

02.00.04
К365

**Челябинский политехнический институт
имени Ленинского комсомола**

На правах рукописи

КВРТМАН СЕРГЕЙ ВИТАЛЬЕВИЧ

**ТЕРМОХИМИЯ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ИОНАМИ**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Челябинск - 1990

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Тюменского государственного университета.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор Делякин Ю.А.; доктор химических наук, профессор Гаджиев С.Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Сухарев Д.И.; доктор химических наук, профессор Ганяев В.П.

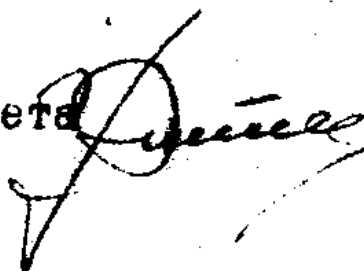
Ведущая организация - Воронежский государственный университет.

Защита диссертации состоится 21 ноября 1990 г. в 15 час. на заседании специализированного совета Д 053.13.03 при Челябинском политехническом институте имени Ленинского комсомола по адресу: 454044, Челябинск, пр. Ленина, 76 в ауд. 244

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского политехнического института.

Автореферат разослан 12 октября 1990г.

Ученый секретарь
специализированного совета



Зотов В.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Иониты находят широкое применение во многих отраслях народного хозяйства. Они используются в химической, металлургической, медицинской и пищевой промышленности для концентрирования, извлечения и разделения близких по свойствам ионов, очистки сточных вод и утилизации отходов, водоподготовки, в качестве гетерогенных катализаторов и т.д. Перспективными сорбентами ионов переходных металлов являются комплексообразующие иониты, функциональные группы которых способны образовывать с ионами металлов хелатные комплексы. Исследование механизма сорбции, установление состава, структуры и устойчивости сорбатных комплексов необходимо для научно обоснованного использования ионитов в решении практических задач, что позволит снизить расход и дефицит ионитов, уменьшить эксплуатационные затраты. Однако, до сих пор механизмы взаимодействия ионов металлов с функциональными группами комплексообразующих ионитов изучены недостаточно. Малая изученность физико-химических, особенно термодинамических, свойств комплексообразующих ионитов, особенностей взаимодействия их функциональных групп с ионами переходных металлов тормозит их применение в народном хозяйстве.

Цель работы. Исследование термохимии процессов сорбции ионов некоторых переходных металлов на азот-, фосфор- и азот-фосфорсодержащих ионитах в широких областях заполнения их фазы и процессов гидратации металлосодержащих ионитов. Установление на основе термохимических данных механизма сорбции, структуры сорбатных комплексов, предсказание их свойств.

Научная новизна. Впервые в широкой области степеней заполнения фазы ионитов проведено прямым микрокалориметрическим методом изучение термохимии сорбции ионов некоторых переходных металлов на комплексообразующих ионитах и гидратации ионитов с различным содержанием ионов сорбированного металла, что позволяет судить о механизме взаимодействия функциональных групп ионитов с ионами металлов, определить интервалы существования сорбатных комплексов определенных структур. Установлена взаимосвязь результатов калориметрического исследования с сорбционным методом и с каталитической активностью сорбатных комплексов пе-

реходных металлов.

Установлена ограниченность применения уравнения Вант-Гоффа для расчета температурной зависимости констант обмена ΔH сорбционных процессов, осложненных комплексобразованием. Показана необходимость учета влияния аниона на величину энтальпии процесса сорбции.

Практическая ценность. Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию механизма комплексобразования в фазе ионитов, каталитических способностей сорбционных комплексов, что позволяет более обоснованно подходить к выбору ионитов для решения конкретных практических задач.

Результаты работы используются в разработке модельной физико-химической системы процессов перекисидации липидов в биологических объектах.

Работа выполнена в соответствии с программой секции термодинамики органических соединений Научного Совета по химической термодинамике АН СССР (Раздел 2.19.2.3.)

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на:

- IY Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений (Иркутск, июль 1985г.);
- VI Всесоюзной конференции "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии" (Воронеж, октябрь 1986г.);
- IY Научно-технической конференции молодых ученых (Омск, апрель 1988г.);
- III Всесоюзном симпозиуме "Калориметрия в адсорбции и катализе" (Новосибирск, февраль 1989г.);
- IY Всесоюзном семинаре "Теория и практика адсорбционной калориметрии" (Москва, март 1989г.);
- областной конференции "Химические проблемы отраслей народного хозяйства Тюменского региона и пути их решения" (Тюмень, март 1989г.);
- региональной конференции "Азотсодержащие полиэлектролиты" (Свердловск, сентябрь 1989г.);
- V Всесоюзном семинаре "Теория и практика адсорбционной калориметрии" (Москва, март 1990г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано пять статей и тезисы девяти докладов.

Объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных источников (152 наименований) приложений. Материал изложен на 171 страницах, содержит 37 рисунков и 32 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит сведения о сорбционных и калориметрических исследованиях ионного обмена, о взаимодействии ионитов с растворителями.

Во второй Главе описан микрокалориметр, его метр логические параметры, методики калориметрических опытов, характеристики исследованных ионитов, способы подготовки их к работе, методики сорбционных опытов, анализа.

В третьей главе представлены результаты по сорбционному и микрокалориметрическому исследованию сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} на фосфорнокислом катионите КРФ, анионите АС (аминополистирол), азотфосфорсодержащих полиамфолитах АДФ и ВФ-467, по исследованию энергетики гидратации металлсодержащих ионитов, результаты исследования каталитической активности сорбатных комплексов и их взаимосвязь с энергетическими параметрами.

В приложении приведены экспериментальные данные, рисунки.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе изучена энергетика сорбции переходных металлов на следующих комплексообразующих ионитах:

Таблица I

Функциональные группы исследованных ионитов.

№	Ионит	Функциональные группы
1	КРФ	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
2	СДФ-1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}-\text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$
3	СДФ-2	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ -\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}-\text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$

4	АС	$-\text{NH}_2$
5	АМФ	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$; $-\text{NH}_2$
6	АДФ	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$; $-\text{P}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$
7	БС-467	$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$

Матрица ионитов - сополимер стирола с дивинилбензолом (ДВБ)

Сорбция ионов некоторых переходных металлов на фосфорсодержащих катионитах.

