

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ НА КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЕ РАВНОВЕСИЕ

© 2017 г. Н.Л. Лаврик

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,  
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3*

*E-mail: lavrik@kinetics.nsc.ru*

Поступила в редакцию 23.02.15 г.

После доработки 05.11.15 г.

Впервые экспериментально проведено сравнение величин рН перекристаллизованных водных растворов сульфатов марганца, меди и железа с расчетными величинами рН растворов тех же концентраций, но полученных прямым приготовлением. Установлена тенденция к положительным отклонениям величин  $pH_{пер}$  от величин  $pH_{расч}$ . Наиболее достоверное положительное отклонение наблюдалось для раствора сульфата железа. Образец перекристаллизованного водного раствора (перекристаллизованная вода) представлял собой жидкость, полученную плавлением замороженного на 60% объема исходного раствора воды. Для объяснения наблюдаемых положительных отклонений  $pH_{пер}$  от  $pH_{расч}$  предложено четыре возможных гипотезы: 1) малая концентрация  $CO_2$ ; 2) большая эффективность адсорбции на фронте замораживания анионов относительно катионов; 3) механо-химические и радиационно-химические процессы, происходящие при плавлении льда; 4) разложение перекиси водорода, образующейся в перекристаллизованном растворе, ионами  $Fe^{2+}$ . Проведенный анализ возможных причин позволил сделать заключение, что наиболее адекватным объяснением отличия  $pH_{пер}$  от  $pH_{расч}$  является четвертая гипотеза. Сделано предположение о природе образования перекиси водорода в перекристаллизованной воде, заключающееся в том, что в результате радиационно-химических процессов образуются ОН-радикалы, которые рекомбинируют с образованием  $H_2O_2$ .

*Ключевые слова: водные растворы сульфатов металлов, рН, перекристаллизация, спектрофотометрия.*

Живой организм является физико-химической системой, существующей в стационарном состоянии. Состояние этой физико-химической и одновременно биологической системы зависит от окружающей среды. Одним из основных элементов окружающей среды является вода и, следовательно, изменение ее физико-химических свойств неизбежно должно влиять на состояние живого организма (гомеостаз). В связи с важностью понимания механизма влияния изменения свойств воды на гомеостаз живого организма изучение физико-химических свойств воды вызывает значительный интерес уже на протяжении более века [1]. В России исследование и обсуждение роли воды в биофизических процессах стало активно развиваться 50–60 лет тому назад [2–11]. В настоящее время интерес к изучению биофизических свойств воды и водных растворов не только не уменьшается, но все более расширяется. Свидетельством этому является большое число публикаций и возрастающее проведение отдельных конференций по

воде, на которых рассматриваются ее многочисленные физико-химические свойства в биофизическом аспекте. В качестве последних публикаций можно привести, например, работы [12,13] и одну из последних международных конференций «Структура воды: физические и биологические аспекты» [14]. Эта активность, по-видимому, связана с развитием компьютерных возможностей для расчета водных систем, а также с возросшими запросами биохимии и практической медицины. Обобщение влияния свойств воды на регуляцию метаболических процессов на различных уровнях организации биологических систем – макромолекулярном, мембранном и клеточном – было сделано в монографии [15]. В ней также обсуждается влияние состояния воды на динамику биологических структур в связи с их функцией и эффективностью процессов, в том числе процессов фотосинтеза, а также связь между регуляцией и устойчивостью биологических систем и свойствами воды.

Одним из важнейших физико-химических параметров, характеризующих состояния воды, является ее показатель кислотности (рН). Именно его допустимая величина определяет, например, пригодность питьевой воды и гомеостаз человека [15]. (Индукционное изменение свойств воды (изменение рН) сказывается на свойствах биологических мембран, что в свою очередь приводит к изменению гомеостаза клетки.) В связи с этим изучение причин, влияющих на изменение рН воды и водных растворах при различных физических или химических воздействиях, кроме фундаментального интереса имеет и практическую медицинскую значимость. В качестве физических воздействий применяются такие нагрузки, как тепловая, электромагнитная (магнитное поле, световое излучение), ультразвуковая и т.д., а в качестве химических – добавление к воде различных компонентов. Влияние указанных нагрузок на величину рН воды и водных растворов в настоящее время изучено довольно подробно, предложены механизмы изменения этой величины (см., например, [16]).

Перекристаллизация представляет собой один из видов физико-химической нагрузки воды (водного раствора). Водный раствор, полученный плавлением замороженной части (~ 60%) исходного объема воды, в дальнейшем будет называться перекристаллизованным раствором или перекристаллизованной водой. Данные по измерению величины рН для перекристаллизованных водных растворов солей весьма немногочисленны. В научной литературе имеется лишь сообщение [17], в котором было показано, что в перекристаллизованной технической воде при малых скоростях замораживания наблюдается уменьшение величины рН, а при высоких скоростях замораживания наблюдается увеличение величины рН относительно исходного значения. В монографии [18] сообщается о росте рН после перекристаллизации дистиллированной воды (без контроля концентрации оставшихся примесей). Эти данные противоречат результатам, полученным в работе [16], которые свидетельствовали о равенстве величин рН для исходной и перекристаллизованной воды.

Нами во время проведения экспериментов по перекристаллизации многокомпонентных водных растворов (техническая и различные виды искусственных расфасованных питьевых вод) был установлен эффект превышения величины рН перекристаллизованного раствора ( $rH_{пер}$ ) над расчетной величиной  $rH_{расч}$ , которую можно было ожидать для той же концентрации раствора, полученного прямым приготовлением. Эта разница составляла 0,1–1 единиц

рН. Столь значительный рост рН может приводить к тому, что абсолютная величина рН перекристаллизованной воды будет превосходить максимально допустимую величину рН для питьевых вод (рН до 8,5), предъявляемых требованиями СанПиН 2.1.4.1116-02 (от 28 июня 2010 г.), что может сделать воду непригодной для питья. Таким образом, изучение кислотности-щелочности равновесия перекристаллизованной воды имеет как фундаментальное, так и важное практическое значение.

