

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ**

На правах рукописи
УДК 541.8; 541.45; 532.7

Субанкулова Дилара Автандиловна

**ЭФФЕКТЫ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ
С ОДНОТИПНЫМ ТЕРМОМ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ (1S_0)
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ D-ГЛЮКОЗЫ**

Специальность: 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек - 2006

Работа выполнена на кафедре ЮНЕСКО по экологическому образованию и естественным наукам факультета химии и химической технологии Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Карабаев Султан Осмонович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Камалов Жылдызбек Камалович
кандидат физико-математических наук Губайдуллин Зинат Хасимович

Ведущая организация: Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
МОиН Республики Казахстан

Защита состоится « 30 » июня 2006 года в « 9.00 » часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д.02.06.313 при Институте химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики (соучредитель Ош ГУ МОиНМП КР) по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке НАН Кыргызской Республики по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 265-а.

Автореферат разослан « 29 » мая 2006 г.

Ученый секретарь межведомственного диссертационного совета
кандидат химических наук



Локшина И.М.

Актуальность работы. Современные достижения в области теоретической физической химии, молекулярной биологии, их применение в решении задач естественных технологий стимулировали интерес к термодинамическим методам описания процессов в живой природе. В этом направлении научных исследований, в последние годы, наблюдается заметный прогресс, издан ряд фундаментальных монографий, охватывающих различные приложения биохимической термодинамики. Вместе с тем, решение проблемы еще далеко от завершения, как по широте охвата объектов экспериментального исследования из числа важнейших биорегуляторов в водно-электролитной среде, так и по разработанным, на строгой основе, методам описания ион-молекулярных взаимодействий, учитывающих, одновременно, гидрофильные, гидрофобные и электростатические эффекты.

В связи с этим, представляется актуальной и перспективной теория и практика применения избыточных термодинамических функций образования растворов в описании сольватационных взаимодействий ионов биометаллов со стереоспецифичными гидрофильными мономерами в водной среде, имитирующих отдельные стороны их метаболизма в живой системе.

Работа выполнена в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве кафедры ЮНЕСКО КНУ и кафедры физической химии СПбГУ, в соответствии с госбюджетными темами научных исследований КНУ «Физико-химические основы функционирования ионов металлов в биохимических и экологических системах» (1999-2005), ГАНИС КР «Термодинамика избирательной сольватации в многокомпонентных растворах низкомолекулярных биорегуляторов» (1999-2005).

Тематика настоящего исследования поддержана профессором Санкт-Петербургского государственного университета А.А. Пендиным, к школе которого относится Бишкекская группа физико-химиков кафедры ЮНЕСКО КНУ.

Цель и задачи исследования. Целью работы является изучение закономерностей избирательной сольватации ионов биометаллов с однопипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы и их проявления в термодинамических функциях переноса трехкомпонентных систем.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие взаимосвязанные задачи:

- Исследовать транспортные и термодинамические свойства рассматриваемого набора ионов в разбавленных по электролиту водных растворах D-глюкозы;
- Изучить гетерогенные равновесия в водных растворах D-глюкозы, насыщенных по симметричному и несимметричному электролитам, включающих ионы с однопипным термом основного состояния (1S_0);

- Оценить сольватационные избытки ионов с одноптипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы, как равновесные характеристики избирательной сольватации заряженных частиц в бинарных растворителях.

Положения, выносимые на защиту:

- Эффекты избирательности сольватации заряженных частиц и их проявления в экспериментально определенных энергиях переноса, электропроводности хлоридов двухзарядных катионов с одноптипным термом основного состояния (1S_0) в разбавленных по электролиту водных растворах D-глюкозы, осложненных процессами ионной ассоциации.

- Результаты анализа изотерм растворимости хлоридов катионов с одноптипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы, включая ИК - спектры, термограммы, выделенных в донную фазу комплексных соединений.

- Обоснование подходов в определении индивидуальных сольватационных избытков ионов с одноптипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы, и их составляющих, установленных в рамках термодинамических моделей сольватации заряженных и электронейтральных сфер в полярных растворителях.

Научная новизна. Получены новые количественные характеристики предельных значений транспортных и термодинамических свойств несимметричных 2:1 электролитов в водной среде моносахарида. Исследованы эффекты избирательной сольватации двухзарядных катионов с одноптипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы. В рамках термодинамических моделей сольватации заряженных и электронейтральных сфер в полярных растворителях дана оценка составляющих сольватационных избытков ионов с одноптипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы.

Практическая значимость работы. Разработаны методики химического анализа составов водно-электролитных растворов D-глюкозы, получены диаграммы изотермической растворимости в тройных системах, выделено новое соединение состава $MgCl_2 \cdot C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$. Получен массив экспериментальных данных по транспортным и термодинамическим свойствам хлоридов двухзарядных катионов с одноптипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы, который может быть рекомендован для справочной литературы. Предложен способ определения состава и констант образования ионных ассоциатов по данным об электропроводности, разбавленных по несимметричному 2:1 электролиту, водных растворов D-глюкозы с переменной ионной силой. Материалы диссертационной работы используются в научно-образовательном процессе кафедры ЮНЕСКО КНУ и могут быть полезны специалистам в области экологии при изучении проблем нуклеации на заряженных центрах в атмосфере, биотехнологии при культивировании штаммов микроорганизмов в водно-электролитных растворах D-глюкозы с заданными свойствами.

Методы исследования. В работе применялся метод ЭДС с использованием концентрационных элементов с переносом и без переноса; метод электропроводности на переменном токе с раздельной компенсацией импеданса; метод изотермической растворимости; ИК – спектроскопии; ДТА; методики химического определения составов трехкомпонентных водно-электролитных растворов D-глюкозы.

Личный вклад соискателя. Автором спланировано и самостоятельно выполнено экспериментальное определение набора транспортных и термодинамических характеристик 2:1 несимметричных электролитов в водных растворах D-глюкозы. В рамках метода избыточных термодинамических функций образования растворов проведен анализ предельных значений термодинамических функций переноса ионов с одноптипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы. Дана оценка составляющих сольватационных избытков одно- и двухзарядных ионов в водной среде моносахарида.

Автор выражает благодарность доценту кафедры ЮНЕСКО КНУ И.П. Гайнуллиной за большую практическую помощь в осуществлении настоящей работы.

Апробация работы. Основные результаты исследования докладывались на международной научно-практической конференции «Термодинамика и кинетика равновесных и неравновесных химических процессов», (г. Алматы, 2002); международной конференции «Аналитика и аналитики», (г. Воронеж, 2003); международном научно-техническом симпозиуме «Образование через науку», (г. Бишкек, 2004); межвузовской научно-практической конференции молодых ученых КНУ им. Ж. Баласагына, (г. Бишкек, 2003, 2005); конкурсе молодых ученых ГАНИС при Правительстве Кыргызской Республики, (г. Бишкек, 2005).

Публикации. По теме исследования опубликовано 7 статей.

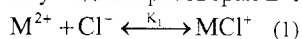
Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, приложения. Перечень использованной литературы включает 125 наименований. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы и 27 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве базовой характеристики избирательной сольватации ионов в водных растворах D-глюкозы использована функция сольватационный избыток (Пендин, 1977), аналогичная по своему смыслу относительному поверхностному избытку Гиббса на границе раствор – газ. Целесообразность ее применения состоит в том, что величина сольватационного избытка (СИ) иона непосредственно связана с предельными значениями транспортных и термодинамических свойств электролитов в бинарных растворителях. Однако, эти связи для СИ ионов справедливы при условии локализации сольватационных явлений вблизи заряженной частицы и сохранении сольватационного равновесия при ее движении через область слабо

неоднородного растворителя (Пендин, 1979). Поэтому термодинамическим функциям переноса ионов, их электропроводности в разбавленных по электролиту растворах уделяется особое внимание, в том числе и в настоящем исследовании.