Фосфорнокислые катиониты являются среднекислотными и содержат два вида активных центров: фосфорильный кислород и гидроксильные кислотные группы. Сорбция ионов переходных металлов может осуществляться за счет координационного взаимодействия с первым видом и ионного взаимодействия со вторым видом активных центров.

Рассматривая ионообменное равновесие, необходимо учитывать не только природу ионита и обмениваемого катиона, но и природу аниона (аниона). Ионы переходных металлов могут образовывать с анионами внутри- и внешнесферные комплексы, ионные пары. Природа аниона влияет на состояние ионов переходных металлов в растворе, что, в свою очередь, сказывается на энергетическом эффекте сорбции (Рис. I). Для устранения влияния анионов сорбция проводилась из нитратных растворов.

На рис. 2 приведены зависимости энтальпии сорбции ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} от количества сорбированных ионов на катионите КРФ. Как видно из рисунка на катионите КРФ-5п наиболее энергетически выгодна сорбция ионов кобальта. Причем, если в случае ионов никеля по сравнению с сорбцией ионов кобальта наблюдается только снижение энтальпии сорбции, то в случае меди и цинка с увеличением степени заполнения фазы ионита ионами металла наблюдается

изменение знака энергоэффекта. Если при малых X в период всего процесса регистрируется только выделение энергии, то в дальнейшем после кратковременного энерговыделения наблюдается более продолжительное энергопоглощение.

Энерговыделение в начальный период сорбции объясняется первоначальным координационным взаимодействием ионов меди и цинка фиксированными группами катионита.

Изменение знака процесса обусловлено не столько увеличением затрат энергии на деформацию трехмерного каркаса ионита или гидратационными эффектами, т.к. термодинамические радиусы гидратированных ионов и энтальпии гидратации (Табл. I) близки друг к другу, сколько снижением доли координационного и увеличением доли ионного взаимодействия сорбируемых ионов с функциональными группами катионита по мере заполнения его ионами меди и цинка.

Таблица I
Термодинамические характеристики ионов.

Ион	Термодинамический радиус, нм	ΔH° гидратации, Дж.моль ⁻¹
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	0,234	2886,3
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	0,229	2961,9
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	0,235	2972,8
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	0,235	2919,7

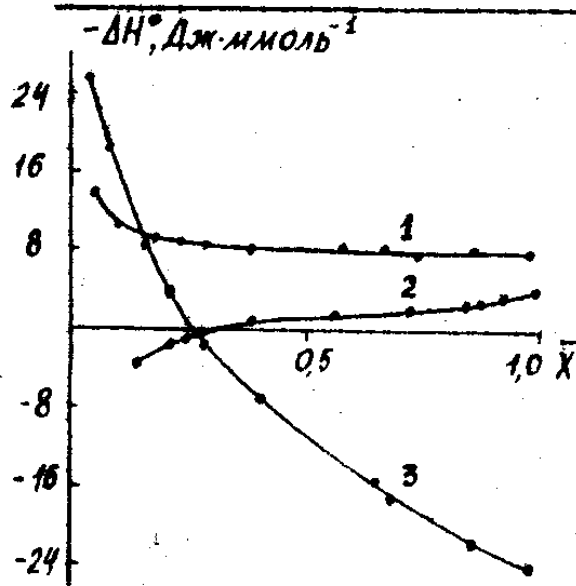


Рис. I Зависимость ΔH° от степени заполнения фазы ионита КРФ-5п для сорбции Co^{2+} 1 - $Co(NO_3)_2$, 2 - $CoCl_2$, 3 - $CoSO_4$

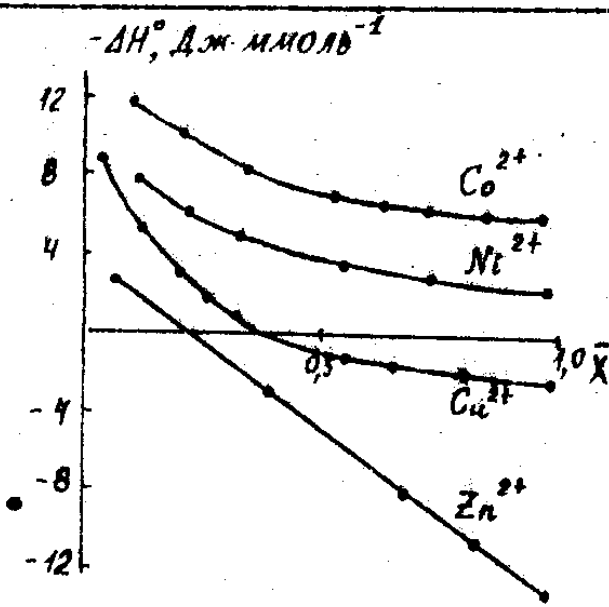
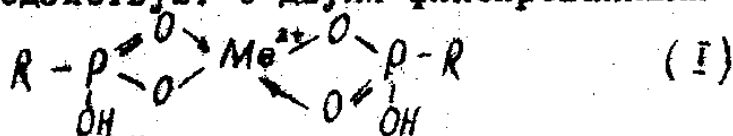


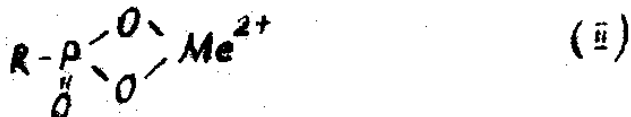
Рис. 2 Зависимость ΔH° процесса сорбции от степени заполнения фазы катионита КРФ-5п

Значительное изменение величины энтальпии сорбции ионов металлов от степени заполнения фазы ионита при малых значениях X обусловлено взаимодействием сорбируемых ионов металла одновременно с несколькими фиксированными группами ионита. Причем известно, что энергия, требуемая для образования одной координационной связи лиганд-металл, увеличивается с увеличением числа реализованных комплексобразующим ионом связей. В результате взаимодействия с фосфоновой группой заряд иона металла частично нейтрализуется. Мягкий характер акцептанта для иона металла возрастает, и взаимодействие со следующим лигандом будет иметь более ковалентный характер. А чем более ковалентна образуемая связь, тем её образование энергетически более выгодно.

