbībai šķīdumā ir nespecifiski jonogēns raksturs. Elektroneitrālam savienojumam adsorbcija ir augstāka, nekā lādētiem katjoniem vai anjoniem [111, 112].

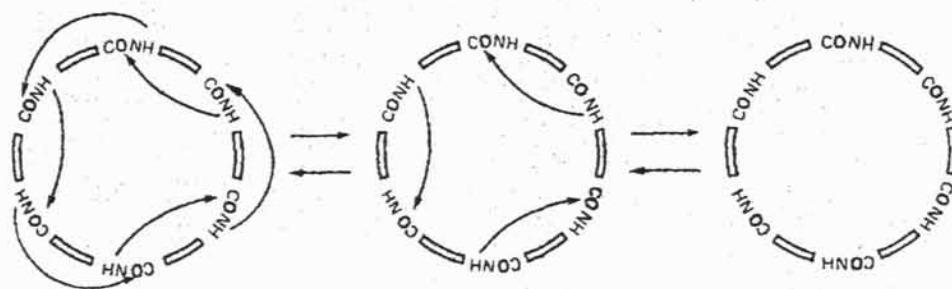
Palielinot mikroemulsijā D2EHFNa/ūdens/D2EHFS/toluols vāji disociētas skābes saturu, aug relatīvais skābes saturs uz kontaktējošo fāzu robežvirsmas ūdens/eļļa [108].

### 2.6.3. Makrocikliskie jonofori

#### 2.6.3.1. Valinomicīns

Valinomicīna izmantošana kālija pārnesei caur lipīdu membrānām izraisīja vairāku darbu parādīšanos, kuri bija veltīti valinomicīna adsorbcijai un kompleksu izveidei ar kāliju un citu sārmu metālu sāļiem uz fāzu robežvirsmām ūdens/gaiss un ūdens/eļļa.

Monoslānī uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss valinomicīns var eksistēt trīs konformācijās: plakanā, aproces formā un pārejas - pusatvērtā (zim.2) [113, 114].



Zim. 2. Valinomicīna iekšmolekulāro ūdeņraža saišu sistēma nepolārās vidēs (a), vidējas polaritātes vidēs (b) un ūdeni (c) [115]



Anjona daba maz ietekmē valinomicīna monoslāņu stāvokli uz nātrija sāļušķīdumu virsmas.

Kālija sāļu gadījumā monoslāņu virsmas spiediens samazinās, pieaugot anjona radiusam rindā:



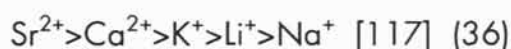
Iekļaujot kompleksā lielāka apjoma anjonu, iegūst vairāk izvērstas valinomicīna konformācijas [113].

Pēc ietekmes uz virsmas potenciāla lēciena lielumu anjonus var sakārtot sekojošā rindā:



Ievadot pamatnē kraun-ēteri, virsmas spiediena palielināšanās valinomicīna un jauktajos fosfatidilholīn-valinomicīna monoslāņos atkarīga no sāls katjona dabas.

Katjonu selektivitātes rinda ir sekojoša:



Atsevišķu lipīdu klātbūtne izsauca triju vai četru kompleksa valinomicīns-KCl slāņu veidošanos [114].

Tādējādi jautājums par valinomicīna un tā kompleksu izturēšanos uz fāzu robežvirsmas ūdens/eļļa ir sarežģīts un līdz galam nav noskaidrots [26].

#### 2.6.3.2. Kraun-ēteri un to acikliskie analogi

18-Kraunam-6 piemīt neliela virsmas aktivitāte uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss. Maksimālā adsorbciija tiek sasniegta pie koncentrācijas  $C_{\min}=10^{-1}$  M, minimālais laukums uz molekulu monoslānī  $S_{\min}=70 \text{ \AA}^2$ . Divas cikloheksilgrupas pastiprina kraun-ētera hidrofobās īpašības, tādā veidā palielinot tā virsmas aktivitāti. Dīcīkloheksil-18-krauna-6

(DCH-18-K-6) A un B izomēriem piemīt aptuveni vienāda virsmas aktivitāte ( $C_{min}$  samazinās līdz  $10^{-4}$  M,  $S_{min}$  aptuveni  $120 \text{ \AA}^2$ ). Visu robežlaukumu uz vienu molekulu lielumi mazāki par lielumiem, kuri aprēķināti, izmantojot molekulāros modeļus. Savienojumam DCH-18-K-6 autori šo faktu saista ar iespējamo dicikloheksilgrupu slīpo novietojumu attiecībā pret 18-krauna-6 poliētera gredzena plakni. 18-Krauna-6 molekulārā modeļa gadījumā vienā plaknē atrodošos skābekļa atomu skaita samazināšanās izraisa robežlaukuma uz vienu molekulu samazināšanos.

$Ba(NO_3)_2$  klātbūtne ūdens fāzē palielina savienojuma hidrofilitāti (veidojas jonu komplekss  $A \cdot Ba(NO_3)_2$ ). Tas nedaudz pazemina izomēra A virsmas aktivitāti, bet izraisa adsorbcijas palielināšanos ( $S_{min} = 87 \text{ \AA}^2$ ). Pretjonu dabas ietekme nav pētīta [118].

Alifātisko radikāļu ( $C_8H_{17}$ ,  $C_{10}H_{21}$ ,  $C_{12}H_{25}$ ) saturošu kraun-ēteru adsorbciju no ūdens uz fāzu robežvirsmas ar gaisu apraksta Tjorkina izoterma. Homologu adsorbcija pakļaujas Traubes likumam.

Alkilkraun-ēteri atšķirībā no 18-krauna-6 un DCH-18-K-6 ūdens šķīdumos veido micellas. MVKK lielums ir aptuveni ar kārtu  $10^{-4}$  M [119]. Nejonogēnas VAV oktil-18-krauna-6 micellārie šķīdumi veido kompleksus ar kālija sāļiem [120, 121].

KCl pievienošana šā kraun-ētera micellārajam šķīdumam izsauc savienojuma hidrofilitātes palielināšanos. Notiek fāzu atdalīšanās temperatūras palielināšanās un MVKK nobīde [121].

Oktadeciloksimetil-18-krauna katjonu saistišanos monoslānī nosaka poliētera cikla daba [122].

Pie vienas un tās pašas aizpildījuma pakāpes uz fāzu robežvirsmas šķidrums ogļūdeņradis/perhlorātu un pikrātu ūdens šķīdumi virsmas spiediens samazinās rindā:  $Ba^{2+} > K^+ > Li^+ > H_2O$  (37)

Mazšķīstošā pikrātanjona gadījumā tika novērota kompleksa desorbciija organiskajā fāzē. Anjonu dabas ietekme atšķirībā no alkilamonija sāļiem neatbilst liotropajai rindai, to nosaka kompleksā katjona un anjona mijiedarbība [123].

Kā uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss, tā uz fāzu robežvirsmas ūdens/eļļa dibenzo-18-kraunam-6 (DBK) nepiemīt spilgti izteikta virsmas aktivitāte [124,125,126]. DBK acilēšana ar karbonskābēm ļāva iegūt atvasinājumus, kuri veido stabilus nešķīstošus monoslāņus uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss. Sārnu metālu hlorīdu parādīšanās ūdens fāzē izraisa vienai diakriloildibenzo-18-krauna-6 molekulai atbilstošā laukuma palielināšanos monoslānī. Molekulai atbilstošais laukums atkarīgs no katjona dabas un palielinās tādā pašā secībā, kā aug kraun-ētera un sārnu metāla hlorīda kompleksveidošanās konstante [124].

Ja DBK izšķīdināts benzolā, bet ūdens fāzē ir neorganiskās sāls, tad uz fāzu robežvirsmas veidojas komplekss ar stehiometriju 1:1, kurā anjoni izvietoti vienā poliēteru gredzena pusē no DES ūdeni saturošās puses [126]. Uz starpfāzu robežvirsmas veidojošos DES var labi aprakstīt ar Šterna DES modeļa palīdzību [122]. Fāzu robežvirsmas ūdens/oktāns DES koncentrēts galvenokārt ūdens fāzē [26].

Kompleksu DBK·MX virsmas aktivitātes samazināšanās rindas ar nelieliem izņēmumiem sakrīt ar metālu rindām, kurās tie sakārtoti kompleksveidošanās konstanšu samazināšanās kārtībā [127].

Uz fāzu robežvirsmas ūdens/nepolāra eļļa var izdalīt apgabalus ar dielektrisko caurlaidību, kura atšķiras no sekojošiem lielumiem - 81 ūdenim un 2-3 eļļas fāzei. Fāzu robežvirsmas dielektriķis/elektrolīta ūdens šķīdums Helmholtza slāņa efektīvā dielektriskā caurlaidība ir robežās no 15 līdz 30 [26]. DBK un metālu sāļu starpfāzu

kompleksveidošanās konstantes, kuras aprēķinātas pēc adsorbcijas darbiem, pēc vērtībām tuvas tām konstantēm, kuras noteiktas maisījuma ūdens-tetrahidrofurāns šķīdumā [126].

Virsmas aktivitāti būtiski ietekmē metāla sāls anjona daba: kompleksa adsorbcijas darbs mainās antibatiski ar anjonu hidratācijas enerģiju. Novirzi no lineārās sakarības autori [126] saista ar makrocikliskā poliētera specifisko mijiedarbību ar dažiem anjoniem.

Adsorbcijas izoterma tiek aprakstīta ar Frumkina izoterma palīdzību ar atraktīvo konstanti no -0.8 līdz -2. Robežlaukumi uz vienu molekulu ar kālija sāļiem ir  $120 \text{ \AA}^2$ , izņemot  $\text{DBK} \cdot \text{KAg}(\text{CN})_2$  ( $80 \text{ \AA}^2$ ).

Kraun-ēteru atklāšana izraisīja interesi par kraun-savienojumu aciklisko analogu īpašībām un pielietojumu. Daudzi kraun-ēteru analogi ir aktīvi starpfāzu katalīzes procesos. Kraun-ēteru priekšrocība izpaužas tādējādi, ka skābekļa atomiem ir regulārs izvietojums telpā, kurš nemainās, veidojoties kompleksiem savienojumiem. Acikliskie poliēteri nav selektīvi kompleksveidotāji, bet ļauj izdalīt organiskajā šķīdinātājā visu metālu rindu [128].

Attiecība uz sadalīšanās punkta paaugstināšanos nejonogēnas VAV polietilēnglikola (Tritons X-100), nātrija sāļu anjoni sakārtojas rindā:  $\text{SCN}^- > \text{I}^- > [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^- > \text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^-$  [129] (38). Tiosulfāta un sulfāta anjoni izraisa izsālīšanos. [129, 130].

Šīs rindas pirmo triju anjonu sakārtojums atbilst alkilamonija sāļu liotropajai rindai. Acīmredzot, anjonu - pretjonu ietekmes likumsakarībām uz kraun-ēteru, aciklisko skābekli saturošo VAV, alkilamonija sāļu un komplekso savienojumu šķīdumu virsmas un micellārajām īpašībām ir diezgan vispārīgs raksturs. Tādēļ

nepieciešams sīkāk izpētīt kraun-ēteru (tai skaitā DCH-18-K-6) uzvedību uz fāzu robežvirsmas ūdens/nepolāra eļļa, kā arī ekstrakcijas sistēmās.

### 2.6.3.3. Kaleks-arēni

Uz šo brīdi sintezēti un tiek intensīvi pētīti jauni kraun-ēteri -kaleks-arēni. Daži kaleks [4] arēni tika lietoti šķidrā membrānā kā efektīvi  $\text{Cs}^+$  pārnesēji no šķīduma, kurš satur citus sārmu metālus. Sajaucot ar  $\text{Cs}^+$  šķīdumu, no emulsijas ūdens/eļļa izveidojās emulsija ūdens/eļļa/ūdens [131, 132].

Kaleks [6]- un kaleks [8] arēniem piemīt augsta selektivitāte attiecībā uz  $\text{Cs}^+$  un guanidīnija  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$  joniem monoslāņos uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss [133]. Azoaizvietotie amfilie kaleks [4] arēni veido stabilus monoslāņus uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss [134].

Kaleks [4] arēnu atvasinājumi, kuru molekulās kraun-5 un kraun-6 posmi izvietoti tiltiņa veidā, kompleksveidošanās procesā uzrāda konformācijas stereokīmisku atkarību. Kaleks-arēna platforma var pieņemt trīs stāvokļus (konformācijas): konisko, 1,3-alternatīvo un daļēji konisko. Ar kompjuātermodelēšanas palīdzību tika parādīts, ka bez pretjona klātbūtnes visi konformēri selektīvi saista  $\text{Na}^+$  salīdzinājumā ar  $\text{Cs}^+$ . Modelējot brīva un ar  $\text{Cs}^+$  kompleksi saistīta kaleks-arēna uzvedību uz fāzu robežvirsmas hloroforms/ūdens, tika parādīts, ka šīs vielas paliek adsorbētas uz robežvirsmas un nedesorbējas organiskajā fāzē [135].

### 3. Eksperimentu metodika

#### 3.1. Materiāli un reaktīvi

##### 3.1.1. Neorganiskās vielas

Sāļi KCl, KNO<sub>3</sub>, KSCN, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KAg(CN)<sub>2</sub>, NaCl, NaClO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, RbCl, CsNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, TlNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> tika divas reizes pārkristalizēti no bidestilāta.

Etilēndiamīntetraetiķskābes nātrija sāls Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y·2H<sub>2</sub>O un kālija oksalāts K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tika pārkristalizēti.

Pārkristalizēšanai tika lietoti reaģenti ar tīrības pakāpi "хч" un "чда".

Lai atbrīvotos no organiska rakstura piemaisījumiem, sārmu metālu sulfāti un hlorīdi pēc pārkristalizēšanas tika 20 stundas karsēti pie 600°C.

Tika lietoti HClO<sub>4</sub> un KOH ar tīrības pakāpi "хч".

##### 3.1.2. Ūdens

Visos eksperimentos tika lietots tridestilāts. Destilāts tika pakļauts pārtvaicei ar kālija permanganātu aparātā, kurš izgatavots no "pireks" stikla. Pirmā frakcija (10% no pārtvaicējamā ūdens daudzuma) darbam netika izmantota. Destilācija tika realizēta ar ātrumu 0.5 litri stundā.

Ūdens virsmas spraigums pie 20°C - 72,5 mN/m.

### 3.1.3. Organiskie šķīdinātāji

1,2-Dihloretāns tika attīrīts pēc metodikas [136]. Izejas šķīdinātājs tika apstrādāts ar vairākām koncentrētās sērskābes porcijām, pēc tam mazgāts ar ūdeni un 10% sārmu, žāvēts ar  $\text{CaCl}_2$  un rektificēts. Darbam tika izmantota frakcija ar viršanas temperatūru  $83.4-83.5^\circ\text{C}$ . Toluols un n-oktāns ar tīrības pakāpi "XЧ" tika pārdestilēti bez papildus attīrīšanas.

Šķīdinātāji - toluols, n-oktāns, 1,2-dihloretāns pirms lietošanas diennakti tika kratīti kopā ar tikpat lielu tridestilāta tilpumu. Ūdens fāze un fāzu robežvirsmas pieguļošais organiskā šķīdinātāja slānis darbam netika izmantoti. Atdalītās fāzes pēc atkārtotas piesātināšanas tika izmantotas šķīdumu pagatavošanai.

Savstarpēji piesātināto šķīdumu starpfāzu robežvirsmas spraigums bija  $34.8 \text{ mN/m}$  sistēmai ūdens/toluols;  $52.0 \text{ mN/m}$  sistēmai ūdens/n-oktāns;  $28.50 \text{ mN/m}$  sistēmai 1,2-dihloretāns/ūdens.

### 3.1.4. Valinomicīns, dicikloheksāno-18-krauns-6 un dikarbolida sāļi.

Valinomicīns tika saņemts no Dabas vielu institūta (Maskava). Kušanas temperatūra  $187^\circ\text{C}$ .

Dicikloheksāno-18-krauna-6 A izomērs (cis-sin-cis konformācija) (DCH(A)) tika izdalīts no tehniska produkta, kurš ražots ВНИПИМ un saturēja 92% diastereomēru maisījuma. Tehnisko produktu šķīdināja n-heksānā (30 g uz 100 ml šķīdinātāja) un filtrēja caur papīra filtru. Noslāņojušos smagāko tumši brūno fāzi eksperimentiem neizmantoja. Filtrāts tika izlaists caur kolonnu, kura bija pildīta ar vāji skābu hromatogrāfijai domātu alumīnija oksīdu. Pēc tam šķīdinātāju

atdestilēja. Produktu var izdalīt arī, atdzesējot šķīdumu ar sausā ledus palīdzību. Izomēra A (balts produkts ar kušanas temperatūru 48-56°C) izdalīšana no maisījuma tika veikta saskaņā ar metodiku [137]. Kraun-ētera šķīdumu tetrahlorogleklī (0.2M) ekstrahēja ar 1M HClO<sub>4</sub> šķīdumu, pēc tam atdalīja baltās nogulsnes, kuras izveidojās uz fāzu robežvirsmas. Nākošās operācijas tika veiktas saskaņā ar literatūru [138]. Iegūto kompleksu DCH(A)·HClO<sub>4</sub> izšķīdināja acetona, pēc tam sadalīja ar ūdeni (3 daļas ūdens uz 1 daļu acetona). Vienlaikus tika veikta kraun-ētera ekstrakcija heksānā. Tai tika izmantotas trīs šķīdinātāja porcijas. Ar izsaldēšanas palīdzību iegūtā izomēra kušanas temperatūra - 61-62°C.

Dicikloheksāno-18-kraun-6 B izomērs (konformācija cis-anti-cis) (DCH(B)) tika izdalīts analogiski no pāri palikušās frakcijas, izmantojot 2M HClO<sub>4</sub>. Tā kušanas temperatūra 65-68°C.

Darbā tika izmantots kobalta dikarbolīda cēzija sāls (CsB), kurš sintezēts Čehijā (Nuclear Research Institute). Skābe (H<sup>+</sup>B<sup>-</sup>) tika izdalīta, apstrādājot CsB suspensiju dihloretānā ar 5M slāpekļskābi un pēc tam ekstrahējot ar dietilēteri [139]. Sārma metālu sāļus LiB, NaB, KB, RbB, kā arī BaB<sub>2</sub> iegūva, apstrādājot skābes šķīdumu organiskajā šķīdinātājā ar tādu pašu 10% atbilstošā sārma šķīduma tilpumu. (Lai iegūtu BaB<sub>2</sub>, tika lietots piesātināts Ba(OH)<sub>2</sub> šķīdums.

CsB šķīdība 1,2-dihloretānā 1.8·10<sup>-4</sup>M, NaB - ne mazāka kā 10<sup>-2</sup>M. DCH(A) kompleksi ar KSCN, KClO<sub>4</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> un CsB tika iegūti, izšķīdinot ekvivalentus iesvarus (0.01M) metanolā un šķīdinātāju pēc tam atdestilējot.

DCH(A)·KSCN kušanas temperatūra - 122-123°C; DCH(A)·KClO<sub>4</sub> - 127°C; DCH(A)·Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - virs 270°C ar sadalīšanos; DCH(A)·CsB - 68-72°C.



Kompleksu  $DCH(A) \cdot Pb(Ac)_2$  savienojuma veidā izdalīt neizdevās. Tā šķīdums 1,2-dihloretānā tika pagatavots ar šķīdro fāzu ekstrakcijas palīdzību.

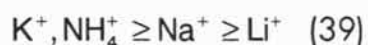
### 3.1.5. Eriohrommelnaiss T un benzilpenicilīna sāļi

Eksperimentos tika izmantota azokrāsviela Eriohrommelnaiss



Indikators ir trīsvērtīgas skābes nātrijs sāls. Virsmas aktivitāte piemīt tikai nedisociētai formai. Mērījumi tika veikti  $10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{NaH}_2\text{Ind}$  šķīdumiem uz  $10^{-2}$  M  $\text{MCl}$  vai  $\text{HCl}$  fona. Ar disociācijas konstantes [140] palīdzību veiktie aprēķini parādīja, ka šāda fona elektrolīta koncentrācija ir pietiekama, lai visu indikatoru pārvērstu fona metāla nedisociētajā formā.

Dati par Eriohrommelnā T šķīduma koloīdajām īpašībām netika atrasti. Tomēr darbā [141] norādīts, ka pēc to iedarbības šīs un citu radniecīgu krāsvielu agregāciju jonus var sakārtot rindā:



Indikatora MVKK tuva lielumam  $10^{-4}$  M, bet vidējais agregācijas skaitlis, vērtējot pēc metodes [142], ir 5.3.

Benzilpenicilīna nātrijs  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4\text{SNa}$  un kālijs  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4\text{SK}$  sāļi -farmakopejas preparāti - papildus netika attīrīti. Preparāta saturs ne mazāk kā 90%, solot aktivitāti (penicilīnu summa) ne mazāku par 96% [143].

Šie sāļi slikti šķīst nepolāros šķīdinātājos [143] un neekstrahējas no neitrāliem šķīdumiem [144,145].

Pēc dažādiem vērtējumiem sāļu ūdens šķīdumu MVKK ir robežās no  $10^{-3}$  līdz 0.25 M [146,147].

Nātrija un kālija benzilpenicilīna sāļu šķīdība pie 28°C ir attiecīgi  $5.6 \cdot 10^{-2}$  un  $5.4 \cdot 10^{-2}$  M [143].

Eksperimenta apstākļos pie koncentrācijām līdz  $3 \cdot 10^{-2}$  M mēs uzskatām, ka mūsu rīcībā ir īsts šķīdums.

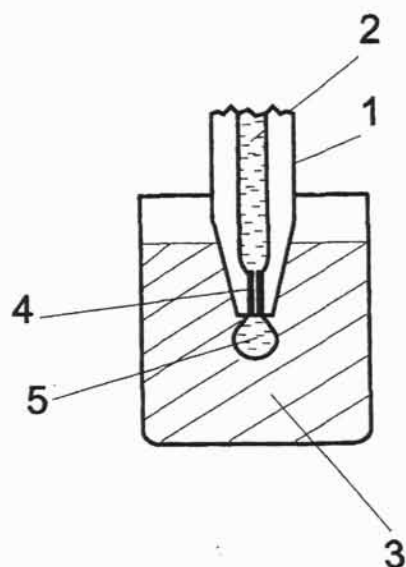
## 3.2. Eksperimenta metodika

### 3.2.1. Starpfāzu robežvirsmas spraiguma mērīšana

#### 3.2.1.a. Piliena tilpuma metode

Starpfāzu robežvirsmas spraiguma noteikšanai sistēmā eļļa/ūdens tika izvēlēta piliena tilpuma metode [148,61]. Tās princips izpaužas tādējādi, ka kapilāra izejā veidojas piliens, kura tilpums atrašanās momentā tiek izmērīts.