В работе представлен массив первичных экспериментальных данных концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности хлоридов двухзарядных ионов (λ_{MCl_2}) с однопипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы, описанных соответствующими линейными уравнениями при использовании пакета стандартных статистических программ «Statgraphics Plus». Установлено, что характер зависимости λ_{MCl_2} от ионной силы раствора ($\sqrt{3C}$) соответствует теории Дебая–Онзагера. Заметное различие экспериментальных и теоретических Онзагеровских угловых коэффициентов наклона указывает на возможность ионной ассоциации в разбавленных по несимметричному электролиту водных растворах D-глюкозы:



В связи с этим, предложен способ определения константы образования MCl^+ по данным об электропроводности, разбавленных по несимметричному электролиту водных растворов D-глюкозы с переменной ионной силой. Получено соотношение:

$$\frac{1}{2(\lambda - \lambda_p)} = \frac{1}{\lambda_{MCl^+}} + \frac{1}{\lambda_{MCl_2} \cdot K_1} \cdot \frac{1}{[Cl^-]} \quad (2)$$

Как видно из рис.1 в разбавленных по хлориду кадмия и свинца водных растворах D-глюкозы наблюдается линейная зависимость в координатах уравнения (2).

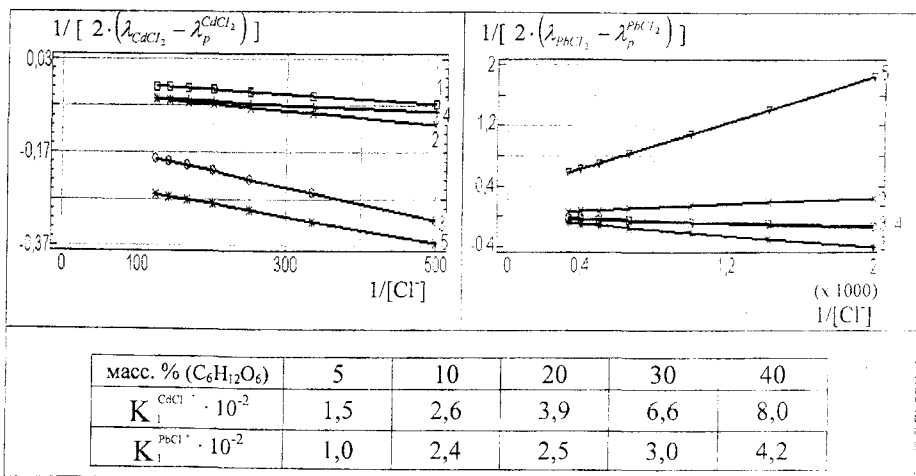
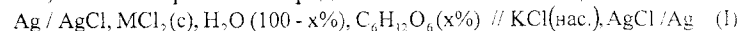
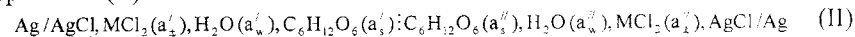


Рис. 1. Зависимости $1/[2 \cdot (\lambda - \lambda_p)]$ от $1/[Cl^-]$ в водно-электролитных растворах D-глюкозы. Состав водно-органического растворителя в масс. % D-глюкозы: 1 - 5%; 2 - 10%; 3 - 20%; 4 - 30%; 5 - 40%; $T = 298^{\circ}K$

Заметим, что λ_p - это эквивалентная электропроводность гипотетического раствора, в котором ионы M^{2+} и Cl^- не образуют комплексных частиц. Значения λ_p рассчитывались по теории Дебая-Онзагера в предположении полной диссоциации электролита. Равновесные концентрации свободных, не связанных в комплекс, ионов хлора были определены из данных об ЭДС элемента (1):



При использовании метода линейной регрессии, по уравнению (2), рассчитаны константы устойчивости MCl^+ . В свою очередь, значения констант ассоциации (K_1) ионов кадмия и свинца с анионами хлора были использованы для количественного определения доминирующих форм заряженных частиц ($Cd^{2+}, Cl^-, CdCl^+$; $Pb^{2+}, Cl^-, PbCl^+$) в водно-электролитных растворах D-глюкозы заданного состава. Установлены интервалы концентраций электролита в водных растворах D-глюкозы, где доля частиц вида MCl^+ пренебрежимо мала. Поэтому, определение чисел переноса ионов кадмия и свинца в водных растворах D-глюкозы стало возможным при использовании элемента с переносом (II):



При условии изоактивности по неэлектролиту, ЭДС элемента (II) связана с числом переноса иона соотношением:

$$(3/2 \cdot 9) \cdot t_{M^{2+}} = \left(\partial E / \partial \lg a_{\pm}^{II} \right)_{a_{\pm}^I = a_{\pm}^{II}} \quad (3)$$

Обнаружено, что зависимости E от $\lg a_{\pm}$, в широком интервале концентраций разбавленных по несимметричному электролиту водных растворов D-глюкозы, носят линейный характер с высоким коэффициентом корреляции. Это обстоятельство позволило рассчитать числа переноса ионов кадмия и свинца и отнести их к предельным значениям в исследуемых составах бинарного растворителя. Справедливость данного утверждения подтверждалась выполнимостью тождества:

$$(\lambda_{CdCl_2}^0 / \lambda_{PbCl_2}^0) \equiv (1 - t_{Pb^{2+}}^0 / 1 - t_{Cd^{2+}}^0) \quad (4)$$

Таблица 1

Предельные числа переноса двухзарядных ионов в водных растворах D-глюкозы при $298^{\circ}K$

Число переноса иона	Состав водного раствора D-глюкозы (масс.% C ₆ H ₁₂ O ₆)				
	5	10	20	30	40
$t_{Cd^{2+}}^0$	0,42	0,40	0,40	0,40	0,40
$t_{Pb^{2+}}^0$	0,47	0,47	0,46	0,46	0,45
$t_{Ca^{2+}}^0$	0,45	0,47	0,48	0,39	0,33
$t_{Mg^{2+}}^0$	0,42	0,45	0,47	0,30	0,31

Отметим, что в соответствии с законом Кольрауша о независимом движении ионов в предельно-разбавленных по электролиту растворах и при

использовании данных $\lambda_{CaCl_2}^0, \lambda_{MgCl_2}^0$ были также рассчитаны предельные числа переноса ионов кальция и магния.

Значения эквивалентных электропроводностей несимметричных 2:1 электролитов, соответственно, чисел переноса составляющих их двухзарядных катионов, а также аналогичные данные для 1:1 электролитов (Карабаев, Гайнуллина, 1999) в водных растворах D-глюкозы позволили рассмотреть зависимости предельных подвижностей ионов от вязкости бинарного растворителя (рис.2).

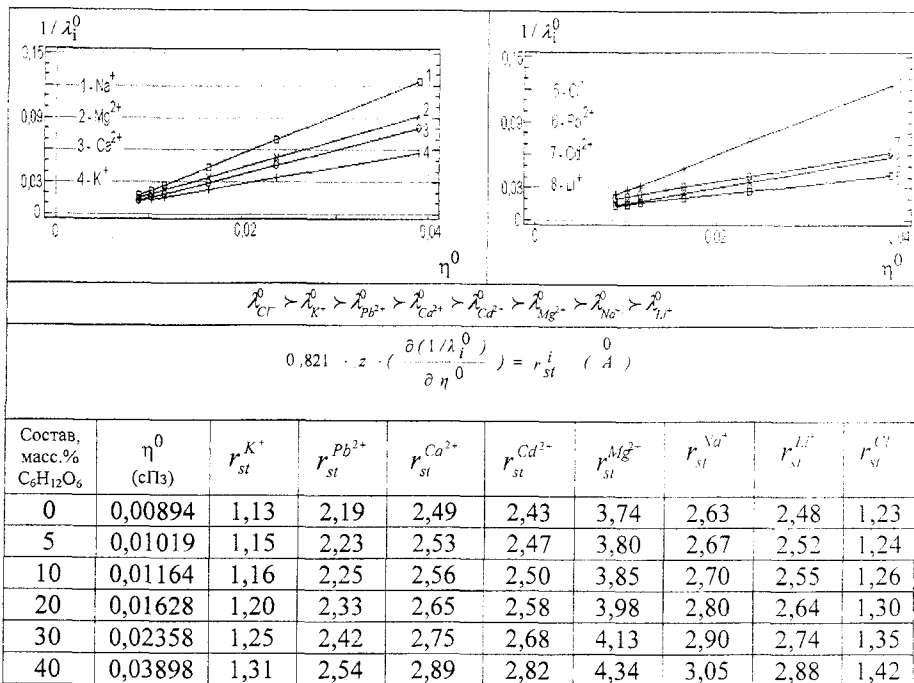
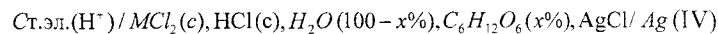
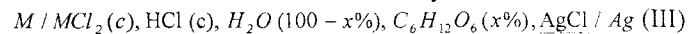


Рис. 2. Предельные подвижности и Стоксовские радиусы ионов с однитипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы при 298⁰К

Установлен ряд предельных подвижностей, который реализуется для ионов с однитипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы и обуславливает значения их Стоксовских радиусов (r_s). Очевидно, что характер изменений гидродинамических размеров заряженных частиц от состава водного раствора моносахарида свидетельствует о различиях в проявлении их эффектов избирательности сольватации.