В образцах технической и питьевой воды химический состав и концентрация примесей неизвестны, поэтому изучать природу превышения рН перекристаллизованного раствора воды относительно рН перекристаллизованного раствора таких образцов воды затруднительно. В связи с этим представляет интерес сравнение величин  $rH_{пер}$  и  $rH_{расч}$  для образцов водных растворов солей, входящих в состав питьевых вод, которые имеют контролируемые состав и концентрацию.

Целью настоящей работы было сравнение величин  $rH_{пер}$  и  $rH_{расч}$  для водных солей купоросов меди, марганца и железа. Некоторые аспекты перекристаллизации этих растворов были изучены ранее [19,20]. Эксперименты проводили в условиях полного контакта с атмосферой. Это делалось специально, поскольку все современные аппараты по выпуску перекристаллизованной воды изготавливают продукт (таяя вода) именно в таких условиях. В результате проведенных экспериментов впервые было установлено, что величина  $rH_{пер}$  превышает величину  $rH_{расч}$ , а наибольшее превышение наблюдается для сульфата железа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление растворов.** В работе использовали соли  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  марки «ч.д.а.» без дополнительной очистки (содержание основного вещества не менее 98%). При приготовлении исходных растворов использовали деионизованную воду (деионизатор В 114, Veolia Water Technologies, Великобритания). Исходные навески солей взвешивали на весах «ОНАУС» (США). Концентрации исходных растворов составляли ~  $2 \cdot 10^{-4}$  М. Растворы различных концентраций сульфатов готовили разбавлением исходных растворов в 2, 4 и 10 раз (прямое приготовление).

**Процедура перекристаллизации.** Замораживающим устройством служила морозильная камера «Бирюса» с дополнительным электронным блоком, позволявшим устанавливать и контролировать температуру охлаждения от –1 до

$-30^{\circ}\text{C}$  с точностью  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  [19]. Температура охлаждения образцов воды составляла  $-15^{\circ}\text{C}$ . Замораживание образцов воды проводили в полиэтиленовых сосудах цилиндрической формы, которые были установлены на картонные подставки, а сверху накрыты картонными крышками. Исходный объем образцов воды составлял 130–135 мл. Доля замороженного исходного объема воды составляла  $\sim 0,6$ . Незамёрзшую часть раствора удаляли. Кинетика образования льда в указанных условиях была описана ранее [19,20]. Количество повторов экспериментов по перекристаллизации было не менее трех.

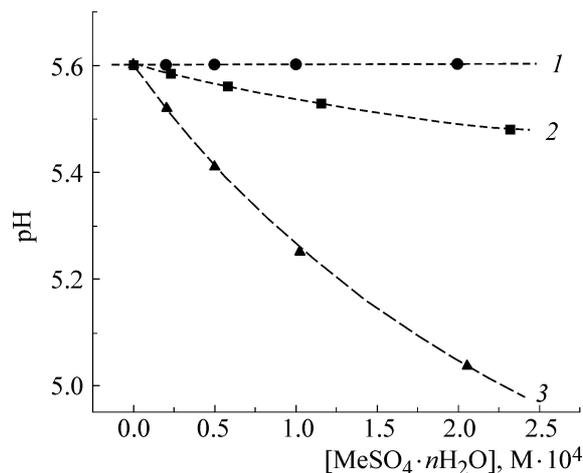
Плавление льда и последующее нагревание образца перекристаллизованной воды до температуры измерения pH, а также измерение величины pH проводили в сосуде, в котором проводили замораживание. Время таяния льда и время нагревания образца перекристаллизованной воды до температуры измерения pH составляло  $\sim 60$  мин. Величины pH образцов воды измеряли на открытом воздухе с помощью pH-метра «Анион 1041» («Инфраспек-Аналит», Новосибирск) с температурной компенсацией электродов и с использованием магнитной мешалки. Калибровку pH-метра проводили по стандартным растворам. Температура образцов воды при измерении pH составляла  $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , время перемешивания образца воды перед измерением при этой температуре – не менее 10 мин.

**Определение концентрации солей.** Концентрацию солей в перекристаллизованном растворе  $C_{\text{пер}}$  определяли по величине оптической плотности  $OD$  ( $l = 1$  см) на длине волны 210 нм из соотношения

$$C_{\text{пер}} = C_{\text{исх}}(OD_{\text{пер}}/OD_{\text{исх}}), \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация соли,  $OD_{\text{пер}}$  и  $OD_{\text{исх}}$  – оптические плотности образцов перекристаллизованных и исходных растворов на  $\lambda = 210$  нм. Ранее в работах [19,20] была показана применимость этой процедуры для определения концентрации солей. Спектры поглощения растворов были получены на спектрофотометре фирмы Hewlett-Packard (США) при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

**Расчет величин  $\text{pH}_{\text{расч}}$  в зависимости от концентрации солей.** Расчеты величин  $\text{pH}_{\text{расч}}$  в зависимости от природы и концентрации солей сульфатов проводили с помощью стандартной программы Visual MINTEQ. Вычисление pH при разбавлении сделано для безводных солей. Исходные концентрации солей составляли



**Рис. 1.** Расчетные зависимости pH от концентрации солей: 1 –  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 3 –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

$1,48 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,25 \cdot 10^{-4}$  и  $1,05 \cdot 10^{-4}$  М для  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$  соответственно.