Сравнение изотерм сорбции в координатах $C_R = f(\sqrt{C_R/C_S})$, где C_R — концентрация ионов металла в фазе ионита (ммоль.г⁻¹), C_S — в фазе раствора (ммоль.мл⁻¹), с зависимостью $\Delta H = f(C_R)$ показывает, что эти зависимости имеют совпадающие точки перегиба. Наличие точки перегиба говорит о смене механизма сорбционного процесса. При малых степенях заполнения фазы ионита сорбируемые ионы взаимодействуют с двумя фиксированными группами:



А при больших с одной:



Тогда, при предположении, что наблюдается протекание двухступенчатого процесса с постоянством тепловых эффектов, тепловой эффект будет определяться следующим образом.

До точки перегиба: $Q_1 = \Delta H_1 \cdot C_R$

После точки перегиба: $Q_2 = \Delta H_2 \cdot (C_R - C_{\text{пер}})$

где ΔH_1 — дифференциальная энтальпия сорбции по первому механизму, ΔH_2 — дифференциальная энтальпия сорбции по второму механизму, $C_{\text{пер}}$ — концентрация ионов металла в фазе ионита, соответствующая точке перегиба (смене механизма). Тогда экспериментальная кривая зависимости $\Delta H = f(C_R)$ будет описываться следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_0 + \Delta H_1 \cdot C_R, \text{ если } C_R < C_{\text{пер}}, \text{ иначе} \\ \Delta H &= \Delta H_0 + \Delta H_1 \cdot C_{\text{пер}} + \Delta H_2 (C_R - C_{\text{пер}}) = \\ &= \Delta H_0 + (\Delta H_1 - \Delta H_2) C_{\text{пер}} + \Delta H_2 \cdot C_R \end{aligned}$$

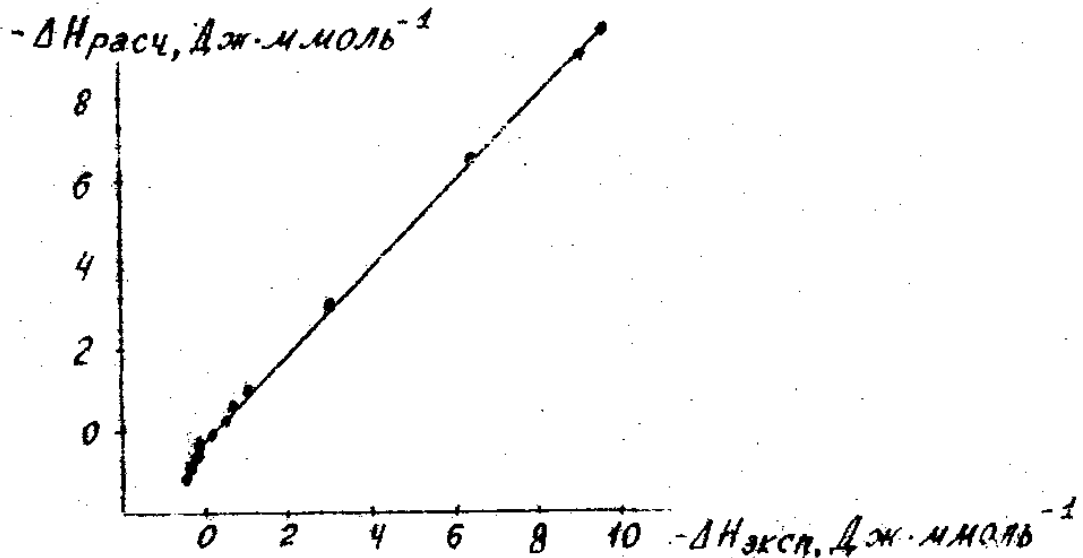
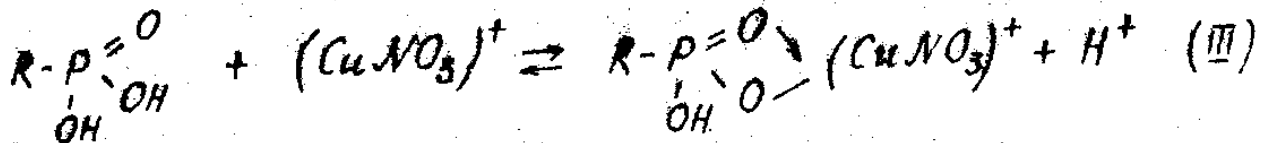


Рис. 3 Зависимость расчетного значения ΔH сорбции ионов Cu^{2+} на ионите КРФ-5п от экспериментального.

Как видно из рисунка 3 наблюдается хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными значениями ΔH сорбционного процесса. Некоторое несовпадение при больших значениях C_R (малые значения ΔH) обусловлено сорбцией ионных пар:



которая не учитывается в расчетном уравнении.

Таблица 2.

Значения постоянных уравнения, описывающего зависимость $\Delta H = f(C_R)$ для катионита КРФ-5п.

Ион	оптимизированные постоянные						$C_{\text{пер}2}$	ΔH_0
	$-\Delta H_1$		$-\Delta H_2$		$C_{\text{пер}1}$			
	1	2	1	2				
Cu^{2+}	29,26	29,33	0,75	0,77	0,402	0,400	12,5	
Co^{2+}	27,5	25,16	10^{-7}	10^{-6}	0,267	0,28	14	
Ni^{2+}	11,83	13,86	10^{-7}	10^{-6}	0,575	0,47	10	
Zn^{2+}	12,07	12,07	-	-	-	2	4,2	

Примечание: 1 - оптимизируются 3 постоянных: ΔH_1 , ΔH_2 и $C_{\text{пер}1}$; 2 - оптимизируются 2 постоянные: ΔH_1 , и ΔH_2 , а $C_{\text{пер}1}$ задается по результатам расчета на ЭВМ изотерм сорбции.

Значения ΔH_1 , характеризующие энергетический эффект сорбции по первой ступени, уменьшаются в ряду $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. При этом зависимость $\Delta H = f([Zn^{2+}])$ описывается только первым урав-

нением. Т.е. для сорбции цинка $C_R < C_{пер}$ при всех значениях C_R . Что объясняет отличие зависимости $\Delta H = f(C_R)$ для сорбции цинка от зависимостей для сорбции других металлов. В случае сорбции цинка зависимость прямолнейна, т.к. значение C_R не достигло точки перегиба. Изменение механизма сорбции ионов цинка с ростом C_R не наблюдается.