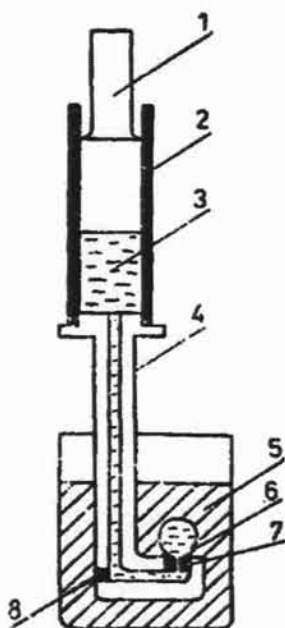
3. zīmējumā attēlota iekārtas konstrukcija gadījumam, kad organiskā fāze vieglāka nekā ūdens fāze.



Zim. 3. Kapilāra shēma starpfāzu robežvirsmas spraiguma noteikšanai sistēmā eļļa/ūdens gadījumā, kad organiskā fāze ir vieglāka par ūdeni: 1-teflona ietvars; 2-ūdens fāze; 3-organiskā fāze; 4-stikla kapilārs; 5-ūdens piliens

Kapilārs tika iepresēts teflona uzgalī, kura apakšējais gals izveidots nošķelta konusa veidā, pie kam konusa mazākās pamatnes diametrs bija vienāds ar kapilāra diametru. Šāda konstrukcija ļauj izmantot nomaināmu kapilāru komplektu (tika lietoti kapilāri ar ārējo diametru 1.45; 2.30; 2.99 mm) un izvairīties no kapilāra ārējās virsmas saslapināšanas.

Ja organiskā fāze smagāka par ūdens fāzi (1,2-dihloretāns), tika lietots uz augšu pavērsts kapilārs ar diametru 1.44; 1.93; 2.195 vai 2.375 mm (4. zīm.), kura izejā veidojās ūdens piliens [149].



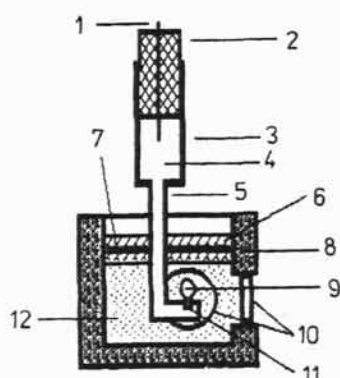
Zīm. 4. Kapilāra shēma starpfāzu robežvirsmas spraiguma noteikšanai sistēmā eļļa/ūdens gadījumā, kad organiskā fāze ir smagāka par ūdeni: 1 - virzulis; 2 - cilindrs; 3 - ūdens fāze; 4 - teflona ietvars; 5 - organiskā fāze; 6 - ūdens piliens; 7 - teflonā iepresēts stikla kapilārs; 8 – stikla aizbāznis.

Piliens tika izspiests ar teflona virzuli, kurš kustas stikla cilindrā ar mikrometra palīdzību. Mikrometrs savienots ar elektromotoru. Reduktoru sistēma ļāva regulēt izspiešanas ātrumu robežās no 0.1 līdz 0.0001 cm<sup>3</sup>/min. Tas deva iespēju katrā konkrētā gadījumā izvēlēties tādu ūdens pilienu veidošanās ātrumu, lai nodrošinātu starpfāzu virsmas spraiguma mērīšanu līdzsvaram tuvos apstākļos [150].

Starpfāzu virsmas spraiguma nemainīgums atkarībā no tālākas pilienu veidošanās ātruma samazināšanas liecināja par to, ka adsorbcija uz fāzu robežvirsmas tuva līdzsvara stāvoklim.

### 3.2.1.b. "Pakārtā" piliena metode.

Adsorbcijas kinētikas pētījumi tika veikti ar "pakārtā" piliena metodi [151]. Zīm.5 parādīta shēma iekārtai, kura izmantota periodisku parādību pētīšanai kraun-ēterus saturošā membrānā.



Zīm.5. Eksperimentālās iekārtas shēma starpfāzu robežvirsmas ūdens/membrāna sprauguma mērīšanai ar "pakārtā" piliena metodi: 1 – sudraba stieple; 2 - teflona virzulis; 3 - stikla cilindrs; 4 - 0.1M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  šķīdums; 5 - teflona ietvars kapilāram; 6 - 0.2M  $\text{Mg}(\text{Ac})_2$  šķīdums; 7 – polarizējošs sudraba hlorīda elektrods; 8 - teflona šūniņa; 9 - 0.1M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  šķīduma piliens; 10 - optiskie logi; 11 - stikla kapilārs; 12 - 0.001M dicikloheksāno-18-krauna-6 šķīdums dihloretānā.

Spraugas lielums starp piliena virsotni un plakano robežvirsmu dihloretāns/ūdens tika piemeklēts eksperimentāli, parasti tas bija 2-3 mm. Veicot mērījumus, tika veidots piliens ar tilpumu ~40% no maksimālā un laukumu ~ 0.5 cm<sup>2</sup>. Metodes kļūda nepārsniedz 5% [151]. Kapilāra diametrs - 2.45 mm.

Pētot valinomicīna adsorbcijas īpašības uz robežvirsmas ūdens/n-oktāns, kinētiskās līknes iegūšanā izdevās sasniegt precizitāti, kas tuva

piliena tilpuma metodes precizitātei (0.5%). Tas tika panākts, mērot dzīves ilgumu noteikta tilpuma pilienam, kurš ātri izveidots kapilāra galā. Tāda metode ir ērta, pētot elektriskās strāvas ietekmi uz starpfāzu robežvirsmas spraigumu sistēmā ūdens/eļļa. Kapilāra ārējais diametrs - 2.99 mm.

Starp krītošā(atdalītā) piliena tilpumu, kapilāra ārējo rādiusu (ar nosacījumu, ka no kapilāra pilošais šķidrums pilnībā slapina kapilāra galu) un starpfāzu virsmas spraigumu eksistē sakarība

$$\delta = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot V}{2\pi r} \varphi\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right) \quad (40) \quad , \text{ kur}$$

$r$  - kapilāra rādiuss,

$g$  - brīvās krišanas paātrinājums,

$\Delta\rho$  - fāzu blīvumu/īpatnējo masu starpība,

$\varphi$  - Garkinsa koriģējošā funkcija. Pēc sava rakstura tā ir bezizmēra

funkcija no argumenta  $\frac{r}{V^{1/3}}$ , kur  $V$  - piliena faktiskais tilpums. Virsmas

spraiguma aprēķinam tika lietota Vilkinsona funkcija [153].

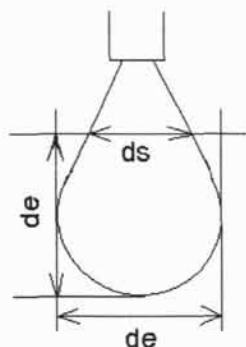
Izdarot mērījumus ar "pakārtā" piliena metodi, fāzu robežvirsmas

spraigums tiek aprēķināts pēc vienādojuma  $\delta = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot d_e^2}{H}$  (41), kā

ieteikts [154].

$S = \frac{ds}{de}$ , kur  $d_e$  un  $ds$  - mērāmie lielumi (skat. zīm.).

$1/H$  vērtības tiek tabulētas dažādām  $s$  vērtībām.



Virsmas pārpalikuma aprēķins tiek izdarīts, izmantojot skaitliskās diferencēšanas operāciju, kura dod kļūdu līdz 8% [42]. Eksperimentāli iegūto sakarību izlīdzināšanai un diferencēšanai, datu interpolācijai un uzskatāmai attēlošanai ērti izmantot Splaina funkciju [155]. Tā iet caur katru, vai arī ne caur katru eksperimentālo punktu. Izlīdzināšanas pakāpi nosaka eksperimentators. Splaina regresijas gadījumā realizējas nosacījums, lai uzdotajiem punktiem noviržu kvadrātu summa no aproksimējošās funkcijas būtu minimāla.

Par  $G_{max}$  tiek pieņemta vislielākā vērtība, kura iegūta dotajā eksperimentā.

### 3.2.2. Membrānu potenciāla mērīšana

Tika lietots jonselektīva elektroda korpuss - teflona cilindrs ar iekšējo diametru 0.6 cm. Uz tā apakšējā gala ar plāna teflona gredzena palīdzību tika nostiprināta celofāna hemodialīzes plēvīte. Membrāna  $10^{-4}$  M CsB šķīdums dihloretānā, tilpums 0.1 ml - tika ielieta cilindrā, kur pēc tam tika ievietots  $10^{-3}$  M salīdzināšanas šķīdums. Ar sāls tiltiņa palīdzību tas tika savienots ar Ag/AgCl salīdzināšanas elektrodu. Tika lietots voltmētrs ar  $10^{14}$  omu lielu ieejas pretestību. Selektivitātes koeficienti tika noteikti ar atsevišķo šķīdumu metodi [156].

### 3.2.3. Radioķīmiskie mērījumi

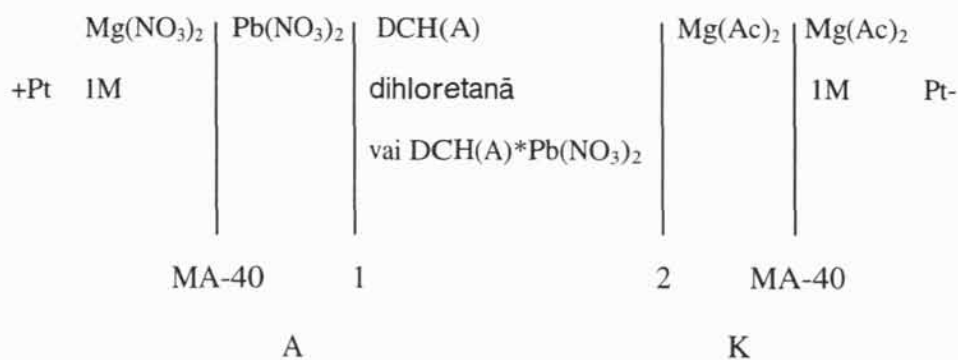
Radioķīmiskie mērījumi tika veikti, iezīmēto atomu lomā izmantojot atomreaktora neitronu kanālā aktivētus  $Ba^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  nitrātus. Mērījumi tika izdarīti divfāzu sistēmā -  $10^{-4}$  M MB šķīdums dihloretānā/ $0.1$  M  $MNO_3$  ūdens šķīdums ar radioaktīvo piedevu. Organiskā fāze (30 ml) no ūdens fāzes (10 ml) tika atdalīta ar hidrocelulozes hemodialīzes plēvi. Fāzes tika intensīvi maisītas ar magnētiskajiem maisītājiem. Fāzu robežvirsmas laukums -  $10\text{ cm}^2$ .

Mērījumu metodika analogiska [157]. Apmaiņas strāvas tika aprēķinātas no kinētiskajām liknēm, kurām atbilstošie iezīmētie atomi uzkrājās organiskajā šķīdumā [158]. Tika mērītas radioaktīvi iezīmēto atomu sākuma plūsmas caur fāzu robežvirsmu sistēmā:  $10^{-4}$  M CsB dihloretānā/ $0.1$  M  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  nitrāts.

Mērījumi veikti kopā ar A.B.Griščenko, kuram autors izsaka pateicību.

### 3.2.4. Voltamperometrija

Šķidro membrānu - makrociklisku jonoforu kompleksu ar vienvērtīgo metālu vai svina sāļiem - elektrodialīzi pie lineāri mainīga sprieguma izdara, izmantojot elektrisko ķēdi:





Caur biezām šķīdrajām membrānām plūstošās strāvas lielumu pilnībā nosaka to omiskā pretestība. Sakarību starp strāvu un spriegumu uz membrānas var aprēķināt pēc Oma likuma:

$$i(t) = l^{-1} g t \sum W_i \cdot C_i(t) \quad (42)$$

kur  $i(t)$  - strāvas blīvums,  $l$  - membrānas biezums,  $g$  - sprieguma izvērzes ātrums,  $W_i$  un  $C_i(t)$  -  $i$ -tā jona elektrovadītspēja un koncentrācija.

Aplūkojamajā sistēmā indekss  $i=1, 2, 3, 4$  atbilst attiecīgi joniem  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{Ac}^-$ ;  $\text{DCH(A)} \cdot \text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{DCH(A)} \cdot \text{Pb(Ac)}^+$  [159].

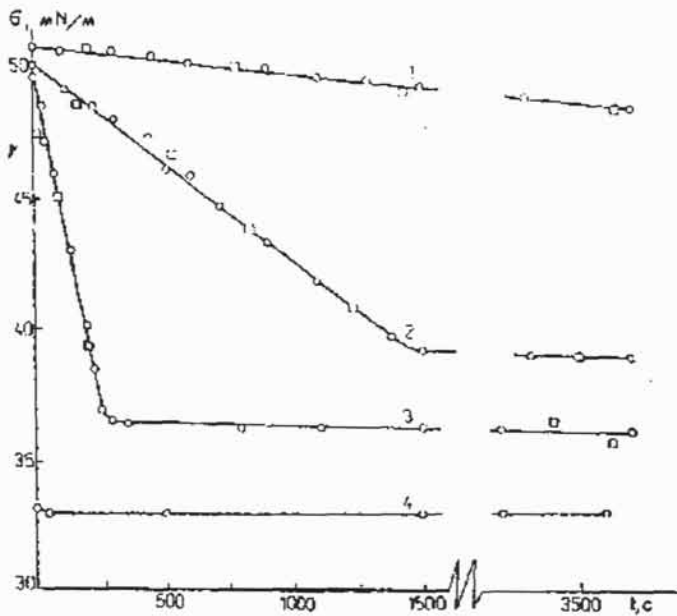
## 4. Pētījumu rezultāti un to iztirzājums

### 4.1. Valinomicīns

Valinomicīns un tā analogi uzrāda augstu virsmas aktivitāti uz fāzu robežvirsmām ūdens/gaiss un ūdens/eļļa [127]. Uz fāzu robežvirsmas ūdens/gaiss izveidoto valinomicīna monoslāņu pētījumi parādīja, ka kompleksveidošanās starp jonoforu un metālu sāļiem būtiski iespaido virsmas potenciāla lielumu [160]. No otras puses, mijiedarbība starp heptānā izšķīdinātu valinomicīnu un nātrija vai kālija pikrātu ūdens šķīdumiem neizsauc starpfāzu virsmas spraiguma izmaiņu salīdzinājumā ar sistēmu, kura sāļus nesatur [161]. Maksimālās adsorbcijas lielums uz fāzu robežvirsmas ūdens/heptāns ( $5.7 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>) uzrāda vāju atbilstību valinomicīna molekulas struktūras īpatnībām [161,162]. Iemesli, kādēļ uz fāzu robežvirsmas ūdens/oktāns valinomicīna klātbūtnē parādās anomāli augsti potenciāli (mērījumi veikti ar vibrējošā kondensatora metodi), līdz pat šim laikam nav skaidri [162].

Valinomicīna adsorbcijas kinētika sīki nav pētīta. Šim jautājumam arī veltīts sekojošais darbs.

Starpfāzu spraiguma līdzsvara vērtības sasniegšanas laiku nosaka valinomicīna koncentrācija n-oktānā (zīm.6).

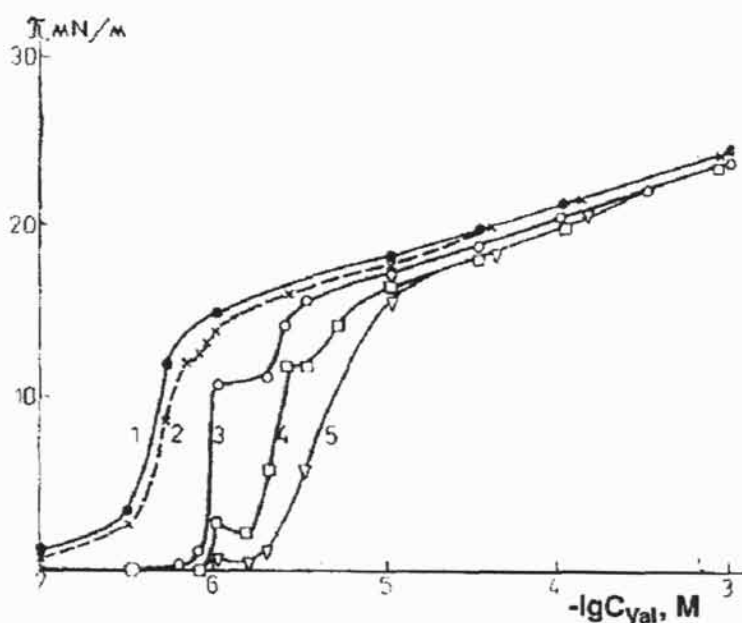


Zīm.6. Starpfāzu spraiguma atkarība no laika. Valinomicīna koncentrācija n-oktānā (M): 1 -  $3.3 \cdot 10^{-7}$ ; 2 -  $5 \cdot 10^{-7}$ ; 3 -  $10^{-6}$ ; 4 -  $10^{-5}$ . Ūdens fāze -ūdens; 0.1 M NaCl; 0.1 M KCl. ° - mērījumi veikti pēc "pakārtā" piliena"dzīves ilguma"; - mērījumi veikti ar "pakārtā" piliena metodi.

Aizstājot ūdeni ar KSCN šķīdumiem (līdz pat 4 M), NaSCN, NaCl, KCl arī praktiski neatstāj iespaidu uz starpfāzu līdzsvara iestāšanās kinētiku.

Starpfāzu spiediena izoterma, kura iegūta ar piliena tilpuma metodi (ūdens fāzes izspiešanas ātrums  $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$ ), tuva līdzsvara izotermai, kura iegūta pēc datiem zīm.6. Pie lieliem piliena veidošanās ātrumiem

izotermu novirze no līdzsvara izoterma kļūst būtiska. Ja valinomicīna koncentrācija pārsniedz  $4 \cdot 10^{-4}$  M, starpfāzu spraiguma līdzsvara vērtība tiek sasniegta laikā, kurš mazāks par 40 sekundēm. Šajā gadījumā piliena veidošanās ātrums neatstāj iespaidu uz izoterma gaitu, un rezultāti, kuri iegūti ar dažādām metodēm, savstarpēji sakrīt (zīm.7).



Zīm.7. Virsmas spiediena izoterma valinomicīna šķīdumiem n-oktānā uz fāzu robežvirsmas ar ūdeni; 0.1, 1, 4 M KSCN; 1 M NaSCN: 1 - pēc zīm.6 datiem; līknes 2-5 - mērījumi veikti ar piliena tilpuma metodi. Ūdens fāzes veidošanās ātrums (ml/s):  $2 \cdot 10^{-5}$ ;  $3 \cdot 10^{-4}$ ;  $4 \cdot 10^{-4}$ ;  $5 \cdot 10^{-3}$ .

Valinomicīna adsorbcijas no n-oktāna uz fāzu robežvirsmas ar ūdeni darbs, kurš noteikts pēc izoterma sākuma apgabala (zīm.6), ir 39.5 kJ/mol. Šāda adsorbcijas darba vērtība ļauj pieskaitīt valinomicīnu

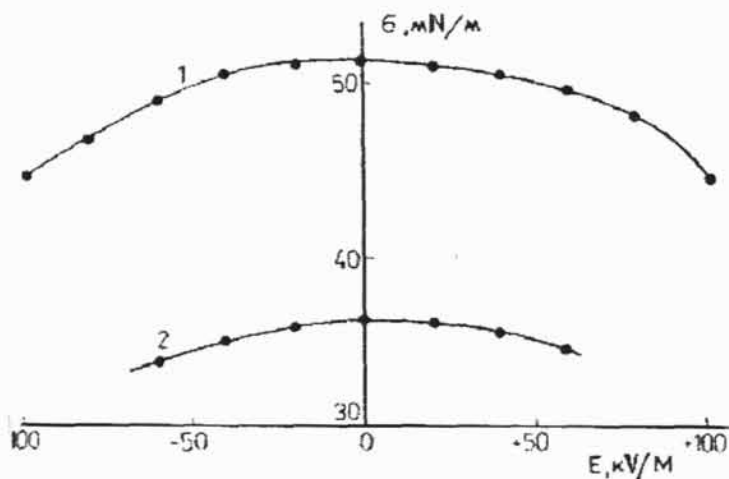
vielām ar augstu virsmas aktivitāti. Vairumam no tām adsorbcijas ātrumu kontrolē difūzijas process [163].

Brīva jonofora un kompleksa virsmas spiediena izotermu tuvā līdzība nozīmē to, ka adsorbēto jonu elektrostātiskā atgrūšanās ir niecīga. Acīmredzot, monoslāņa katjoni un anjoni veido ciešus jonu pārus (iespējama pat kompleksu veidošanās, ar lādiņa pārnesei [84]), kuri izveidojas dubultā elektriskā slāņa neūdens daļā. Tāds stāvoklis var īstenoties tikai sistēmās ar pietiekoši lielu ekstrakcijas konstanti.

Starpfāzu spiediena izoterma pārliekums saistīts ar molekulu agregāciju oktāna fāzes tilpumā.

Maksimālais monoslāņa aizpildījums -  $(7.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (22 Å<sup>2</sup>) – tiek sasniegts pie valinomicīna koncentrācijas  $3.3 \cdot 10^{-7}$  mol/l (zīm.7, likne 1). Ja valinomicīna molekulas simetrijas ass novietota perpendikulāri fāzu robežvirsmas (makrocikliska jonofora horizontāla orientācija), tad robežlaukums uz vienu molekulu, kurš iegūts, aplūkojot modeļus, ir 320-400 Å<sup>2</sup> [160,164]. Napolārā vidē valinomicīna molekula atgādina aploci ar diametru ap 8 Å un augstumu -4 Å [127, 129. lpp.]. Līdz ar to robežlaukums monoslānī ir 50-60 Å<sup>2</sup>. Atšķirība starp maksimālās adsorbcijas eksperimentālo un pēc modeļiem iegūto vērtību var būt saistīta vai nu ar valinomicīna molekulu deformāciju, vai arī ar to reorientāciju monoslānī. Kā alternatīva iespējama kompleksā savienojuma polislāņu veidošanās.