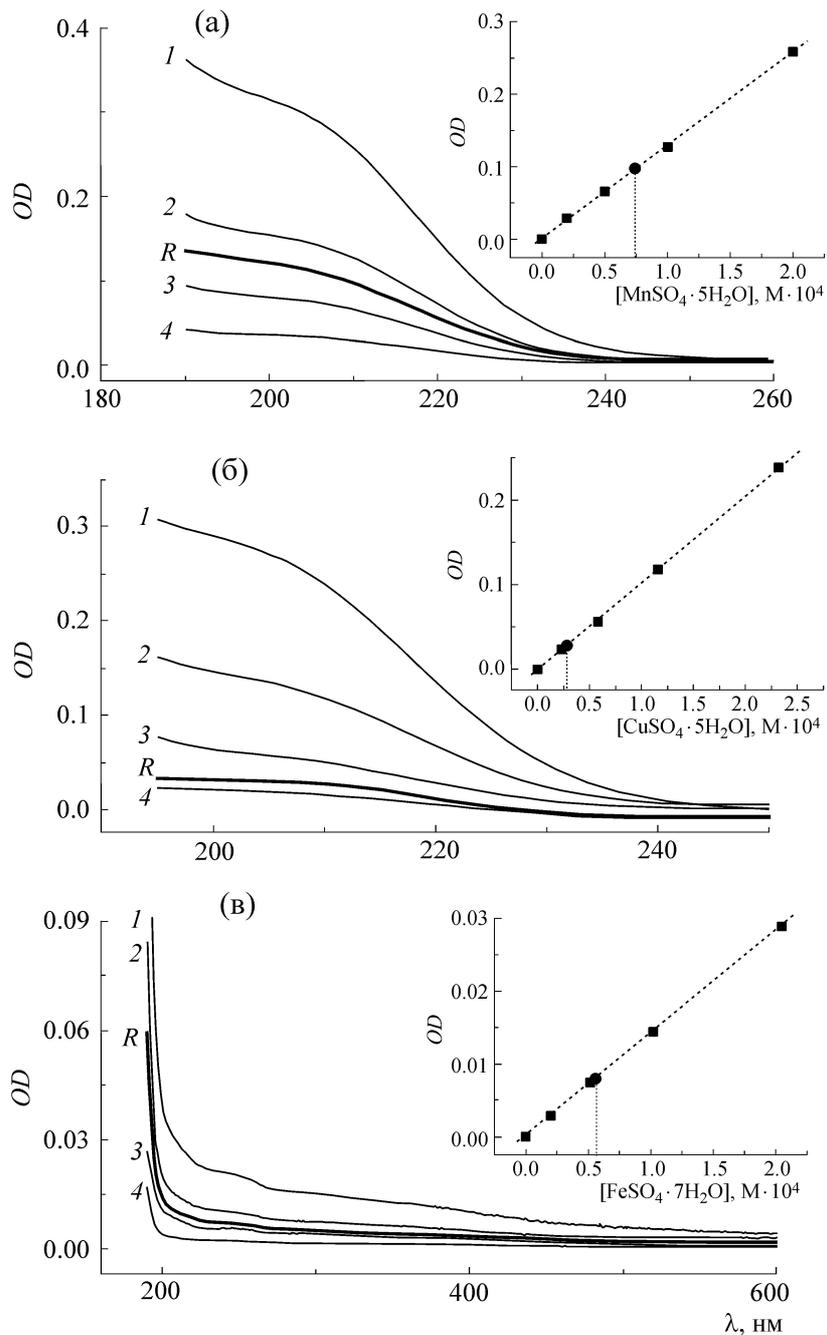
При расчетах величин  $\text{pH}_{\text{расч}}$  водных растворов  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$  концентрацию  $\text{CO}_2$  в воздухе принимали равной  $4,167 \cdot 10^{-4}$  г/л ( $\sim 9,5 \cdot 10^{-6}$  М,  $\sim 400$  ppm),  $[\text{H}^+] = 3,34 \cdot 10^{-5}$  М,  $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,67 \cdot 10^{-5}$  М. При этой концентрации  $\text{CO}_2$  величина pH воды составляла 5,6.

Расчет концентрационной зависимости  $\text{pH}_{\text{расч}}$  для водного раствора  $\text{FeSO}_4$  проводили не для  $\text{FeSO}_4$ , а для раствора 97%  $\text{FeSO}_4 + 4\%$   $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Это связано с тем, что только наличие  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , но не  $\text{FeSO}_4$  приводит при гидролизе к уменьшению pH, как это наблюдалось экспериментально. При гидролизе  $\text{FeSO}_4$  концентрационная зависимость pH практически совпадает с концентрационной зависимостью для гидролиза  $\text{MnSO}_4$  (см. рис. 1, зависимость 1). Величина в 4%  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  была взята из близости расчетной концентрационной зависимости pH к экспериментальной. В реальных условиях наличие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в водном растворе, связано, по-видимому, с окислением ионов  $\text{Fe}^{2+}$  кислородом воздуха [21].

Следует заметить, что постановка (идея) задачи работы не меняется от вида соли: интерес представляет только сравнение величин  $\text{pH}_{\text{пер}}$  и  $\text{pH}_{\text{расч}}$  для образцов одинаковой концентрации и природы соли, полученных либо прямым приготовлением, либо с помощью перекристаллизации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2а–в представлены концентрационные зависимости спектров поглощения образ-



**Рис. 2.** (а) – Спектры поглощения  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :  $[\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 2 \cdot 10^{-4}$  М (1),  $10^{-4}$  М (2),  $5 \cdot 10^{-5}$  М (3) и  $2 \cdot 10^{-5}$  М (4); (б) – спектры поглощения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 2,32 \cdot 10^{-4}$  М (1),  $1,16 \cdot 10^{-4}$  М (2),  $5,8 \cdot 10^{-5}$  М (3) и  $2,32 \cdot 10^{-5}$  М (4); (в) – спектры поглощения  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ :  $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 2,05 \cdot 10^{-4}$  М (1),  $1,025 \cdot 10^{-4}$  М (2),  $5,12 \cdot 10^{-5}$  М (3) и  $2,05 \cdot 10^{-5}$  М (4). R – спектр поглощения перекристаллизованного раствора. На врезках: зависимость  $OD_{210}$  от  $[\text{MeSO}_4]$  (пояснения в тексте), большая точка – величина OD для перекристаллизованного раствора.

цов  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  соответственно. Толстыми линиями показаны спектры поглощения перекристаллизованных растворов. На вставках показаны концентрационные зависимости оптической плотности при  $\lambda = 210$  нм. Из представленных данных

видно, что наблюдаются удовлетворительные линейные зависимости OD от концентрации солей. Это означает выполнение закона Бугера–Ламберта–Бера и, соответственно, применимость использования соотношения (1).

На врезках на рис. 2 большими точками показаны величины  $OD$  перекристаллизованных растворов. Из приведенных данных видно, что перекристаллизованные растворы имеют меньшую величину поглощения относительно исходной и, соответственно, имеют меньшую концентрацию солей. Этот результат подтверждает ранее полученные данные о том, что при перекристаллизации растворов купоросов концентрация примесей уменьшается [19]. По величине абсциссы больших точек согласно соотношению (1) определяли значения концентрации солей перекристаллизованных растворов  $C_{пер}$  (пунктирные линии).