Следует отметить хорошее совпадение координат точек перегиба, полученных из изотермы сорбции и из термохимических данных. Эти методы коррелируют не только качественно, но и количественно. Что свидетельствует о совпадении результатов химического (сорбционного) и термохимического методов исследования сорбционных процессов.

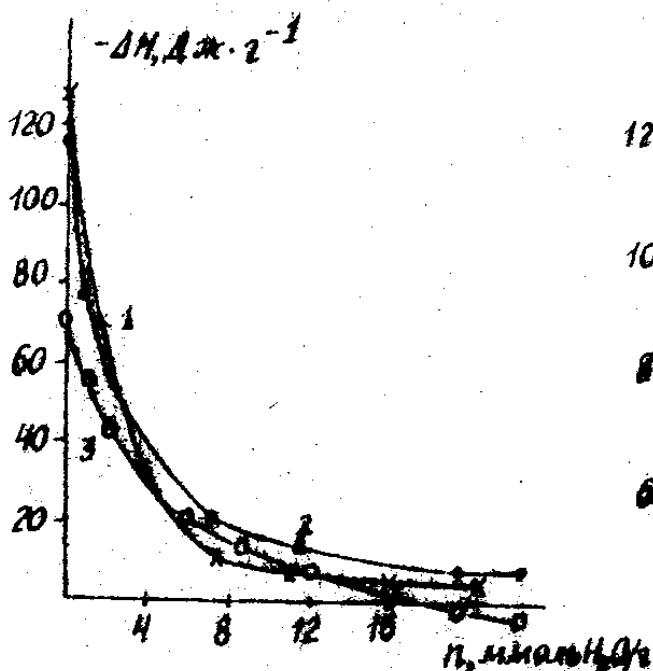


Рис. 4 Зависимость энергии иммерсии ионита КРФ-5п в форме: 1 - Cu^{2+} , 2 - Co^{2+} , 3 - H^+ от предварительного увлажнения.

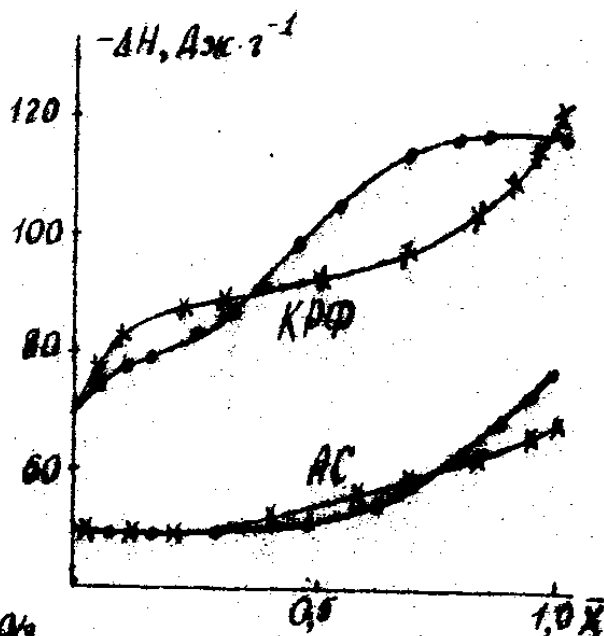


Рис. 5 Зависимость энергии иммерсии ионитов от степени заполнения ионами Co^{2+} (●) и Cu^{2+} (x).

На рис. 4 представлено влияние предварительного содержания воды в ионите на энергию гидратации. Наибольшее различие энергий набухания для разных ионных форм катионита характерно для абсолютно сухих образцов и образцов, содержащих малое количество воды в ионите. При содержании воды в ионите более $2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ различия в энергиях смачивания для всех трех форм ионита практически не наблюдается. Это возможно в том случае, если завершена сорбция "связанной" воды, и поглощается в основном "свободная" вода. Природа противоиона не влияет на энергию сорбции

свободной воды. Гидратированный противион вносит малый вклад в энергетику гидратации. Гидратация катиона КРФ-5п в водородной форме, насыщенного водой при $a_w = 1$, в отличие от гидратации металлических форм катионита, протекает эндотермически. Очевидно, энергия, затрачиваемая на растяжение углеводородного каркаса полимерной матрицы катионита при набухании его в воде, превышает энергию гидратации. Для металлических форм катионита деформация матрицы при набухании не так характерна потому, что ионы кобальта и меди, вследствие больших размеров по сравнению с ионами водорода, ещё до смачивания в некоторой степени деформировали матрицу катионита.

Процесс гидратации можно представить также как и процесс сорбции, как двухступенчатый: первая ступень – сорбция "связанной" воды; вторая ступень – сорбция "свободной" воды. Тогда для каждой из этих ступеней характерен свой тепловой эффект: ΔH_1 и ΔH_2 . А тепловой эффект реакции определяется:

$$\Delta H_i = \Delta H_0 + \Delta H_1 \cdot C_{wi} \quad \text{для первой ступени,}$$

$$\Delta H_i = \Delta H_0 + \Delta H_1 \cdot C_{пер} + \Delta H_2 (C_{wi} - C_{пер}) \quad \text{для второй ступени.}$$

На ЭВМ были рассчитаны константы в этих уравнениях (Табл. 3).

Таблица 3

Значения постоянных уравнения, теплового эффекта гидратации КРФ-5п

Форма	$-\Delta H_1$, Дж.ммоль ⁻¹	$-\Delta H_2$, Дж.ммоль ⁻¹	$C_{пер}$	ΔH_0 , Дж
H^+	21,18	1,26	2,18	69,8
Cu^{2+}	78,99	1,64	1,22	127,8
Co^{2+}	131,3	1,61	0,62	117,8

Как видно из таблицы, дифференциальная энтальпия сорбции "связанной" воды увеличивается в ряду H^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} . Взаимодействие дипольных молекул воды с катионитом КРФ-5п в H^+ -форме происходит за счет Ван-дер-Ваальсовых межмолекулярных сил. Когда же гидратируется ионит в форме иона переходного металла, то вода взаимодействует с гидрофильными центрами не только как диполь, но и как лиганд, входящий во внутреннюю координационную сферу иона металла. Энергия последнего взаимодействия выше, что и проявляется в значениях ΔH_1 . Константа устойчивости комплексов меди

