

Н.М. САЛДАДЗЕ
В.Д. КОПЫЛОВА • ВАЛОВА

Комплексо- образующие ИОНИТЫ (комплекситы)



МОСКВА «ХИМИЯ» 1980

541
C16
183.12

УДК 611.83.12-678

Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д.
Комплексообразующие иониты (комплекситы). — М.: Химия, 1980. — 336 с., ил.

Книга посвящена проблеме комплексообразования ионов переходных металлов с ионитами. Рассмотрены механизмы комплексообразования, влияющие на различные факторы на селективность и кинетику сорбции ионов переходных металлов ионитами. Приведены данные о составе и структуре координационных центров. Показаны перспективы применения комплекситов.

Книга предназначена для химиков и физико-химиков, работников научно-исследовательских институтов и промышленности предпринявших различных отраслей промышленности.

336 с., 57 табл., 71 рис., список литературы 733 ссылки.

Редакторы Г. М. Мсднникова, А. А. Рогойлина
Художник А. Я. Михайлов
Художественный редактор А. К. Малкин
Технический редактор Г. И. Косачева
Корректоры Г. М. Гольбидер, В. А. Лобанова

ИБ № 465

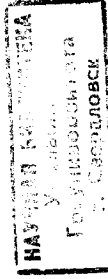
Сдано в набор 16.04.80. Подписано в печать 16.09.80. Т 16176.
Формат бумаги 84×108/32. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 17,64. Уч.-изд. л. 17,86. Тираж 2400 экз.
Заказ. № 784. Цена 2 р. 30 к. Изд. № 1357.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».

107076, Москва, Стрельнинка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

С 31410-056 — 56.80. 1807000000
С 050(01)-80



© Издательство «Химия», 1980 г.

903920

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Литература	9
Глава 1. Основные направления синтеза комплекситов	10
Синтез комплекситов методом полимераналогичных превращений	10
Сополимеры спирала гелевой структуры	10
Сополимеры спирала пористой структуры	16
Хлорметилированные сополимеры спирала с дивинилбензолом (ХМС)	23
Синтез комплекситов полимеризацией мономеров с функциональными группами	29
Сополимеры гелевой структуры	29
Сополимеры пористой структуры	39
Синтез комплекситов методом поликонденсации	42
Синтез комплекситов амфотерного типа (полиамфолитов)	42
Аминокарбокислые полиамфолиты полимеризационного типа	44
Аминокарбокислые полиамфолиты поликонденсационного типа	45
Фосфор- и азотсодержащие амфолиты	47
Литература	47
Глава 2. Комплексообразование на сетчатых химических активностях полимеров	52
Природа взаимодействия сетчатых химически-активных полимеров с компонентами системы	52
Характеристика процессов, происходящих с участием сетчатых химически-активных полимеров	61
Природа связи ионов переходных металлов с функциональными группами сетчатых химически-активных полимеров	68
Механизм сорбции ионов переходных металлов комплекситами	77
Энергетическая характеристика процесса комплексообразования с участием комплекситов	80
Кинетика сорбции ионов переходных металлов комплекситами	82
Литература	98
	3

Глава 3. Методы исследования комплексов и их комплексонов (комплексонов)

Методы исследования физико-химических свойств комплексов	104
Методы исследования кислотно-основных свойств комплексов	104
Методы исследования сорбционных свойств комплексов	113
Методы исследования комплексообразующих свойств ионов, состава и устойчивости их комплексов	117
Методы исследования кинетических свойств комплексов	142
Методы исследования физико-химических и других свойств комплексов	147
Методы исследования ионитных комплексов (комплексонов)	148
Методы исследования структуры координационного центра	148
Методы исследования структуры полимерной сетки	152
Методы исследования кислотно-основных и сорбционных свойств ионитных комплексов	155
Методы исследования окислительно-восстановительных свойств ионитных комплексов	156
Методы исследования физико-химических, каталитических и других свойств ионитных комплексов	158
Литература	159

Глава 4. Влияние химической природы и физических свойств комплексов на их сорбционные свойства

Влияние природы функциональных групп комплексов	166
Влияние гибкости полимерной матрицы комплексов	176
Природа сшивающего агента	181
Количество сшивающего агента	188
Пористость комплексов	190
Влияние степени протонирования функциональных групп комплексов	193
Литература	199

Глава 5. Влияние состава раствора на сорбционные свойства комплексов

Влияние концентрации ионов H^+	203
Влияние природы растворителя	204
Влияние природы и состояния ионов металла	208
Влияние концентрации компонентов раствора	214
Концентрация ионов металла-комплексообразователя	225
Концентрация низкомолекулярных лигандов и анионов	227
Ионная сила раствора	229
Литература	234

Глава 6. Свойства трехмерных комплексонов (ионитных комплексов)

Состав, стереохимия и устойчивость ионитных комплексов	236
Стереохимия координационных центров	236
Состав координационных центров	238
Устойчивость ионитных комплексов	243
Изменение структуры ионита при комплексообразовании в его фазе	246
Распределение ионов металла в фазе ионита	248
Некоторые особенности комплексообразования с ионитами	249
Эффекты, обуславливающие полимерной природой лиганда	250
Эффекты, обуславливающие трехмерной структурой лиганда	253
Физико-химические свойства ионитных комплексов	260
Кислотно-основные и ионообменные свойства	260
Гидролиз ионитных комплексов	267
Степень набухания	269
Термостойкость	271
Окислительно-восстановительные свойства	273
Сорбционные свойства	278
Литература	279

Глава 7. Применение комплексов

Формы комплексов	283
Применение протонированной формы комплексов	287
Применение депротонированной формы комплексов	289
Сорбция органических кислот	291
Сорбция ценных и удаление вредных микроэлементов ионов переходных металлов	292
Очистка органических растворов от микропримесей переходных металлов	296
Разложение комплексов соединений	296
Растворение осадков	297
Разделение ионов металлов	298
Применение ионитных комплексов	306
Применение в качестве высокоосновных анионитов	306
Сорбция оснований Льюиса	310
Разделение лигандов	312
Применение в качестве электрообменников	313
Применение в катализе	329
Литература	333
Предметный указатель	333

из растворов без их фазового превращения, они могут служить исходными продуктами для получения селективных хелатообразующих полиамфолитов и поликомплексонатов, уже нашедших применение в катализе, лигандной хроматографии и других областях.

Особое значение имеет возможность использования комплексов для решения проблемы рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды, создания новых типов эффективных катализаторов для синтеза химических и биохимических веществ.

Синтетические ионообменные смолы, способные селективно поглощать катионы и анионы из растворов электролитов, были открыты Адамсом и Холмсом [1] еще в 1935 г. и использовались только для разделения катионов и анионов. В дальнейшем возникла необходимость создания ионитов, способных избирательно поглощать отдельные ионы или группы ионов из растворов.

Для решения этой задачи ученые разных стран ведут работы по созданию ионитов сетчатой структуры, содержащих специфические ионогенные группы, обладающие индивидуальными избирательными сорбционными свойствами по отношению к различным ионам.

Однако исследования, проведенные Скогсайдом [2], Смирновым и Блувштейном [3], Клячко [4], Мейнгардом [5], Меллором [6] и др. по синтезу селективных ионообменников (комплекситов) введением специфических групп в матрицу полимера, не дали желаемых результатов, поскольку вводимые комплексообразующие группы при формировании полимера сетчатой структуры в большинстве случаев теряют свою специфичность.