Fosfolipīdu trīsdimensionālu struktūru veidošanos pavada starpfāzu robežvirsmas jutības paaugstināšanās attiecībā pret ārēju elektrisko lauku [165]. Tomēr valinomicīna gadījumā šādas parādības netika konstatētas (zīm.8).



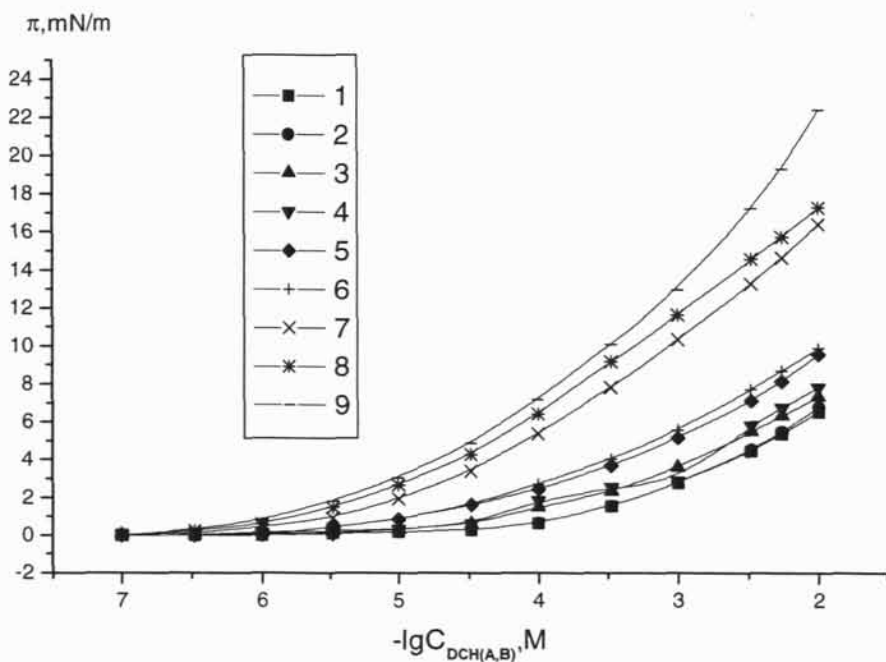
Zīm.8. Starpfāzu spraiguma atkarība no elektriskā lauka sprieguma neūdens fāzē: 1 - fāzu robežvirsmas ūdens/n-oktāns; 2 -  $10^{-2}$  M KCl ūdens šķīdums/  $4 \cdot 10^{-4}$  M valinomicīna šķīdums n-oktānā. Uzrādīta elektroda zīme ūdens fāzē.

Valinomicīna adsorbcijas īpatnības uz fāzu robežvirsmas ūdens/oktāns neizraisa anomālus voltas potenciāla lēcienus [162]. To daba, acīmredzot, saistīta ar tilpuma lādiņu eksistenci neūdens fāzē.

## 4.2. Kraun-ēteris

### 4.2.1. Kraun-ētera mijiedarbība ar neorganiskiem sāļiem

Uz fāzu robežvirsmas sāļu ūdens šķīdumi/ DCH-18-K-6 toluolā vai 1,2-dihloretānā veidojas komplekss MX'krauns, kuram piemīt lielāka virsmas aktivitāte nekā kraun-ēterim (zīm. 9, 10).



Zīm.9. Paaugstināta spiediena izoterma DCH-18-K-6(A) šķīdumiem toluolā uz fāzu robežvirsmas ar ūdens šķīdumiem:

1 -  $H_2O$

2 - 0.05 M  $Li_2SO_4$

3 - 0.1 M NaCl; 0.23 M  $Na_2EDTE$  ( $Na_2H_2Y$ )

4 - 0.1 M  $HClO_4$

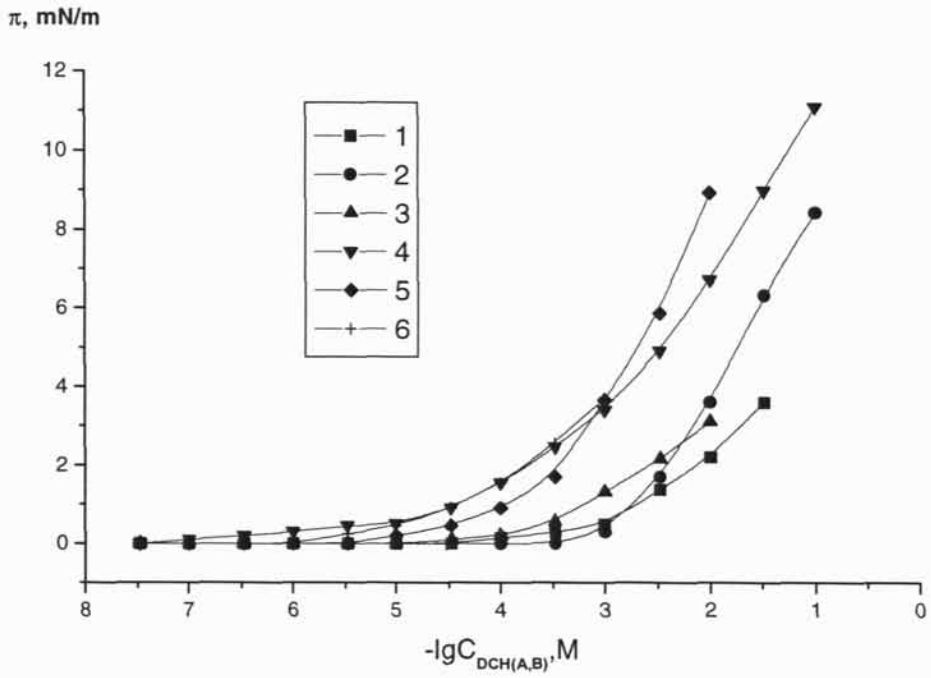
5 - 0.1 M KOH

6 - 0.1 M KCl

7 - 0.1 M  $KClO_4$

8 - 0.1 M KSCN

9 - 0.1 M  $KAg(CN)_2$



Zīm.10. Paaugstināta spiediena izoterma DCH-18-K-6(A,B) šķīdumiem 1,2-dihloretānā uz fāzu robežvirsmas ar ūdens šķīdumiem:

1 -  $H_2O$

2 - 0.1 M  $KClO_4$

3 - 0.1 M  $RbCl$  (B)

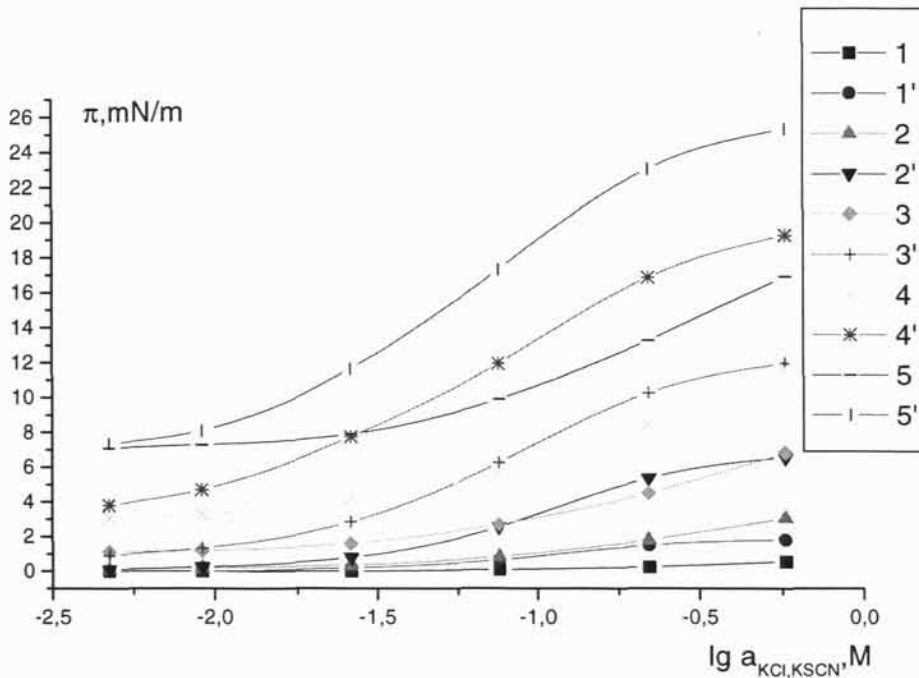
4 - 0.1 M  $KCl$

5 - 0.1 M  $RbCl$  (A)

6 - 0.1 M  $K_2C_2O_4$  (K oksalāts)

Virsmas spiediens ir atkarīgs no sāls koncentrācijas ūdens fāzē (zīm. 11).





Zīm. 11. Paaugstināta spiediena izotermas KCl, KSCN (pārtrauktā līnija) ūdens šķīdumiem uz fāzu robežvirsmas ar DCH šķīdumiem toluolā koncentrācijās (M):

$1,1' \cdot 10^{-6}$ ;  $2,2' \cdot 10^{-5}$ ;  $3,3' \cdot 10^{-4}$ ;  $4,4' \cdot 10^{-3}$ ;  $5,5' \cdot 10^{-2}$ .

Pie lielām kraun-ētera koncentrācijām toluolā un KSCN vai  $KAg(CN)_2$  koncentrācijām ūdenī izotermās parādās slīpuma izmaiņa, kura saistīta ar nešķīstoša monoslāņa veidošanos pirms  $KAg(CN)_2$  garoziņas rašanās uz piliena. Visi aprēķini izdarīti izmantojot izotermu monotonus apgabalus. Pēc Gibbsa vienādojuma (6) tika noteiktas kompleksa virsmas koncentrācijas, diferencējot pēc kraun-ētera koncentrācijas organiskajā fāzē un pēc sāls aktivitātes ūdens fāzē ar koeficientu 2. Virsmas koncentrācijas, kuras aprēķinātas vienos un tajos pašos apstākļos sakrīt ar tādu pašu precizitāti, kā skaitliskajai diferencēšanai.

Tas nozīmē, ka komplekss, kurš izveidojies uz fāzu robežvirsmas, ir ar stehiometriju 1:1.

Mērāmo adsorbcijas darbu var apskatīt kā kompleksa veidošanās brīvās enerģijas un DCH adsorbcijas uz fāzu robežvirsmas ūdens/toluols darba (20.7 kJ/mol) summu, ja neņem vērā izveidojušos kompleksu šķīdību fāzu tilpumos. Kompleksveidošanās starpfāzu konstantes (tab.1) tuvas to vērtībām ūdenī [128].

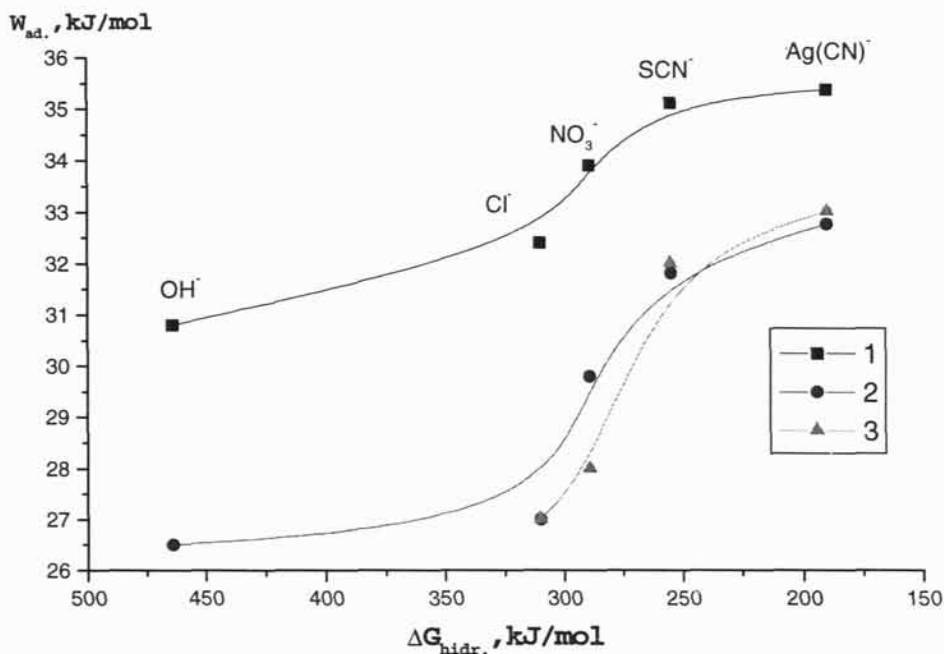
DCH ir jonofors, kurš specifisks attiecībā uz  $K^+$  un  $Rb^+$  joniem [128].

Izomēra A kompleksi ar šiem metāliem uzrāda vislielāko virsmas aktivitāti, šķīdinot kraun-ēteri kā toluolā, tā DHE. Sārnu metālu kompleksus ar izomēru A pēc virsmas aktivitātes (kā pēc  $G_{max}$ , tā pēc  $W_{ad}$ ) var sakārtot rindās, kuras vairumā gadījumu atbilst kompleksveidošanās konstanšu samazināšanās rindām (tab.1).

Tāda pati likumsakarība novērojama, pārejot no izomēra A pie izomēra B uz fāzu robežvirsmas  $RbCl$  šķīdums/DHE (tabl.1.). Starpība starp adsorbcijas darbiem (4.0 kJ/mol) tuva lielumam  $2.3RT(\lg K_A - \lg K_B) = 3.64$  kJ/mol [128, lpp.134].

Būtisku iespaidu uz virsmas aktivitāti atstāj sāls anjona daba. Kālija sāļiem anjonu rindas aktivitātes paaugstināšanās kārtībā sakrīt ar liotropo rindu (22) fāzu robežvirsmas ūdens toluols un ekstrakcijas rindu (23) fāzu robežvirsmas ūdens/DHE (zīm.9, 10).

Adsorbcijas darbs, tāpat kā gadījumā, kad DBK šķīdināts benzolā [126], mainās antibāti anjona hidratācijas enerģijai fāzu robežvirsmas ūdens/toluols (zīm12).



Zīm.12. Kompleksa DCH(A)·KX adsorbcijas darba atkarība no anjona hidratācijas enerģijas [166, 123]

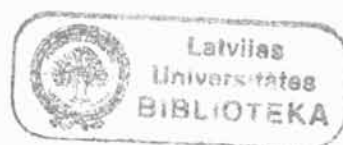
1 - 1 M KX

2 - 0.1 M KX

3 - 0.1 M KX; DBK-18-K-6 benzolā pēc [126].

Kompleksā savienojuma  $W_{ad.}$  atkarība no anjona dabas diviem kraunēteriem 0.1 Msāļu gadījumā ir vienāda. Salīdzinot aprēķinātos adsorbcijas darbus ar tiem, kuri doti [126] 1M sāļiem, redzams, ka  $W_{ad.}$  DCH mazāk iespaido anjona daba, jo kraunētera sālīm piemīt lielāka virsmas aktivitāte, adsorbējoties no ūdens (tam ir izteiktāka hidrofilitāte).

Novirzi no linearitātes var izskaidrot ar specifisko mijiedarbību kompleksā starp poliēteri un anjoniem.



DCH(A) virsmas aktivitāte uz fāzu robežvirsmas ūdens/DHE ir zemāka, nekā uz fāzu robežvirsmas ūdens/toluols (tab.1). Atgrūšanās mijiedarbības samazināšanās, pārejot pie dihloretāna, ir pretēja atraktīvās konstantes izmaiņai pie tetraalkilamonija sāļu adsorbcijas, ja tiek palielināta šķīdinātāja dielektriskā caurlaidība (pāreja no benzola (oktāna) pie nitrobenzola) [26].

Ja kraun-ēteris izšķīdināts toluolā, Frumkina vienādojuma (12) atraktīvā konstante  $a_F$  1M šķīdumiem ir intervālā no -1.5 līdz -3.4, kas norāda uz jonu pāru stipru atgrūšanos monoslānī. 1M KAg(CN)<sub>2</sub> gadījumā  $a_F$  sasniedz vērtību -4.5, neskatoties uz daļiņu salipšanu monoslānī. Smin mazāks par lielumu, kurš izriet no molekulārā modeļa (sk. lit. apskata 2.6.3.2 nodaļu).

Par stipru atgrūšanās mijiedarbību uz robežvirsmas ar toluolu liecina būtiska "atgrūšanas" laukuma uz vienu molekulu pārsniegšana virs "nosēšanās" laukuma robežvērtības.

Sistēmai DCH(A, B) dihloretānā/sāļi MX  $a_F$  tāpat atrodas robežās no -0.5 līdz -5.6 (slikti ekstrahējams sāls KCl).

Atgrūšanās mijiedarbības parādīšanās starp adsorbētajiem kompleksiem, acīmredzot, saistīta ar kohēzijas mijiedarbības niecīgumu starp kraun-ētera molekulu cikloheksilfragmentiem DES ūdens daļā.

Atšķaidītiem sāļu šķīdumiem  $a_F$  vērtības tuvas to vērtībām uz robežvirsmas DCH(A)toluolā (dihloretānā)/ūdens.

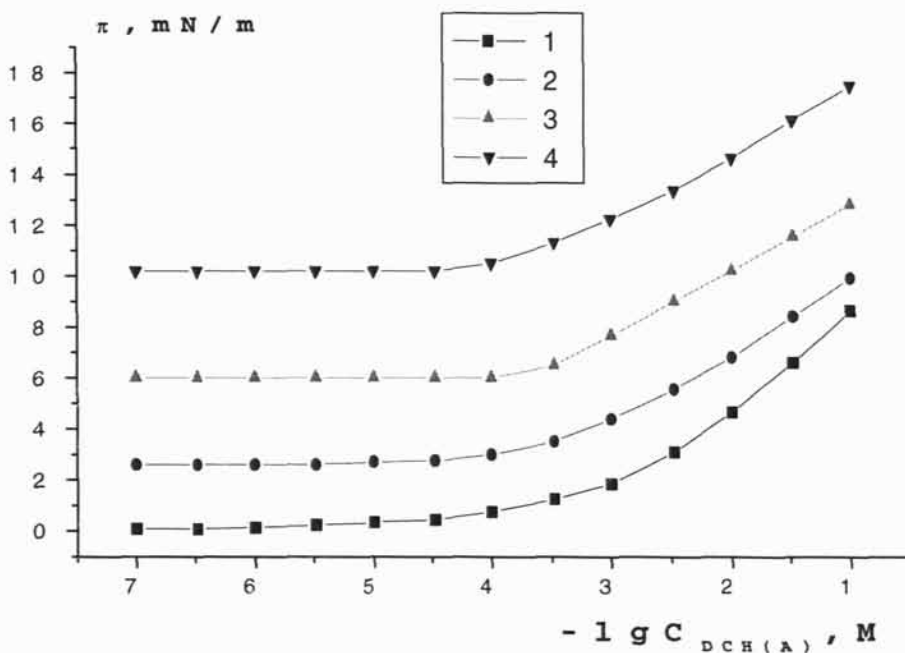
## Adsorbcija uz robežvirsmas ūdens/toluols, ūdens/dihloretāns

N	Sistēma	Wad., KJ/mol	$G_{\max} * 10^{10}$ , mol/cm <sup>2</sup>	$S_{\min}$ , Å <sup>2</sup> /m-lu	$a_F$ pēc vien.(12)	Lg B <sub>F</sub> pēc vien.(12)	$\bar{A} * 10^{-10}$ , mol/cm <sup>2</sup> Pēc vien.(15)	-lgB <sub>v</sub> pēc vien.(15)	Satgr., Å <sup>2</sup> /m-lu	lg K <sub>s</sub> l/mol
1	A toluolā/ūdens	20.70	0.91	183	-1.36	6.77	2.32	3.25	385	
2	A DHE/ ūdens	16.60	0.89	185	-1.11	6.30	0.82	4.30	137	
3	A toluolā /1M KAg(CN) <sub>2</sub>	35.40	1.76	95	-4.10	9.51	2.88	0.12	479	2.61
4	A toluolā /1M KSCN	35.10	1.17	142	-1.50	9.69	2.67	0.18	444	2.56
5	A toluolā /1M KCl	32.40	0.99	168	-3.10	9.61	4.03	0.38	669	2.09
6	A toluolā /1M KOH	30.80	0.88	190	-3.41	9.29	5.16	0.61	856	1.80
7	A toluolā /1M HClO <sub>4</sub>	32.40	1.17	141	-3.00	9.34	3.18	0.62	528	2.09
8	A toluolā /0.1M KAg(CN) <sub>2</sub>	32.80	1.86	89	-4.48	8.79	2.38	1.16		2.15
9	A toluolā /0.1M KClO <sub>4</sub>	32.40	1.75	136	-2.88	8.69	3.43	0.98		1.75
10	A toluolā /0.1M KSCN	30.82	0.92	180	-1.23	8.88	2.84	0.90		1.98
11	A toluolā /0.1M KCl	26.91	0.91	183	-2.72	8.05	4.03	1.92		1.11
12	A toluolā /0.1M KOH	26.56	0.94	177	-2.70	7.82	3.60	2.21		1.04
13	A toluolā /0.1M NaCl	23.16	0.86	194	-2.16	7.33	3.20	2.75		0.44
14	A toluolā /0.23M Na <sub>2</sub> EDTA	23.73	0.84	209	-1.77	7.71	4.14	2.02		0.54
15	A toluolā /0.05M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.92	0.97	171	-1.37	6.69	2.05	3.32		0.04
16	A DHE/1M KCl	27.15	1.57	106	-5.62	8.32				2.15
17	A DHE/0.5M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25.41	0.81	206	-2.09	7.73				1.84
18	A DHE/0.1M KCl	25.31	0.81	206	-1.97	7.23				1.82
19	A DHE/0.1M KClO <sub>4</sub>	15.22	0.89	189	-1.01	5.32				
20	A DHE/0.1M RbCl	21.91	1,30	128	-0.46	6.21				0.95
21	A DHE/0.1M RbCl	17.86	0.47	357	-1.04	9.60				
22	A DHE/0.1M K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	26.04	0.46	365	-1.69	8.02				