На рис. 1 показаны расчетные концентрационные зависимости  $pH_{расч}$  для водных растворов  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Как видно из приведенных данных, концентрационные зависимости  $pH_{расч}$  этих солей значительно различаются: величина  $pH_{расч}$  с увеличением концентрации соли для  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  слабо возрастает, в то время как для  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 5H_2O$  – заметно уменьшается. Это связано с различием химической природы ионов металлов, что приводит при гидролизе к разным зависимостям  $pH$  от концентрации солей [21]. Таким образом, процесс перекристаллизации водных растворов, при котором происходит уменьшение концентрации сульфатов, приводит к росту величины  $pH$  для сульфатов меди и железа и практически не меняет величину  $pH$  для сульфата марганца (естественные или ожидаемые изменения  $pH_{расч}$ ).

На рис. 3а–в (темные символы) представлены экспериментально наблюдаемые зависимости  $pH_{эксп}$  от концентрации солей. В пределах экспериментальной погрешности для соли  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  концентрационная зависимость величины  $pH_{эксп}$  отсутствует, а для солей  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  наблюдается уменьшение величины  $pH_{эксп}$  с увеличением их концентрации (соответственно рост  $pH$  при разбавлении). Эти результаты качественно коррелируют с расчетными и весьма близки к расчетным количественно. (Сравнить зависимости на рис. 1 и 3 (темные квадраты, пунктирные линии)). Наблюдаемые небольшие отрицательные отклонения экспериментальных значений  $pH_{эксп}$  от  $pH_{расч}$ , по-видимому, связаны с неточным знанием истинной концентрации углекислого газа в помещении, где проводились эксперименты, и неточным знанием изменения концентрации углекислого газа при перемешивании раствора магнитной мешалкой. Действительно, как показывает прямой расчет зависимости  $pH$  для чистой воды от концентрации

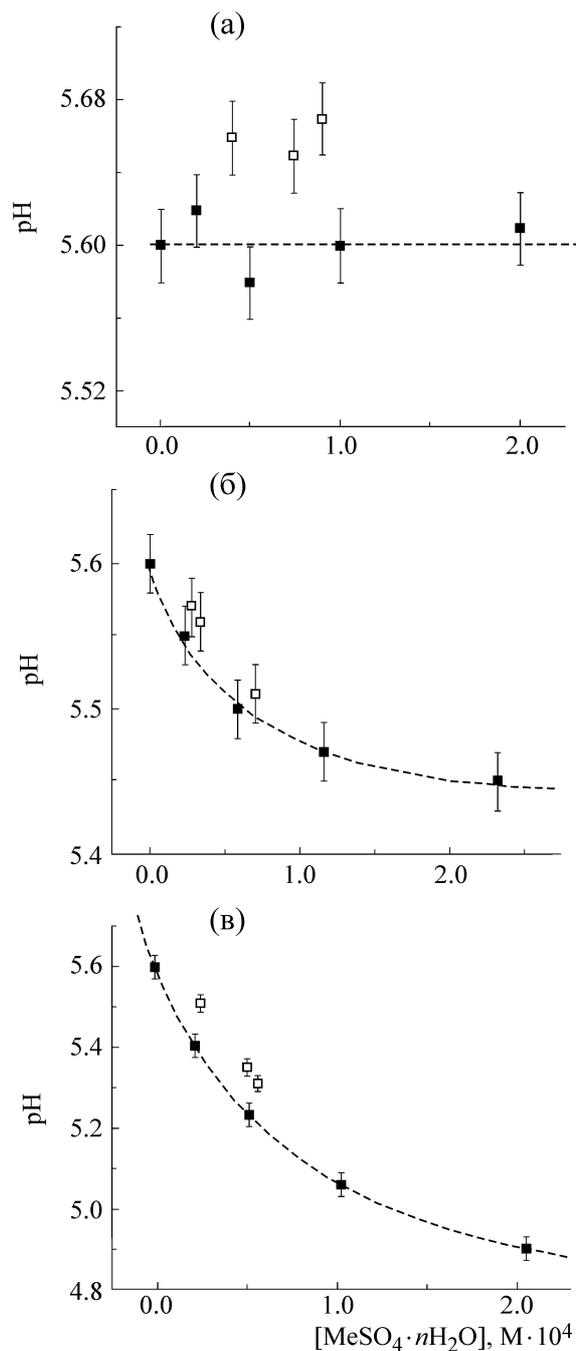


Рис. 3. Экспериментально наблюдаемые зависимости  $pH$  от концентрации соли (темные квадраты): (а) –  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ; (б) –  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ; (в) –  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Светлые квадраты –  $pH_{пер}$ .

$CO_2$  в воздухе, уменьшение концентрации  $CO_2$  в воздухе от  $10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-6}$  М (т.е. в два раза) приводит к изменению величины  $pH$  от 5,57 до 5,62. Таким образом, небольшое расхождение расчетных и экспериментальных зависимостей величин  $pH$  действительно может объясняться неточным знанием реальной концентра-

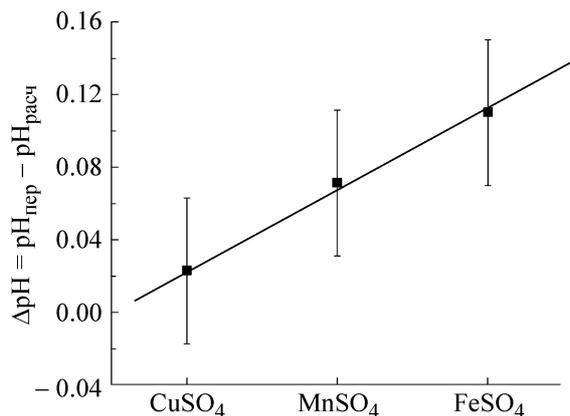


Рис. 4. Зависимость величины  $\Delta pH$  от природы катиона (указаны средние значения по результатам трех экспериментов).

ции  $CO_2$  в воздухе, и поэтому можно считать, что  $pH_{\text{экс}} = pH_{\text{расч}}$ .