Несмотря на перспективность этого направления, в настоящее время еще не удалось получить высококачественные ионообменники с индивидуальной избирательностью к отдельным ионам. Поэтому объектами исследования оказались иониты, предназначенные для проведения обычных ионообменных процессов, тем более, что рядом исследователей были установлены комплексообразующие свойства таких ионитов.

Так, еще в 1939 г. [7] Грисбах высказал предположение об образовании при ионном обмене веществ различной степени диссоциации, а в дальнейшем же [8] сообщил о хелатообразующих свойствах полимеров, содержащих разноименные ионогенные группы. Грегор с сотр.

ВВЕДЕНИЕ

Высокомолекулярные органические соединения сетчатого (трехмерного) строения, функциональные группы которых в полимерных растворителях ионизируются (что приводит к сорбции ими компонентов раствора за счет реакции ионного обмена), как известно, называются ионитами.

Функциональные группы большинства ионитов (низко- и среднеосновных анионитов; слабо- и среднекислотных катионитов, амфолитов) не только ионизируют, но и обладают электронодонорными свойствами. При контакте таких ионитов с молекулами и ионами (например, с ионами переходных металлов), имеющими вакантные орбитали, происходит их сорбция в результате донорно-акцепторного (координационного) взаимодействия. Иониты, функциональные группы которых обладают электронодонорными свойствами, называются комплексообразующими ионитами или комплексидами. Сорбция ионов переходных металлов такими ионитами происходит в результате одновременно протекающего ионного и координационного или только координационного взаимодействия.

При сорбции ионов переходных металлов в результате координационного взаимодействия образуются закомплексованные формы ионитов — ионитные комплексы, или, точнее, сетчатые поликомплексонаты, обладающие новыми по сравнению с исходными ионитами свойствами. По существу, они могут рассматриваться как новый класс полимеров.

Среди сетчатых химически-активных полимеров комплексы занимают ведущее место, так как с их помощью осуществляются гетерогенные химические реакции комплексообразования, селективное разделение переходных металлов, концентрирование микроэлементов

[9, 10], занимаясь синтезом и исследованием комплексообразующих селективных ионитов, исследовал комплексообразующие свойства карбоксилсодержащих катионитов, полученных на основе полиметакриловой и полиакриловой кислот. Салдадзе [11] наблюдал комплексообразование с ионами переходных металлов слабоосновных анионитов. Эти работы явились фундаментом для дальнейшего развития исследований комплексообразования сетчатых ионообменных полимеров.

В настоящее время накопилась достаточно обширная информация о синтезе комплексообразующих ионитов, влиянии состава раствора, химической и физической природы ионитов на процесс сорбции, о свойствах образующихся соединений. Эта информация позволяет судить о механизме и кинетике комплексообразования в фазе ионитов, о влиянии структурных факторов, электростатических эффектов на процесс сорбции в результате комплексообразования. Изучение более сложных явлений стало возможным благодаря использованию современных химических, физико-химических и физических методов, а также различных подходов к обработке экспериментальных результатов, в частности расчета состава и устойчивости комплексов.

Установлено, что не только природа исходных мономеров определяет селективность полученных на их основе сорбентов, так как регулируя при синтезе полимера степень структурирования, используя мостикообразователи, которые способны изменять внутри- и межцепные взаимодействия, модифицируя структуру полимера введением инертного растворителя, можно получать селективные иониты с заданными свойствами. Точно так же, регулируя структуру координационного центра, можно получать металлосодержащие иониты с заданными кинетико-основными, сорбционными, окислительно-восстановительными, каталитическими свойствами. Исследования свойств комплексов способствуют развитию науки в области изучения каталитических процессов, идущих в живом организме, поскольку селективные и комплексообразующие сетчатые полимеры во многих случаях могут служить моделью клетки, а полученные на их основе ионоселективные мембраны позволяют моделировать мембранные процессы в живом организме.

Теоретическим и практическим исследованиям комп-

лексообразующих полимеров — комплексов посвящено большое число работ, однако изложенные в них результаты требуют обобщения.

Авторы настоящей монографии поставили своей задачей частично восполнить указанный пробел и этим способствовать формированию нового направления — химии сетчатых комплексообразующих полимеров.

В монографии освещаются в основном результаты многолетних исследований, проводимых в научно-исследовательском институте пластических масс под руководством авторов. В проведении исследований принимали участие З. Г. Демантерик, В. Б. Каргман, Г. Д. Асамбалдзе, Л. П. Карапетян, Т. В. Меквабишвили, Т. К. Брудкус, Н. Б. Галицкая, Л. Д. Слабая, Э. Т. Бойко, И. В. Портных и др. Всем им авторы выражают благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davies C. W. — Chem. a. Ind., 1948, № 4, p. 51.
2. Skogseid A. Nocr. Derivate, ov Polystyrol. S. 7. Oslo, 1948.
3. Смирнов А. С., Блудштейн М. М. — ДАН СССР, 1950, т. 70, с. 449, 451.
4. Клячко В. А. — ДАН СССР, 1951, т. 81, с. 235—237.
5. Hale D. K. — Research, 1956, v. 9, p. 104.
6. Mellor D. P. — Austral. J. Sci., 1950, v. 12, p. 183.
7. Grissbach R. — Ztschr. Ver deut. Chem., 1939, № 31.
8. Grissbach R. — Angew. Chem., 1954, Bd. 66, S. 17—27.
9. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loeb E. M. — J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 366.
10. Gregor H. P. — Angew. Chem., 1952, Bd. 64, S. 341; 1954, Bd. 66, S. 142.
11. Салдадзе К. М., Демантерик З. Г., Климова З. В. — В кн.: Исследования в области ионообменной хроматографии. М., Наука, 1957, с. 48—55.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСИТОВ*

Комплекситы, как и остальные нониты, выпускаются в виде сферических гранул или частиц неправильной формы гелевой и пористой структуры. Комплекситы трехмерной (сетчатой) структуры получают тремя способами: полимераналогичными превращениями синтетических сополимеров, полимеризацией и поликонденсацией соединений, содержащих ионогенные группы.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСИТОВ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Для полимераналогичных превращений в качестве исходного сырья используют сополимеры моно- и дивинильных мономеров. Наиболее широкое распространение из моно- и дивинильных мономеров получили стирол и технический дивинилбензол. В последнее время все большее практическое применение в качестве дивинильных соединений находят изомеры дивинилбензола и дивинилбензол.

Таким образом, сополимер является промежуточным для получения комплексита. Поэтому целесообразно сначала рассмотреть синтез и свойства сополимеров стирола и дивинильных соединений, а затем комплекситов, полученных на их основе.