Эффекты среды или нулевые коэффициенты активности электролитов ($\Delta G^0 = 2.303RT \lg \gamma_{M^{2+}}^0 \cdot \gamma_{Cl^-}^{0v}$) представляют собой изменение стандартной свободной

энергии Гиббса при переносе вещества из стандартного водного в стандартный неводный или смешанный с водой растворитель, являясь, таким образом, количественной мерой взаимодействия ион – растворитель. В настоящей работе определены разности единичных коэффициентов активности для пар ионов $Cd^{2+} - H^+, Pb^{2+} - H^+$ в водных растворах D-глюкозы осуществлялось методом ЭДС при использовании гальванических элементов следующих типов:



Значения $\lg(y_{H^+}^{1/2} \cdot y_{H^+}^{02} / y_{M^{2+}}^{1/2} \cdot y_{M^{2+}}^0)$ в зависимости от ионной силы четырехкомпонентного раствора представлены на рис.3. Из рисунка видно, что экспериментальные ($b_{эксп}$) и теоретические ($b_{теор}$) Дебаевские угловые коэффициенты наклона заметно различаются между собой. Это обстоятельство подтверждает предположение о реакционной способности исследуемых двухзарядных ионов в отношении внешнесферного связывания с анионами хлора в водных растворах D-глюкозы, исследованных методом электропроводности по уравнению (2).

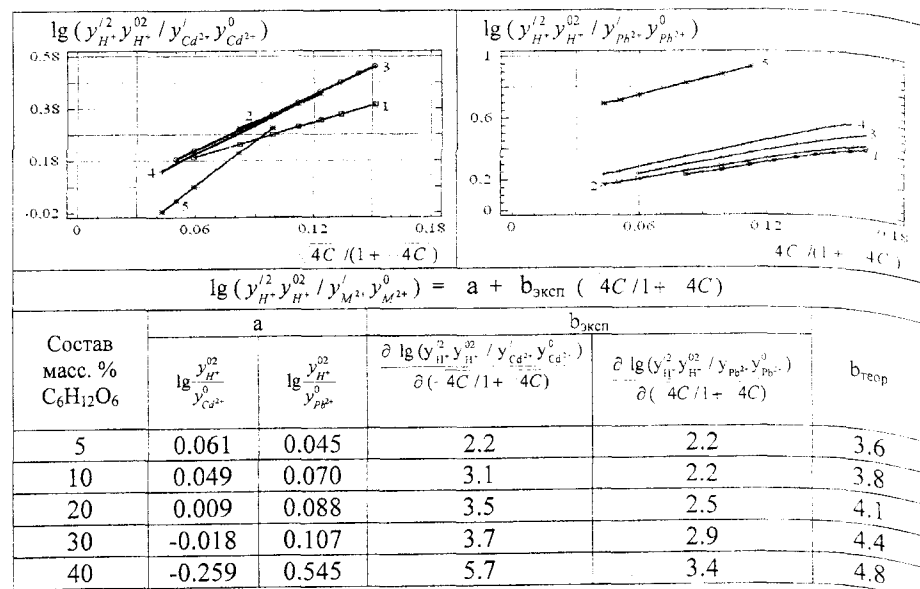


Рис.3. Разности эффектов среды пар ионов $Cd^{2+} - H^+, Pb^{2+} - H^+$ при 298⁰К в водных растворах D-глюкозы(масс. %): 1-5%; 2- 10%; 3- 20%; 4- 30%; 5- 40%; коэффициент корреляции - k = 0,99; $0,001 < [c_{MCl_2} = c_{HCl}] \text{ (моль/л)} < 0,01$

Для проверки этих результатов применен метод ЭДС при использовании гальванической пары Ст.эл.(H⁺) – M(M²⁺), составленной из элементов (III) и (IV), так как при $K_{iz} < 1$ справедливо соотношение:

$$\lg \left(\frac{\gamma_{H^+}^{1/2} \cdot y_{H^+}^{02}}{\gamma_{M^{2+}} \cdot y_{M^{2+}}^0} \right) = \lg(1 + K_1 z) \approx K_1 z \quad (5),$$

где функция $Z = a_{Cl^-} \gamma_{H^+} = c_{HCl} \gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-} = c_{HCl} \gamma_{\pm}^2 (HCl)$; K_1 - константа ассоциации ионов кадмия и свинца с анионами хлора (по первой ступени).

Важным является то, что численные значения K_1 , полученные методом ЭДС, совпадают в пределах 10-15% относительной погрешности с данными, полученными из анализа электропроводности ионов в водных растворах D-глюкозы.

Величины единичных коэффициентов активности хлоридов кальция и магния в водных растворах D-глюкозы в зависимости от ионной силы трехкомпонентного раствора представлены на рис.4.

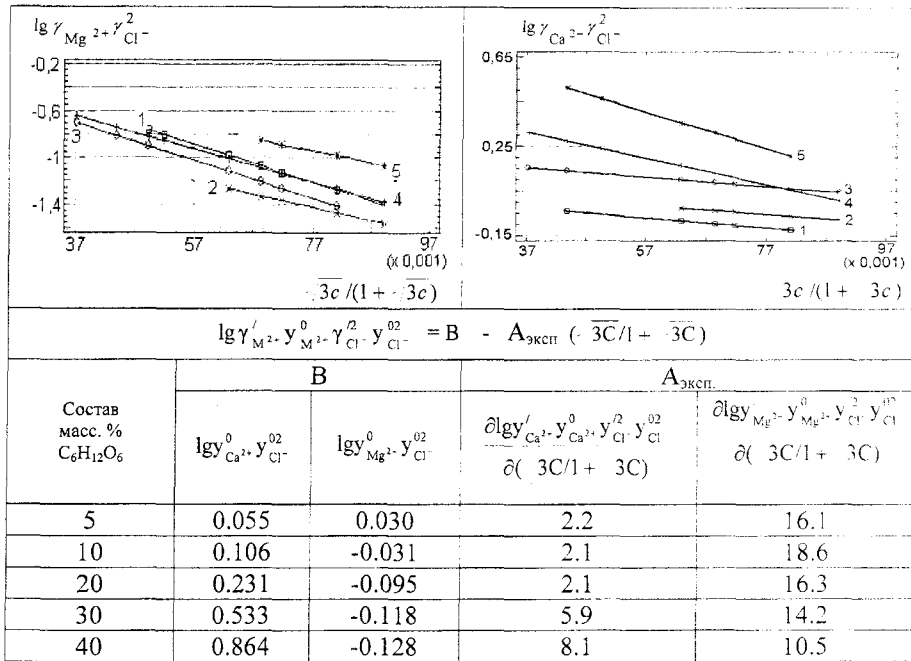
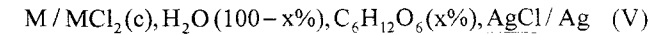


Рис. 4. Эффекты среды хлоридов кальция и магния при 298⁰К в водных растворах D-глюкозы (масс.%): 1-5%; 2-10%; 3-20%; 4-30%; 5-40%; коэффициент корреляции- $k = 0.99$; $0.001 < [c_{MCl_2}] < 0.01$

Экспериментальное определение единичных коэффициентов активности хлоридов кальция и магния также проводилось методом ЭДС при использовании гальванического элемента без переноса типа (V):



Как и предполагалось, наблюдаемые зависимости соответствуют ожидаемым по теории Дебая-Хюккеля. Вместе с тем, ассоциация ионов кальция и магния с анионами хлора в водных растворах D-глюкозы также не исключена. Однако, при экстраполяции единичных коэффициентов активности электролитов на нулевую ионную силу раствора соответствующие предельные величины (нулевые коэффициенты активности) практически не зависят от поправок на ассоциацию ионов в используемых концентрационных переменных.