\* Koncentrācija mol/cm<sup>3</sup>

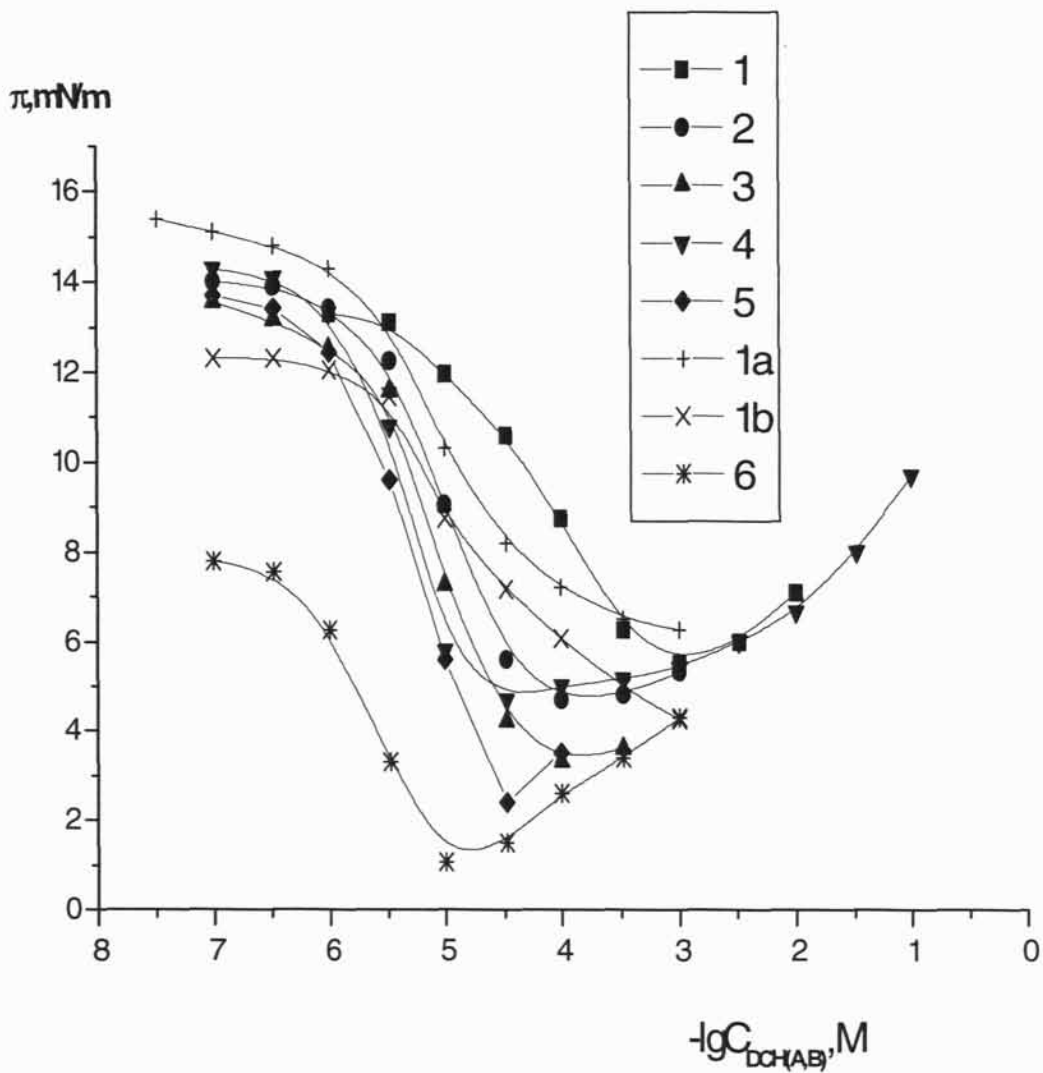
#### 4.2.2. Kraun-ētera mijiedarbība ar sārmu metālu sāļiem, kuriem ir citi anjoni

Kraun-ētera mijiedarbība ar dažiem organiskiem anjonus saturošiem sāļiem principā neatšķiras no mijiedarbības ar sāļiem, kuri satur neorganiskus anjonus, kā uz robežvirsmas starp sāli un toluolu, tā arī uz robežvirsmas starp sāli un DHE (izoterma 3, zīm.9; 6, zīm. 10). Ja ūdens fāzē izšķīdināta viela, kurai pašai piemīt virsmas aktivitāte, tad VAV adsorbcijas slāņa mijiedarbība ar kraun-ēteri eļļas fāzē izraisa virsmas spiediena palielināšanos vai samazināšanos uz starpfāzu robežvirsmas atkarībā no izveidotā kompleksā savienojuma virsmas aktivitātes (zīm 13, 14).



Zīm. 13. Paaugstināta spiediena izoterma DCH(A) šķīdumiem dihloretānā uz fāzu robežvirsmas ar KBP sāļu ūdens šķīdumiem koncentrācijās:

- 1 -  $5 \cdot 10^{-5} M$
- 2 -  $2 \cdot 10^{-3} M$
- 3 -  $10^{-2} M$
- 4 -  $3 \cdot 10^{-2} M$

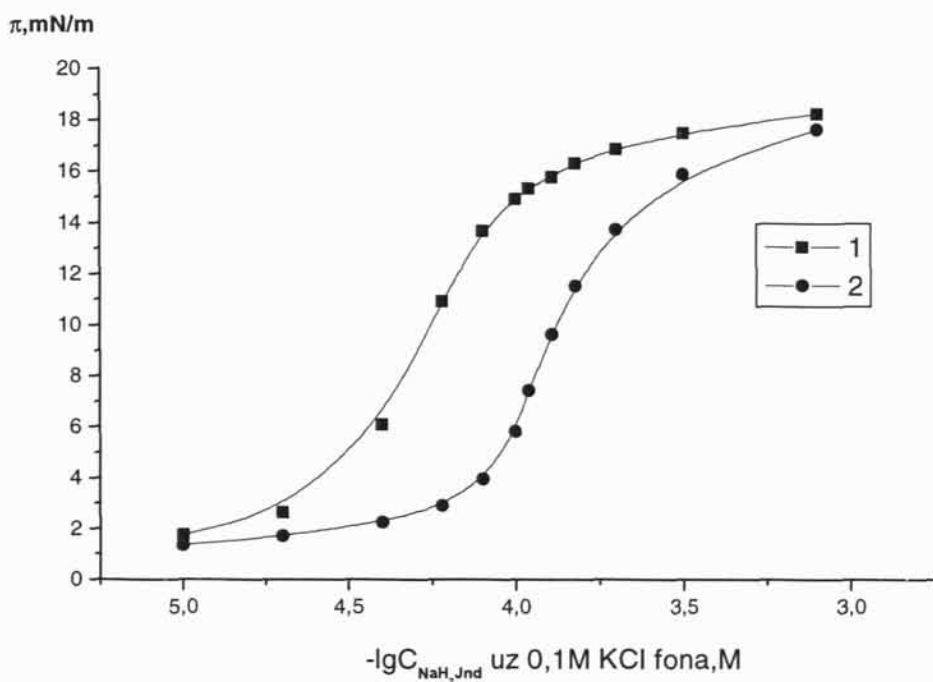


Zīm. 14. Paaugstināta spiediena izoterms DCH(A,B) šķīdumiem dihloretānā uz fāzu robežvirsmas ar  $10^{-4}$  M  $\text{NaH}_2\text{Ind}$  ūdens šķīdumiem, ja fonā ir 0.1 M:

- 1 -  $\text{LiNO}_3$
- 2 -  $\text{HCl}$
- 3 -  $\text{RbCl}$  (B dihloretānā)
- 4 -  $\text{KCl}$
- 5 -  $\text{RbCl}$  (A dihloretānā)
- 1a -  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$  M
- 1b -  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$  M
- 6 -  $\text{TlNO}_3$

Dihloretānu var uzskatīt par inerti šķīdinātāju attiecībā pret benzilpenicilīna sāļiem, kā arī daudzām krāsvielām [145, 167].

Virsmas spiediens atkarīgs no VAV koncentrācijas ūdens fāzē (zīm.15, 16)

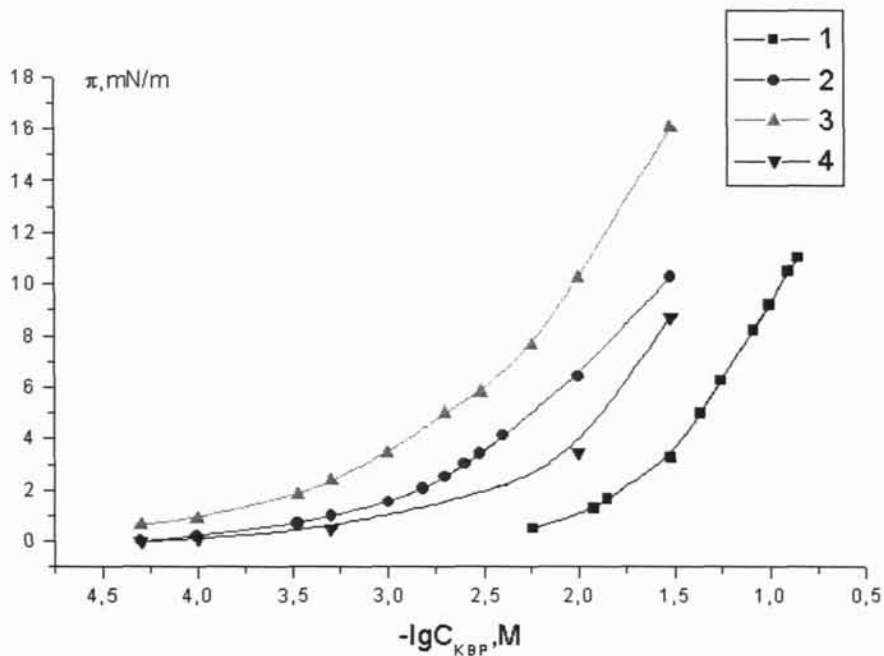


Zīm. 15.  $\text{NaH}_2\text{Ind}$  ūdens šķīdumu paaugstināta spiediena izoterms uz 0.1 M KCl fona uz fāzu robežvirsmas ar:

1 - dihloretānu

2 -  $10^{-5}$  M DCH-18-K-6 dihloretānā





Zīm. 16. KBP ūdens šķīdumu paaugstināta spiediena izotermas uz fāzu robežvirsmas ar:

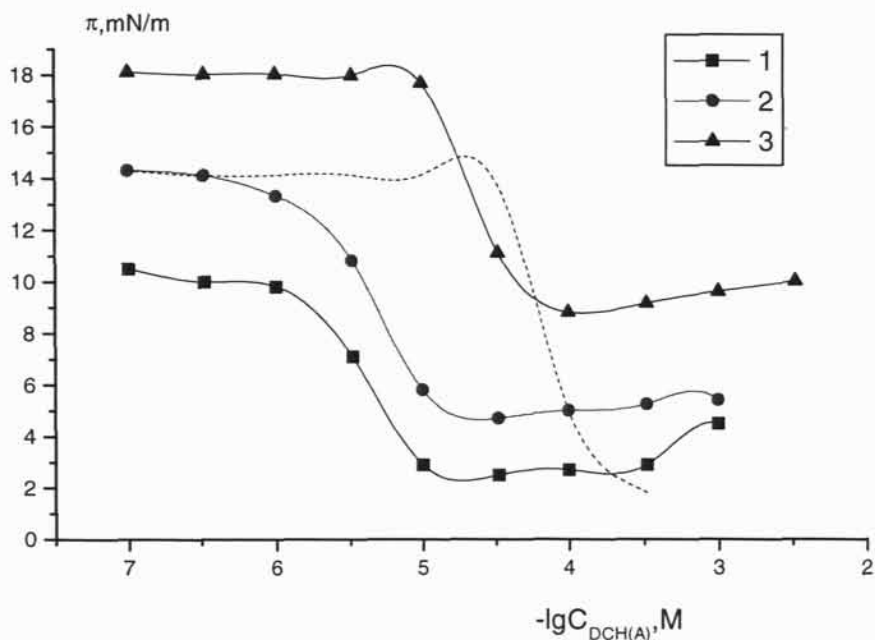
1 – gaisu [168], NaBP

2 - dihloretānu

3 - DCH(A) dihloretānā ar tādu pašu molāro koncentrāciju, kā KBP ūdenī

4 - NaBP uz fāzu robežvirsmas ar dihloretānu

Nav iespējams novērtēt kompleksa stehiometriju, kā kraun-ētera mijiedarbības gadījumā ar neorganiskiem sāļiem. Ir zināms, ka NaBP veido 1:1 sastāva kompleksu ar amberlitu-2 [169], bet vairāku krāsvielu anjoni - ar DBK-18-K-6 [167].



Zīm. 17. A šķīdumu dihloretānā paaugstināta spiediena izoterms uz fāzu robežvirsmas ar dažādu koncentrāciju  $NaH_2Ind$  šķīdumiem uz  $0.1M$   $KCl$  fona:

1 -  $0.6 \cdot 10^{-4} M$   $NaH_2Ind$

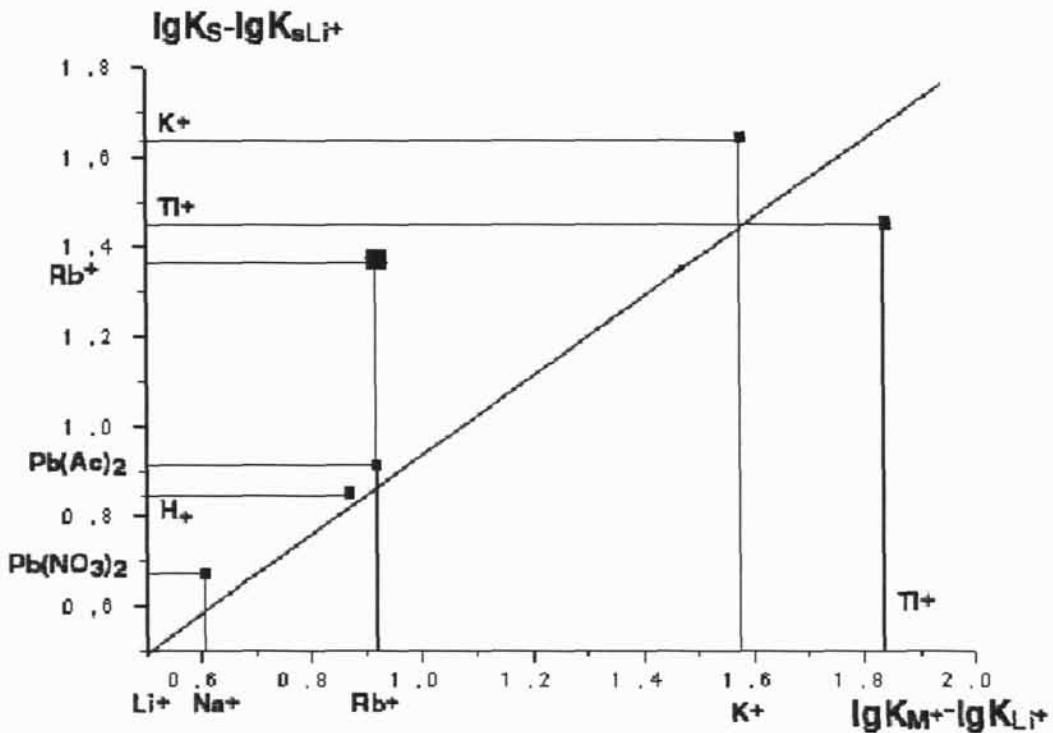
2 -  $1 \cdot 10^{-4} M$   $NaH_2Ind$

3 -  $8 \cdot 10^{-4} M$   $NaH_2Ind$

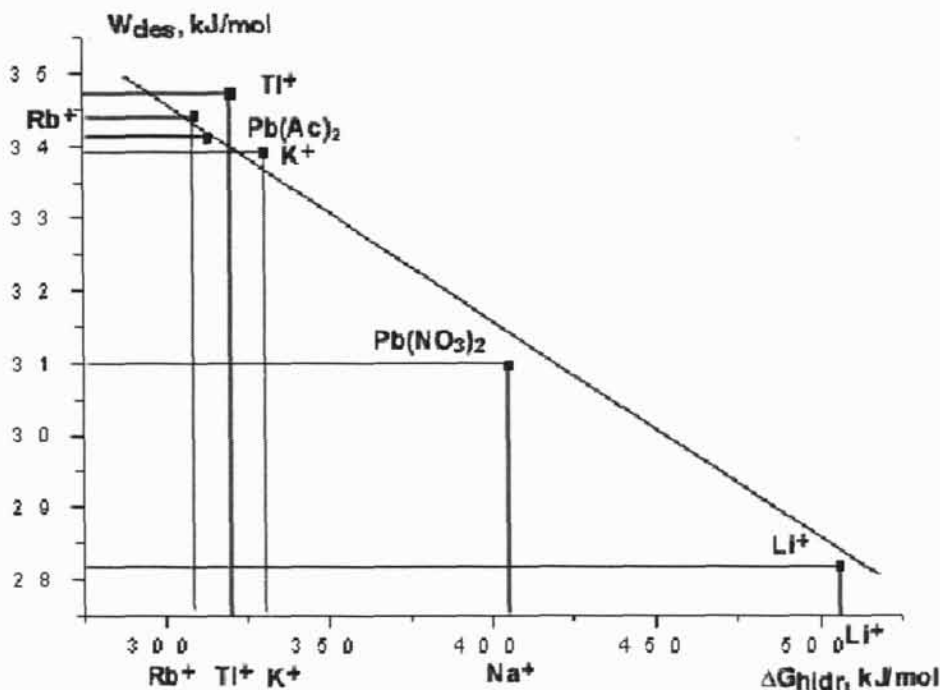
Palielinot  $NaH_2Ind$  koncentrāciju, slīpums, kurš saistīts ar kompleksa  $MH_2Ind$ .krauns desorbciju ūdens fāzē, paliek nemainīgs, tāpēc desorbcijas lielumu var viennozīmīgi saistīt ar ievadītā fona metāla jonu.  $MH_2Ind$  un  $DCH(A,B)$  mijiedarbība, kura izraisa  $\pi$  samazināšanos, notiek pie zemām kraunētera koncentrācijām. Tilpuma konstantes ( $K_{stab} \geq 10^6$ ) ievēšana izraisa  $\pi$  samazināšanos, sākot no  $DCH$  koncentrācijas  $10^{-5} M$  (zīm.17, pārtrauktā līnija). Kraunētera  $C_s$  novērtēšana ar  $W_{ads}$ . palīdzību dod par divām kārtām paaugstinātas  $C_s$  vērtības, salīdzinot ar eksperimentālajām

$G_{\max}$ (tab.2). Tādēļ  $K_s$  tika novērtēta, pazeminot  $\pi$  par 1 mN/m un pieņemot, ka uz robežvirsmas izveidojas lokāls sadalījuma līdzsvars.

Starpfāzu stabilitātes konstantes (tab.2) tuvas tilpuma konstantēm, kuras aprēķinātas, izmantojot kraun-ētera, kurš desorbējas kompleksā ar kraun-ēteri, sadalījuma konstanti.  $2 \cdot 10^{-5} M Pb(NO_3)_2$  var uzskatīt par fonu, kurš nobīda līdzsvaru  $10^{-4} M NaH_2Ind$  šķīdumā nātrija sāls nedisociētās formas virzienā [167,141] (zīm. 18,19).



Zīm. 18. DCH(A) komplekso savienojumu ar  $MH_2Ind$  un  $LiH_2Ind$  starpfāzu stabilitātes konstanšu uz fāzu robežvirsmas ar DHE logaritmu starpības atkarība no kompleksu ar  $M^+$  un  $Li^+$  ūdenī stabilitātes konstanšu logaritmu starpības pēc literatūras datiem [128].



Zīm. 19.  $\text{MH}_2\text{Ind}$  desorbcijas darba no fāzu robežvirsmas  $10^{-4}\text{M}$   $\text{NaH}_2\text{Ind} + 0.1\text{M X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) atkarība no katjona hidratācijas enerģijas [166].

Brīvo enerģiju aditivitātes principa īstenošanos (zīm. 18) apstiprina struktūras izmaiņu trūkums jonu asociātā uz fāzu robežvirsmas ūdens/DHE.

$\text{Pb}(\text{Ac})_2$  konstanšu starpības lielums tuvs  $\text{Rb}^+$  (zīm. 18), no kā izriet, ka mijiedarbojas  $\text{Pb}(\text{Ac})^+$  jons.

DCH(A) veido visstabilākos kompleksus ne tikai ar  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ , bet arī ar  $\text{KH}_2\text{Ind}$  (zīm. 18).

Formāli no izotermu sākuma apgabaliem (zīm. 14) pēc vienādojuma (7) var aprēķināt  $\text{MH}_2\text{Ind}$  desorbcijas no fāzu robežvirsmas ūdens/DHE darbu.  $\pi$  samazināšanās nepārsniedza  $1 \text{ mN/m}$ , bet kraun-ētera koncentrācija  $10^{-6} \text{ M}$ .  $W_{\text{des}}$  mainās lineāri kopā ar pretjona  $\text{M}^+$  hidratācijas enerģiju savienojumā  $\text{MH}_2\text{Ind}$  atbilstoši liotropajai rindai (28). Tajā pašā laikā  $\text{MH}_2\text{Ind} \cdot \text{DCH}$   $G_{\text{des}}$  (zīm. 14, tab.2) atbilst  $\text{M}^+$  un kraun-ētera kompleksveidošanās rindai.

Benzilpenicilīna sāļu adsorbcijas izoterma uz robežvirsmas ar DHE (zīm. 15) ērti aprakstīt ar Šiškovska vienādojumu.  $G_{max}$  lielumi labi sakrīt ar aprēķinātajiem, izmantojot splain-funkcijas. Uzmanību pievērš fakts, ka  $S_{min}$  NaBP gadījumā ir stipri mazāks KBP. BP sāļiem kā VAV ar karboksilgrupu vajadzētu būt otrādi.

Kamēr kraun-ētera tilpuma koncentrācija ir neliela, pēc izotermām (zīm. 12) redzams, ka starp BP sāli un DCH(A) mijiedarbība nepastāv, vai arī tā neietekmē monoslāņa aizpildīšanos ar BP sāli. Palielinoties DCH(A) virsmas koncentrācijai, laukums uz vienu kompleksa molekulu kļūst vienāds ar DCH(A)  $S_{min}$ .