Сополимеры стирола гелевой структуры

*Сополимеры стирола
с техническим дивинилбензолом*

Технический ДВБ содержит примерно 20—23%

n-ДВБ, 35—38% *m*-ДВБ, 11—15% *n*-этилстирола, 20—25% *m*-этилстирола, 5—5,5% *n*- и *m*-дивинилбензола, которые также могут полимеризоваться с различными скоростями [1, 2]. Стирол и дивинилбензол, смешанные в заданных соотношениях, полимеризуются в присутствии инициатора радикального типа (чаще всего перекиси бензоила) с образованием сополимера сетчатого строения. Однако практически получение только сополимера стирола с дивинилбензолом с параллельными цепями, однородными и поперечными связями маловероятно, так как при сополимеризации возможна гомополимеризация стирола и дивинилбензола. Было показано [3—8], что гомополимеризация исходных мономеров происходит с различной скоростью. Так, гомополимеризация ДВБ протекает быстрее, чем гомополимеризация стирола. Кроме того, соотношение звеньев моно- и дивинильного мономеров в сополимере не соответствует их соотношению в исходной реакционной смеси. Структура полученного сополимера зависит прежде всего от способности мономеров к совместной полимеризации, что определяется строением обоих мономеров и значением констант сополимеризации r_1 и r_2 . Дивинилбензол обладает большей активностью при сополимеризации со стиролом [9], поэтому пространственная сетка сополимера, полученного в начале процесса, обогащается дивинилбензольными звеньями, количество которых в сополимере к концу процесса уменьшается, и сополимер обогащается стирольными звеньями. Следовательно, в сополимере имеется неравномерное распределение поперечных связей макромолекул. Это так называемые химические узлы [10]. Одновременно с образованием химических узлов возникают физические узлы, появляющиеся вследствие механического перепутывания продольных цепей и электростатического и межмолекулярного взаимодействия [6]. С увеличением числа химических узлов возрастает вероятность появления и физических узлов.

Несоднородность структуры (и проницаемости) сополимера стирола с техническим дивинилбензолом отрицательно влияет на свойства получаемых на их основе ионитов и комплекситов. В связи с изложенным одни работы ведутся по замене технического ДВБ чистыми изомерами ДВБ, другие — по замене ДВБ новыми сшивающими агентами [2].

* Глава написана К. М. Салдадзе.

Сополимеры стирола с изомерами дивинилбензола

Как известно, для реакций радикальной полимеризации характерно явление геля-эффекта, связанное с самоускорением полимеризации при увеличении вязкости реакционной массы [6, 10—15]. При получении сетчатых сополимеров значение геля-эффекта особенно велико, поскольку гелеобразование наступает на ранних стадиях полимеризации [16, 17].

Предпринятые Салдадзе и соотр. исследования [18] кинетики сополимеризации стирола с изомером *n*- и *m*-ДВБ и с техническим ДВБ при иницировании перекисью бензоила в изотермических условиях по конверсии в трехмерный сополимер показали различие в характере процесса при сшивании изомерами и техническим ДВБ.

Взаимодействие стирола с *n*-ДВБ имеет ярко выраженный автокаталитический характер (гель-эффект). При взаимодействии стирола с *m*- и техническим ДВБ геля-эффект выражен в значительно меньшей степени, в результате чего максимальное превращение в трехмерный полимер быстрее достигается при сополимеризации стирола с *n*-ДВБ (по сравнению с двумя другими мономерами) (рис. 1.1).

Присоединение по двойной связи происходит быстрее в системе стирол — *n*-ДВБ и после достижения геля-точки.

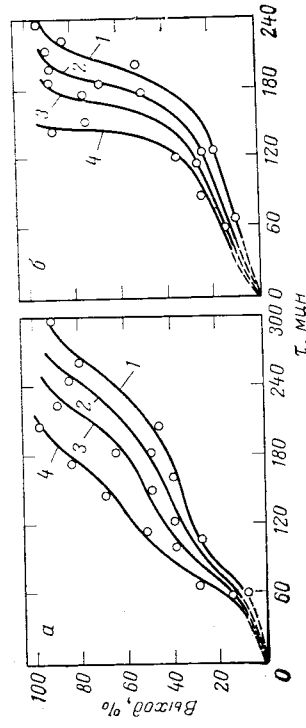
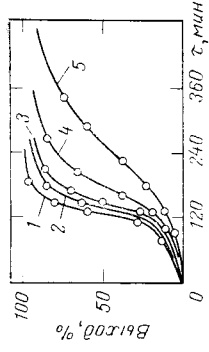


Рис. 1.1. Кинетика сополимеризации стирола с *n*-ДВБ (а) и *m*-ДВБ (б):
1 — 6% (мол.) ДВБ; 2 — 8%; 3 — 10%; 4 — 12% (мол.) ДВБ.

Рис. 1.2. Кинетика сополимеризации стирола с 6% (мол.) *n*-ДВБ в присутствии *n*-ДЭБ (в % от массы мономеров):
1 — 0; 2 — 2; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 20.



При одинаковом количестве вводимого бифункционального мономера скорость исчезновения и количества оставшихся двойных связей в конечном продукте различные. В случае *m*-ДВБ происходит полное расхождение двойных связей, тогда как при использовании *n*-ДВБ в конечном продукте остаются непрореагировавшие двойные связи.

Сравнительные исследования сополимеризации стирола с *m*- и *n*-ДВБ показали, что наряду с реакционной способностью мономера большое влияние на скорость полимеризации оказывают вязкость среды, эффективность иницирования и пространственное расположение двойных связей.

Высокий геля-эффект при сополимеризации стирола с *n*-ДВБ подтверждается другими исследованиями [19]. При добавлении в систему *n*-диэтилбензола (*n*-ДЭБ) геля-эффект значительно уменьшается и увеличивается время максимального превращения в пространственный полимер. Этим объясняется низкий геля-эффект в системе стирол — технический ДВБ.

Автокаталитический характер процесса сополимеризации стирола с *n*-ДВБ в присутствии *n*-ДЭБ менее выражен (рис. 1.2). Это объясняется тем, что в присутствии растворителя образующиеся полимерные цепи находятся все время в набухшем состоянии и диффузия макрорадикалов осуществляется легче, чем в отсутствие *n*-ДЭБ. Как известно, автокатализ вызывается замедлением диффузии макрорадикалов и связанным с этим уменьшением скорости обрыва. В то же время *n*-ДЭБ играет роль телогена, который входит в растущие цепи полимера. При этом в образующейся трехмерной структуре будет меньше количество поперечных связей. Поскольку температура стеклования T_g сополимера стирола с ДВБ зависит от числа поперечных сшивок, полученный в присутствии *n*-ДЭБ сополимер должен иметь

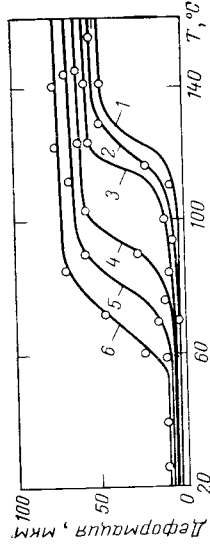


Рис. 1.3. Термомеханические кривые сополимеров стирола с 4% (мол.) *n*-ДВБ, синтезированных в присутствии с *p*-ДЭБ (в % от массы мономеров): 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 10; 6 — 20.

T_c тем ниже, чем большее количество разбавителя было введено в реакционную систему. Эта закономерность смещения T_c в сторону низких температур при увеличении количества *n*-ДЭБ иллюстрируется рис. 1.3, на котором показаны термомеханические кривые сополимеров стирола с 6% (мол.) *n*-ДВБ, полученных в присутствии 1—20% *n*-ДЭБ.