Совокупность экспериментальных данных для несимметричных 2:1 электролитов, представленных на рис.3 и 4, а также для симметричных 1:1 электролитов (Карабаев, Гайнуллина, 1999), с учетом принципа комбинаторности стандартных термодинамических функций, позволили обобщить сведения о стандартных свободных энергиях переноса [$\Delta G_f^0 = \lg Y_{M^{n+}}^0 \cdot Y_{Cl^-}^{0n}$ (эксп)] хлоридов одно- и двухзарядных катионов с однитипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы (рис.5).

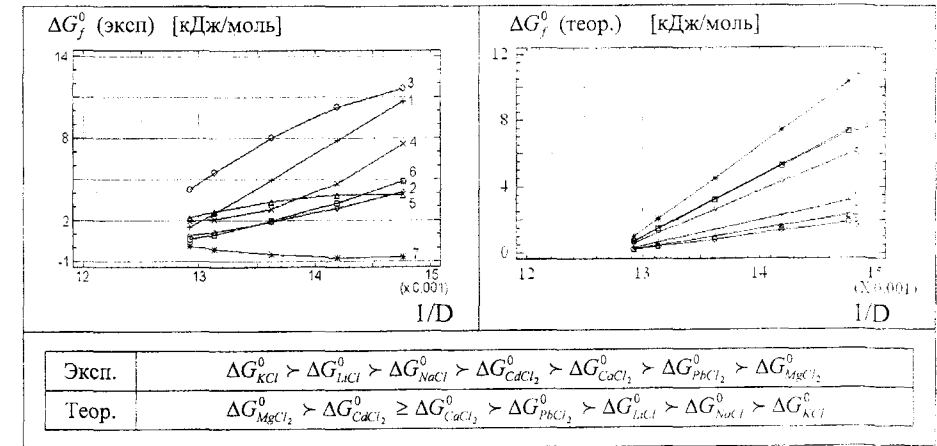


Рис. 5. Зависимость стандартных молярных свободных энергий переноса хлоридов катионов с однитипным термом основного состояния от обратных значений диэлектрической проницаемости водных растворов D-глюкозы при 298⁰К: 1-LiCl; 2-NaCl; 3-KCl; 4-CdCl₂; 5-PbCl₂; 6-CaCl₂; 7-MgCl₂

Легко видеть, что имеет место сложный характер зависимости ΔG_f^0 (эксп.) от $1/D$ во всех исследуемых составах бинарного растворителя. При этом, за исключением $MgCl_2$, наблюдаются положительные величины энергий переноса электролитов из водного в водно-органический растворитель. На рис.5 также приведены значения ΔG_f^0 (теор.), полученные в модели Борна при использовании кристаллографических радиусов исследуемых ионов. Сопоставление экспериментальных ΔG_f^0 (эксп) и теоретических ΔG_f^0 (теор.) значений

стандартных свободных энергий переноса электролитов свидетельствует о необходимости изучения структуры растворителя в ближайшем окружении исследуемых ионов, что предполагает применение вне термодинамических подходов в описании сольватации отдельных заряженных частиц.

Важным разделом экспериментальной части настоящего исследования явилось изучение гетерогенных равновесий в трехкомпонентных водно-электролитных растворах D-глюкозы, основанное на применении основных принципов физико-химического анализа (рис.6). Анализ изотермических диаграмм растворимости трехкомпонентных систем, осуществлялся, в том числе, и при определении состава воды и глюкозы как компонентов бинарного растворителя. В этом случае можно дать следующий общий комментарий:

а) в поле составов, насыщенных по электролиту водных растворов D-глюкозы, содержащих моносахарид до 40 масс.% формируется ветвь кристаллизации безводных солей из числа хлоридов калия, натрия и свинца и кристаллогидратов из числа хлоридов кальция, магния и кадмия, соответственно;

б) в поле составов насыщенных по каждому электролиту водных растворов D-глюкозы, содержащих моносахарид свыше 40 масс.% формируется ветвь кристаллизации моногидрата глюкозы;

в) в поле составов насыщенных по NaCl и MgCl₂ водных растворов D-глюкозы, содержащих моносахарид от 40 до 60 масс.% формируется ветвь кристаллизации соединений NaCl·2C₆H₁₂O₆·H₂O и MgCl₂·C₆H₁₂O₆·H₂O, состав которых подтвержден термограммами по убыли массы веществ.

В работе также приведены ИК - спектры синтезированных комплексов, анализ которых способствовал проведению геометрической оптимизации предполагаемых структур расчетными квантово-химическими методами при использовании пакета стандартных программ «HyperChem Pro 7.0» (демонстрационная версия).

Совокупность экспериментальных данных по предельным значениям транспортных и термодинамических характеристик несимметричных 2:1 электролитов в водных растворах D-глюкозы использована для анализа избирательности сольватации двухзарядных ионов в исследуемых системах. Базовое термодинамическое соотношение, связывающее экспериментально определенные разности эффектов среды ионов водорода и двухзарядных ионов с характеристикой избирательности сольватации – сольватационным избытком может быть записано в виде уравнения:

$$\left(\frac{\partial \lg y_{H^+}^{02} / y_{M^{2+}}^0}{\partial (-\lg a_w)} \right)_{T, P, a} = (2 \Gamma_{W(S)}^{H^+} - \Gamma_{W(S)}^{M^{2+}}) \quad (6),$$

где $\Gamma_{W(S)}^{H^+}, \Gamma_{W(S)}^{M^{2+}}$ – сольватационные избытки (СИ) ионов в двухкомпонентном растворителе вода (W) – D-глюкоза (S); $\lg y_{H^+}^{02} / y_{M^{2+}}^0$ – разности эффектов среды ионов водорода и двухзарядных ионов с однотипным термом основного состояния ($S_0 = Ca^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}$) в двухкомпонентном растворителе S – W; a_w – активность воды.