Starpfāzu konstanti  $K_s$  var novērtēt pēc metodes [111].  $K^*$  krauna<sup>+</sup> mijiedarbības gadījumā ar penicilāta anjonu pie maksimālās eksperimentālās koncentrācijas  $3 \cdot 10^{-2}$  M  $\lg K_s$  ir vienāds ar 1.5. Atšķirībā no [111], nav zināms, vai tiek sasniegta kompleksa maksimālā adsorbcija.

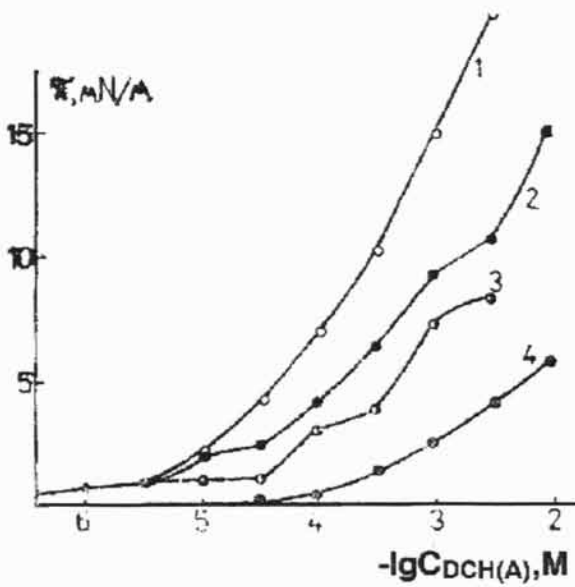
Izoterma, kuras līdzīgas zīm. 13, 14 attēlotajām, tika iegūtas disociētajai un nedisociētajai azokrāsvielai Tropeolīna 00 formai, kā arī sulfoftaleīna krāsvielai Bromfenolzilajam.

## Kraun-esteru mijedarbība ar benzilpenicilīna sāliem un Eriohrom-melno T uz robežvirsmas šķīdums/dihloretāns

Nr.	Sistēma	Wad., KJ/mol	Wdes. KJ/mol	$G_{max} * 10^{10}$ , mol/cm <sup>2</sup>	$S_{min}$ , Å <sup>2</sup> /m-lu	$G_{max} * 10^{10}$ , mol/cm <sup>2</sup> , pēc vien. (16)	$G_{des.} * 10^{10}$ , mol/cm <sup>2</sup> , pie $C_1$ , M	$-\lg C_1$ , M	$\lg K_s$ , l/mol	$\lg K_{stab.}$ , L/mol	$\lg B_L$ pēc vien.(16), l/mol
1	DHE/KBP	18.70		1.77	94	1.77			1.50		2.55
2	DHE/NaBP	15.40		2.86	58	2.94					1.85
3	DHE/NaH <sub>2</sub> Jnd 0.1M KCl			3.72	45						
4	gaiss/NaBP[168]			2.20	75						
5	LA2 petrolejā/0.1M KBP [169]				117	1.42					3.61
6	A DHE/10 <sup>-4</sup> M NaH <sub>2</sub> Jnd+0.1M TiNO <sub>3</sub>		34.70				0.56	6.18	5.47	2.44	
7	A DHE/10 <sup>-4</sup> M NaH <sub>2</sub> Jnd+0.1M RbCl		34.40				0.56	6.10	5.38	1.52	
8	A DHE/10 <sup>-4</sup> M NaH <sub>2</sub> Jnd+0.1M KCl		33.90				1.01	6.04	5.66	2.02	
9	A DHE/10 <sup>-4</sup> M NaH <sub>2</sub> Jnd 0.1M HCl		32.20				0.40	5.78	4.87		
10	A DHE/10 <sup>-4</sup> M NaH <sub>2</sub> Jnd+0.1 M LiCl		28.15				0.23	5.20	4.02	0.6	
11	A DHE/10 <sup>-4</sup> M NaH <sub>2</sub> Jnd+2*10 <sup>-5</sup> M Pb(Ac) <sub>2</sub>		34.10				0.22	6.12	4.93		
12	A DHE/10 <sup>-4</sup> M NaH <sub>2</sub> Jnd+2*10 <sup>-5</sup> M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		30.95				0.53	5.46	4.69	4.95	
13	B DHE/10 <sup>-4</sup> M NaH <sub>2</sub> Jnd+0.1M RbCl						0.33	6.02	5.02	0.87	

\* Koncentrācija mol/cm<sup>3</sup> $G_{des}$  - kompleksa desorbcija pie kraun-estera koncentrācijas  $C_1$  atbilstoši samazišanai  $\pi$  uz  $1^{mN}/m$ . $K_s$  - kraun-estera mijiedarbības reakcijas ar Eriohrom-melno T un benzilpenicilīna kalija sāli starpfāžu stabilitātes konstante.

#### 4.2.3. Kraun-ētera mijiedarbība ar svina sāļiem



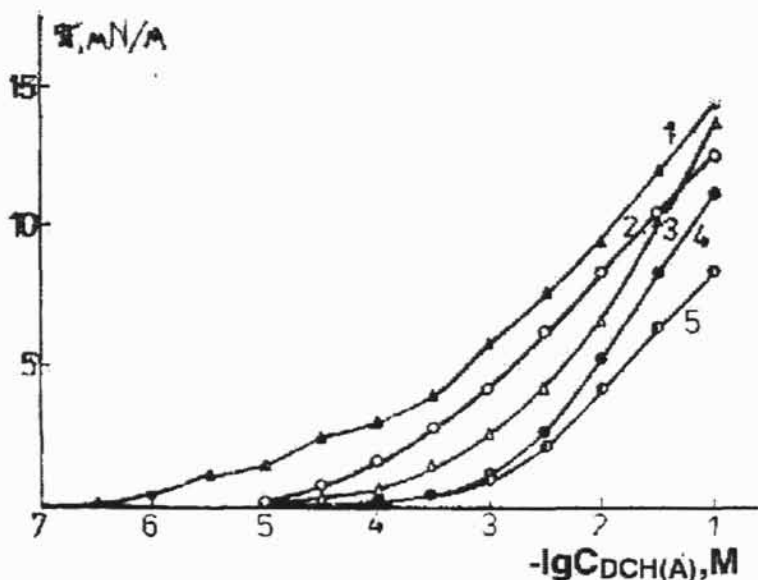
Zīm.20. Paaugstināta spiediena izoterms DCH(A) šķīdumiem toluolā uz fāzu robežvirsmas ar ūdens šķīdumiem:

1 - 0.233 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 1M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

2 - 1M  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$

3 -  $3.2 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

4 -  $\text{H}_2\text{O}$



Zīm.21. Paaugstināta spiediena izoterma DCH(A) šķīdumiem dihloretānā uz fāzu robežvirsmas ar ūdens šķīdumiem:

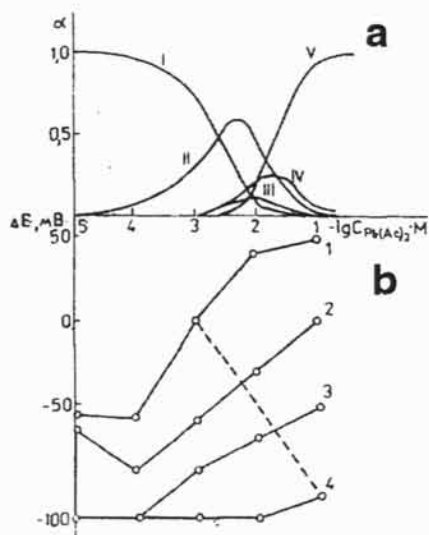
- 1 - 0.1M  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$
- 2 - 0.1M  $\text{Pb}(\text{Ac})_2 + 0.01\text{M Mg}(\text{NO}_3)_2$
- 3 - 0.1M  $\text{Pb}(\text{Ac})_2 + 0.1\text{M Mg}(\text{NO}_3)_2$
- 4 - 0.1M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- 5 -  $\text{H}_2\text{O}$

Izotermu raksturu uz fāzu robežvirsmas ūdens/toluols nosaka kraun-ētera mijiedarbība ar dažādām svina jonu formām ūdens šķīdumā. Izoterma ir tuva tajos gadījumos, kad ūdens fāze satur vienādu (vai tuvu)  $\text{Pb}^{2+}$  vai  $\text{PbL}^+$  jonu daudzumu (zīm. 20, tab. 3). Neitrālas  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  molekulas praktiski nepedalās kompleksveidošanās reakcijās. Izotermu nemonotonais raksturs kā uz robežvirsmas šķīdums/toluols, tā arī uz robežvirsmas ar DHE saistīts ar divu tipu komplekso savienojumu, kurus veido DCH(A) ar  $\text{Pb}^{2+}$  un  $\text{PbL}^+$ , klātbūtni.



Atšķirība kompleksu savienojumu  $Pb(Ac)_2 \cdot DCH(A)$  un  $Pb(NO_3)_2 \cdot DCH(A)$  virsmas aktivitātē uz fāzu robežvirsmas ūdens/DHE (liknes 1,4 zīm. 21) saistīta ar pirmā kompleksa zemo sadalījuma konstanti.

Elektroda funkcija membrānai, kura sākotnēji satur dihloretānā izšķīdinātu brīvu kraun-ēteri, korelē ar  $Pb(Ac)^+$  jonu daļu ūdens šķīdumā(zīm.22) [170].



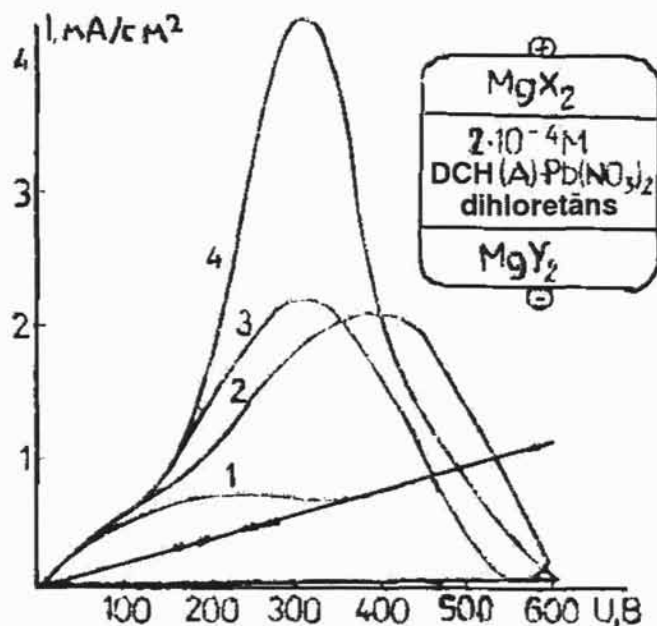
Zīm. 22. a - Dažādu svina formu satura daļas izmaiņas.  $Pb(Ac)_2$  šķīdumos. Fons -  $0.1 M Mg(Ac)_2$ . I -  $Pb^{2+}$ ; II -  $Pb(Ac)^+$ ; III -  $Pb(Ac)_2$ ; IV -  $Pb(Ac)_3$ ; V -  $Pb(Ac)_4^{2-}$ . b - Šķīdro membrānu -  $10^{-3} M DCH(A)$  šķīdumu dihloretānā – elektroda funkcijas. Salīdzināšanas šķīdums -  $10^{-3} M Pb(Ac)_2$ : 1 -  $Pb(Ac)_2$ ; 2 -  $Pb(Ac)_2 + 10^{-3} M Mg(NO_3)_2$ ; 3 -  $Pb(Ac)_2 + 10^{-2} M Mg(NO_3)_2$ ; 4 -  $Pb(Ac)_2 + 10^{-1} M Mg(NO_3)_2$ . Fona elektrolīts netiek lietots. Pārtrauktā līnija - šīs pašas membrānas elektroda funkcija attiecībā pret  $NO_3^-$  joniem  $0.1 M Pb(Ac)_2$  šķīduma gadījumā, iegūta no sakarībām 2 - 4. Ūdens šķīdumu pH - 3.5.

Membrānām ar acikliskiem jonoforiem potenciālu nosaka joni  $\text{Pb(OH)}^+$  [171].

Jonselektīvam elektrodam ar membrānu uz dibenzo-18-krauna-6 bāzes potenciālu nosaka katjons  $\text{Pb}^{2+}$  [172].

Ja joni, kurus satur ūdens fāzes, praktiski netiek pārnesti caur membrānu, tad strāvu caur fāzu robežvirsmu pārnes organiskās fāzes joni. Atbilstošā voltamperogramma (piemēram, kompleksam  $\text{DCH(A)·KClO}_4$ ) ir likne, kura iet caur maksimumu. Tādas pašas sakarības raksturīgas membrānām, kuras satur svina kompleksus tikai ar vienu pretjonu tipu  $\text{DCH(A)·Pb(NO}_3)_2$  vai  $\text{DCH(A)·Pb(Ac)}_2$ .

Ja membrāna - kompleksa  $\text{DCH(A)·Pb(NO}_3)_2$  šķīdums dihloretānā - atdala divus magnija nitrāta šķīdumus, tad sistēmas voltamperogrammai pirmajam sprieguma izvērzes ciklam ir neliels maksimums (zīm.23, likne 1).



Zīm. 23. Šķidrās membrānas voltamperogrammas. Ūdens fāzu sastāvs.  
 a)  $MgX_2$ : 1,2 - 0.05M  $Mg(NO_3)_2$ ; 3 - 0.1M  $Mg(Ac)_2$ ; 4 - 1M  $Mg(Ac)_2$ ;  
 b)  $MgY_2$ : 1 - 0.05M  $Mg(NO_3)_2$ ; 2,3 - 0.1M  $Mg(Ac)_2$ ; 4 - 1M  $Mg(Ac)_2$ .  
 Sprieguma izvērse ātrums -24 V/s.

Magnija nitrāta koncentrācija intervālā no 0.05 līdz 0.5 M praktiski neietekmē likņu izskatu. No membrānas uz kameru K pārgājušā svina daudzums nepārsniedz 10% no tā daudzuma neūdens fāzē. Šajā situācijā strāvu caur membrānu pārnes  $NO_3^-$  joni pēc anjonu apmaiņas mehānisma pie praktiski pastāvīgas kompleksa koncentrācijas membrānā. Tādai membrānai nulles strāvas apstākļos attiecībā pret  $NO_3^-$  joniem piemīt anjonu funkcija ( $58mV / pC_{NO_3^-}$ ), un tā neuzrāda katjonu apmaiņas spējas attiecībā pret svina joniem. Acetāta jonu parādīšanās ķēdes (1) kamerās K un A vai arī tikai kamerā K krasi izmaina voltamperogrammu izskatu, līknes iegūst

raksturīgu zvanveida formu (zīm. 23, liknes 3, 4).

Pēc sprieguma izvērse cikla membrānā paliek tikai brīvs jonofors. Svina joni, kā arī nitrāta un acetāta joni pāriet atbilstošajās ūdens kamerās.

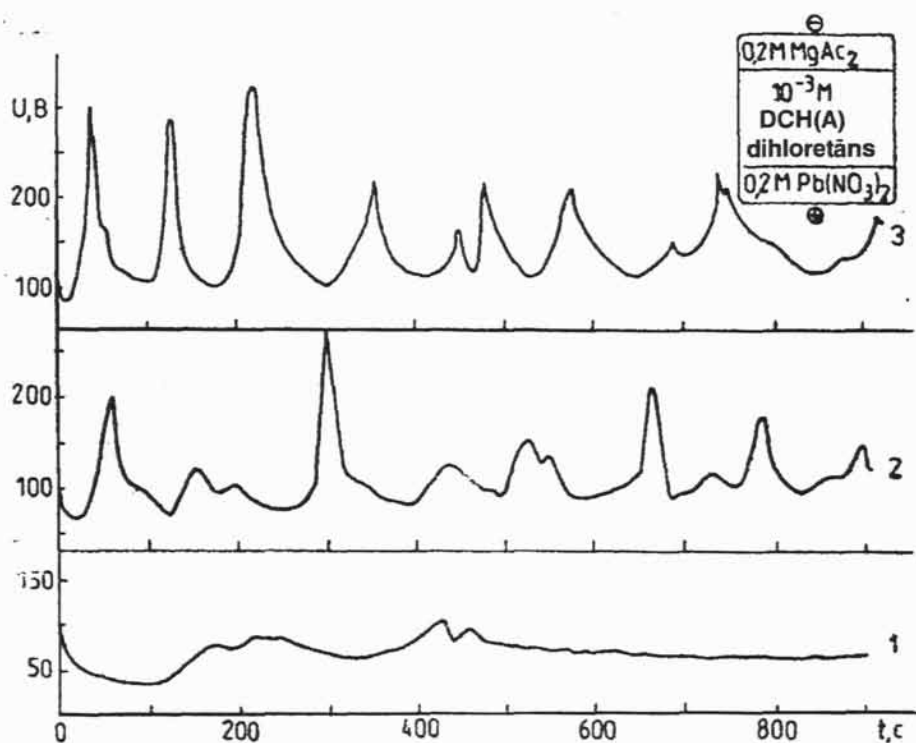
Membrānu - kompleksu  $DCH(A) \cdot Pb(Ac)_2$  šķīdumu - voltamperogrammas pēc izskata neatšķiras no liknēm, kuras raksturīgas sārnu metālu kompleksiem.

Ja ūdens fāzēs ir acetāta jonu pārkums, elektroda funkcijai ir katjonu funkcijas raksturs ar slīpumu 59 mV attiecībā pret svina joniem ( $PbAc^+$ ). Membrānu elektrodu īpašības nosaka stabilitātes konstanšu lielumi kompleksiem  $DCH(A) \cdot Pb^{2+}$  ( $\lg K = 4.95$  [173]) un  $DCH(A) \cdot PbAc^+$  (vērtējot pēc elektrodu selektivitātes koeficientiem,  $\lg K \approx 2$  [170]).

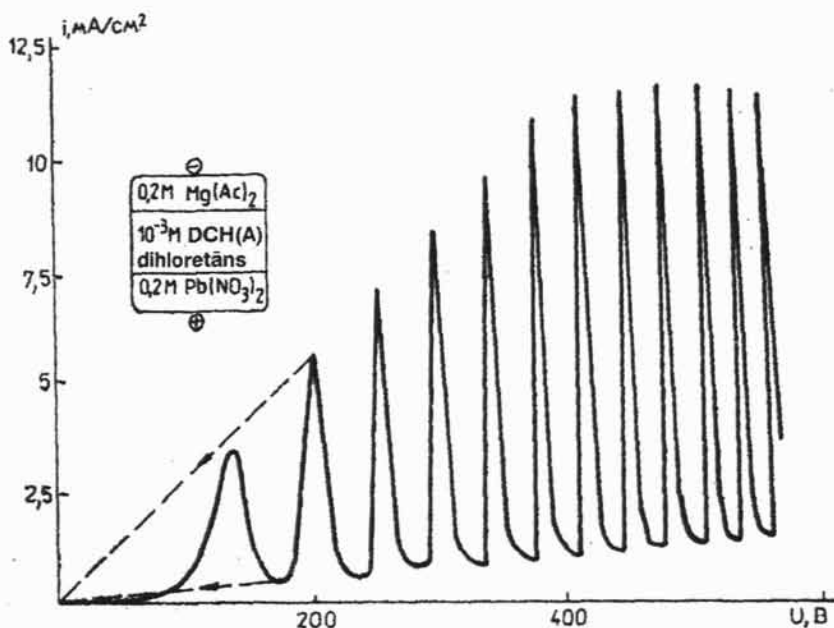
Savstarpēji neatkarīgi mērījumi parādīja, ka neūdes fāzes elektrovadītspēja pie kompleksu  $DCH(A) \cdot Pb(NO_3)_2$  un  $DCH(A) \cdot Pb(Ac)_2$  koncentrāciju attiecības 1:1 (summārā koncentrācija  $10^{-4}M$ ) ir divas reizes lielāka, nekā tādas pašas koncentrācijas ( $10^{-4}M$ ) individuālu kompleksu šķīdumu elektrovadītspēja. Tāda neūdens fāzes elektrovadītspējas izmaiņa saistīta ar jonu pāru  $DCH(A) \cdot PbAc^+ \cdot NO_3^-$  veidošanos. To disociācijas konstante ir augstāka salīdzinājumā ar citu membrānā esošo jonu pāru un kompleksu disociācijas konstantēm. Šāds komplekss veidojas uz fāzu robežvirsmas ar DHE, ja ūdens fāzē vienlaikus ir klāt ekvimolāri (0.1M) anjonu  $Ac^-$  un  $NO_3^-$  daudzumi (zīm. 16, likne 3). Jonoselektīvajam elektrodam ir katjonu un anjonu elektroda funkcija ar slīpumu  $\pm 59$  mV (zīm. 22).

Iespējamais jonu  $Ac^-$  iedarbības mehānisms uz svina jonu reekstrāciju saistīts ar kompleksa  $DCH(A) \cdot PbAc^+$  parādīšanos membrānā. Šā kompleksa veidošanās konstante ir zemāka, bet elektrovadītspēja - augstāka salīdzinājumā ar  $DCH(A) \cdot Pb^{2+}$ . Sākoties sprieguma izvērsei,

daļu strāvas caur fāzu robežvirsmu 2 sāk pārnest joni  $\text{Ac}^-$ , kuru parādīšanās membrānā izraisa kompleksa  $\text{DCH(A)} \cdot \text{PbAc}^+$  veidošanos. Neūdens fāzes elektrovadītspēja pieaug, notiek jonu  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  reekstrakcija atbilstošajos ūdens šķīdumos, jonofors paliek membrānā. Ja membrānā atrodas komplekss  $\text{DCH(A)} \cdot \text{Pb(Ac)}_2$ , tad  $\text{NO}_3^-$  jonu parādīšanās neūdens fāzē arī izraisa sistēmas elektrovadītspējas palielināšanos, jo veidojas jonu pāri  $\text{DCH(A)} \cdot \text{PbAc}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ . Tālākā procesa attīstība noris analogiski jau aprakstītajam [159]. Ja membrāna sākotnēji satur brīvu  $\text{DCH(A)}$ , tad dažos gadījumos sistēmā rodas periodiskas sprieguma (galvanostatiskais režīms, zīm.24) vai strāvas (pie lineāras polarizējošā sprieguma izvērse, zīm.25) izmaiņas.



Zīm.24. Sistēmas hronopotenciogrammas. Polarizējošās strāvas blīvums,  $\text{A}/\text{cm}^2$ : 1 - 0.3; 2 - 0.6; 3 - 0.9.



Zīm.25. Sistēmas voltamperogramma. Sprieguma izvērse ātrums 1.2 V/s. Pārtrauktās līnijas - sprieguma reverss ar ātrumu 400 V/s.