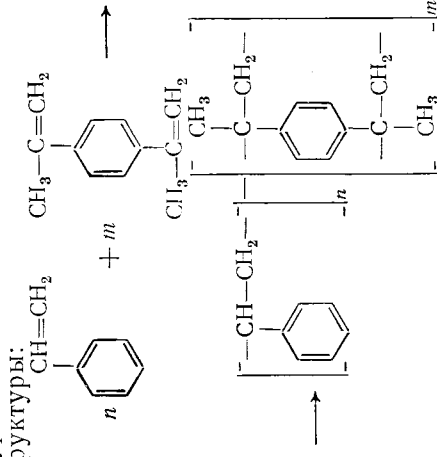
На основе стирола с изомерами ДВБ с добавлением телогенов могут быть получены сополимеры с повышенной степенью набухания и проницаемостью. Доказано [10, 19], что хорошим телогеном для получения сополимера стирола с ДВБ является четыреххлористый углерод. При этом скорость полимеризации уменьшается так же, как и при проведении сополимеризации в присутствии сольватирующего растворителя. Возрастающие концентрации телогена, являющегося в значительной степени сольватирующим растворителем в системе полимера, приводит к увеличению степени набухания сополимера [20] разрыхленной структуры. Это позволяет в мягких условиях проводить реакции полимераналогичных превращений. Практикуют также при сополимеризации стирола с ДВБ введение в систему полимеризующихся полярных добавок [12, 21—25].

Таким образом, при наличии чистых изомеров *n*-ДВБ и *m*-ДВБ [24], обладающих различными свойствами, путем комбинирования их, а также добавкой телогенов, полимеризующихся полярных мономеров или сольватирующих разбавителей, можно получить разнообразие сополимеров стирола с ДВБ различного строения и

различной степени набухания. На их основе путем полимераналогичного превращения можно получить большой ассортимент высококачественных комплексов.

Сополимеры стирола с диизопропенилбензолом (ДПБ)

В последние годы для синтеза сополимеров гелевой структуры применяют в качестве сшивающего агента диизопропенилбензол (ДПБ), практически не обладающий способностью к гомополимеризации [25]. При сополимеризации стирола с ДПБ радикальным методом (температура 60—110 °C) получается сополимер трехмерной структуры:



В ряде работ установлено [26—29], что в процессе сополимеризации стирол проявляет более высокую реакционную способность, чем ДПБ. Пашков и Люстгартен с сотр. [26, 27] показали, что при увеличении концентрации ДПБ в реакционной смеси время гелеобразования возрастает. Таким образом, при сополимеризации со стиролом ДПБ проявляет гораздо меньшую реакционную способность по сравнению с ДВБ. Следствием этого является большая конверсия в трехмерный полимер (в момент гелеобразования) при сополимеризации стирола с ДПБ, чем при сополимеризации стирола с ДВБ. Автокатализ в системе стирол—ДПБ выражен также слабее, чем в системе стирол—ДВБ. Повышение температуры реакции несколько увеличивает ее скорость. Ускорение процесса сополимеризации ярко выражено в случае более низкой концентрации ДПБ и существенно

уменьшается при ее увеличении. Следовательно, ДПБ в указанной системе является неактивным мономером, сглаживающим гель-эффект.

Тевлина с сотр. [30, 31] установили высокую степень чередования элементарных звеньев стирола и ДПБ в их сополимерах. Значения констант сополимеризации со стиролом *m*-ДПБ и *n*-ДПБ свидетельствуют о том, что для обеих полимеризующихся систем характерна более высокая реакционная способность стирола по сравнению с изомерами диизопропенилбензола. Сополимер обогащен стиролом уже на ранних стадиях реакции.

Различное поведение сшивающих агентов ДВБ и ДПБ при сополимеризации со стиролом оказывает существенное влияние и на свойства получающихся сополимеров. Если увеличение содержания ДВБ в реакционной смеси приводит к снижению степени набухания сополимера, то для сополимера стирол—ДПБ наблюдается снижение степени набухания только при увеличении количества ДПБ до 20—30%. Дальнейшее увеличение содержания ДПБ в реакционной смеси приводит к повышению степени набухания сополимера. Пепорреактивированный мономер является активным телогеном сольватирующего типа [31]. Все это приводит к тому, что сополимеры стирола с ДПБ имеют большую степень набухания по сравнению со стирол-дивинилбензольными сополимерами.

Для сополимеров стирола с диизопропенилбензолом характерна некоторая разрыхленность, макромолекулярной структуры [2], которая является следствием протекания реакций передачи цепи на ДПБ и наличия метильного заместителя в молекуле ДПБ, препятствующего плотной упаковке макромолекул.

Диизопропенилбензол дает возможность получения полимерных матриц изопористой структуры [28, 29] с высокими кинетическими и сорбционными характеристиками.

Сополимеры стирола пористой структуры

Большая активность дивинилбензола в реакциях сополимеризации со стиролом приводит, как указывалось выше, к значительной неоднородности сополимера гелевой структуры. Применение чистых изомеров дивинилбензола также не решает этой проблемы. Поэтому

стирол-дивинилбензольная матрица гелевой структуры имеет низкую проницаемость для химических реагентов в процессах полимераналогичных превращений. Ионы, полученные на основе такой матрицы, обладают не-удовлетворительными кинетическими характеристиками, их ионогенные группы недоступны для сорбции крупных ионов.

Значительного улучшения проницаемости стирол-дивинилбензольных матриц удастся достичь путем придания им пористости.

Физическая структура пористых сополимеров определяется природой порообразователя и концентрацией дивинильных мономеров.

В зависимости от природы порообразователя сополимеры получают следующими способами:

полимеризацией в присутствии добавок, разлагающихся при нагревании с выделением газообразных веществ; полимеризацией в присутствии высокомолекулярных порообразователей [32, 33];

полимеризацией в присутствии низкомолекулярных порообразователей — непольмеризующихся разбавителей сольватирующего или несольватирующего типа [10, 32, 34—37].

Из перечисленных способов получения пористых стирол-дивинилбензольных сополимеров большое применение находят порообразователи в виде сольватирующих (толуол) или несольватирующих (*n*-гептан, изооктан и др.) разбавителей, а также высокомолекулярных соединений (например, полистирол).

Наибольшее практическое применение нашел способ проведения сополимеризации стирола с ДВБ в присутствии порообразователей несольватирующего типа. Этот способ получения макропористых структур сополимеров разработан и внедрен НИИ пластмасс под руководством Пашкова и Люстгартен [34].

Пористые сополимеры, синтезированные в присутствии несольватирующих порообразователей, представляют собой высокодисперсные структуры. Формирование этих структур обусловлено тем, что на определенной стадии сополимеризации образуется сополимер, нерастворимый и практически не набухающий в смеси непрореагировавших мономеров и порообразователя. В результате система становится пересыщенной в отношении сополи-

мера, и из такой системы выделяется в виде высокодисперсных частиц новая полимерная фаза.

Удельная поверхность полимера является функцией степени пересыщения, реализуемой в системе в процессе образования этой структуры. Чем выше степень пересыщения, при которой происходит разделение фаз, тем больше должна быть дисперсность (удельная поверхность) конечной структуры [38].

Стремление системы к минимальной свободной поверхностной энергии приводит к тому, что в определенных условиях из-за срастания, переплетения, прорастания выделяющихся частиц новой полимерной фазы образуется непрерывная пространственная пористая полимерная структура, обладающая определенной прочностью. Чем выше при прочих равных условиях разбавление исходной смеси мономеров порообразователем, тем выше должен быть суммарный объем пор сополимера. Однако чрезмерный избыток порообразователя может препятствовать созданию непрерывной пространственной пористой полимерной структуры. В таком случае образующийся сополимер выделяется в виде высокодисперсных, не связанных друг с другом частиц, и в итоге образуются не пористые полимеры, а порошок.