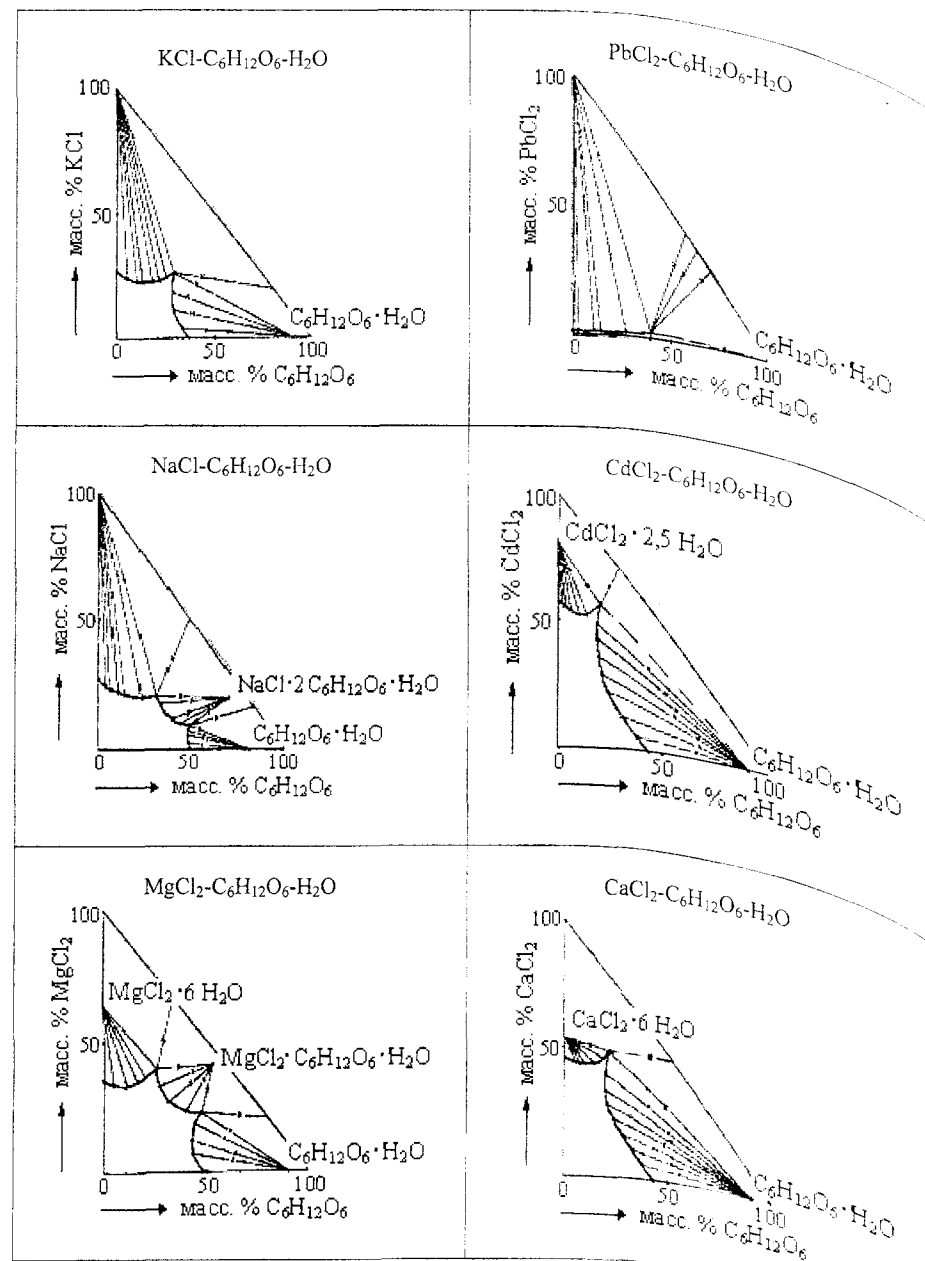


Рис. 6. Изотермы растворимости в водно-электролитных растворах D-глюкозы при 298⁰ K

Значения разностей СИ ионов ($2\Gamma_{w(s)}^{H^+} - \Gamma_{w(s)}^{M^{1+}}$) сами по себе не позволяют сделать каких-либо однозначных суждений о природе компонента растворителя, предпочтительно сольватирующего исследуемые двухзарядные частицы. В связи с этим, использованы данные индивидуальных СИ однозарядных ионов (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) в предельно разбавленных по 1:1 электролиту водных растворах D-глюкозы (Карабаев, Гайнуллина, 1999). В силу принципа комбинаторности термодинамических характеристик сольватации в предельно разбавленных по электролиту растворах, величины $\Gamma_{w(s)}^{H^+}$ и $(2\Gamma_{w(s)}^{H^+} - \Gamma_{w(s)}^{M^{1+}})$ позволили рассчитать индивидуальные СИ двухзарядных ионов в водных растворах D-глюкозы. Заметим, что точность в определении конечных величин, представленных в табл. 1, составляла не лучше 10-15% относительной погрешности, поскольку величины СИ ионов получены многократной статистической обработкой первичного экспериментального материала.

Таблица 2

Индивидуальные сольватационные избытки ионов с однотопным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы

Состав масс.% C ₆ H ₁₂ O ₆	(Карабаев, Гайнуллина, 1999)					$\Gamma_{gl(w)}^{Ca^{2+}}$	$\Gamma_{gl(w)}^{Cd^{2+}}$	$\Gamma_{gl(w)}^{Mg^{2+}}$	$\Gamma_{gl(w)}^{Pb^{2+}}$
	$\Gamma_{gl(w)}^{K^+}$	$\Gamma_{gl(w)}^{Na^+}$	$\Gamma_{gl(w)}^{H^+}$	$\Gamma_{gl(w)}^{Li^+}$	$\Gamma_{gl(w)}^{Cl^-}$				
5	4,1	4,8	4,7	4,0	3,1	9,4	9,5	9,6	9,5
10	6,7	7,5	7,5	6,4	5,5	14,8	14,9	15,3	15,0
20	5,1	6,0	6,1	4,6	3,0	12,1	12,1	13,1	12,3
30	1,5	2,1	2,4	0,7	0,3	4,6	4,2	6,1	4,8
40	-2,3	-2,6	-1,9	-3,0	-1,6	-3,9	-5,5	-1,9	-3,8

$$\Gamma_{gl(w)}^{Mg^{2+}} > \Gamma_{gl(w)}^{Pb^{2+}} > \Gamma_{gl(w)}^{Ca^{2+}} > \Gamma_{gl(w)}^{Cd^{2+}} > \Gamma_{gl(w)}^{Na^+} > \Gamma_{gl(w)}^{K^+} > \Gamma_{gl(w)}^{Li^+} > \Gamma_{gl(w)}^{Cl^-} \quad (1)$$

Из данных табл.2 видно, что до 40 масс.% неводного компонента в сольватном окружении исследуемых двухзарядных ионов D-глюкоза является предпочтительно сольватирующим компонентом относительно среднего состава бинарного растворителя не возмущенного полем иона. Отрицательные значения индивидуальных СИ двухзарядных ионов при содержании D-глюкозы в количестве 40 масс.% свидетельствуют о том, что вода в данном составе бинарного растворителя проявляет себя как предпочтительно сольватирующий ионы компонент. Обращает на себя внимание тот факт, что до 40 масс.% моносахарида индивидуальные СИ ионов располагаются в ряд (1).

Для того, чтобы понять закономерности формирования СИ как одно-, так и двухзарядных ионов с однотопным термом основного состояния (1S_0), в предельно разбавленных по электролиту водных растворах D-глюкозы, использованы модели ионной сольватации, концептуально связанные с понятием сольватационного избытка. Применено модифицированное уравнение Борна для энергии сольватации иона, как работы переноса заряженной проводящей сферы из одной среды в другую при строгом учете поверхностных

явлений (Русанов, Куни, 1984). Проведенное в этом направлении рассмотрение основывалось на общепринятой концепции разделения сольватирующих частиц на частицы ближнего, дальнего и невозмущенного растворителя. Показано, что можно выделить три слагаемых, составляющих величину индивидуального СИ иона, феноменологическая связь которых определена соотношением:

$$\Gamma_{S(w)}^{ион} = \Gamma_{S(w)}^{\Pi} + \Gamma_{S(w)}^{ион}(\text{ближ. сольв.}) + \Gamma_{S(w)}^{ион}(\text{дальн. сольв.}) \quad (7)$$

В уравнении (7) величина $\Gamma_{S(w)}^{\Pi}$ имеет смысл сольватационного избытка на поверхности нейтральной, но изоструктурной иону частицы с $r = r_{кр}^{ион}$. Значение $\Gamma_{S(w)}^{ион}(\text{ближ. сольв.})$ представляет собой сольватационный избыток иона, сосредоточенный в области ближней сольватации, где молекулы растворителя заметно лишены поступательных степеней свободы, совершают броуновское движение вместе с ионом и находятся в активном обменном равновесии с остальными молекулами растворителя. Составляющая СИ иона - $\Gamma_{S(w)}^{ион}(\text{дальн. сольв.})$ характеризует сольватационный избыток заряженной частицы, сосредоточенный в области дальней сольватации, где молекулы растворителя испытывают лишь упорядочивающее влияние со стороны первично сольватированного иона без потери поступательных степеней свободы. Заметим, что в оценках первого слагаемого в уравнении (7) разумно использовать кристаллографические радиусы ионов, а третьего - Стоксовские радиусы ионов и макроскопические диэлектрические постоянные бинарного растворителя заданного состава.