Svārstību frekvence un amplitūda ir atkarīga no  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Mg(Ac)_2$  un kraun-ētera koncentrācijām. Svārstības novērojamas molāro koncentrāciju intervālos:  $M: 0.05 < [Pb(NO_3)_2] < 1$ ;  
 $0.03 < [Mg(Ac)_2] < 0.8$ ;  $5 \cdot 10^{-4} < [DCH(A)] < 3.5 \cdot 10^{-3}$ .

Iespējamais strāvas svārstību mehānisms saistīts ar periodisku kompleksa  $DCH(A) \cdot PbAc^+$  parādīšanos membrānā. Šā kompleksa veidošanās konstante ir zemāka, bet elektrovadītspēja - augstāka salīdzinājumā ar  $DCH(A) \cdot Pb^{2+}$ . Procesa sākumstadijās notiek membrānas aizpildīšanās ar kompleksiem  $DCH(A) \cdot Pb(NO_3)_2$ , kuri veidojas fāzu robežvirsmi 1 tuvajos ūdens slāņos [174]. Aizpildīšanās notiek pēc jonu pāru ekstrakcijas mehānisma, strāva pie tā caur robežvirsmu netiek pārnesta. Uzkrājoties membrānā kompleksiem  $DCH(A) \cdot Pb(NO_3)_2$ , caur sistēmu ejošā strāva pieaug. Daļu strāvas caur fāzu robežvirsmu 2 pārnes joni  $Ac^-$ . To parādīšanās membrānā

izraisa kompleksa  $DCH(A) \cdot PbAc^+$  veidošanos. Neūdens fāzes elektrovadītspēja pieaug, notiek jonu  $Pb^{2+}$ ,  $Ac^-$ ,  $NO_3^-$  reekstrācija atbilstošajos ūdens šķīdumos, jonofors paliek membrānā. Reekstrācijas gaitā fāzu robežvirsmi 1 tuvajos ūdens fāzes slāņos daļu  $NO_3^-$  jonu aizstāj  $Ac^-$  joni. Tas izraisa jonu pāru  $DCH(A) \cdot Pb(NO_3)_2$  plūsmas membrānā samazināšanos. (Zemās kompleksveidošanās konstantes dēļ jonu pāru  $DCH(A) \cdot Pb(Ac)_2$  plūsma uz membrānu ir nenozīmīga.) Atbilstoši samazinās arī caur membrānu plūstošā strāva. Tālāk migrācijas un difūzijas rezultātā jonu sastāvs un koncentrācija membrānai tuvajā slānī tuvinās sastāvam un koncentrācijai tilpumā. Brīva jonofora klātbūtne izraisa jonu pāru  $DCH(A) \cdot Pb(NO_3)_2$  plūsmas caur robežvirsmu palielināšanos, un process atkārtojas.

Periodiska  $NO_3^-$  jonu nomaina ar acetāta joniem tiešā fāzu robežvirsmas tuvumā uzskatāma par iespējamā mehānisma atšķirīgu īpatnību.  $DCH(A)$  virsmas aktivitāte svina acetāta klātbūtnē ir augstāka: ja kraun-ētera koncentrācija ir  $10^{-3}$  M, virsmas spraigums uz fāzu robežvirsmas ar 0.1M  $Pb(Ac)_2$  šķīdumu ir 21.9 mN/m, bet uz robežvirsmas ar 0.1M  $Pb(NO_3)_2$  šķīdumu - 26.6 mN/m. Tāda starpfāzu spraiguma izmaiņa tiek fiksēta ar "pakārtā" piliena metodi [151].

Ejot cauri pilienam sistēmā, kura attēlota zīm.5, strāvai ar blīvumu  $3 \text{ mA/cm}^2$ , tika novērotas periodiskas piliena formas izmaiņas. Šīs izmaiņas bija atbilstošas starpfāzu spraiguma izmaiņai par 5.5 mN/m ( $\pm 5\%$ ). Starpfāzu spraiguma samazināšanās no 26.5 līdz 22 mN/m notiek sinhroni ar aptuveni divkārtšu sprieguma palielināšanos uz palīgelektrodiem. Svārstību periods atrodas 20 -35 s robežās un diezgan krasi samazinās, samazinotien cauri plūstošās strāvas blīvumam.

Dažas atšķirības svārstību periodos un amplitūdās salīdzinājumā ar membrānu sistēmu saistītas ar elektriskā lauka nevienmērīgumu: lielākā strāvas daļa plūst caur piliena virsējo daļu. Bez tam, virsmas spraiguma samazināšanās izraisa piliena izstiepšanos un attiecīgi atstarpes starp pilienu un plakano robežvirsmu samazināšanos. Sakarā ar to sistēmas pretestība samazinās, tāpēc sprieguma svārstību amplitūda ir nedaudz mazāka kā zīm.24 uzdotā. Magnija acetāta koncentrācijas, kā arī citu sistēmas raksturlielumu ietekme uz piliena svārstību rašanos ir tāda pati kā membrānām. Tāpēc pietiekoši pamatoti var uzskatīt, ka ieteiktais svārstību rašanās mehānisms apskatāmajā sistēmā ir apstiprināts eksperimentāli [151].



Tabula 3

## Adsorbcija uz fāzu robežvirsmas ūdens/toluols, ūdens/DHE

N r.	Sistēma	[Pb <sup>2+</sup> ]	[PbL <sup>+</sup> ]	[PbL <sub>2</sub> ]	W <sub>ad</sub> , KJ/mol	G <sub>max</sub> *10 <sup>10</sup> , Mol/cm <sup>2</sup>	S <sub>min</sub> , Å <sup>2</sup> /m-lu	a <sub>F</sub> pēc vien.(12)	lgB <sub>F</sub> pēc vien.(12)	A*10 <sup>-10</sup> Pēc vien.(15), mol/cm <sup>2</sup>	-lgB <sub>v</sub> pēc vien.(15)	S <sub>atgr</sub> , Å <sup>2</sup> /m-lu
1	A toluolā/1M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.9*10 <sup>-2</sup>	0.938		30.0	2.28	73	-2.27	8.25	1.46	0.43	242
2	A toluolā/0.233M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.47*10 <sup>-2</sup>	0.188		30.7	2.43	69	-2.30	8.13			
3	A toluolā/3.2*10 <sup>-2</sup> M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.93*10 <sup>-3</sup>	2.7*10 <sup>-3</sup>		30.9	1.30	125					
4	A toluolā/1M Pb(Ac) <sub>2</sub> **	2.93*10 <sup>-3</sup>	0.188	0.809	30.8	1.45	115	-3.50	8.31	2.78	1.58	462
5	A DHE/0.1M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.32*10 <sup>-2</sup>	668*10 <sup>-2</sup>		16.2	1.08	153	0.47	5.72			
6	A DHE/0.1M Pb(Ac) <sub>2</sub>	2.68*10 <sup>-3</sup>	4.26*10 <sup>-2</sup>	5.47*10 <sup>-2</sup>	30.9	1.02	163	-4.51	8.42			
7	A DHE/0.1M Pb(Ac) <sub>2</sub> + 10 <sup>-3</sup> M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				25.4	0.75	220					
8	A DHE/0.1M Pb(Ac) <sub>2</sub> + 10 <sup>-2</sup> M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				24.1	0.80	210					
9	A DHE/0.1M Pb(Ac) <sub>2</sub> + 0.1M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				21.4	1.53	108	-2.23	6.44			

\* koncentrācija mol/cm<sup>3</sup>

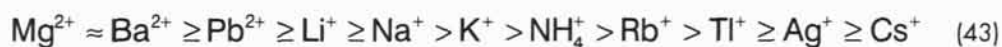
\*\* izlīdzināta līkne

### 4.3. Dikarbolida sāļi

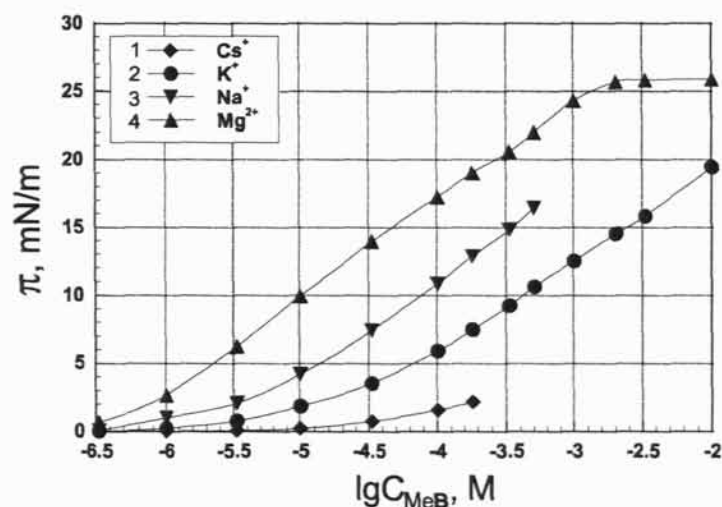
#### 4.3.1. Dikarbolīda sāļi - katjonu apmaiņas ekstrahenti

Dikarbolilkobaltāta (III) anjonu virsmas aktivitāti lielā mērā nosaka sāls katjona daba (zīm.26).

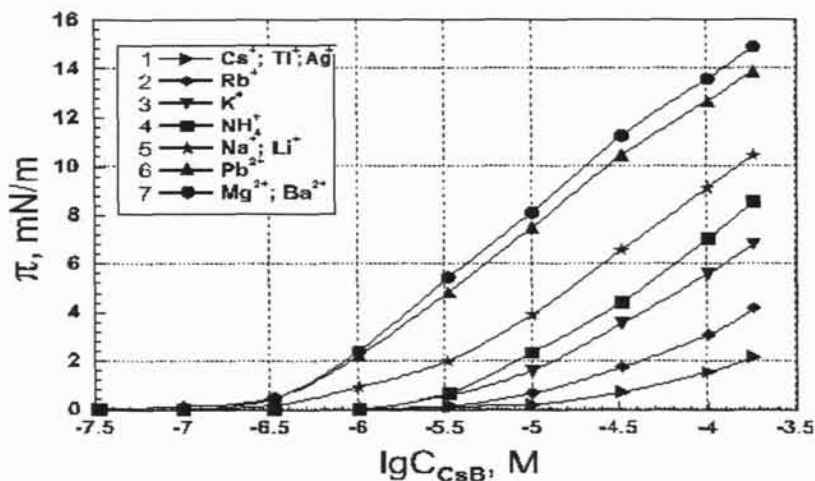
Pēc ietekmes uz virsmas aktivitāti uz fāzu robežvirsmas ūdens/dikarbolilkobaltāta (III) anjoni 1,2-dihloretānā katjoni izkārtojas rindā:



Attiecībā uz sārmu metālu katjoniem, rinda ir apgriezta attiecībā pret Hofmeistera liotropo rindu. Divvērtīgie katjoni uzrāda stiprāku ietekmi uz dikarbolilkobaltāta(III) anjoniem, salīdzinājumā ar vienvērtīgajiem joniem. Katjona daba šīnī gadījumā gandrīz nemaz neietekmē virsmas spiediena izoterma formu (zīm.26, 27).



Zīm. 26. Dikarbolīda sāļu šķīdumu dihloretānā virsmas spiediena izoterma uz fāzu robežvirsmas ar attiecīgo sāļu 0.1 M ūdens šķīdumiem. Izoterma 4 iegūta fāzu robežvirsmai NaB dihloretānā/0.1M Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



Zīm. 27. CsB šķīdumu dihloretānā virsmas spiediena izoterms uz fāzu robežvirsmas ar 0.1 M sāļu ūdens šķīdumiem.

Eksperimentāli iegūtais minimālais laukums uz vienu molekulu monoslānī ir  $95 \pm 8 \text{ \AA}^2$  (tab. 4). Polihedrālā sendviča formas dikarbolilkobaltāta(III) anjona  $\{\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}\}_2\text{Co(III)}\}$  Van-der-Vālsa radiusa novērtēšana pēc molekulārā modeļa uzrāda šķērsriezuma laukumu aptuveni  $95 \text{ \AA}^2$  vertikālo simetrijas asi saturošajā plaknē un  $45 \text{ \AA}^2$  - plaknē, kura perpendikulāra šai asij. Tādējādi var uzskatīt, ka adsorbēto dikarbolilkobaltāta(III) anjonu simetrijas ass ir paralēla fāzu robežvirsmi. Šajā gadījumā monoslāni var iedomāties kā blīvi sakārtotu horizontālu (guļošu) cilindru kopumu. Dikarbolilkobaltāt(III)anjona virsmu (zīm.1) veido ūdeņraža atomi, kuri pastiprina anjona hidrofobās īpašības.

Dikarbolīda sāļu adsorbcijas no 1,2-DHE uz fāzu robežvirsmas ar metālu sāļu ūdens šķīdumiem izotermu vidēju aizpildījuma pakāpju apgabalā ( $0.1 \leq \theta \leq 0.8$ ) apraksta Frumkina vienādojums (12). Atraktīvā konstante  $a_f$  praktiski nemainās, pārejot no dikarbolīda  $\text{Cs}^+$  sāls pie  $\text{Na}^+$  sāls, mainās tikai adsorbcijas konstantes lielums (tab. 4).

Atšķirībā no Frumkina izoterma, viriālās izoterma (15) koeficients  $A_v$  mainās, mainoties dikarbolilkobaltāta sāls katjonam. Pastiprinoties adsorbcijai (pāreja no  $Cs^+$  uz  $Na^+$ ), atgrūšanās monoslānī samazinās (tab. 4). Jāatzīmē, ka adsorbcijas aprakstam ar izoterma palīdzību ir formāls raksturs: adsorbēto daļiņu daudzuma samazināšanās, kas saistīta ar virsmas aktivitātes samazināšanos, tiek reducēta uz atgrūšanās mijiedarbības adsorbāts-adsorbāts pastiprināšanos monoslānī.

Tabula 4

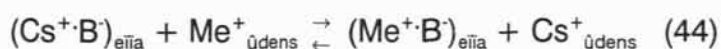
Adsorbcija uz fāzu robežvirsmas ūdens/DHE

Sāls	$\Gamma_\omega, \text{mol/cm}^2$ ( $S_{lim} \text{Å}^2$ )	$a_F$ pēc vien.(12)	$\ln B_F$ pēc vien.(12)	$A_v$ , pēc vien.(15)	$A_{atgr.}, \text{Å}^2$ pēc vien.(15)	$-\ln B_v (\ln B_v / \Gamma_\omega)$ pēc vien.(15)
CsB	$1.01 \cdot 10^{-10}$ (163.0)	-1.85	17.60	$3.4 \cdot 10^{10}$	372	4.45 (16.6)
KB	$1.33 \cdot 10^{-10}$ (125.3)	-1.9	19.85	$2.3 \cdot 10^{10}$	189	2.60 (18.5)
NaB	$1.71 \cdot 10^{-10}$ (96.9)	-1.9	20.45	$1.85 \cdot 10^{10}$	115	1.60 (19.5)

#### 4.3.2. Katjonu konkurentā adsorbcija

Ja organiskajā fāzē izšķīdināts CsB, bet ūdens fāzē - kāda metāla  $Me^+$  sāls, tad notiek heterogēna jonu apmaiņas reakcija:

K



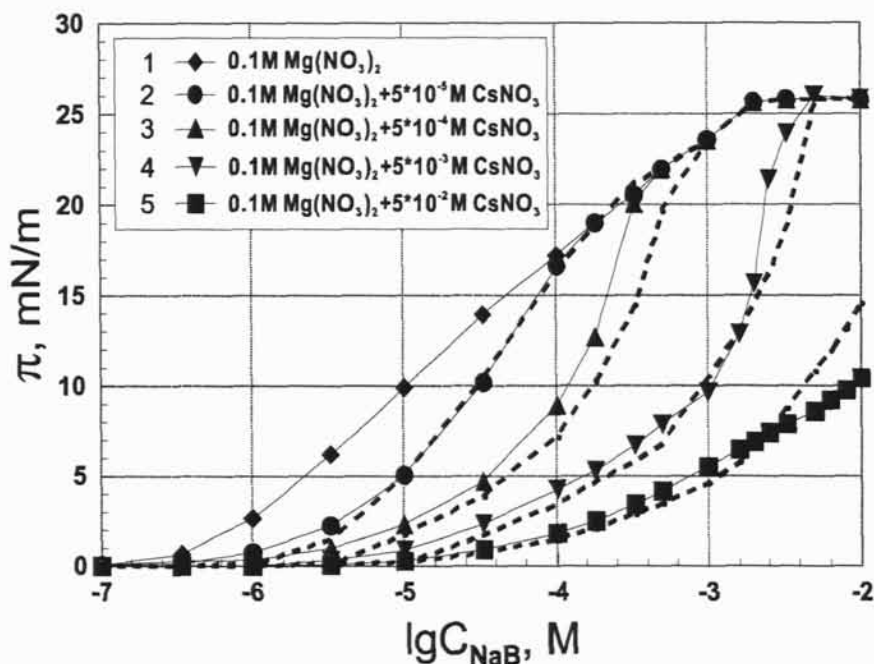
Jonu pāra asociācijas konstante ir atkarīga no šķīduma polaritātes. Jonu un jonu asociātu koncentrāciju starpfāzu apgabalā nosaka to koncentrācijas ūdens un organiskajā fāzēs, kā arī jonu apmaiņas konstantes lielums. Jonu apmaiņas reakcija vairumā gadījumu notiek ar lielu ātrumu ( $10^8 - 10^{10}$  l/mol'sek [175], un

parasti ekstrakcijas summāro ātrumu nosaka difūzija [176]. Šajā gadījumā starp virsmas un pievirsmas slāņiem pastāv lokāls līdzsvars. Jonu daba un to koncentrācija pievirsmas slānī nosaka virsmas spiediena izoterma izskatu [177]. Tā kā dikarbolilkobaltāta(III) anjona virsmas aktivitāti lielā mērā nosaka sāls katjona daba, tad pēc virsmas spiediena izoterma rakstura var spriest par reakcijas (44) līdzsvaru starpfāzu apgabalā. Uz fāzu robežvirsmas starp CsB (sāls koncentrācijas  $\leq 10^{-4}M$ ) šķīdumu dihloretānā un vienvērtīgu sāļu ūdens šķīdumiem (0.1M) reakcijas līdzsvars praktiski pilnīgi nobīdīts pa labi, lai gan ekstrakcijas konstante cēzija gadījumā ir maksimāla. To apstiprina 26. un 27.zīm. doto izotermu praktiski pilnīgais identiskums. Pie lielākām dikarbolilkobaltāta(III) sāļu koncentrācijām izotermām parādās atšķirības (piemēram, liknes 4 un 5, zīm. 27). Izoterma raksturīgais izliekums (horizontālais apgabals) saistīts ar nešķīstošas plēvītes, domājams  $MgB_2$ , parādīšanos uz fāzu robežvirsmas.

Sāļus, kurus veido dikarbolilkobaltāta(III) anjoni ar dažādiem katjoniem, var uzskatīt par vienas homologiskās rindas virsmas aktīvām vielām. To apstiprina fakts, ka Frumkina vienādojuma atraktīvā konstante nav atkarīga no sāls katjona dabas (tab. 4). Tāpēc var uzskatīt, ka dažādu dikarbolilkobaltāta(III) sāļu ieguldījuma daļām kopējā virsmas spiedienā ir aditīvs raksturs. Dažādu jonu (jonu asociātu) koncentrācijas organiskās fāzes pievirsmas slānī tika aprēķinātas, izmantojot reakcijas (44) līdzsvaru. Šī reakcija uzrakstīta reālam  $Cs^+$  un  $Mg^{2+}$  jonu apmaiņas procesam, pieņemot, ka eksistē lokāls līdzsvars starp adsorbcijas un pievirsmas slāni.

$$K = \frac{[CsB] \cdot [Mg^{2+}]}{\{C_0 - [CsB]\} \cdot \{C_0^{ud} - [CsB]\}} \quad (45)$$

Šajos aprēķinos uzskatīja, ka dikarbolilkobaltāta anjonu koncentrāciju summa organiskās fāzes pievirsmas fāzē ir vienāda ar kopējo tilpuma koncentrāciju ( $C_0$ ). Magnija jonu koncentrāciju ūdens fāzes pievirsmas slānī, atšķirībā no cēzija jonu koncentrācijas (tilpuma  $C_0^{ud}$ ), uzskatīja par nemainīgu un vienādu ar tilpuma koncentrāciju (0.1M). Kā reakcijas līdzsvara konstante tika lietots atbilstošā jonoselektīvā elektroda selektivitātes koeficients. To vērtības dotas tab. 5. (Selektivitātes koeficienta lietošana heterogēnas jonu apmaiņas reakcijas līdzsvara konstantes vietā balstās uz lineāras korelācijas pastāvēšanu starp šiem lielumiem. [178]) Lietojot iegūtās koncentrāciju vērtības, pēc starpfāzu spraiguma izotermām (1 un 5, zīm. 28) kā kalibrēšanas grafikiem, var noteikt atbilstošās starpfāzu spraiguma vērtības. Tādā veidā aprēķinātās starpfāzu spraiguma izotermas parādītas zīm.28 ar punktveida līnijām.



Zīm. 28. NaB šķīdumu dihloretānā virsmas spiediena izotermas uz fāzu robežvirsmas ar ūdens šķīdumiem. Ar pārtrauktām līnijām parādītas aprēķinos iegūtās sakarības.

#### 4.3.3. Jonu apmaiņas raksturlielumi

Sārnu metālu katjonu jonu apmaiņas kvantitatīvos raksturlielumus uz fāzu robežvirsmas adsorbētos dikarbolilcobaltāta(III) monoslāņos var aprēķināt no adsorbcijas darbu vērtībām. Adsorbcijas darbu vērtības iegūtas uz CsB sāls šķīduma dihloretānā robežvirsmas ar 0.1M atbilstošo metālu sāļu šķīdumiem. Šo darbu vērtības sakrīt ar lielumiem, kuri iegūti uz MeB sāļu šķīdumu dihloretānā robežvirsmas. (Tika izmantoti sāļi NaB, KB, RbB, BaB<sub>2</sub>.) Adsorbcijas darbu starpība savienojumiem, kurus veido ekstrahents ar dažādiem pretjoniem, ir vienāda ar pretjonu apmaiņas darbu tieši ekstrahenta monoslānī. Adsorbcijas darbu starpību ar jonu apmaiņas konstanti saista pazīstama termodinamiska

sakarība:  $W_{ads} = RT \ln K_m$ . Tab. 5 dotas jonu apmaiņas konstanšu vērtības attiecībā pret cēzija joniem.