Описанные закономерности отчетливо проявляются при исследовании пористых сополимеров стирола и ДВБ [39, 40]. На рис. 1.4 представлены результаты графические при исследовании удельной поверхности графических сополимеров стирола и технического ДВБ. Измерения удельной поверхности проводились методом низкотемпературной сорбции азота. Образцы предварительно экстрагированы ацетоном, а затем высушены до постоянной массы при 60—65 °С. Как видно из рис. 1.4, а, б, сополимеризацией стирола с техническим ДВБ, осуществляемой в присутствии такого несольватирующего порообразователя, как, например, *n*-гептан, можно получить полимерные матрицы с пористостью до нескольких сот квадратных метров на 1 г сухого сополимера.

Удельная поверхность сополимера зависит как от степени разбавления исходной смеси мономеров порообразователем (рис. 1.4, а), так и от содержания сшивающего агента (рис. 1.4, б), так и от степени разбавления исходной смеси мономеров порообразователем (рис. 1.4, б). Существенные значения удельной поверхности достигаются только у сополимеров, в которые введено не менее 8% (масс.) технического

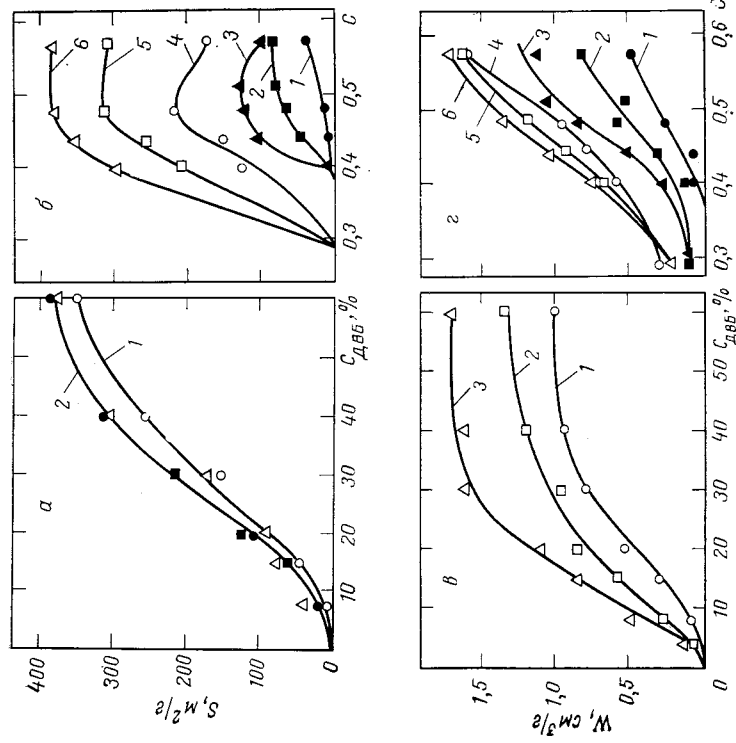


Рис. 1.4. Зависимость удельной поверхности (а, б) и суммарного объема пор (в, г) сополимеров стирола и технического ДВБ от содержания в них ДВБ (а, б) и от количества *n*-гептана, использованного для их модификации (в, г)

$$C = \frac{\text{мл (стирол + ДВБ)} + \text{мл } n\text{-гептана}}{\text{мл } n\text{-гептана}}$$

а, б: 1 — $C=0,44$; 2 — $C=0,48$; 3 — $C=0,57$; 6, г: 1 — 8% ДВБ; 2 — 15%; 3 — 20%; 4 — 30%; 5 — 40%; 6 — 60% ДВБ.

ДВБ (рис. 1.4, б). Введение в исходную смесь стирола и ДВБ значительных количеств таких порообразователей, как, например, алифатические углеводороды, приводит к тому, что образующийся сополимер практически не набухает в жидкой фазе полимеризующей системы. Для получения сополимеров, обладающих внутренней дисперсностью, необходимо определенное количество

го ДВБ, были проверены на примере сополимеров стирола и изомера *n*-ДВБ.

Установлено [42, 43], что зависимости удельной пористости и суммарного объема пор от содержания *n*-ДВБ и от количества вводимого при синтезе поробразователя (*n*-гептана) имеют одинаковый характер (рис. 1.5). Однако у сополимеров с *n*-ДВБ максимальная удельная поверхность достигается при меньших добавках поробразователя, а суммарный объем пор и средний эффективный радиус пор несколько выше, чем у аналогичных образцов с техническим ДВБ.

Результаты, полученные для сополимеров, шитых *n*-ДВБ, подтверждают известное представление [15] о том, что *n*-ДВБ является более эффективным сшивающим агентом, чем технический ДВБ (рис. 1.5, в, д). Поскольку суммарный объем пор у сополимеров с *n*-ДВБ выше, чем у сополимеров с техническим ДВБ, то средний эффективный радиус пор, рассчитанный из соотношения $r = 2(W/S) \cdot 10^4$, как правило, при прочих равных условиях выше у сополимеров, шитых *n*-ДВБ (рис. 1.5, д, е).

Пористые сополимеры также получают полимеризацией моно- и дивинильных мономеров в присутствии высокомолекулярных веществ. В этом случае механизм образования пористости также объясняется фазовыми равновесиями. В работе [34] показано, что в системе стирол — ДВБ — полистирол, несмотря на идентичность сегментов полимерных цепей в сетке и сегментов молекул разбавителя — полистирола, уже сравнительно малые концентрации поробразователя вызывают возникновение макропористости; при этом эффективность полистирола значительно возрастает с увеличением его молекулярной массы. Поэтому принято, что нижний предел молекулярной массы полистирола, пригодного для порообразования, составляет $5 \cdot 10^4$ при содержании сшивающего агента 10%. При молекулярной массе до $(7-8) \cdot 10^4$ степень сшивания снижается до 5% при концентрации полистирола 20% (масс.). При увеличении степени сшивания до 10% количество полистирола снижается до 6-7% (масс.).

Таким образом, высокомолекулярные вещества являются более эффективными поробразователями, чем низкомолекулярные. Соплимеры, полученные на основе низкомолекулярного поробразователя, имеют более

порообразователя. Это количество уменьшается с увеличением степени сшивания сополимера. Установлено, что при содержании 8, 15, 20 и 30% технического ДВБ минимальное количество *n*-гептана составляет соответственно 70, 60, 60 и 50 г на 100 г смеси стирола и технического ДВБ.

При разбавлении системы поробразователем исходная концентрация мономеров и скорость сополимеризации снижаются [41], вследствие чего уменьшается пористость и снижается дисперсность образующейся полимерной структуры.

Как известно, удельная поверхность сополимера зависит от суммарного объема пор (рис. 1.4, в, г). Суммарный объем пор сополимера стирола с техническим ДВБ так же, как и их удельная поверхность, зависит от содержания ДВБ и от количества поробразователя (*n*-гептана). Однако влияние этих факторов на суммарный объем и на удельную поверхность различно. При постоянном содержании ДВБ по мере увеличения поробразователя суммарный объем пор сополимеров непрерывно возрастает, в то время как удельная поверхность этих же сополимеров, достигнув максимального значения, либо прекращает увеличиваться, либо снижается (рис. 1.4, б). Напротив, при постоянном количестве поробразователя (рис. 1.4, г) с увеличением количества сшивающего агента удельная поверхность возрастает, а суммарный объем пор существенно увеличивается только до содержания ДВБ, равного 30%, после чего его рост практически прекращается.