Сольватационный избыток на поверхности нейтральной, но изоструктурной иону частицы ($\Gamma_{S(w)}^{\Pi}$) с $r = r_{кр}^{ион}$ рассчитан по уравнению (Пендин, Карабаев, 1990):

$$\Gamma_{S(w)}^{\Pi} = 4\pi r^2 \Gamma_{S(w)} + \Delta_1 \Gamma_{S(w)}^{\Pi} + \Delta_2 \Gamma_{S(w)}^{\Pi} \quad (8),$$

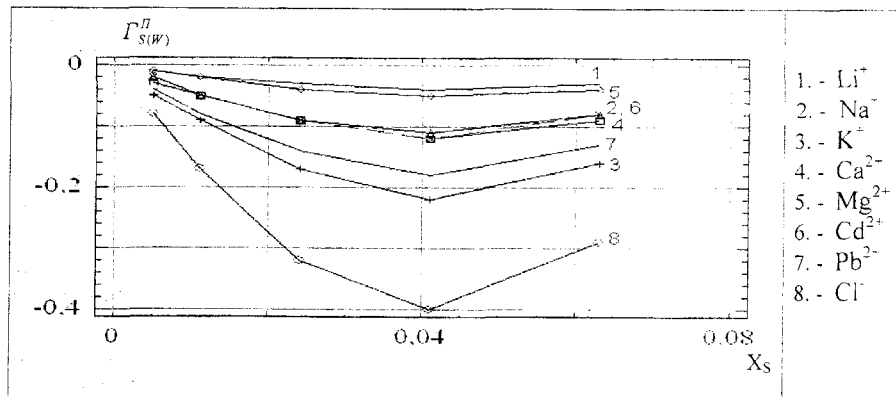
где $\Gamma_{S(w)}$ - относительный поверхностный избыток Гиббса на границе водный раствор D-глюкозы-газ; $\Delta_1 \Gamma_{S(w)}^{\Pi}$ - поправка на «включение» межмолекулярных взаимодействий со средой нейтральной, но изоструктурной иону частицы; $\Delta_2 \Gamma_{S(w)}^{\Pi}$ - поправка на кривизну полости, в которой размещена нейтральная, но изоструктурная иону частица.

Поскольку рассматривается набор ионов с однотопным термом основного состояния (1S_0), для которых изоструктурные им нейтральные частицы - это благородные газы или гипотетические частицы с заполненными внешними электронными оболочками (Cd^{2+} , Pb^{2+}), то в первом приближении обеими поправками ($\Delta_1 \Gamma_{S(w)}^{\Pi}$ и $\Delta_2 \Gamma_{S(w)}^{\Pi}$) можно пренебречь. В этом случае, уравнение (8) примет вид:

$$\Gamma_{s(w)}^{\Pi} = 4\pi r_{кр.}^2 \cdot \Gamma_{s(w)} = \left(-\frac{x_s}{x_w} \right) \cdot \left(\frac{1}{2,303 \cdot RT} \right) \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial -\lg a_w} \right)_{T,P} \cdot 4\pi r_{кр.}^2 \quad (9),$$

где σ - поверхностное натяжение на границе водный раствор D-глюкозы-газ; $X_{s(w)}$ - мольная доля D-глюкозы (воды).

Расчеты, проведенные по уравнению (9) представлены на рис.7. Из рисунка видно, что сольвативноактивным компонентом бинарного растворителя на поверхности полости, размеры которой соответствуют кристаллографическим радиусам ионов, является вода, так как величины $\Gamma_{s(w)}^{\Pi}$, определенные по неводному компоненту, отрицательны. Обращает на себя внимание малость численных значений СИ на нейтральной полости.



1. - Li⁺
2. - Na⁺
3. - K⁺
4. - Ca²⁺
5. - Mg²⁺
6. - Cd²⁺
7. - Pb²⁺
8. - Cl⁻

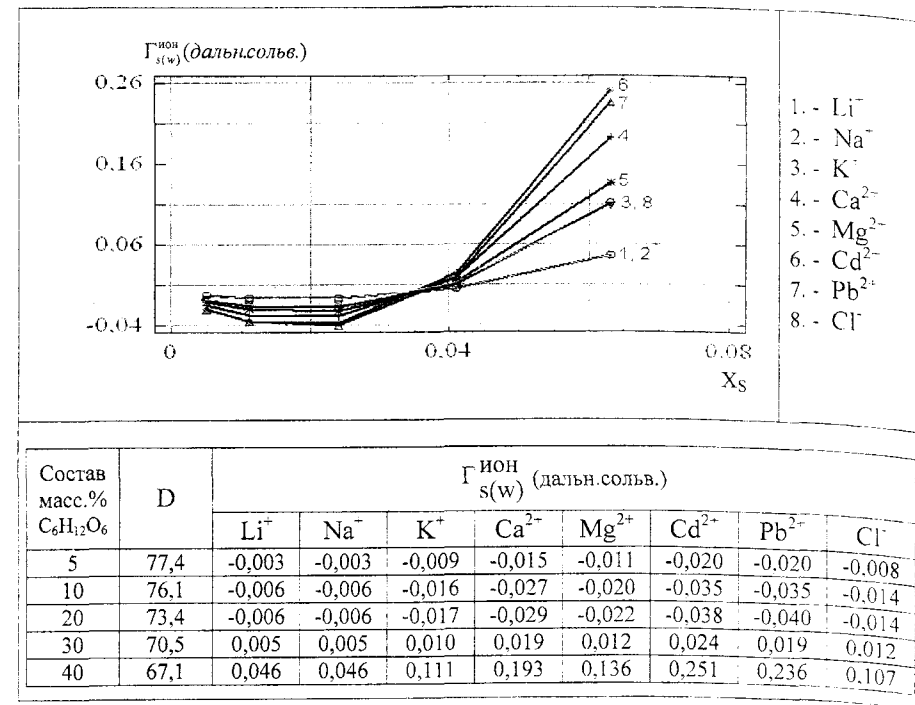
X _s м.д. C ₆ H ₁₂ O ₆	Γ _{s(w)}	Γ _{s(w)} ^Π							
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cl ⁻
0,005	-0,34·10 ⁻¹⁰	-0,01	-0,02	-0,05	-0,03	-0,01	-0,02	-0,04	-0,08
0,011	-0,69·10 ⁻¹⁰	-0,02	-0,05	-0,09	-0,05	-0,02	-0,05	-0,08	-0,17
0,024	-1,27·10 ⁻¹⁰	-0,03	-0,09	-0,17	-0,09	-0,04	-0,09	-0,14	-0,32
0,041	-1,62·10 ⁻¹⁰	-0,04	-0,11	-0,22	-0,12	-0,05	-0,12	-0,18	-0,40
0,063	-1,17·10 ⁻¹⁰	-0,03	-0,08	-0,16	-0,09	-0,04	-0,08	-0,13	-0,29

Рис. 7. Сольватационные избытки на полости с радиусом, равным кристаллографическому радиусу ионов с одинаковым термом основного состояния (¹S₀) в водных растворах D-глюкозы

Для третьего слагаемого правой стороны равенства (7) справедливо:

$$\Gamma_{s(w)}^{\text{ион}}(\text{дальн. сольв.}) = \left(-\frac{x_s}{x_w} \right) \cdot \left[\frac{d(q^2/2) \cdot \left(\frac{1}{D^* r_{s,w}^*} - \frac{1}{D^* r_{s,w}^*} \right)}{d(-\lg a_s)} \right] \quad (10)$$

Результаты расчетов представлены на рис.8. Легко видеть, что в модели заряженных проводящих сфер в континууме, при использовании в расчетах Стоксовских радиусов ионов для $\Gamma_{s(w)}^{\text{ион}}(\text{дальн. сольв.})$ проявляется замена воды, как предпочтительно сольватирующего ионы компонента на D-глюкозу в составах бинарного растворителя, содержащих неводный компонент свыше 20 масс.%. Здесь также наблюдается малость численных значений слагаемого СИ ионов, отнесенного к области дальней сольватации.



1. - Li⁺
2. - Na⁺
3. - K⁺
4. - Ca²⁺
5. - Mg²⁺
6. - Cd²⁺
7. - Pb²⁺
8. - Cl⁻

Состав масс. % C ₆ H ₁₂ O ₆	D	Γ _{s(w)} ^{ион} (дальн. сольв.)							
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cl ⁻
5	77,4	-0,003	-0,003	-0,009	-0,015	-0,011	-0,020	-0,020	-0,008
10	76,1	-0,006	-0,006	-0,016	-0,027	-0,020	-0,035	-0,035	-0,014
20	73,4	-0,006	-0,006	-0,017	-0,029	-0,022	-0,038	-0,040	-0,014
30	70,5	0,005	0,005	0,010	0,019	0,012	0,024	0,019	0,012
40	67,1	0,046	0,046	0,111	0,193	0,136	0,251	0,236	0,107

Рис. 8. Сольватационные избытки в области дальней сольватации для ионов с одинаковым термом основного состояния (¹S₀) в водных растворах D-глюкозы

Важным результатом проведенного рассмотрения явилась возможность оценки второго слагаемого СИ иона, локализованного в области ближней сольватации и обусловленного избыточной поляризацией среды вблизи поверхности заряженной частицы. Показано, что справедливо соотношение:

$$\Gamma_{S(w)}^{\text{ион}} \approx \Gamma_{S(w)}^{\text{ион}}(\text{ближ. сольв.}) = f(q^2, r_{\text{кр}}^2) \quad (11),$$

где q - заряд иона, $r_{\text{кр}}$ - кристаллографический радиус иона.