На рис. 3 светлыми квадратами показаны значения величин  $pH_{\text{пер}}$  в экспериментах по перекристаллизации. Исходному значению  $pH$  в этих экспериментах соответствует величина  $pH$  для максимальной концентрации конкретной соли. Значения  $pH_{\text{пер}}$  указаны при концентрациях соли, определенных с помощью выражения (1). Из представленных данных видно, что величины  $pH_{\text{пер}}$  всегда выше величин  $pH_{\text{экс}}$  ( $pH_{\text{расч}}$ ).

Величины эффектов превышения величин  $pH_{\text{пер}}$  над  $pH_{\text{экс}}$  ( $pH_{\text{расч}}$ ) невелики: для образца  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в пределах экспериментальной погрешности вообще можно сделать заключение лишь о тенденции к эффекту, однако для растворов  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  наблюдается заметное превышение величин  $pH_{\text{пер}}$  над  $pH_{\text{экс}}$  ( $pH_{\text{расч}}$ ). Таким образом, в целом для изученных растворов купоросов имеет место систематический тренд положительного отклонения величин  $pH_{\text{пер}}$  от величин  $pH_{\text{экс}}$  ( $pH_{\text{расч}}$ ). Этот тренд демонстрирует рис. 4, на котором представлена зависимость величины  $\Delta pH = pH_{\text{пер}} - pH_{\text{экс}}$  ( $pH_{\text{расч}}$ ) от природы катиона. Для образцов деионизованной воды в пределах экспериментальной погрешности величина  $\Delta pH = 0$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ

При перекристаллизации имеет место эффект уменьшения концентрации примесей в водных растворах [21]. Эффект уменьшения концентрации примесей связан с тем, что растворимость примесей в твердой фазе (лед) значительно меньше, чем в жидкой, незамерзшей фазе. Соответственно в результате проведения

процесса замораживания и последующего выделения расплавленной фазы из льда получается водный раствор с меньшей концентрацией примесей относительно исходной [21]. Как уже упоминалось во введении, экспериментально для солей сульфатов металлов это было показано нами ранее [19].

Величина  $pH$  может меняться, если имеется зависимость  $pH$  от концентрации соли (примесей). Зависимости  $[H^+]$  от концентрации солей разной химической природы описываются следующими формулами [21]:

$$[H^+] = (C_c K_W / K_{\text{МОН}})^{0,5}, \quad (2)$$

$$[H^+] = (K_W K_{\text{НХ}} / C_c)^{0,5}, \quad (3)$$

$$[H^+] = (K_W K_{\text{НХ}} / K_{\text{МОН}})^{0,5}. \quad (4)$$

В формулах (2)–(4)  $C_c$  – концентрация соли,  $K_W$  – величина ионного произведения воды  $10^{-14}$ ,  $K_{\text{МОН}}$  – константа диссоциации слабого основания,  $K_{\text{НХ}}$  – константа диссоциации слабой кислоты. Эти формулы приближенно описывают гидролиз соли с одновалентным катионом и одновалентным анионом в достаточно разбавленном растворе, т.е. в ситуации, когда гидролиз идет заведомо в одну стадию и не учитывается изменение карбонатного равновесия. Но даже из формул (1) и (2) следует, что величина  $pH$  при разбавлении растворов в зависимости от природы солей может претерпевать разнонаправленные изменения, а из формулы (3) видно, что возможна ситуация независимости  $pH$  от концентрации соли. Наши расчеты концентрационных изменений  $pH$  для солей различной химической природы (рис. 1) хорошо демонстрируют эту разнонаправленность изменения  $pH$ .

Априори можно было ожидать, что при перекристаллизации водных растворов в результате уменьшения концентрации растворенных солей и отсутствии каких-либо искажающих факторов изменения  $pH$  будут соответствовать изменениям  $pH$  при изменении концентрации солей в водных растворах [19], т.е. можно было ожидать выполнения равенства  $pH_{\text{пер}} = pH_{\text{экс}}$  ( $pH_{\text{расч}}$ ). Однако полное выполнение этого равенства не наблюдалось. Результаты, близкие к ожидаемым, были получены только для растворов сульфата меди, а для других растворов наблюдались более высокие относительно ожидаемых значения  $pH_{\text{пер}}$ . Таким образом, неравенство  $pH_{\text{пер}} > pH_{\text{экс}}$  ( $pH_{\text{расч}}$ ) всегда выполнялось.

Наблюдаемое систематическое различие в величинах  $pH$  должно означать наличие иска-

жающих факторов, приводящих к тому, что величина  $pH_{пер}$  перекристаллизованного раствора превосходит величину  $pH_{эксп}$  ( $pH_{расч}$ ). Природа искажающих факторов должна быть такой, чтобы способствовать тому, что в перекристаллизованном растворе концентрация катионов  $H_3O^+$  была меньше соответствующей концентрации анионов, т.е. меньше, чем должно быть в условиях равновесия и условиях нейтральности раствора. Такими возможными факторами, приводящими к меньшей концентрации  $H_3O^+$  относительно расчетной концентрации в перекристаллизованном растворе, в принципе могут быть следующие.

**Фактор 1. Малая (относительно равновесной) концентрация  $CO_2$ .** Во льду растворимость  $CO_2$  меньше, чем в воде [21]. Поэтому сразу после размораживания имеет место меньшая концентрация углекислого газа, что может приводить к большей величине  $pH$  относительно  $pH_{эксп}$  ( $pH_{расч}$ ) [21]. Однако этот фактор, по-видимому, не существен, поскольку за время термостатирования при интенсивном перемешивании (не менее 10 мин) равновесие вода-воздух по углекислому газу устанавливается. Кроме того, наличие фактора 1 не может приводить к разным «избыточным» величинам  $pH$  для разных растворов – при наличии фактора 1 как основного эти величины были бы примерно одинаковы, поскольку определялись бы одним фактором – малой концентрацией  $CO_2$ . Таким образом, с помощью представлений о малой концентрации  $CO_2$  объяснить большую величину  $pH_{пер}$  относительно  $pH_{эксп}$  ( $pH_{расч}$ ) не представляется возможным.