С повышением степени сшивания сополимеров возрастает устойчивость их структуры. Чем выше содержание ДВБ в сополимере, тем жестче его структура, тем выше суммарный объем пор, сохраняемый сополимером при удалении поробразователя.

Таким образом, исследование пористой структуры сополимеров стирола и технического ДВБ позволило выявить некоторые закономерности, определяющие характер пористости таких полимерных материалов. Однако многокомпонентность и непостоянство состава технического ДВБ являются часто причиной непостоянства структуры сополимеров, синтезированных на его основе. Поэтому закономерности, установленные при изучении пористой структуры сополимеров стирола и техническо-

тонкие (мелкие) поры, чем сополимеры, полученные в присутствии высокомолекулярного разбавителя [44].

Удаление высокомолекулярного порообразователя из сополимера проводят экстракцией растворителями, что усложняет процесс изготовления сополимера, поэтому более распространенными в практике являются сольватирующие и несольватирующие низкомолекулярные порообразователи, удаляемые из сополимера острым паром [39, 40].

Хлорметилированные сополимеры стирола с дивинилбензолом (ХМС)

Сетчатые комплексы получают в основном из сополимера стирола с ДВБ, предварительно обработанного монохлордиметиловым эфиром [1]. Для повышения реакционной способности галогеналкилированного сополимера в него вводят бром- или иодметильные группы, обрабатывая монобром- или моноиодметильным эфиром [45—47]. Исследован [48] также процесс хлорметилирования сополимеров стирола с *n*-изомером ДВБ с помощью монохлордиметилового эфира. Установлено, что скорость реакции хлорметилирования сополимера понижается с увеличением числа поперечных связей *n*-ДВБ в сополимере, а с возрастанием степени хлорметилирования увеличивается жесткость сетки сополимера. Количество хлорметильных групп в сополимере стирола с 2% *n*-ДВБ составляет всего 50% от теоретически возможного, с 5% *n*-ДВБ оно возрастает до 61%, с 10% *n*-ДВБ — до 65 и с 14% *n*-ДВБ — до 73% [49]. Следует указать, что хлорметилирование сополимеров стирола и *n*-ДВБ монохлордиметиловым эфиром проходит в условиях интенсивного набухания сополимера, благодаря чему в ходе реакции хлорметилирования снижается взаимодействие между звеньями соседних цепей матри-

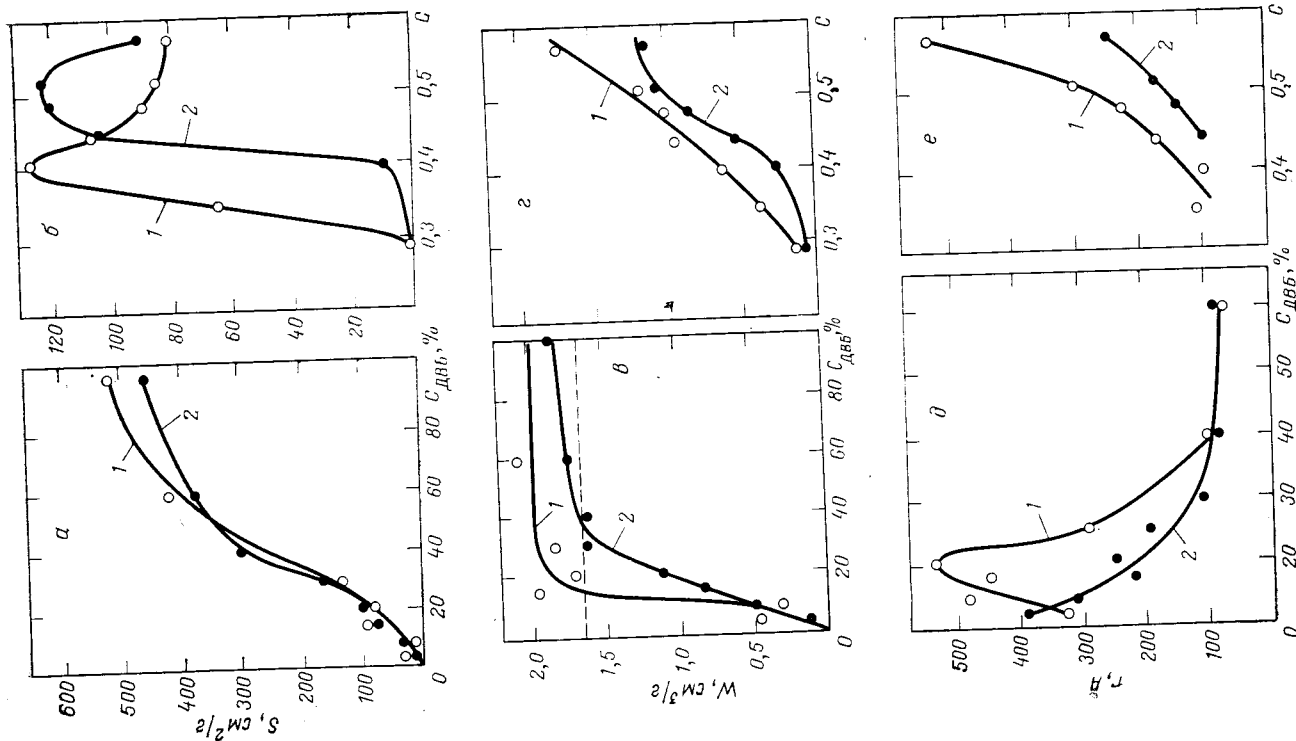


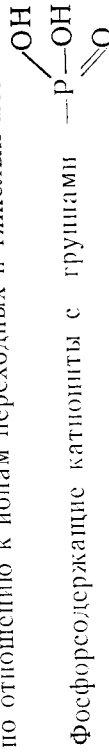
Рис. 1.5. Зависимость удельной поверхности (*а, б*), суммарного объема пор (*в, г*) и среднего эффективного радиуса пор (*д, е*) сополимеров стирола и *n*-ДВБ (*1*) или технического ДВБ (*2*) от содержания в них ДВБ (*а, в, д*) и от количества *n*-гептана (*с*), использованного для их модификации (*б, г, е*):
а, в, д — $C = 0.57$; *б, г, е* — $C_{ДВБ} = 20\%$.

цы сополимера, особенно с увеличением количества *n*-ДВБ.

На основе высококачественных хлорметилированных сополимеров стирола с ДВБ или же с другими сшивающими агентами путем полимераналогичных превращений создан большой класс ссечатых полимерных комплексов с высоким физико-химическими и комплексобразующими характеристиками.

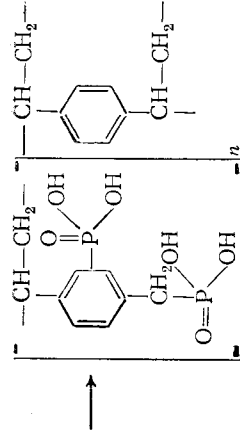
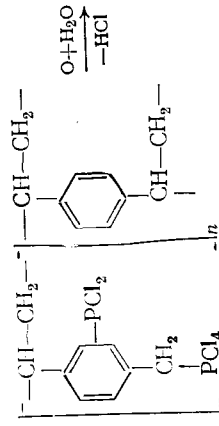
Средне- и слабокислотные комплексы на основе хлорметилированных сополимеров стирола с ДВБ

Из известных слабокислотных комплексов, полученных путем полимераналогичных превращений, наиболее изученными являются фосфорнокислотные катионы, обладающие комплексобразующими свойствами по отношению к ионам переходных и тяжелых металлов.