Согласно (11) величины индивидуальных сольватационных избытков ионов ($\Gamma_{S(w)}^{\text{ион}}$) с однотипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы должны располагаться в ряд:

$$\Gamma_{\text{gl}(w)}^{\text{Mg}^{2+}} > \Gamma_{\text{gl}(w)}^{\text{Cd}^{2+}} > \Gamma_{\text{gl}(w)}^{\text{Ca}^{2+}} > \boxed{\Gamma_{\text{gl}(w)}^{\text{Pb}^{2+}} > \Gamma_{\text{gl}(w)}^{\text{Li}^{+}}} > \Gamma_{\text{gl}(w)}^{\text{Na}^{+}} > \Gamma_{\text{gl}(w)}^{\text{K}^{+}} > \Gamma_{\text{gl}(w)}^{\text{Cl}^{-}} \quad (\text{II})$$

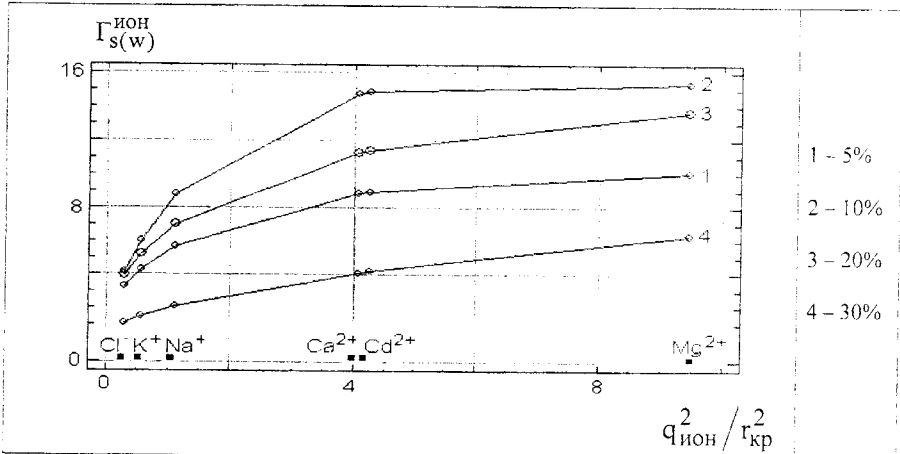
Действительно, из рис.9 видно, что величины СИ ионов с однотипным термом основного состояния (1S_0) являются монотонно возрастающими функциями отношения их заряда к кристаллографическому радиусу в составах бинарного растворителя, содержащего моносахарид менее 40 масс.%.


Рис. 9. Зависимость индивидуальных сольватационных избытков ионов с однотипным термом основного состояния в водных растворах D-глюкозы (до 40 масс.%) от отношения квадрата заряда иона к квадрату его кристаллографического радиуса

То, что ионы свинца и лития выпадают из ряда (II) является следствием пренебрежения поправок в уравнении (11), которые для этих заряженных частиц, по-видимому, оказались значительными. Обращает на себя внимание также тот факт, что в водных растворах D-глюкозы, содержащих моносахарид 40 масс.%, ожидаемые рядом (II) закономерности не выполняются для всех исследуемых ионов. В ряду причин, обуславливающих этот результат, является ключевой влияние локальных микронеоднородностей бинарного растворителя

в формировании СИ ионов. Поэтому в водных растворах D-глюкозы, содержащих моносахарид 40 масс.%, слагаемые СИ ионов не могут быть интерпретированы только лишь с позиции заряженных проводящих сфер в континууме. Заметим, что именно в этих составах водных растворах D-глюкозы (40 и более масс.%), в условиях насыщения по NaCl и MgCl₂, соответственно, выделяется в донную фазу, указанные выше, комплексные соединения.

Концепция сольватационного избытка может быть распространена на исследуемые системы в условиях постоянства температуры, давления и заданной концентрации электролита (Пендин, 1995). Оценки, проведенные в этом направлении, показали, что как одно-, так и двухзарядные ионы в изоактивных по электролиту водных растворах D-глюкозы, соответственно, предпочтительно сольватированы водой. В этом случае, согласно модели "перекрывания" сольватационных оболочек (Фридман, Кришнан, 1970), ионы с однотипным термом основного состояния (1S_0) в предельно разбавленных по электролиту растворах, содержащих моносахарид до 40 масс.% имеют водное ядро и периферию, обогащенную D-глюкозой. Вместе с тем, в водных растворах D-глюкозы, насыщенных по электролиту, с учетом локализации сольватационных явлений в области ближней сольватации, в первой координационной сфере ионов должна концентрироваться вода. Поэтому для этих систем можно ожидать выделения в донную фазу соединений хлоридов одно- и двухзарядных катионов, состав которых аналогичен их насыщенным водным растворам. Данные рис.6 свидетельствуют об адекватности сделанных предположений.

ВЫВОДЫ

1. Систематическое исследование электропроводности, транспортных и термодинамических характеристик симметричных и несимметричных электролитов в водных растворах D-глюкозы позволило:

а) предложить способ определения состава и констант образования ионных ассоциатов по данным об электропроводности разбавленных по несимметричному электролиту водных растворов D-глюкозы с переменной ионной силой;

б) установить ряды предельных подвижностей ионов с однотипным термом основного состояния (1S_0), стандартных свободных энергий переноса симметричных и несимметричных электролитов в водных растворах D-глюкозы, отражающих различия в проявлениях эффектов избирательности сольватации заряженных частиц в исследуемых системах.

2. Систематическое исследование гетерогенных равновесий в насыщенных по симметричному и несимметричному электролиту водных растворах D-глюкозы позволило установить поля составов трехкомпонентных систем, из которых выделены в донную фазу вещества различной природы, в

том числе и впервые синтезированное комплексное соединение $MgCl_2 \cdot C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$.

3. На основе предельных значений транспортных и термодинамических характеристик симметричных и несимметричных электролитов в водных растворах D-глюкозы определены индивидуальные СИ ионов с однотипным термом основного состояния (1S_0), анализ которых позволил заключить:

а) ионы предпочтительно сольватированы моносахаридом в предельно разбавленных по электролиту водных растворах D-глюкозы, содержащих неводный компонент до 40 масс.%;

б) сольватационные избытки ионов в водных растворах D-глюкозы (до 40 масс.%) локализованы в области ближней сольватации и обусловлены избыточной поляризацией среды вблизи поверхности заряженных частиц.

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:

1. Эффекты избирательности сольватации и комплексообразования хлорида кадмия в водных растворах D-глюкозы / К.С. Сулайманкулов, И.П. Гайнуллина, С.О. Карабаев, Д.А. Субанкулова // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Сер. Химическая. - 2002. - №3(27). - С.247-251.
2. О методиках количественного определения компонентов в насыщенных водно-электролитных растворах D-глюкозы / В.А. Фридман, Д.А. Субанкулова, С.О. Карабаев // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. Сер.3, Естеств.-тех. науки. - 2002. - вып.1. - С.121-124.
3. К вопросу о сопряженном транспорте ионов несимметричных электролитов в водных растворах D-глюкозы / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, Л.Н. Десятниченко, Д.А. Субанкулова и др. // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. Сер.3, Естеств.-тех. науки. - 2003. - вып.1. - С.137-142.
4. Гетерогенные равновесия в водно-электролитных растворах D-глюкозы / Д.А. Субанкулова, Т.Б. Байдинов, Н.А. Ковалева, В.А. Фридман и др. // Наука и новые технологии, 2004. - №2. - С.21-24.
5. Субанкулова Д.А. Гетерогенные равновесия в системе $MgCl_2 \cdot C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ и свойства твердых фаз // Сб. Образование через науку. Материалы международного научно-технического симпозиума. - Бишкек: КГУ им. Раззакова, 2004. - т.1. - С.352-355.
6. Электромиграция одно- и двухзарядных ионов в водных растворах D-глюкозы / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, Д.А. Субанкулова // Известия НАН КР, 2005. - № 2. - С.31-35.
7. Энергии переноса хлоридов одно- и двухзарядных катионов с однотипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы / Д.А. Субанкулова, И.П. Гайнуллина, С.О. Карабаев // Вестник КНУ. Сер.5, Труды молодых ученых ЦМАНОП. - 2005. - вып. 3. - С.195-199.