с фосфорнокислыми группами больше, чем для комплекса кобальта. Внутренняя координационная сфера ионов кобальта более вакантна, и большее число молекул воды взаимодействует с ионом кобальта в качестве лиганда. В то же время значения ΔH_2 , соответствующие сорбции "свободной" воды для медной и кобальтовой форм ионита одинаковы. Для водородной формы ионита это значение несколько меньше, что обусловлено затратами энергии на растяжение углеводородного каркаса матрицы ионита при набухании в результате сорбции воды. Значение точки перегиба $C_{пер} = 2,18 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ для водородной формы ионита соответствует одной молекуле воды на две функциональные группы. Концентрация функциональных групп $4,5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Тогда соотношение молекул воды и функциональных групп в ионите $2,18 : 4,5 \approx 1:2$. Известно, что "свободной" считается вода энергия сорбции которой меньше, чем энергия теплового движения молекул $kT = 4,11 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$. Значения ΔH_2 в расчете на одну молекулу для водородной и металлических форм катионита соответственно равны $2,09 \cdot 10^{-21}$ и $2,72 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$, что соответствует определению "свободной" воды. Таким образом, можно говорить, что вся вода, которая сорбируется ионитом выше точки перегиба $C_{пер}$, является "свободной". Больше всего "связанной" воды в водородной форме ионита. Ионы кобальта и меди координируются функциональными группами ионита, уменьшая тем самым число гидрофильных центров.

На рис. 5 приведена зависимость ΔH гидратации катионита от степени заполнения его фазы ионами кобальта и меди. Энергия иммерсии в довольно широком интервале степеней заполнения фазы ионита линейно возрастает с увеличением \bar{X} . Для этих участков будет справедливо выражение:

$$\Delta H_{гидр} = \lambda \cdot \Delta H_{H^+} + (1 - \lambda) \Delta H_{Me^{2+}}$$

Т.е. наблюдается аддитивность энергий иммерсии водородной и металлической форм катионита. Отклонение от прямолинейности при малых и больших значениях \bar{X} происходит из-за образования различных по структуре и типу химической связи сорбатных комплексов ионов переходных металлов с фосфорнокислыми группами. На первом участке зависимости $\Delta H = f(\bar{X})$, при малой концентрации ионов металла в ионите, могут быть связаны с несколькими фиксированными группами. На это указывает и возрастание энергии сорбции переходных металлов при малых \bar{X} . На втором участке, где наблюдается аддитивность энергии гидратации водородной и металлической форм ионита, ион металла связан с одной фиксированной

группой катионита. Отклонение от линейности на последнем участке можно объяснить образованием при больших концентрациях металла ионных пар - $(MeNO_3)^+$.

Сорбция переходных металлов на анионите АС.

Сорбция ионов переходных металлов на анионите АС происходит за счет образования только координационных связей. Наиболее полно координационное число ионов металлов реализуется при малых степенях заполнения фазы ионита. Этим обусловлено резкое возрастание величины энтальпии сорбции при $\bar{X} \rightarrow 0$ (Рис.6)

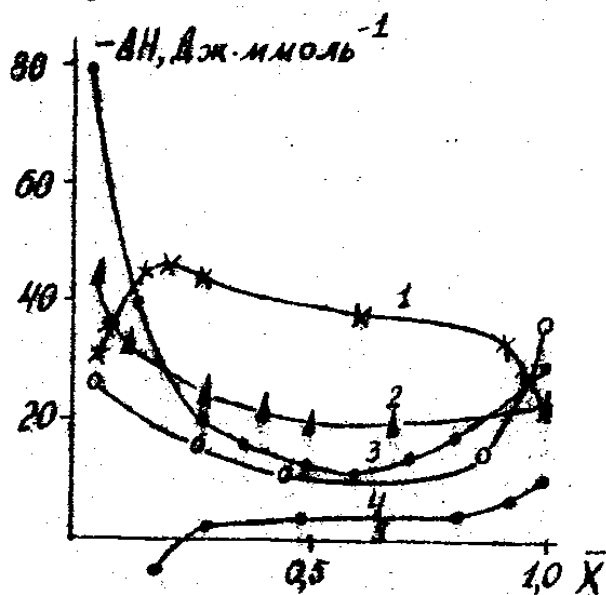
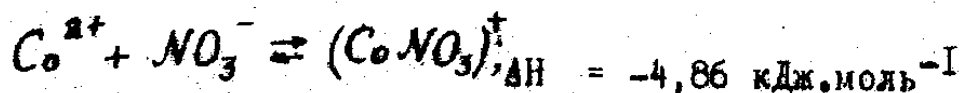


Рис. 6 Зависимость ΔH процесса сорбции ионов: 1 - Cu^{2+} , 2 - Ni^{2+} , 3 - Co^{2+} , 4 - Zn^{2+} , 5 - Mn^{2+} от степени заполнения фазы анионита АС.

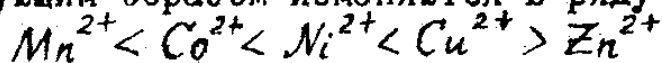
То, что каждая последующая ступень координации ионов d -металлов с аминоклигандами более экзотермична, доказано экспериментально. Некоторое повышение экзотермичности процесса сорбции при больших степенях заполнения, возможно, происходит в результате образования в фазе раствора λ сорбции анионитом ионных пар:



Неожиданный ход зависимости энтальпии сорбции от степени заполнения фазы ионита получен для сорбции ионов меди. Обычно при малых степенях заполнения наблюдается наибольшее энерговыделение, для сорбции же ионов меди на аминополистироле обнаружено снижение энерговыделения при $\bar{X} \rightarrow 0$. Снижение энерговыделения при увеличении числа координационных связей ионов меди с аминогруппами отмечалось при измерении энтальпии комплексообразования ионов меди с полиаминами. Интересно отметить наличие на

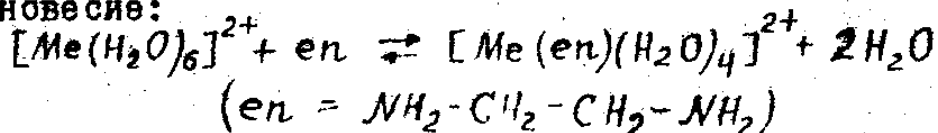
термокинетической кривой в начальный период сорбции ионов меди на анионите эндозффекта. Очевидно, это связано с большой затратой энергии на дегидратацию аквакомплекса меди.