следует относить к катионитам средней кислотности, поскольку фосфоновая группа имеет две степени ионизации: сильноокислотную (универсальную) и слабоокислотную (селективную). Фосфорнокислотные комплексы получают путем фосфорилирования треххлористым фосфором сополимера стирола и дивинилбензола гелевой или пористой структуры с последующим омылением сополимера в присутствии окислителей [50].

Фосфорнокислотный полимер получают также путем фосфорилирования хлорметилированного сополимера треххлористым фосфором в присутствии катализатора хлорида алюминия, затем сополимер омыляют в присутствии окислителей (например, азотной кислоты):



Большое влияние на физико-химические свойства катионита и на его реакционную способность оказывают структура и свойства сополимеров, а также условия проведения процесса полимераналогичных превращений. При фосфорилировании гелевого сополимера возникают дополнительные связи, вызывающие увеличение общего числа поперечных связей полимера [51, 52]. Такие связи не образуются при фосфорилировании пористых сополимеров вследствие жесткости их полимерной матрицы. При проведении реакций превращения в присутствии растворителей полностью исключается содержание неактивных фосфорнокислых групп в гелевом полимере [52]. Недостаточная степень окисления пористого фосфорилированного сополимера приводит к образованию побочных PO_2 -групп [53]. Увеличение концентрации азотной кислоты более 30% вызывает разрушение в фазе сополимера с образованием фенольных гидроксидов [54].

В процессе полимераналогичных превращений происходит изменение характера и степени пористости сополимера, что объясняется переулавкой полимерных цепей в процессе химической реакции [54, 55]. Однако в работе [56] показано, что в определенных условиях можно получить фосфорнокислый ионит с группой $-\text{PO}(\text{OH})_2$ той же пористости, что и исходный сополимер. Пористая структура фосфорсодержащего полимера, имеющая высокоразвитую внутреннюю поверхность, приводит к увеличению скорости сорбции ионов по сравнению с гелевой в 2—3 раза [57, 58], а ограниченное набухание жесткого полимерного каркаса — к высокой осмотической стабильности комплексиата при сорбции и регенерации [59].

Наличие в фазе ионита высокополярной фосфорильной группы $-\text{P}=\text{O}$ дает возможность широкого варьи-

Таблица 1.1. Сорбционные характеристики некоторых фосфорнокислотных комплексов

Марка ионита	Характеристика комплекси	Количество ДВБ, %	Ионообменные свойства 0,1 н. NaOH		Комплексообразующие свойства по ионам Cu^{2+}	
			СОВ, мэкв/г	pK_a	СОВ, мэкв/г	$\lg \bar{K}_{\text{уст}} (n=2)$
КФ-1	Фосфорилированный сополимер стирола с ДВБ	4	8,2	2,6 7,8	3,70	4,40
		8	6,7	2,65 7,70	3,90	3,50
		12	6,3	3,00 8,50	—	2,60
КФ-11	Фосфорилированный сополимер стирола с ДВБ (макропористая структура)	12	5,76	2,75 7,50	4,30	3,90
		20	5,55	2,95	3,90	—
		15	5,50	3,05 7,90	4,1	—
КРФ-5л*	Фосфорилированный сополимер стирола с n-ДВБ	5	9,60	—	3,60	—
СФ-5**	Сополимер стирола с ДВБ, содержащий группы P(O)(OH)_2	5	5,50	3,10 8,40	1,9 (UO_2)	+2 —8
		10	5,96	2,75 7,50	3,00	2,6
КФ-7	Омыленный сополимер ди-β-β'-хлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты, винилацетата с ДВБ	10	4,21	3,00 6,75	3,10	3,6
КФ-8	Омыленный сополимер ди-β-β'-хлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты с ДВБ					

* Катиониты, синтезированные С. Б. Макаровой с сотр. [50, с. 43—50].
 ** Катиониты, синтезированные Ю. А. Лейкиным с сотр. [60].

рования заместителей при атоме фосфора. Введение в матрицу дополнительных комплексообразующих группировок или атомов позволяет синтезировать полимеры, обладающие высокой комплексообразующей способностью. Например, введение алкильных и алкоксильных заместителей в группу фосфоновой кислоты пористого катионита или ее дихлорангирида позволило создать [60—65] ряд высокоселективных монозамещенных комп-

лексообразующих ионитов, проявляющих особую селективность к ионам редкоземельных элементов и тяжелых металлов. Неионогенные фосфорсодержащие полимеры с группами —P=O обладают высокими комплексообразующими характеристиками по отношению к солям тяжелых металлов. Ионообменный процесс на таких полимерах не проходит через стадию сорбции [66].

Известен [67] также тиофосфоновокислый комплексит с ионогенными группами —PS(OH)_2 , полученный путем окисления фосфорилированного сополимера раствором элементной серы и последующим гидролизом. Комплексит обладает высокой сорбционной способностью к ионам Ag и Au. Сорбционные характеристики некоторых фосфорнокислотных катионитов представлены в табл. 1.1.

Не менее эффективным является также путь полимераналогичных превращений сополимера, в процессе которых наряду с ионогенными группами возможно образование дополнительных электронодонорных групп с повышенной электронной плотностью (—OH , C=O , —N<). Последние способствуют более полной реализации ионно-координационных связей активных центров с поливалентными элементами. Представляют интерес би- и трифункциональные комплекситы [68], содержащие, например, ионогенные группы фосфоновой и карбоновой кислот. Их получают фосфорилированием ацилированных шитых полистирольных сополимеров. Бифункциональные комплекситы с группами фосфорной и карбоновой кислот получают окислением фосфорнокислого катионита.

Низкоосновные комплекситы на основе хлорметилированных сополимеров стирола с ДВБ

Путем аминирования аммиаком, первичными и вторичными аминами хлорметилированного сополимера стирола с ДВБ получают многочисленные аниониты с комплексообразующими свойствами. Например, аминирова-

Т а б л и ц а 1.2. Сорбционные характеристики некоторых низкоосновных комплексов, полученных на основе сополимеров стирола с 8% ДВБ

Марка ионита	Характеристика комплексианта	Полимеризация структура	Ионообменные свойства по 0,1 н. HNO ₃		Комплексообразующие свойства по ионам Cu ²⁺	
			COE, экв/г	\bar{K}_b	CE, экв/г	$\lg K_{уст}$ (n = 2)
АН-15	Аминированный аммиаком стирола и ДВБ	Гелевая	5,55	5,53	0,65	4,80
АН-18	Аминированный диметиламиноом ХМС стирола и ДВБ	»	4,50	5,35	0,25	4,55
АН-221	Аминированный этилдиамином ХМС стирола и ДВБ	Макропористая	9,35	6,20	4,60	—
АН-511	Аминированный диэтилдиамином ХМС стирола и ДВБ	»	6,04	6,25	2,57	7,24

Зарубежные аналоги: Amberlite JR-45, Amberlite JRA-93, Amberlist A-21, Dowex-3, Duolite A-14, Jnas A-20, Lewatit MP-60.