РЕЗЮМЕ

Субанкулова Дилара Автандиловнанын «Негизги абалында бирдей типтеги термге (1S_0) ээ болгон иондордун D-глюкозанын суудагы эритмелериндеги тандалма сольватташуу эффектилери» деген темадагы 02.00.04 – физикалык химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына көрсөтүлгөн диссертациясына берилди

Негизги сөздөр: D-глюкоза, тандалма сольватташуу, терм, сольватташуунун ашыкчасы, электр өткөргүчтүк, иондук ассоциация, өтүү саны, чөйрөнүн эффектилери, эригичтиктин изотермасы, Уошборндун саны.

Изилдөө объектиси: D-глюкоза, металлдардын хлориддери (MCl , MCl_2 мында $M = K^+$, Na^+ , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+}).

Иштин максаты: негизги абалында бирдей типтеги термге (1S_0) ээ болгон биометаллдардын иондорунун D-глюкозанын суудагы эритмелериндеги тандалма сольватташуусунун закон ченемдүүлүктөрүн жана алардын үч компоненттүү системаларда өтүшүүнүн термодинамикалык функциялары аркылуу аныктала тургандыгын изилдөө.

Изилдөөнүн ыкмалары: Өткөрүүчү жана өткөрбөөчү концентрациялык элементтерди колдонуучу ЭКК ыкмасы, импендансты өз алдынча жоючу өзгөрмөлүү токтогу электр өткөргүчтүк ыкмасы, эригичтиктин изотермалык ыкмасы, ИК – спектроскопия, ДТА, үч компоненттүү – D-глюкозанын суу – электролит эритмелеринин составдарын аныктоонун химиялык ыкмалары.

Аппараттар: ион өлчөгүч И – 130; жылуулук кармагыч ТС – 80 М; L, C, R өлчөгүч сандык E 7-8; спектрометр ИКС – 29; Паулик – Паулик – Эрдей системасындагы дериватограф Q – 1500 Д.

Бул эмгекте симметриялуу эмес 2:1 электролиттердин моносахариддин суу чөйрөсүндөгү транспорттук жана термодинамикалык касиеттеринин чектүү маанилеринин жаңы сандык мүнөздөмөлөрү аныкталган. Симметриялуу эмес 2:1 электролит боюнча суютулган D-глюкозанын суудагы эритмелеринин электр өткөргүчтүгүнүн маалыматтары боюнча иондук ассоциаттардын пайда болуу константасын жана составын аныктоо ыкмасы сунуш кылынган. D-глюкозанын суу-электролит эритмелеринин составдарын аныктоонун химиялык анализдеринин ыкмасы иштелип чыккан. Үчтүк системалардын эригичтигинин изотермалык диаграммалары изилденип, $MgCl_2 \cdot C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ составындагы жаңы бирикме бөлүнүп алынган. Негизги абалында бирдей типтеги термге (1S_0) ээ болгон эки заряддуу катиондордун D-глюкозанын суудагы эритмелериндеги тандалма сольватташуу эффектилери изилденген. Заряддалган жана электронейтралдуу сфералардын полярдуу эритмелердеги сольватташуусунун термодинамикалык моделдеринин чегинде, негизги абалында бирдей типтеги термге (1S_0) ээ болгон иондордун D-глюкозанын суудагы эритмелеринде сольватташуусунун ашыкчаларын түзүүчүлөрүнө баа берилген.

Колдонулуу аймагы: физикалык химия, экология, биотехнология.

РЕЗЮМЕ

диссертации Субанкуловой Дилары Автандиловны на тему «Эффекты избирательной сольватации ионов с однотипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Ключевые слова: D-глюкоза, избирательная сольватация, терм. сольватационный избыток, электропроводность, ионная ассоциация, числа переноса, эффекты среды, изотерма растворимости, число Уошборна.

Объекты исследования: D-глюкоза, хлориды металлов (MCl , MCl_2 где $M = K^+$, Na^+ , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+}).

Цель работы: изучение закономерностей избирательной сольватации ионов биометаллов с однотипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы и их проявления в термодинамических функциях переноса трехкомпонентных систем.

Методы исследования: метод ЭДС с использованием концентрационных элементов с переносом и без переноса, метод электропроводности на переменном токе с раздельной компенсацией импеданса, метод изотермической растворимости, ИК – спектроскопия, ДТА, методики химического определения составов трехкомпонентных водно – электролитных растворов D-глюкозы.

Аппаратура: иономер И – 130; термостат ТС – 80 М; измеритель L, C, R цифровой E 7-8; спектрометр ИКС – 29; дериватограф Q – 1500 Д системы Паулик – Паулик – Эрдей.

В работе получены новые количественные характеристики предельных значений транспортных и термодинамических свойств несимметричных 2:1 электролитов в водной среде моносахарида. Исследованы эффекты избирательной сольватации двухзарядных катионов с однотипным термом основного состояния (1S_0) в водных растворах D-глюкозы. В рамках термодинамических моделей сольватации заряженных и электронейтральных сфер в полярных растворителях дана оценка составляющих сольватационных избытков ионов с однотипным термом основного состояния (1S_0) водных растворах D-глюкозы.

Разработаны методики химического анализа составов водно-электролитных растворов D-глюкозы, получены диаграммы изотермической растворимости в тройных системах, выделено новое соединение состава $MgCl_2 \cdot C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$. Предложен способ определения состава и констант образования ионных ассоциатов по данным об электропроводности разбавленных по несимметричному 2:1 электролиту водных растворов D-глюкозы.

Область применения: физическая химия, экология, биотехнология.

RESUME

for thesis of Subankulova Dilara Avtandilovna on the theme «Effects of preferential solvation of ions of the same type term of foundation state (1S_0) in the water solutions of D-glucose», presented for candidate of chemical sciences degree on specialty 02.00.04 – physical chemistry

Key words: D-glucose, preferential solvation, term, solvation surplus, electroconductivity, ion association, numbers of transfer, free energies of transfer, isotherm of solubility, Washburn number.

Objects of research: D-glucose, chlorides of metals (MCl , MCl_2 , $M=K^+$, Na^+ , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+}).

Purpose of research: Researching of the regularities of solvation of the same type term of foundation state biometal ions (1S_0) in the water solutions of D-glucose and manifestation of these regularities in the thermodynamic functions of transfer of triple systems.

Methods of research: EMF method (use of concentration elements with transfer and without transfer), electroconductivity method, method of isothermal solubility, IR – spectroscopy, thermal gravimetric analyses, methodic of chemical definition of composition of triple water-electrolytes solutions of D-glucose.

Apparatus: ionomer I-130; thermostat TC -80 M; gauge L,C, R figures E 7-8, IRS-29 spectrophotometer, derivatograph of Paulik-Paulik – Erzey system.

The new quantitative characteristics of transport and thermodynamic properties of non symmetrical 2:1 electrolytes in the water-glucose solutions have been received. The effects of preferential solvation of two- charged ions of the same type term of foundation state (1S_0) in the water solutions of D-glucose have been researched. The estimation of component of solvation surpluses of ions of the same type term of foundation state (1S_0) in the water-glucose solutions has been given within the frames of thermodynamic models of solvation of charged and electroneutral spheres in polar solvents.

Methodics of chemical analysis of composition of water-electrolytes solutions of D-glucose have been developed, diagrams of isothermal solubility in triple systems have been constructed, the new compound $MgCl_2 \cdot C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ has been educed. The method of definition of composition and constants of formation of ions associates has been suggested by use of data on electroconductivity of diluted on nonsymmetrical electrolytes water solutions of D-glucose.

Field of using: physical chemistry, ecology, biotechnology.