Ekstrakcijas sistēmās dažādas dabas pretjonu ievadišana ūdens fāzē, kas izraisa virsmas spiediena samazināšanos par vienu un to pašu lielumu (piemēram, 1 mN/m), izsauc viena un tā paša skaita ekstrahenta un pievienoto pretjonu veidoto jonu pāru desorbciju organiskajā fāzē no fāzu robežvirsmas ūdens/eļļa. Tādā gadījumā organiskās fāzes pierobežas slānī pētāmo pretjonu koncentrācija ir viena un tā pati. Ar to situācija atšķiras no nešķīstošiem monoslāņiem uz robežvirsmas ūdens/gaiss, kur līdzīgos eksperimentos, domājams, pētāmo pretjonu koncentrācija ir vienāda tieši monoslānī. Šajā gadījumā nevar izmantot vienādojumu (21), jo tas ir pareizs fāzu robežvirsmām ūdens/gaiss un ūdens/nepolāra eļļa, kurās virsmas aktīvā viela praktiski nešķīst. Jonu sadalījumu starp fāzēm var aprakstīt sekojoši:  $C_{e\ell a}^j = K_{ek} C_{\ddot{u}d}^j$  (45), kur  $C_{e\ell a}$  - pretjonu j koncentrācija pievirsmas slānī, bet  $C_{\ddot{u}d}$  - to koncentrācija ūdens fāzē, pie kuras virsmas spiediens pazeminās par 1 mN/m.

Salīdzinot vienādojuma labās puses diviem pretjoniem, var iegūt jonu apmaiņas konstantes, kuras attiecas uz tilpuma fāzēm ( $K_{iilp}$ ). Tab. 5 doti rezultāti līdzīgiem eksperimentiem, kuri izdarīti uz robežvirsmas  $10^{-4}M$  CsB šķīdums dihloretānā/ $0.1M$   $Mg(NO_3)_2$  šķīdums (virsmas spiediens 13.8 mN/m). Attiecībā pret cēzija joniem iegūtās jonu apmaiņas konstantes tuvas atbilstošo jonselektīvo elektrodu selektivitātes koeficientiem ( $K_{el}$ ) (sk.tab. 5).

Pirmoreiz šāda pieeja pretjonu specifiskās adsorbcijas pētīšanai realizēta A.N.Popova un līdzstr. darbos.

Tabulā doti arī vairāku jonu apmaiņas strāvu lielumi, kuri iegūti ar radioķīmisko mērījumu palīdzību. Apmiņas strāvu vērtību attiecība principā nosaka selektivitātes koeficienta vērtību [179]. Eksperimentā iegūtās būtiskās  $K_m$  un  $K_{iilp}$  lielumu atšķirības, acīmredzot, saistītas ar dubultā elektriskā slāņa difūzās daļas



potenciāla lēciena ( $\psi_1$ -potenciāls) ietekmi uz pretjonus koncentrāciju ūdens fāzes pierobežas slānī .

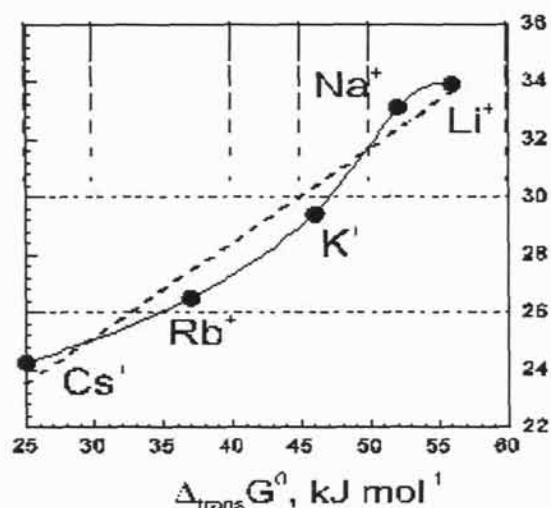
Tabula 5

Katjonu jonu apmaiņas konstantes ( $\lg K_m$ ) uz kobalta (III) dikarbolīda anjonu monoslāņa, katjonu jonu apmaiņas konstantes ( $\lg K_{vol}$ ) (aprēķinātas no vērtībām), elektrodu selektivitātes koeficienti ( $\lg K_{el}$ ) un selektivitātes koeficienti ( $\lg K_{ex}$ ), kuri aprēķināti no apmaiņas strāvu vērtībām (radioķīmiskie mērījumi), ekstrakcijas sistēmām, kuras veidotas uz kobalta(III)dikarbolīda sāļu šķīdumu dihloretānā bāzes. Vērtības attiecībā pret  $Cs^+$  joniem.

	$Cs^+$	$Ag^+$	$Rb^+$	$K^+$	$H^+$	$Na^+$	$Li^+$	$Mg^{2+}$
$-\lg K_m$	0	0	0.47	0.93	1.13	1.57	1.72	2.12
$-\lg K_{vol}$	0	0.25	0.81	1.67	-	2.48	2.62	-
$-\lg K_{el}$	0	0.12	0.93	1.65	2.32	2.74	2.76	3.82
$-\lg K_{ex}$	0	-	0.75	1.4	-	2.1	-	-

Dikarbolilkobaltāta(III) sāļiem starp adsorbcijai no organiskās fāzes uz robežvirsmas ar ūdens šķīdumiem atbilstošo darbu un metāla jonu pārneses no ūdens dihloretānā darbu pastāv lineāra sakarība (zīm.29). Izņēmums ir sudraba jons. (Izmantotas Markusa [180] uzdotās pārneses darba vērtības. Šādas sakarības pastāvēšana norāda, ka sāļu adsorbcijai no ūdens fāzes darba vērtība  $ad.W_{ūd}$  praktiski nav atkarīga no katjona dabas.

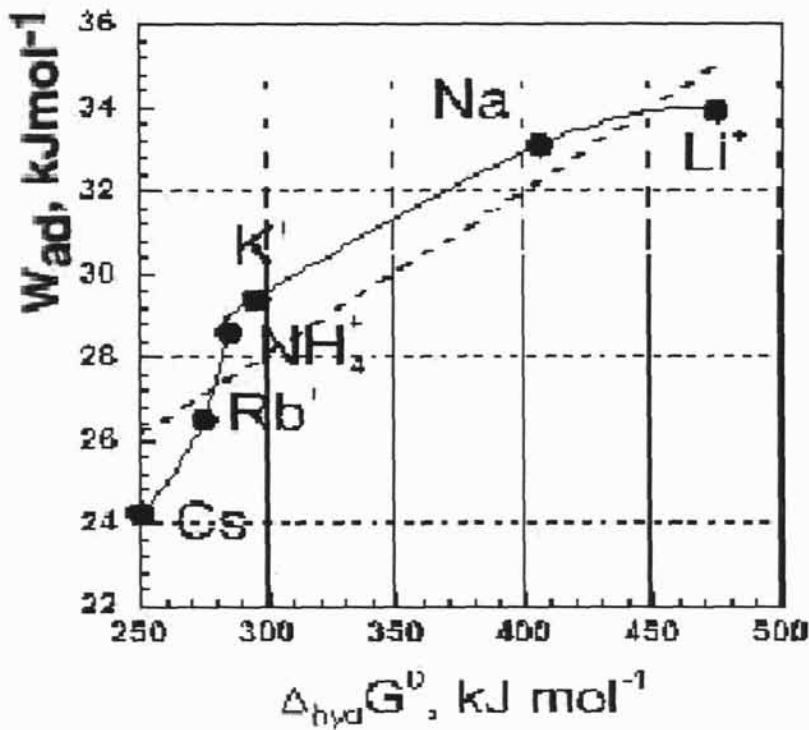
$W_{ad}, \text{kJmol}^{-1}$



Zīm. 29. Dikarbolilkobaltāta (III) sāļu adsorbcijas no 1,2-dihloretāna uz fāzu robežvirsmas ar atbilstošo sāļu 0,1M ūdens šķīdumiem darba atkarība no jonu pārnese no ūdens uz 1,2-dihloretānu brīvās enerģijas ( $\Delta_{trans} G^0$ )

Katjonu sadalījuma koeficienta palielināšana ar kompleksveidotāju palīdzību samazina dikarbolilkobaltāta anjonu virsmas aktivitāti. Tā piemēram, pievienojot organiskajā fāzē valinomicīna daudzumu, kurš ir ekvimolārs attiecībā pret CsB, RbB vai KB (šo katjonu kompleksveidošanās konstante organiskos šķīdinātājos ir ne mazāka par  $10^5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), pilnībā tiek bloķēta dikarbolilkobaltāta(III) sāļu virsmas aktivitāte.

Katjonu secība rindā (43) norāda uz to, ka, adsorbējoties dikarbolilkobaltāta(III) sāļiem uz robežvirsmas ūdens/eļļa, katjoni atrodas DES ūdens daļā. Starp adsorbcijas no neūdens fāzes darbu un sārmu metālu jonu hidratācijas enerģiju (ar nelielu novirzi Li<sup>+</sup> jonu gadījumā) pastāv lineāra sakarība (zīm.30).



Zīm. 30. Dikarbolilkobaltāta (III) sāļu adsorbcijas no 1,2-dihloretāna uz fāzu robežvirsmas ar atbilstošo sāļu 0.1M ūdens šķīdumiem darba atkarība no jonu hidratācijas Gibbsa brīvās enerģijas ( $\Delta_{\text{hydr}}G^0$ )

Dikarbolilkobaltāta(III) sāļus saturošu membrānu elektroda funkcijai piemīt Nernsta slīpums (58 mV/pC) attiecībā pret sārnu metālu joniem. Tādas membrānas selektivitāti nosaka liotropā rinda (28), selektivitātes koeficienti doti tabulā. Gan katjonu apmainītāju, gan makrociklisku jonoforu saturošu jonoselektīvo elektrodu šķidro membrānu selektivitāti parasti nosaka tikai jonofora īpašības [179].

Tomēr membrānām, kuras satur valinomicīnu (vai DCH(A)) un CsB, jonu pārneses selektivitāti nosaka dikarbolilkobaltāta (III) anjonu īpašības, nevis jona novietojums Hofmeistera rindā (28). Stabilitātes konstantes kompleksiem Val.K<sup>+</sup>(lgK=4.9) un DBK.K<sup>+</sup>(lgK=5.0 [181]) praktiski sakrīt, tāpēc atšķirība atbilstošo membrānu selektivitātes rindās saistīta ar dikarbolida un

tetrafenilborāta sāļu īpašībām. Tieši tāda valinomicīnu saturoša JSE membrānas selektivitātes izmaiņa arī neļauj izmantot dikarbolilkobaltāta sāļus kā lipofilas piedevas, kuras novērš elektroda katjonu funkcijas pārvēršanos par anjonu funkciju.

## 5. Secinājumi

1. Pētīta kompleksu adsorbpcija uz fāzu robežvirsmas starp dicikloheksān-18-krauna-6 šķīdumiem toluolā un metālu sāļu ūdens šķīdumiem. Parādīts, ka veidojošos savienojumu virsmas aktivitāte palielinās, pieaugot kompleksa metālskrauns veidošanās konstantei, un ir maksimāla mazāk hidratēto anjonu sāļiem.
2. Konstatēts, ka uz fāzu robežvirsmas ūdens/1,2-dihloretāns veidojošos savienojumu virsmas aktivitāte tāpat palielinās, palielinoties kompleksa metālskrauns veidošanās konstantei. Maksimālā adsorbpcija tiek sasniegta visvairāk hidratēto anjonu sāļiem. Parādīts, ka pretēja anjonu dabas ietekme uz virsmas aktivitāti saistīta ar atšķirību starp veidojošos savienojumu sadalījuma starp ūdeni un organiskajām fāzēm ar dažādu polaritāti konstantēm.
3. Konstatēta kobalta dikarbolīda anjonu virsmas aktivitāte uz fāzu robežvirsmas ūdens/dihloretāns. Adsorbpcija ir maksimāla vairāk hidratēto katjonu ( $Mg^{2+}$ ,  $Li^{+}$ ) sāļiem un pazeminās, palielinoties sāļa ekstrakcijas konstantei. Adsorbēto dikarbolīlkobaltāta(III) anjonu (tas ir savienojums, kuram nav izteikti izdalīta hidrofilā un liofilā daļa) simetrijas ass novietota paralēli fāzu robežvirsmi. Iegūtais robežlaukums uz vienu molekulu monoslānī ir  $95 \pm 8 \text{ \AA}^2$ , kas atbilst attiecīgajam molekulārajam modelim.
4. Ieteiktas metodes specifiskās mijiedarbības enerģijas starp pretjoniem un adsorbpcijas monoslāņiem, kā arī jonu apmaiņas konstanšu monoslāņos noteikšanai. Lokālā līdzsvara apgabalā uz fāzu robežvirsmas, izmantojot adsorbpcijas datus, var aprēķināt jonu apmaiņas reakcijas tilpuma un virsmas parametrus.
5. Izpētīta anjonu VAV mijiedarbība ar kraun-ēteriem uz fāzu robežvirsmas šķīdums/šķīdums. Konstatēts, ka reakcijas rezultātā var notikt VAV desorbpcija no fāzu robežvirsmas.

6. Izmērot starpfāzu spraigumu fāzu robežvirsmi ūdens šķīdums/membrāna, iegūts tiešs eksperimentāls apstiprinājums strāvas svārstību parādīšanās mehānismam svina jonu elektrodialīzes gadījumā caur dicikloheksān-18-kraunu-6 saturošu membrānu.
7. Svina kompleksu ar dicikloheksān-18-kraunu-6 koncentrācijas noteikšanu neūdens fāzēs var izdarīt, izmantojot strāvas lielumu voltamperogrammas maksimumā. Zemākā nosakāmā koncentrācija  $5 \cdot 10^{-7}$  M.
8. Izstrādāts jonoselektīvs elektrods svina jonu noteikšanai acetāta šķīdumos ar šķidro membrānu, kura satur dicikloheksān-18-kraunu-6. Slīpums  $59\text{mV} / \text{pC}_{\text{PbAc}^+}$ , zemākā nosakāmā koncentrācija  $5 \cdot 10^{-5}$  M.

## 6. Literatura

1. *Rehbinder P.* Z. Phys. Chem., 1924, **111**, 1-2, 448
2. *Ребиндер П.А.* Избранные труды. **1**. Наука, М., 1978, 368
3. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. Химия, СПб, 1992, 280
4. *Griffin W.C.* J. Soc. Cosmetic Chem., 1949, **1**, 311; 1954, **5**, 249
5. *Davies J.T.* Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Congr. Surface Activity, **1**. Butterworths, London, 1957, 426
6. *Davies J.T., Rideal E.K.* Interfacial Phenomena. Academic Press, N.Y., 1963, 480
7. *Задымова Н. М., Маркина З.Н.* Коллоидный журнал, 1986, **48**, 1, 15
8. *Маркина З.Н., Задымова Н.М., Цикурина Н.Н., Щукин Е.Д.* Коллоидный журнал, 1985, **47**, 1, 70
9. *Попов А.Н.* Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Рига, 1979
10. *Betts I., Pethica B.* Trans. Faraday Soc., 1960, **56**, 8, 1515
11. *Aveyard R., Haydon D.* An Introduction to the Principles of Surface Chemistry. University Press, Cambridge, 1973, 235
12. *Aveyard R., Vincent B.* Progr. Surf. Sci., 1977, **8**, 59
13. *Rosen M.J.* Surfactants and Interfacial Phenomena. Wiley Intersci., N.Y., 1981, 72
14. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Химия, Л., 1981, 304
15. *Абрамзон А.А., Абрамова Н.В., Малахова Е.Е.* Коллоидный журнал, 1971, **33**, 4, 475
16. *Кругляков П.М., Ровин Ю.Г.* Физико-химия черных углеводородных пленок. Наука, М., 1978, 183
17. *Lee E.M., Thomas R.K., Penfold J., Ward R.C.* J. Phys. Chem., 1989, **93**, 381
18. *Kim M.W., Sauer B.B., Yu H., Yazdanian M., Zografis G.* Langmuir, 1990, **6**, 1 236

19. *Lee J.R., Marrocco A., Su T.J., Thomas R.K., Penfold J.* J. Colloid Interface Sci., 1993, **158**, 2, 303
20. *Borguet E., Zhang D., Eisenthal B.* In.: Physical Supramolecular Chemistry. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996, 47
21. *Бур Я.* Динамический характер адсорбции. ИЛ, М., 1962, 290
22. *Parsons R.* Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, 1518
23. *Parsons R. J.* Electroanalyt. Chem., 1963, **5**, 397
24. *Helfland E., Frisch H., Lebowitz J. J.* Fluid Chem. Phys., 1961, **34**, 1037
25. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В.* Адсорбция органических соединений на электродах. Наука, М., 1968, 334
26. *Богуславский Л.И.* Биоэлектрические явления и граница раздела фаз. Наука, М., 1978, 360
27. *Rehbinder P.* Biochem. Z., 1927, **187**, 13, 19
28. *Jong H.* In.: Colloide Science. Ed. Kruyt H. Amsterdam-L.-Brussel. Elsevier Publ. Comp., 1949, 259
29. *Frumkin A.N., Reichstein N., Kulwarskaya R.* Kolloid. Z., 1926, **40**, 1,9
30. *Goddard E.D., Kao O., Kung H. J.* Colloid Interface Sci., 1968, **27**, 4, 616
31. *Plaisance M., Ter-Minassian-Saraga L. J.* Colloid Interface Sci., 1976, **56**, 1, 33
32. *Plaisance M., Ter-Minassian-Saraga L. J.* Colloid Interface Sci., 1977, **59**, 113
33. *Ангелова А., Петров Й.* Год. Софийск. унив. Хим. фак., 1993, **85**, 65; РЖХ, 1994, 14Б2369
34. *Крылов В.С., Мямлин В.А., Богуславский Л.И., Манвелян М.А.* Электрохимия, 1977, **13**, 6, 834
35. *Tamaki K.* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1967, **40**, 1, 38
36. *Tamaki K.* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1974, **47**, 10, 2764
37. *Yashiro M., Matsumoto K., Seki N., Yoshikawa S.* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1993, **66**, 5, 1559
38. *Shiya T., Tsukahara S., Termae N.* Chemistry Letters, 1996, **6**, 469
39. *Thalody B., Warr G. J.* Colloid Interface Sci., 1997, **188**, 2, 305



40. *Bell G.R., Bain C.D., Li Z.X., Thomas R.K., Duffy D.C., Penfold J.* J. Am. Chem. Soc., 1997, **119**, 42, 10227
41. *Haas S., Hoffmann H.* Prog. Colloid Polym. Sci., 1996, **101**, 131
42. *Carrol B., Haydon D.* J. Chem. Soc. Faraday Diss., Part 1., 1975, **71**, 3,361
43. *Uryu S., Yamanaka M., Aratono M., Motomura K., Matuura R.* Memoirs of the Faculty Sci., Kyushu University, 1983, **14**, ser. C, 1, 11
44. *Богуславский Л.И., Фрумкин А.Н., Манвелян М.А.* ДАН СССР, 1977, **233**, 1, 144
45. *Eastoe J., Hetherington K.J., Karen J., Dalton J.S., Sharpe D., Lu J.R., Heenan R.K.* J. Colloid Interface Sci., 1997, **190**, 2, 449
46. *Moroi Y., Murata Y., Fukuda Y., Kido Y., Seto W., Tanaka M.* J. Phys. Chem., 1992, **96**, 21, 8610
47. *Patrick N., Warr G.* J. Phys. Chem., 1996, **100**, 40, 16268
48. *Heindl A., Kohler H.-H.* Langmuir, 1996, **12**, 10, 2464
49. *Bijma K., Engberts J.B.F.N.* Langmuir, 1997, **13**, 18, 4843
50. *Magid L.J., Han Z., Warr G.G., Cassidy M.A., Butler P.D., Hamilton W.A.* J.Phys. Chem. B., 1997, **101**, 40, 7919
51. *Tuin G., Candau F., Zana R.* Colloids Surf., A., 1998, **131**, 1-3, 303
52. *Ягодин Г.А., Тарасов В.В., Юртов Е.В.* ДАН СССР, 1974, **218**, 3, 647
53. *Vandengrft G.F., Horwitz E.P.* J. Inorg. and Nucl. Chem., 1980, **42**, 1, 127
54. *Никитин С.Д., Шмидт В.С.* Коллоидный журнал, 1983, **45**, 5, 1011
55. *Gavach C., Bellet E., Davion N., Seta P.* J.Chim. Phys., 1971, **68**, 6, 1005
56. *Scibona G., Danessi P., Conte A., Scuppa B.* J.Colloid Interface Sci., 1971, **35**, 4, 631
57. *Попов А.Н.* Всес. конф. по экстракции. Тез. докл. Т.3. Зинатне, Рига, 1977, 23
58. *Хейфец В.Л., Шнеерсон А.А.* Ж. прикл. химии, 1977, **50**, 3, 534
59. *Попов А.Н.* Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1978, **2**,175
60. *Pizzichini M., Chiarizia R., Danessi P.* J. Inorg. and Nucl. Chem., 1978, **40**, 4, 669
61. *Попов А.Н.* Электрохимия, 1984, **20**, 12, 1571
62. *Yamamoto K., Inada S.* Anal. Sci., 1995, **11**, 4, 643