**Фактор 2. Большая эффективность адсорбции на фронте замораживания анионов относительно катионов.** Причиной преимущественной адсорбции анионов относительно катионов на фронте замораживания может являться различие эффективности их адсорбции. На факт возможности различия эффективности адсорбции анионов и катионов указывает наблюдение эффекта Воркмана–Рейнольдса [22]. Этот эффект заключается в том, что при замораживании водных растворов образуется разность потенциалов между замерзшей и незамерзшей фазами. Эта разность потенциалов возникает из-за того, что растворимость ионов в жидкой и твердой фазах различается. Таким образом, если принять, что имеет место преимущественное вмораживание анионов  $SO_4^{2-}$  в лед, то они при его плавлении, т.е. в перекристаллизованной воде, также будут в избытке. Будучи в избытке, анионы  $SO_4^{2-}$  будут акцептировать катионы  $H_3O^+$ , уменьшая их равновесную концентрацию, что будет приводить к большей величине  $pH_{пер}$

относительно  $pH_{эксп}$  ( $pH_{расч}$ ) для данной концентрации анионов. Косвенным подтверждением большей эффективности адсорбции в лед анионов относительно катионов является работа [23]. В этой работе показано, что при замораживании многокомпонентного раствора (образец технической воды, всего более 30 ионов) вмораживаемость в лед анионов фосфатов и фосфитов относительно выше, чем катионов.

Физическими причинами возникновения различной адсорбции на фронте замораживания анионов и катионов в водных растворах могут быть различия в размерах и массе ионов (размерный эффект), а также в их заряде относительно поверхности фронта образования льда (кулоновский эффект).

*Размерный эффект.* Эффект преимущественного вмораживания анионов, содержащих серу, казалось бы, можно объяснить в рамках известного положения преимущественной адсорбции более тяжелых молекул на фронте замораживания относительно более легких [24]. В частности, эффект преимущественной адсорбции более тяжелых молекул к фронту замораживания для полутяжелых молекул воды НДО относительно легких молекул  $H_2O$  был продемонстрирован в работе [25].

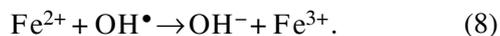
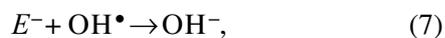
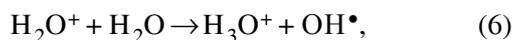
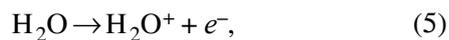
Анионы  $SO_4^{2-}$  (а.м. = 96) действительно являются более тяжелыми частицами, чем катионы Mn (а.м. = 55), Cu (а.м. = 63,5), Fe (а.м. = 56), и поэтому эффективность их адсорбции может быть большей. Однако этот эффект (размерный параметр), по-видимому, не является определяющим для величины  $pH$  в перекристаллизованных растворах. Действительно, из данных работы [23] следует, что эффективность адсорбции на фронте замораживания для катионов тяжелых металлов Sr (а.м. = 88), Mo (а.м. = 95), Ba (а.м. = 137), Th (а.м. = 232) и U (а.м. = 238) количественно не отличается от эффективности адсорбции значительно более легких катионов (см. табл. 1 в работе [23]).

*Кулоновский эффект.* Другой физической причиной преимущественного вмораживания анионов  $SO_4^{2-}$  относительно катионов мог бы быть положительный знак заряда на фронте образования льда [26–28]. Положительный знак заряда на фронте образования льда обусловлен тем, что протоны в молекуле воды расположены ближе к поверхности льда, чем атомы кислорода. В этом случае отрицательно заряженные частицы (анионы) за счет ион-дипольного взаимодействия могли бы более эффективно притягиваться к поверхности фронта замораживания воды, образовывать комплексы анион-поверхность фронта замораживания и затем более

эффективно адсорбироваться, чем положительно заряженные частицы (катионы), которым для адсорбции необходимо преодолевать ион-дипольное отталкивание.

Оценим реальность преимущественной адсорбции анионов в лед. Прямой расчет концентрации анионов для водных растворов  $\text{FeSO}_4$ , которая приводит к наблюдаемой «избыточной» величине рН (+0,11 ед. рН), показал, что концентрация анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  должна составлять  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  М, т.е. величина «избыточной» концентрации анионов даже значительно выше исходной  $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ . Таким образом, ввиду явного противоречия роль фактора 2 не может быть определяющей при объяснении эффекта превышения  $\text{pH}_{\text{пер}}$  над  $\text{pH}_{\text{экср}}$  ( $\text{pH}_{\text{расч}}$ ). Тем не менее вклад фактора 2 в этот эффект, по-видимому, имеется, и для полного понимания процессов, имеющих место при перекристаллизации водных растворов солей, его следует принимать во внимание.

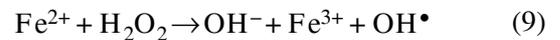
**Фактор 3. Образование гидроксил-ионов в результате радиационно-химических процессов при плавлении льда.** Радиолиз водных растворов сопровождается изменением величины рН [29]. Таким образом, на величину рН в водных растворах могут оказывать влияние радиационно-химические процессы, которые возникают при размораживании льда. В частности, при растрескивании льда в процессе плавления благодаря механоэмиссии электромагнитных волн выделяются кванты высокой энергии [30,31], которые вызывают цепь радиационно-химических превращений. В результате этих процессов могут иметь место следующие реакции с образованием избыточных гидроксил-ионов:



Включение в цепь химических реакций катиона  $\text{Fe}^{2+}$  сделано потому, что любой образец воды (не деионизованной) всегда содержит ионы металла в концентрации до  $10^{-6}$  М [32]. Видно, что наличие реакций (7) и (8) может способствовать росту рН. Оценить вклад радиационно-химических процессов в изменение величины рН в настоящее время не представляется возможным ввиду отсутствия необходимой количественной информации о мощности генерации квантов высокой энергии. Однако

рассмотрение радиационно-химических процессов как реально существующих несомненно следует принимать во внимание при окончательной интерпретации эффекта превышения величин  $\text{pH}_{\text{пер}}$  над  $\text{pH}_{\text{экср}}$  ( $\text{pH}_{\text{расч}}$ ) (см. далее пункт «Фактор 4»).