Правило Ирвинга-Уильмса отражает изменения констант устойчивости и энтальпий образования комплексов переходных металлов, которые следующим образом изменяются в ряду последовательности:



Такой характер изменений устойчивости комплексов объясняется совместным эффектом изменяющейся в данном ряду поляризуемости ионов металлов, определяемой отношением заряда к ионному радиусу, и энергии стабилизации кристаллическим полем.

В табл.4 приведены литературные значения ΔH , характеризующие равновесие:



и значения ΔH процесса сорбции ионов металлов анионитом АС при средних степенях заполнения фазы и ионита.

Таблица 4.

Энтальпии комплексообразования ионов переходных металлов с этилендиамином и анионитом АС.

Ион металла	- ΔH , Дж.моль ⁻¹	
	этилендиамин	анионит АС
Mn ²⁺	11,7	3
Co ²⁺	28,9	10
Ni ²⁺	37,2	20
Cu ²⁺	54,5	40
Zn ²⁺	27,8	10

Как видно из данной таблицы и рис.6 правило Ирвинга-Уильмса соблюдается и для случая трехмерного полилиганда.

На рис.5 показана зависимость энергии гидратации АС от содержания ионов металла. ΔH гидратации АС значительно ниже ΔH гидратации КРФ и до $\bar{X} = 0,5$ практически не изменяется. Отсутствие ионогенных групп снижает гидрофильность ионита, а повышение энергии гидратации наблюдается, когда молекулы воды на-

чинают выступать не только в качестве диполей, но и в качестве лигандов, входящих во внутреннюю координационную сферу ионов металлов.

Сорбция переходных металлов на полиамфолитах АДФ и BS 467.

Данные полиамфолиты относятся к классу аминорнофосфорнокислых. Их отличие сводится к наличию метиленовой группы в ионите BS 467 между полимерной матрицей и функциональной группой. Поэтому и характер зависимостей $\Delta H = f(\bar{X})$, представленных на рис. 7 и рис. 8, одинаков. Только для сорбции ионов меди при больших степенях заполнения ионита BS 467 наблюдается эндотермический эффект.

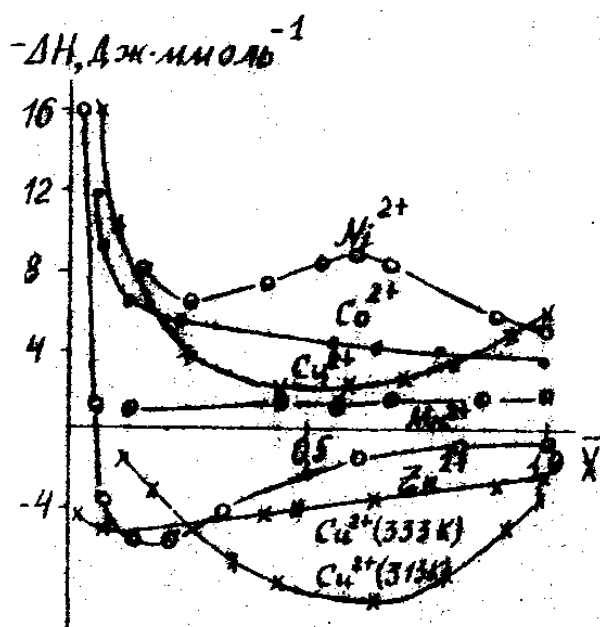


Рис. 7
АДФ

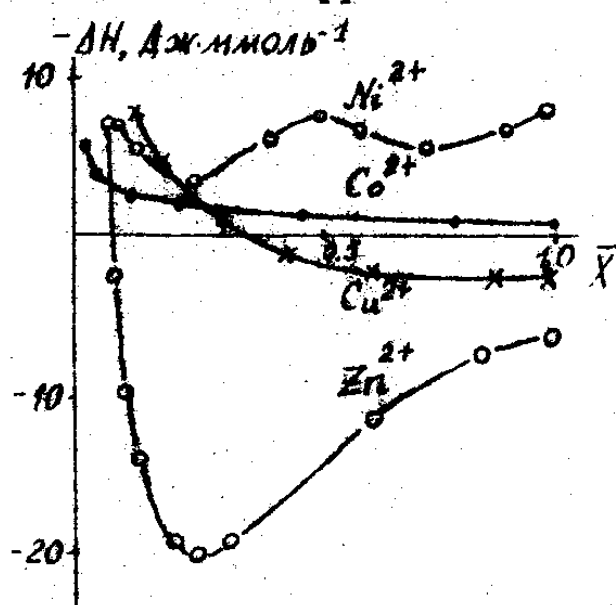
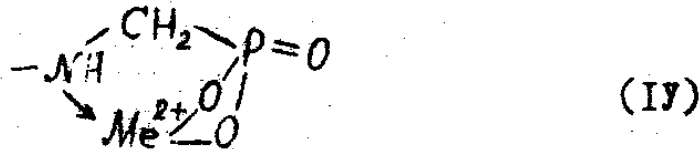


Рис. 8
BS 467

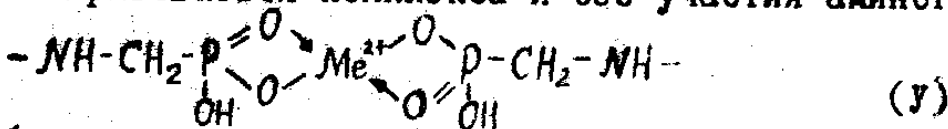
Зависимости ΔH процесса сорбции от степени заполнения фазы ионита.

Это объясняется более высокой электронной плотностью на атоме азота, что усиливает его протонизацию (образование циттерионной структуры), одновременно снижая его координационную активность. А взаимодействие ионов меди с фосфорнокислыми группами, как и в случае сорбции на КРФ, протекает с поглощением энергии. Аналогичное термохимическое описание сорбционных процессов на амфолитах АДФ и BS 467 позволяет с известными допущениями использовать для описания механизма сорбции ионов металлов на АДФ результаты спектральных исследований ионита BS 467, которые хорошо согласуются с результатами калориметрических исследований.