63. *Watarai H., Shibuiya Y.* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1989, **62**, 11, 3446
64. *Nagatani H., Watarai H.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, **94**, 2, 247
65. *Попов А.Н., Пурин Б.А.* ДАН СССР, 1979, **246**, 3, 659
66. *Серга В.Э., Куликова Л.Д., Попов А.Н.* Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1996, **2**, 207
67. *Попов А.Н., Тимофеева С.К., Серга В.Э.* Latvijas Ķīmijas Žurnals, 1991, **6**, 675
68. *Мартынов В.В.* Экстракция органическими кислотами и их солями. Справочник. Атомиздат, М., 1978, 366
69. *Lucassen-Reyndess E.* Prog. Surf. and Membrane Sci., 1978, **10**, 253
70. *Hutchinson E., Randall D.* J. Colloid Sci., 1952, **7**, 151
71. *Feat G., Levine S.* In.: Monolayers (Advances in chemistry Series, 144). Amer. Chem. Soc., Washington, 1975, 98
72. *Coltharp K.A., Franses E.A.* Colloids Surf., 1996, **108**, 2/3, 225
73. *Mehrota K.N., Jain M.* Tenside, Surfactants, Deterg., 1996, **33**, 1, 69
74. *Tamaki K., Kobayashi K., Nomura T., Iijima M., Shimoi M.* Nihon Yukagakkaishi, 1977, **46**, 8, 921; C.A., 1997, **127**, 283724r
75. *Zhang L., Chen S., Jin D., Motoko U., Tisato K.* Acta Chim. Sin., 1992, **50**, 9, 868; РЖХ, 1993, 11Б2370
76. *Goddard E.D.* Croat. Chem. Acta, 1970, **40**, 3-4, 134
77. *Goddard E.D., Kao O., Kung H.C.* J. Colloid Interface Sci., 1967, **24**, 2, 297
78. *Osseo-Asare K.* Interfacial Phenomena in Hydrometallurgical Processes. Hydromet. Process Fundam. Proc. NATO Adv. Res. Ins., Cambridge, N.Y., London, 1984
79. *Yazdanian M., Yu H., Zografi G.* Langmuir, 1990, **6**, 6, 1093
80. *Linden M., Rosenholm J.B.* Langmuir, 1995, **11**, 1, 4499
81. *Patel H.M., Didymus J.M., Wong K.K.W., Hirsch A., Skiebe A., Lamparth I., Mann S.* Chem. Commun. (Cambridge), 1996, **5**, 611; C.A., 1996, **124**, 271212x
82. *Bogacki M.B., Jakubiak A., Prochaska K., Szymanowski J.* Colloids Surf., A, 1996, **110**, 3, 263
83. *Goddard E.D., Kung H.* Colloid Interface Sci., 1971, **37**, 5805

84. *Goddard E.D., Matteson G.H., Totten G.E.* J. Colloid Interface Sci., 1982, **85**, 1, 19
85. *Weil J. J.* Phys. Chem., 1966, **70**, 1, 133
86. *Hendrikx Y., Mari D. J.* Colloid Interface Sci., 1980, **78**, 1, 74
87. *Shulz J.C., Warr G.G.* J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1998, **94**, 2, 253
88. *Oh S.G., Shah D.O.* J. Phys. Chem., 1993, **97**, 284
89. *Файнштейн Е.В., Попов А.Н.* Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1990, **5**, 592
90. *Liu Chang-Xin, Cui Yu, Yang Yong-Hui, Sun Si-Xui, Sun Guo-Xin.* Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 1997, **18**, 3, 460; C.A., 1997, **126**, 191485q
91. *Simonin J.-P.* Solvent Extr. Ion. Exch., 1997, **15**, 3, 483
92. *Zha F.F., Fane A.G., Fell C.J.D.* J. Membr. Sci., 1995, **107**, 1-2, 75
93. Основы жидкостной экстракции. Под ред. Ягодина Г.А. Химия, М., 1981, 399
94. *Charewicz W.A., Radzicka W., Strzelbicki J. J.* Colloid Interface Sci., 1980, **76**, 2, 290
95. *Gaoncar A.G., Neuman R.D.* J. Colloid Interface Sci., 1987, **119**, 1, 251
96. *Kim H., Kanki T., Asano T.* Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1966, **22**, 4, 837; C.A., 1996, **125**, 91859a
97. *Kanki T., Asano T., Yamashita H., Uetani S., Kim H.* Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1997, **23**, 2, 296; C.A., 1997, **126**, 334780v
98. *Zalkin A., Hopkins D., Templeton D.* Inorg. Chem., 1967, **6**, 1911
99. *Makrlík E., Vanura P.* Talanta, 1985, **132**, 423
100. *Tamaki K., Kobayashi K., Nomura T., Iijima M., Shimoi M.* Nihon Yukagakkaiishi, 1997, **46**, 8, 921; C.A., 1997, **127**, 283724r
101. *Karukstis K.K., Suljak S.W., Waller P.J., Whiles J.A., Thompson E.H.Z.* J. Phys. Chem., 1996, **100**, 26, 11125
102. *Abuin E.B., Lissi E.A., Borsarelli C. J.* Colloid Interface Sci., 1996, **184**, 2, 652
103. *Su T.J., Thomas R.K., Penfold J.* Langmuir, 1997, **13**, 7, 2133
104. *Baglioni P., Gambi C.M.C., Giordano R., Teixeira J.* Colloids Surf., A, 1997, **121**, 1, 47

105. *Agra C., Amado S., Leis J.R., Rios A.* J.Phys. Chem. B., 1997, **101**, 39, 7780
106. *Tamaki K., Kobayashi K., Nomura T., Iijima M., Shimoi M.* Nihon Yukagakkaishi, 1997, **46**, 2, 209; C.A., 1997, **126**, 309154m
107. *Eastoe J., Fragnedo G., Robinson B.H., Towey T.F., Heenan R.K., Leng F.J.* J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, **88**, 3, 461
108. *Чекмарев А.М., Синегрибова О.А., Ким В., Чибрикина Е.И., Букарь Н.В., Шифрин М.Е.* Коллоидный журнал, 1996, **58**, 1, 109
109. *Aratono M., Ikeguchi M., Takiue T., Ikeda N., Motomura K.* J.Colloid Interface Sci., 1995, **174**, 1, 156
110. *Matsuki H., Ikeda N., Aratono M., Kaneshina S., Motomura K.* J.Colloid Interface Sci., 1992, **154**, 2, 454
111. *Можейко Ф.Ф., Старостина О.И., Овсеенко Л.В., Корщук Э.Ф.* ДАН Беларуси, 1995, **39**, 4, 50
112. *Matsuki H., Aratono M., Kaneshina S., Motomura K.* J. Colloid Interface Sci., 1997, **191**, 1, 120
113. *Зайцев С.Ю., Зубов В.П.* Биологические мембраны, 1989, **6**, 8, 883
114. *Rapaport H., Kuzmenko A., Kjaer R., Howes P., Bouwman W., Als-Nielsen J., Leiserowitz L., Lahav M.* J. Am. Chem. Soc., 1997, **119**, 46, 11211
115. *Овчинников Ю.А.* Биоорганическая химия. Просвещение, М., 1987, 815
116. *Glasle K., Klein U.K.A., Hauser M.* J. Mol. Struct., 1982, **84**, 5, 353
117. *Конуп И.Н., Назаров Е.И., Ионтов И.А., Ионтова Р.А., Вонгай В.Г.* Биологические мембраны, 1989, **6**, 11, 1222
118. *Vandengrft G.F., Delphin W.H.* J. Inorg. And Nucl. Chem., 1980, **42**, 1359
119. *Kuo P.Z., Ikeda I., Okahara M.* Tenside Detergents, 1982, **19**, 4, 204
120. *Baglioni P., Gambi C.M.C., Giordano R., Nostro P.L., Teixeira J.* Physica B(Amsterdam), 1997, **234**, 300; C.A., 1997, **127**, 181517h
121. *Campagna M., Dei L., Gambi C.M.C., Nostro P.L., Zini S., Baglioni P.* J.Phys. Chem. B, 1997, **101**, 49, 10373
122. *Matsumura H., Watanabe T., Farusawa K., Inokuma S., Kuwamura T.* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1987, **60**, 8, 2747

123. *Furusava K., Kawahadra Y., Watanabe T., Matsumura H., Inokuma S., Kuwamura T.* J.Jap. Oil. Chem. Soc., 1989, **38**, 4, 287; РЖХ, 1990,152672
124. *Зайцев С.Ю., Луценко В.В., Зубов В.П.* Биоорганическая химия, 1983, **9**, 4, 567
125. *Danessi P., Chiarizia R., Pizzichini M., Saltelli A.* J.Inorg. and Nucl. Chem., 1978, **40**, 9, 1119
126. *Попов А.Н., Серга В.Э., Пурин Б.А.* ДАН СССР, 1985, **281**, 1, 109
127. *Овчинников Ю.А., Иванов Т.А., Шкроб А.М.* Мембрано-активные комплексоны. Наука, М., 1974, 463
128. *Хираока М.* Краун-соединения. Мир, М., 1986, 363
129. *Schott H.* J.Colloid Interface Sci., 1997, **189**, 1, 117
130. *Schott H.* J. Colloid Interface Sci., 1995, **173**, 2, 265
131. *Koide Y., Sato H., Shosenju H., Yamada K.* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996, **69**, 2, 315
132. *Kim J.S., Suh I.H., Oh M.R., Ra D.Y., Cho N.S.* Bull. Korean Chem. Soc., 1997, **18**, 6, 677; C.A., 1997, **127**,161814z
133. *Nostro P.L., Casnati A., Bossoletti L., Dei L., Baglioni P.* Colloids Surf., A, 1996, **116**, ½, 203
134. *Tyson J.C., Moore J.L., Hugnes K.D., Collard D.M.* Langmuir, 1997, **13**, 7, 2068
135. *Lauterbach M., Wipff G.* Physical Supramolecular Chemistry. Ed. by Echegoyen L. and Kaifer A.E. Kluwer Academic Publishers, Nitherlands, 1996, 65
136. *Kadish K., Anderson J.* Pure and Appl. Chem., 1987, **59**, 5, 703
137. *Якшин В.В., Жукова Н.Г., Царенко Н.А., Федорова А.Т., Ласкорин Б.Н.* ДАН, 1983, **273**, 1, 160
138. *Izatt R., Haymore B., Bradshaw J., Christensen J.* Inorg. Chem., 1975, **14**, 12, 3132
139. *Selucky P., Rais J., Kurš M., Kadlecova L.* J. Radioanal. Nucl. Chem., 1991, **148**, 2, 227
140. *Бишоп Э.* Индикаторы. В 2-х томах. Мир, М., 1976

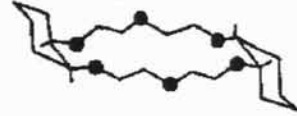
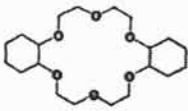
141. *Schwarzenbach G., Biedermann W.* Helvetica Chimica Acta, 1948, **31**, 3, 678
142. *Попов А.Н.* Электрохимия (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР). 1988, **28**, 305
143. *Навашин С.М., Фомина И.П.* Справочник по антибиотикам. Медицина, М., 1974, 416
144. *Кашкин П.Н., Безбородов А.М., Елинов Н.П., Цыганов В.А.* Антибиотики. Медицина, Л., 1970, 374
145. *Шемякин М.М., Хохлов А.С.* Химия антибиотических веществ. Госхимиздат, М.-Л., 1953, 654
146. *Canals E., Marignan R., Maury Y.* Trav. Soc. Pharm. Montpellier, 1953, **13**, 71
147. *Mc Bain J.W., Huff H., Brady A. J.* Am. Chem. Soc., 1949, **71**, 1, 373. Антибиотики. Сборник переводов, обзоров и рефератов иностранной литературы. Изд. иностр. лит., М., 1949, вып. 4
148. *Джейкок М, Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз Мир, М, 1984, 269
149. *Евланова Т.В., Попов А.Н.* Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1989, 1, 43
150. *Purson F.M., Whitaker S. J.* Colloid Interface Sci., 1976, **54**, 203
151. *Попов А.Н., Тимофеева С.К., Борисова Т.В.* Latv. Ķīm. Žurn., 1993, 5, 564
152. *Евланова Т.В., Попов А.Н.* Изв АН Латв. ССР, сер. хим., 1989, 1, 50
153. *Wilkinson M.C. J.* Colloid Interface Sci., 1972, **40**, 1, 14
154. *Ambwani D., Fort T.* Surface and Colloid Sci., 1979, **2**, 93
155. *Эберт К., Эдерер Х.* Компьютеры. Применение в химии. Мир, М., 1988, 416
156. *Камман К.* Работа с ионселективными электродами. Мир, М., 1980, 283
157. *Grischenko A.B.* Latv. Ķīm. Žurn., 1992, **1**, 80
158. *Несмеянов А.Н.* Радиохимия. Химия, М., 1972
159. *Попов А.Н., Евланова Т.В., Тимофеева С.К.* Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1990, 1, 44

160. *Colacicco G., Gordon E. J.* Colloid Interface Sci., 1978, **63**, 1, 76
161. *Шляхтер Т.А., Щагина Л.В., Лев А.А.* Биофизика мембран. Каунас, 1973, 662
162. *Гофманова А., Гугешашвили М.И., Богуславский Л.И.* Электрохимия, 1985, **21**, 3, 303
163. *Miller R., Lunkenheimer K.* Colloid and Polymer. Sci., 1983, **261**, 585
164. *Ries Jr. N.E.* Colloids and Surfaces, 1984, **10**, 283
165. *Попов А.Н., Драчев Г.Ю., Щипунов Ю.А.* ЖФХ, 1983, **57**, 9, 2288
166. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. Химия, Л., 1972, 200
167. *Алексюк Н.П., Назаренко А.Ю., Пятницкий И.В.* ЖАХ, 1982, **37**, 12, 2147
168. *Few A.V., Schulman J.H.* Biochem. et Biophys. Acta, 1953, **10**, 2, 302
169. *Lee C.J., Wang S.S.* J.Chem. Tech. Biotechnol., 1995, **64**, 3, 239
170. *Евланова Т.В., Тимофеева С.К., Попов А.Н.* Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1989, **2**, 165
171. *Lindern E., Toth K., Pungor E., Behm F., Oggenfuss P., Welti D.H., Ammann D., Morf W.E., Pretsch E., Simon W.* Anal. Chem., 1984, **56**, 7, 1127
172. *Шпигун Л.К., Новиков Е.А., Золотов Ю.А.* ЖАХ, 1986, **41**, 617
173. *Izatt R.M., Brandshaw J.S., Nielsen S.A., Lamb J.D., Christensen J.J., Sen D.* Chem. Rev., 1985, **85**, 2, 271
174. *Попов А.Н., Тимофеева С.К., Борисова Т.В.* Latvijas Ķīm. Žurn., 1993, **3**, 292
175. *Gordon J.E.* The organic chemistry of electrolyte solutions. Wiley-Interscience Publication, New York, 1975
176. *Tarasov V.V., Yagodin G.A.* In.: Ion Exchange and Solvent Extraction. J.A. Marinsky and Y.Marcus Eds., Marcel Dekker, New York, 1988
177. *Кочурова Н.Н.* Успехи коллоидной химии. Химия, Л., 1991, 178
178. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. Мир, М., 1985
179. *Sheng-Luo Xie, Camman K.J.* J.Electroanal. Chem., 1988, **245**, 117

180. *Marcus Y.* In.: *Liquid Interface: Theory and Methods.* A.G. Volkov, D.W. Deamer Eds., CRC Press, Boca Raton, 1996
181. *Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S., Bruening R.* *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 1721



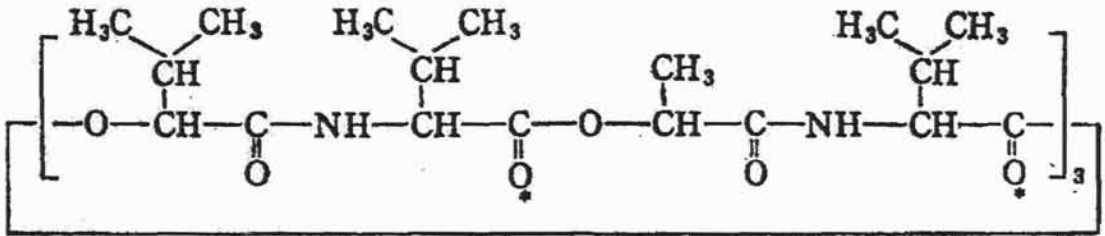
## 7. VAV struktūru formulas un saīsinājumi



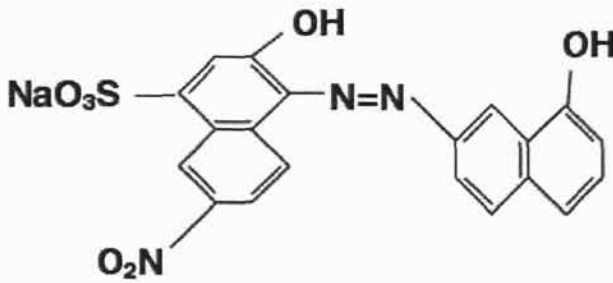
Dicikloheksāno-18-krauns-6 DCH

A izomērs DCH(A)

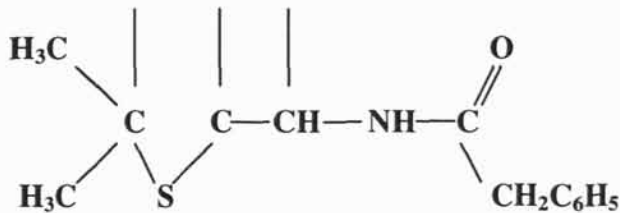
B izomērs DCH(B)



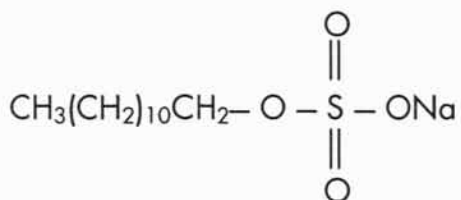
Valinomicīns



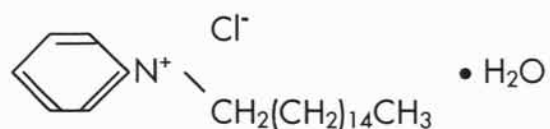
Eriohrommelnais T NaH<sub>2</sub>Ind



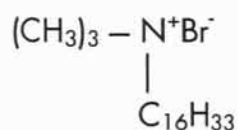
Benzilpenicilīna nātrija (kālija) sāls Na(K)BP



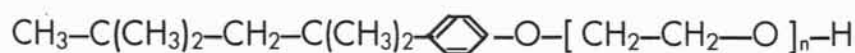
Nātrija dodecilsulfāts,  
nātrija laurilsulfāts  
SDS



Cetilpiridīnija hlorīds

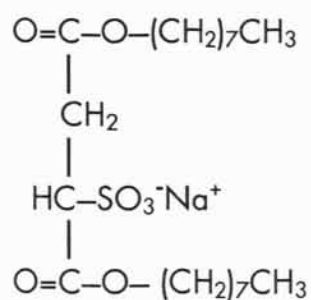


Cetiltrimetilamonija bromīds

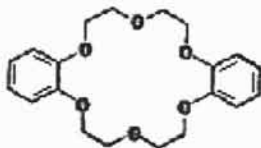


n=9, 10

Tritons X-100



Nātrija dioktilsulfosukcināts  
Aerosols OT  
AOT



Dibenzo-18-krauns-6  
DBK

Di-2-etilheksilfosforskābe  
D2EHFS

Etilendiamintetraetiķskābes dinātrijs sāls  $\text{Na}_2\text{EDTE}$

VAV – virsmas aktīvas vielas

HLL – hidrofilītātes-lipofilitātes līdzsvars

DES – dubultais elektriskais slānis

MVKK – micellas veidošanās kritiskā koncentrācija

## 8. Publikācijas

1. Евланова Т.В., Попов А.Н. Адсорбция дициклогексано-18-краун-6 из неводной фазы на границах раздела вода/толуол и вода/дихлорэтан в присутствии солей свинца. - Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1989, N 1, с. 43-49.
2. Евланова Т.В., Попов А.Н. Адсорбция валиномицина из неводной фазы на границах раздела вода/октан. - Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1989, N 1, с. 50-54.
3. Евланова Т.В., Тимофеева С.К., Попов А.Н. Дициклогексано-18-краун-6 мембраноактивное вещество для потенциометрического определения ионов свинца (II). - Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1989, N 2, с. 165-169.
4. Попов А.Н., Тимофеева С.К., Евланова Т.В. Вольтамперометрия жидких мембран. 7. Реэкстракция ионов свинца (II) из растворов комплексов дициклогексано-18-краун-6 в дихлорэтано. - Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1990, N 1, с. 44-50.
5. Попов А.Н., Тимофеева С.К., Борисова Т.В. Вольтамперометрия жидких мембран. 12. Синергентный эффект в мембранах, содержащих макроциклические ионофоры и дикарболид цезия. – *Latv. Ķīm. Žurn.*, 1993, N3, lpp. 292-300.
6. Попов А.Н., Тимофеева С.К., Борисова Т.В. Вольтамперометрия жидких мембран. 13. Периодические явления при транспорте ионов через мембраны, содержащие макроциклические полиэферы. – *Latv. ķīm. žurn.*, 1993, N5, lpp. 564-572.
7. Попов А.Н., Тимофеева С.К., Евланова Т.В., Пурин Б.А. Периодические явления при электродиализе ионов свинца через жидкие мембраны – ДАН СССР, 1989, т. 306, N 5, с. 1160-1163.
8. Popov A., Timofeyeva S., Yevlanova T. Current oscillations in electro dialysis of leads ion through liquid membranes. *J. Electroanal. Chem.* 1990, vol. 280, pp.61-72.
9. Евланова Т.В. Комплексообразование между калиевыми солями и изомером “А” дициклогексано-18-краун-6 на границе раздела фаз вода/толуол. Тезисы докладов 12 конференции молодых научных работников ИНХ. Рига, Зинатне, 1989, с. 89-90.
10. Евланова Т.В. Электродиализ жидких мембран-растворов комплексов дициклогексано-18-краун-6 с нитратом свинца (II) в дихлорэтано. Тезисы докладов I Всесоюзной школы молодых ученых “Мембранные процессы разделения жидких смесей”, Рига, Зинатне, 1989, с. 28.
11. Попов А.Н., Борисова Т.В. Влияние природы экстрагируемых металлов на поверхностную активность анионов дикарболлида на границе раздела фаз вода/1,2-дихлорэтан. X Всесоюзная конференция по экстракции. Уфа, Тезисы докл., 1994, с. 88.
12. Попов А.Н., Борисова Т.В. Определение поверхностных и объемных констант ионного обмена из измерений межфазного натяжения. XI Российская конференция по экстракции. М., Тезисы докл., 1998, с. 158
13. Борисова Т.В., Попов А.Н. Обмен противоионов на монослоях экстрагентов, адсорбированных на границах раздела фаз вода/масло. XI Российская конференция по экстракции. М., Тезисы докл., 1998, с. 167
14. Popov A., Borisova T. Adsorption of cobalt dicarbollyde salt at the water/dichloroethane interface. Influence of a nature of the counterions. *Journal of Colloid and Interfacial Science.* (JCIS99-0630-Kr)