**Фактор 4. Разложение перекиси водорода, образующейся в перекристаллизованном растворе, ионами  $\text{Fe}^{2+}$ .** Предлагается следующая гипотеза, позволяющая непротиворечиво объяснить эффект превышения  $\text{pH}_{\text{пер}}$  над  $\text{pH}_{\text{экср}}$  ( $\text{pH}_{\text{расч}}$ ). В перекристаллизованной воде образуется перекись водорода в концентрации  $\sim 10^{-6}$  М [33,34]. При наличии перекиси водорода и ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , которые всегда присутствуют как в воде [32], так и в солях двухвалентных металлов [21], в водных растворах имеет место реакция Фентона [21]:



и затем



В результате реакции (10) в перекристаллизованном растворе, в котором имеется перекись водорода, концентрация  $\text{H}_3\text{O}^+$  будет меньше, соответственно, величина рН будет выше, чем в исходном не перекристаллизованном растворе, в котором  $\text{H}_2\text{O}_2$  отсутствует. Гипотеза, основанная на представлениях о наличии перекиси водорода и ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , позволяет также объяснить факт меньшей «избыточной» величины рН для растворов  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Для катионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  реакция Фентона (9) имеет гораздо меньшие константы скорости [35] и, по-видимому, идет за счет следовых количеств  $\text{Fe}^{2+}$  в этих солях.

Как уже указывалось выше, разница  $[\text{H}^+]_{\text{расч}}$  и  $[\text{H}^+]_{\text{пер}}$  для раствора  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  составляет  $1,4 \cdot 10^{-6}$  М ( $[\text{H}^+]_{\text{расч}} = 6,3 \cdot 10^{-6}$  М при  $\text{pH}_{\text{расч}} = 5,2$ ;  $[\text{H}^+]_{\text{пер}} = 4,9 \cdot 10^{-6}$  М при  $\text{pH}_{\text{пер}} = 5,31$ ). Эта концентрация весьма близка к концентрации перекиси водорода для перекристаллизованной воды [33,34]. Таким образом, если предположить, что образующаяся перекись водорода полностью по реакции (9) расходуется с образованием гидроксил-иона  $\text{OH}^-$ , сделанные оценки не противоречат предположению о том, что «избыточная» величина рН определяется наличием реакции Фентона. Характерное время разложения перекиси водорода по реакции (9) составляет около 2 мин ( $K_p = 80 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $[\text{FeSO}_4] = 10^{-4} \text{ M} \gg [\text{H}_2\text{O}_2] \sim 10^{-6} \text{ M}$ ; скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  оценена по реакции псевдопервого порядка с константой  $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Это время значительно меньше времени термостатирования

образцов перед измерением величин рН (~ 60 мин), т.е. экспериментально регистрируется равновесная концентрация продуктов реакций (9) и (10).

Таким образом, по-видимому, наиболее реальным и не противоречивым из всех рассмотренных факторов, которые могут приводить к превышению  $pH_{пер}$  над  $pH_{эксп}$  ( $pH_{расч}$ ), следует признать фактор IV: разложение образующейся в перекристаллизованном растворе перекиси водорода ионами  $Fe^{2+}$ .

Природа происхождения  $H_2O_2$  в перекристаллизованной воде в настоящее время надежно не установлена. Можно, однако, предположить, что образование  $H_2O_2$  связано с комбинацией ОН-радикалов, которые образуются по реакциям (6) и (9). Таким образом, наличие радиационно-химических процессов в воде и водных растворах (фактор 3) может являться первопричиной превышения величин  $pH_{пер}$  над  $pH_{эксп}$  ( $pH_{расч}$ ).

В природе имеется еще один фактор, который мог бы приводить к превышению величин  $pH_{пер}$  над  $pH_{эксп}$  ( $pH_{расч}$ ), – изотопный эффект при перекристаллизации. Действительно, в перекристаллизованной воде концентрация изотопов дейтерия выше исходной [25], и поскольку  $pH_{D_2O}$  (7,41) выше, чем  $pH_{H_2O}$  (7,00) [36], то и перекристаллизованный раствор может иметь более высокие значения рН. Однако рост концентрации дейтерия после перекристаллизации воды составляет менее 1% [25], что может менять величину рН менее чем на 0,0001. Столь незначительное изменение величины рН за счет изменения изотопного состава связано с тем, что реально в воде присутствует не  $D_2O$ , а  $HDO$  ( $[D] \sim 0,015\%$ ) для которой  $pH_{HDO} \sim pH_{H_2O}$ . Такие изменения величины рН находятся за пределами чувствительности используемой аппаратуры. В связи с вышеизложенным «изотопным фактором» можно пренебречь.

## ВЫВОДЫ

1. В проведенных экспериментах получены образцы перекристаллизованных водных растворов сульфатов со значением  $pH_{пер}$ , не соответствующим значению  $pH_{эксп}$  ( $pH_{расч}$ ) растворов, приготовленных прямым способом. При объяснении этого эффекта рассмотрено несколько возможных физических и химических причин. После обсуждения всех гипотез, которые позволяют качественно объяснить превышение  $pH_{пер}$  над  $pH_{эксп}$  ( $pH_{расч}$ ), наиболее адекватной и непротиворечивой (количественно) представляется гипотеза об образовании избы-

точного гидроксил-иона в результате взаимодействия образующейся в перекристаллизованном растворе перекиси водорода с имеющимися в водном растворе ионами  $Fe^{2+}$  (реакция Фентона).

2. Полученные результаты показывают, что процесс перекристаллизации для солей сульфатов дает величину рН, незначительно превышающую рассчитанную (ожидаемую) величину рН, которая экспериментально наблюдается при стандартном приготовлении растворов. Таким образом, упомянутое во «Введении» наблюдаемое значительное превышение величины  $pH_{пер}$  перекристаллизованных растворов для питьевых и технических вод над  $pH_{эксп}$  ( $pH_{расч}$ ), по-видимому, происходит благодаря изменению концентрации солей другой химической природы (например, хлориды, нитраты, фосфаты и т.д.).