Устойчивость сорбатных комплексов и изменение энтальпии процессов сорбции на амфолитах с одной стороны должны изменяться согласно ряду Ирвинга-Уильмса, а с другой стороны, с ростом эффективного заряда ионов в этом ряду, должна увеличиваться доля ионного характера взаимодействия ионов металлов с лигандными группами. Как видно из рис. 7 для широкого интервала степеней заполнения величина энтальпии сорбционного процесса возрастает в ряду Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , что соответствует ряду Ирвинга-Уильмса. Возрастание эффективного заряда у иона Cu^{2+} приводит к тому, что в большом интервале \bar{X} значение ΔH сорбционного процесса меньше чем значения ΔH сорбции ионов Ni^{2+} и Co^{2+} . Но наиболее существенно это влияние сказывается в случае сорбции ионов Zn^{2+} . Помимо увеличения доли ионного характера взаимодействия ионов Zn^{2+} с фосфоновыми группами амфолита по сравнению с другими исследованными металлами оказывает влияние и снижение энергии образования аминоккомплексов цинка. Ионы цинка имеют заполненный $3d$ подуровень. В результате при сорбции цинка процесс протекает эндотермически. И только при малых степенях заполнения процесс идет с выделением энергии. При малых степенях заполнения функциональные группы амфолитов являются тридентатными лигандами и структура сорбатного комплекса будет следующая:



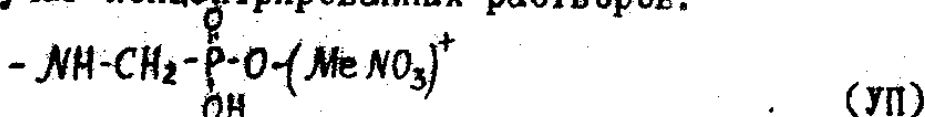
Могут образоваться комплексы и без участия аминогруппы



При больших степенях заполнения:



и в случае концентрированных растворов:



На примере сорбции ионов меди на АДФ показано значительное влияние температуры на энергетику сорбционных процессов, осложненных комплексобразованием. Процесс комплексобразования ионов металлов с функциональными группами ионитов сопровождается гидратационными, деформационными эффектами. При различных температурах различна степень гидратации ионов, константы диссоциации функциональных групп и устойчивости сорбатных комп-

лексов и т.д. То есть с изменением температуры будет наблюдаться изменение начальных и конечных состояний системы, а это не может не сказаться на энергетике процесса, что и проявляется на рис. 7. Сорбция ионов Cu^{2+} при 313 и 333 К протекает эндотермически. Этим объясняется также несовпадение калориметрически определенной $\Delta H = -0,8 \text{ Дж.моль}^{-1}$ и рассчитанной по уравнению Вант-Гоффа $\Delta H = -37 \text{ Дж.моль}^{-1}$.

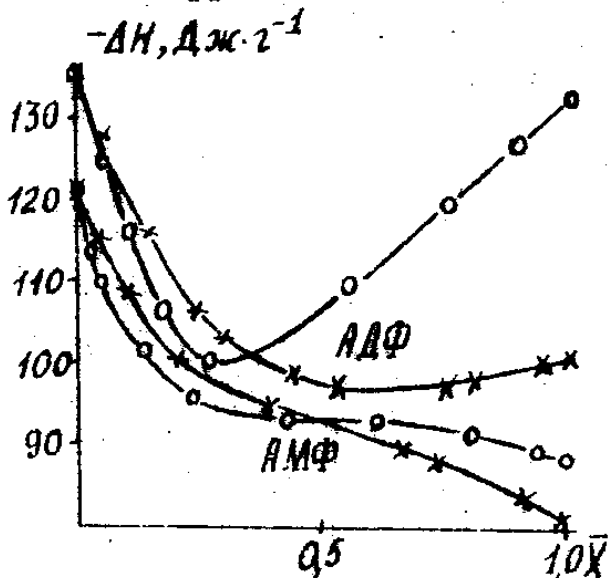


Рис. 9 Зависимость энергии иммерсии ионитов от степени заполнения ионами Co^{2+} (о) и Cu^{2+} (х)

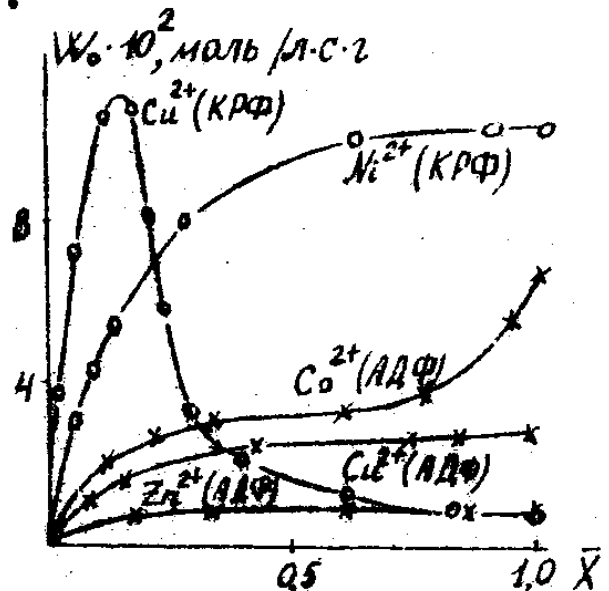


Рис. 10 Зависимость начальной удельной скорости разложения H_2O_2 от степени заполнения фазы ионита металлом.

На рис. 9 приведены зависимости энергий иммерсии амфолитов от содержания металла. В отличие от КРФ константы диссоциации функциональных групп амфолитов больше, и выше энергия их гидратации. Присутствие даже небольшого количества сорбированного металла резко снижает энергию гидратации из-за образования прочных хелатных комплексов. Только в случае кобальтсодержащего амфолита АДФ наблюдается после первоначального снижения ΔH гидратации до $\bar{X} = 0,25$ столь же резкое её возрастание, что связано с особенностями структуры сорбатных комплексов кобальта.

Исследование каталитической активности ионитных комплексов.

Как следует из вышеописанного, структура и состав сорбатных комплексов зависит не только от природы металла и лигандных групп ионита, но и от концентрации металла в фазе ионита. Это влияние проявляется при калориметрическом исследовании процес-

сов сорбции и гидратации ионитов, что представляет интерес с точки зрения использования комплекситов в катализе. На рис. 10 приведен пример влияния концентрации ионов металла в фазе ионита на каталитическую активность последнего в процессе разложения пероксида водорода. Из сравнения результатов определения каталитической активности сорбатных комплексов с калориметрическими измерениями можно сказать следующее. Эндотермичность процесса сорбции соответствует низкой каталитической активности. Сорбатные комплексы цинка и меди (при больших \bar{X}) проявляют низкую каталитическую активность. Чем энергетически выгоднее процесс сорбции тем выше скорость разложения пероксида водорода. Каталитическая активность медьсодержащего ионита КРФ растет до $\bar{X} = 0,15$, что соответствует точке перегиба для энергии иммерсии. Аномальное поведение зависимости $W_0 = f(\bar{X})$ для кобальтсодержащего ионита АДФ также хорошо согласуется с изменением энергии иммерсии.

Каталитически активными структурами следует считать структуры типа I, IV, V.

В ы в о д ы

1. Изучена прямым микрокалориметрическим методом термохимия сорбции ионов переходных металлов азот-, фосфор- и азотфосфорсодержащими ионитами, определены энтальпии сорбции ионов переходных металлов в широкой области степеней заполнения фазы комплексообразующих ионитов сорбируемыми ионами. Наблюдается постоянство ΔH в широкой области степеней заполнения большинства процессов.
2. Установлена однозначность описания механизма сорбции ионов металлов сорбционным и микрокалориметрическим методами исследований. Точка перегиба на бифункциональной изотерме сорбции, свидетельствующая о смене механизма сорбции, совпадает с перегибом на кривой зависимости ΔH от степени заполнения.
3. Предложена модель двухступенчатого сорбционного процесса, на основании которой выведено уравнение, позволяющее рассчитать ΔH процесса сорбции. Получена хорошая корреляция ΔH экспериментальной и расчетной.
4. Установлена значительная зависимость ΔH процесса сорбции ионов переходных металлов на комплексообразующих ионитах от

температуры, что ограничивает широкое применение уравнения Вант-Гоффа для расчета ΔH по температурной зависимости констант обмена.

5. Показана применимость термокинетических данных для расчета кинетических параметров сорбционных процессов по результатам одного калориметрического опыта, разработана программа на ЭВМ для расчета кинетики с учетом тепловой инерции калориметра.
6. Исследована энергетика процесса частичной гидратации ионитов. Моделирование гидратации, как двухступенчатого процесса, дает возможность на основании термохимических исследований определить количество "связанной" и "свободной" воды, а также количество молекул воды, образующих прочную связь с функциональной группой ионита.
7. Установлен характер зависимости энергии иммерсии ионитов от концентрации в фазе ионита ионов сорбированного металла, позволяющий сделать вывод о структуре сорбатного комплекса, природе связи иона металла с функциональными группами.
8. Показана взаимосвязь между энергетическими параметрами процессов сорбции и гидратации с каталитической активностью сорбатных комплексов, что позволяет прогнозировать их свойства.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.

1. Гаджиев С.Н., Амелин А.Н., Кертман С.В. Микрокалориметрическое исследование ионообменного процесса // Тез. докл. VI Всесоюзной конф. по термодинамике органических соединений. Куйбышев. 1985. С.137
2. Амелин А.Н., Кертман С.В., Гаджиев С.Н., Амелина Ж.С. Применение ЭВМ для расчета кислотно-основного равновесия ионного обмена // Тез. докл. VI Всесоюзной конф. "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии". Воронеж. 1986. С.9-10
3. Амелин А.Н., Кертман С.В., Гаджиев С.Н. Концентрирование меди и кобальта ионообменным методом // Там же. С.114

4. Гаджиев С.Н., Лейкин Д.А., Амелин А.Н., Кертман С.В. Термохимическое исследование ионообменных процессов I. Сорбция ионов меди и кобальта из нитратных растворов // Журн. физ. химии. 1986. Т.60. № II. С.2848-2849
5. Амелин А.Н., Гаджиев С.Н., Кертман С.В., Лейкин Д.А. Термохимическое исследование ионообменных процессов II. Сорбция ионов меди и кобальта из сульфатных растворов // Журн. физ. химии. 1986. Т.60. № II. С.2859-2860
6. Амелин А.Н., Кертман С.В., Гаджиев С.Н., Лейкин Д.А. Термохимическое исследование ионообменных процессов IV. Сорбция кобальта комплексообразующими ионитами // Журн. физ. химии. 1987. Т.61. №5. С.1426-1428
7. Кертман С.В., Пищулина А.И. Микрокалориметрическое исследование сорбции меди ионитами // IX Научно-техн. конф. молодых ученых. Омск. ОмПИ. 1988. С.76
8. *Hajiev S.N., Kertman S.V., Leykin D.A., Amelin A.N. Thermochimical study of ion-exchange processes V. Sorption of copper ions in complex-forming resins. // Thermochim. Acta. 1989. V.139. №1. P.327-332.*
9. Кертман С.В., Гаджиев С.Н. Микрокалориметрическое исследование комплексообразования в фазе ионитов // Тез. докл. III Всес. симпозиума "Калориметрия в адсорбции и катализе". Новосибирск. 1989. с.70-71
10. Пимнева Л.А., Амелин А.Н., Пахолюков В.С., Кертман С.В. и др. Сорбция ионов кобальта из фторидных растворов // Журн. прикл. химии. 1989. Т.62. №4. С.845-847
11. Кертман С.В. Ограниченность применения уравнения Вант-Гоффа для расчета энтальпии сорбционных процессов // Тез. докл. обл. конф. "Химические проблемы отраслей нар. хоз-ва Тюменск. региона и пути их решения". Тюмень. 1989. С.75
12. Кертман С.В. Калориметрическое исследование кинетики сорбции меди и кобальта комплексообразующими ионитами // Там же. С.81
13. Кертман С.В. Исследование гидратации комплексообразующих ионитов // Тез. докл. конф. "Азотсодержащие полиэлектролиты". Свердловск. УЛТИ. 1989. С.60-61
14. Кертман С.В., Кертман Г.М. Получение и калориметрическое исследование комплексов переходных металлов в фазе комплексов // Тез. докл. регион. конф. Сибири и Дальн. Востока. Красноярск. СибТИ. 1989. С.19

Кертман