3. Настоящая работа является частью исследований физико-химического аспекта экологической биофизики. Представляется, что получение в будущем новых данных по наблюдению нетривиального эффекта в изменении рН при перекристаллизации водных растворов сможет не только окончательно установить фундаментальную природу этого эффекта, но и найти ему широкое практическое применение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The structure and properties of water* (Oxford University Press, London, 1969).
2. Н. Г. Есипова, Н. С. Андреева и Т. В. Гатовская, *Биофизика* **3**, 529 (1958).
3. П. Л. Привалов, *Биофизика* **8**, 308 (1963).
4. И. А. Вержбинская и А. И. Сидорова, *Биофизика* **9**, 349 (1964).
5. П. Л. Привалов, К. А. Кафиани и Д. Р. Монаселидзе, *Биофизика* **10**, 393 (1965).
6. В. В. Жуков и Л. Д. Степин, *Биофизика* **10**, 979 (1965).
7. В. И. Брусков, *Биофизика* **11**, 195 (1966).
8. П. Л. Привалов и Г. М. Мревлишвили, *Биофизика* **11**, 951 (1966).
9. П. Л. Привалов и Г. М. Мревлишвили, *Биофизика* **12**, 22 (1967).
10. Н. Г. Есипова и Ю. Н. Чиргадзе, в сб. *Состояние и роль воды в биосистемах* (Наука, Москва, 1967).
11. В. В. Ваняр, *Современные наукоемкие технологии* **7**, 62 (2010).
12. А. А. Самков, С. С. Джимаков, М. Г. Барышев и др., *Биофизика* **60** (1), 136 (2015).
13. Л. Н. Батуров и И. Н. Говор, *Биофизика* **60** (1), 197 (2015).

14. Тезисы докладов международной конференции «Структура воды: физические и биологические аспекты» (Санкт-Петербург, 2013), <http://biophys.ru/argiv/conf/spb-2013>.
15. С. И. Аксенов, *Вода и ее роль в регуляции биологических процессов* (Институт компьютерных исследований, 2004).
16. Е. З. Гак, *Магнитные поля и водные электролиты – в природе, научных исследованиях, технологиях* (Элмор, Санкт-Петербург, 2013).
17. К. Л. Данилов, Л. А. Акулов, К. К. Калниньш и др., Вестн. Международной академии холода **2**, 34 (2010).
18. В. Д. Зелепухин и И. Д. Зелепухин, *Ключ к «живой воде»* (Кайнар, Алма-Ата, 1987).
19. Н. Л. Лаврик, В. В. Борискин, К. Л. Данилов и др., Химия в интересах устойчивого развития **17** (1), 43 (2009).
20. Н. Л. Лаврик, В. В. Борискин, К. Л. Данилов и др., Химия в интересах устойчивого развития **16** (3) 307 (2008).
21. H. Remy, *Treatise on Inorganic Chemistry* (Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Houston, London, New York, 1956), Vol. 1. Introduction and Main Groups of the Periodic Table.
22. E. Y. Workman and S. E. Reynolds. Phys. Rev. **78** (3), 254 (1950).
23. Л. Ф. Королева, Н. В. Чередниченко, Д. В. Киселева и др. Химия в интересах устойчивого развития **17** (1), 29 (2009).
24. F. Albarede, *Geochemistry* (Cambridge University Press, 2005).
25. К. Л. Данилов, Н. Л. Лаврик и В. А. Бреднев, Биофизика **54** (5), 831 (2009).
26. X. Wei, P. B. Miranda, and Y. R. Shen. Phys. Rev. Lett. **86** (8), 1545 (2001).
27. N. H. Fletcher, *Chemical physics of Ice* (Cambridge University Press, 1970).
28. T. J. Takahashi, Atmos. Sci. **26**, 1253 (1969).
29. А. К. Пикаев, *Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей* (Наука, Москва, 1986).
30. О. А. Суворов и И. В. Юдин, Химия высоких энергий **42** (1), 11 (2008).
31. В. А. Царев, Успехи физ. наук **160**, 1 (1990).
32. O. S. Fedorova and V. M. Berdnikov, React. Kinet. Catal. Lett. **23** (1), 73 (1983).
33. А. В. Лобанов, Автореферат дис. ... канд. хим. наук (Институт химической физики РАН, Москва, 2004).
34. Г. А. Домрачев, Ю. Л. Родыгин, А. Д. Селивановский и др. *Химия морей и океанов* (Наука, Москва, 1995).
35. S. J. Park, N. H. Kim, B. H. Jeong, et al., Brain Res. **1238**, 172 (2008).
36. *CRC Handbook of chemistry and physics*, Ed. by D. R. Lide, 80<sup>th</sup> Ed. (Boca Raton, CRC Press, 1999).

## The Effect of Recrystallization of Aqueous Solutions of Metal Sulfates on the Acid-Base Balance

N.L. Lavrik

*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Institutskaya 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

An experimental comparison of pH values was for the first time made for recrystallized aqueous solutions of manganese, copper and iron sulfates with the calculated pH values of solutions of the same concentrations but received from immediate preparation. A tendency toward a positive deviation of  $\text{pH}_{\text{rec}}$  values from  $\text{pH}_{\text{calc}}$  values was shown. The most significant positive deviation was observed for ferric sulfate solution. A sample of recrystallized aqueous solution (recrystallized water) was the melting ice, obtained by freezing 60% of the volume of the original solution of water. To explain the observed positive deviations of  $\text{pH}_{\text{rec}}$  from  $\text{pH}_{\text{calc}}$  four possible factors were proposed: 1 – low  $\text{CO}_2$  concentration; 2 – higher efficiency of adsorption capacity for anions than for cations at freezing front; 3 – mechanochemical and radiation-chemical processes which occurred during the melting of ice; 4 – decomposition of the hydrogen peroxide formed in the recrystallized solution, by ions  $\text{Fe}^{2+}$ . The analysis of possible reasons enables us to draw a conclusion that the most consistent explanation for the differences between  $\text{pH}_{\text{rec}}$  and  $\text{pH}_{\text{calc}}$  is factor 4. A hypothesis about the nature of the formation of hydrogen peroxide in recrystallized water was made, it says that as a result of radiation-chemical processes OH-radicals are formed and then recombined with the formation of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

*Key words: aqueous solutions of metal sulfates, pH, recrystallization, spectrophotometry*