нием диметиламиноом получен анионит АН-18, аминированием этилдиамином — АН-22, аминированием гексаметилендиамином — АН-21, аминированием полиэтиленполиамином — полифункциональный анионит АН-19.

Аналогично могут быть получены многочисленные аммосодержащие полимеры с комплексобразующими свойствами. Аминирование хлорметилированных сополимеров проводится в среде диоксиана, бензола, толуола, метанола. Кинетика аминирования хлорметилированных сополимеров третичными аминами зависит от степени набухания сополимера и активности аминогрупп. Характер радикалов при третичном атоме азота влияет на его активность в реакции замещения атомов хлора и на степень ионизации аминогрупп анионита [10]. Пористые низкоосновные комплексы получают аминированием пористого хлорметилированного сополимера стирола и ДВБ. Сорбционные характеристики некоторых низкоосновных комплексов приведены в табл. 1.2.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСИТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МОНОМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Комплекситы, полученные путем полимераналогичных превращений различных сополимеров, обладают рядом недостатков, к которым следует отнести невысокую механическую прочность и осмотическую стабильность зерна, неравномерность распределения ионогенных групп в зерне полимера, появление побочных групп и сшивок в результате химических превращений. В известной мере указанные недостатки устраняются при получении комплекситов путем сополимеризации моновинильных мономеров, содержащих ионогенные группы, с дивинильными соединениями. Применение таких мономеров упрощает технологично производство полимера, обеспечивает получение монофункциональных комплекситов с равномерным распределением ионогенных групп в макромолекулах полимера.

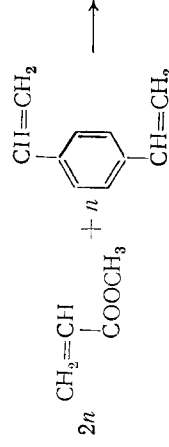
В настоящее время этим методом осуществляется синтез многочисленных комплекситов и ионитов с кислотными и основными свойствами, одновременно обладающими комплексобразующими свойствами.

Сополимеры гелевой структуры

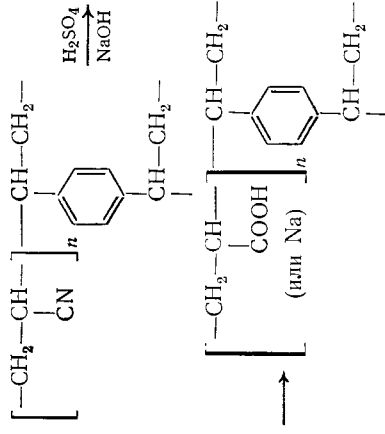
Слабокислотные карбоксилсодержащие комплекситы

Путем сополимеризации непредельных карбоновых кислот или их производных и сшивающего агента — дивинилбензола получают карбоксилсодержащие катиониты, обладающие комплексобразующими свойствами.

В практике широко применяются карбоксильные катиониты, получаемые сополимеризацией эфиров метакриловой (акриловой) кислоты и дивинилбензола [4]. Сополимеризация протекает по реакции



с последующим гидролизом H_2SO_4 или $NaOH$:



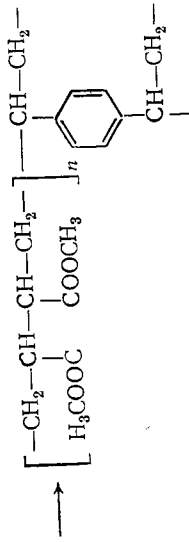
Пористые катиониты являются хорошими комплекси-
тами по отношению к ионам поливалентных металлов и
выпускаются промышленностью.

Коляж [76—78] исследовала возможность получения
карбоксильных катионитов гибридной структуры. В этом
случае сополимеризация метакриловой кислоты с ДВБ
в присутствии порообразователя осуществлялась в гра-
дулах пористых сополимеров стирола и ДВБ при опти-
мальных условиях: содержание ДВБ в исходном сопо-
лимере со стиролом $\leq 10-15\%$, содержание ДВБ в
смеси с метакриловой кислотой $1,5\%$, в качестве поро-
образователя для смеси метакриловой кислоты с ДВБ
использовался *n*-гептан $[13,3\% (об.)]$.

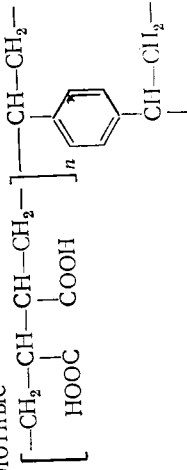
Среднекислотные фосфорсодержащие комплекситы

Сополимеризацией фосфорсодержащих мономеров с
дивинильными соединениями можно получить сетчатые
фосфорорганические комплекситы. Однако это перспек-
тивное направление мало развивается из-за сложности,
возникающей при синтезе таких мономеров, или из-за
высокой способности последних к полимеризации [60].

Слабая, Пашков, Гейтер [79] синтезировали фос-
форнокислотный катионит КФ-7 (см. табл. 1.1) сополи-
меризацией ди- β, β' -хлорэтилового эфира винилфосфо-
ной кислоты, винилацетата и дивинилбензола с после-



При дальнейшем омылении эфирные группы превраща-
ются в кислотные

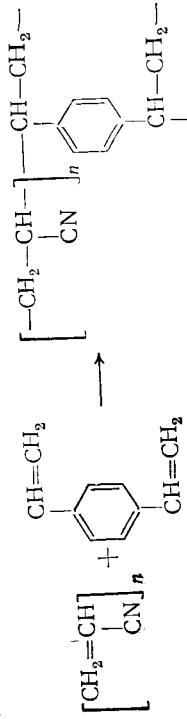


Расположение кислотных групп по типу «голова к
голове» усиливает их комплексобразующие свойства по
отношению к ионам двухвалентных металлов.

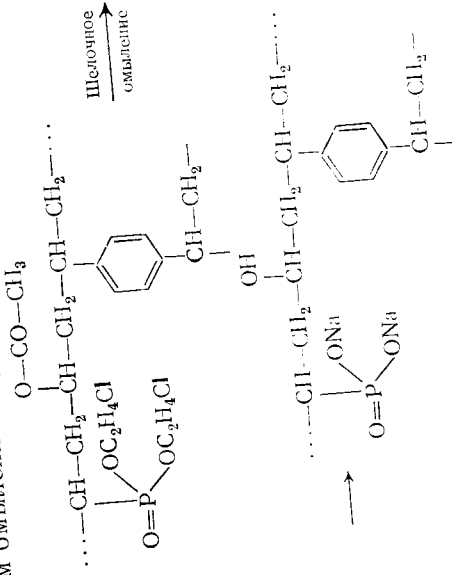
В литературе описаны также полимеризационные
карбоксильные катиониты на основе метакриловой кис-
лоты и производных акриламида [69], на основе малеи-
нового ангидрида, стирола и ДВБ [70].

Высокой комплексобразующей способностью обла-
дают катиониты, полученные сополимеризацией итако-
новой кислоты и ее производных (моно- и диэфиров) с
ДВБ. Получен карбоксильный комплексит на основе
моно- и дибутилитаконата с *n*- и *m*-ДВБ [71—73].

Люстгартен [34] синтезированы пористые карбо-
ксильные катиониты путем гранульной сополимеризации
метакрилата или метилметакрилата и технического ДВБ
в присутствии порообразователя *n*-гептана и некоторых
фракций перегонки нефти. Разработана технология по-
лучения пористого карбоксильного катионита путем со-
полимеризации акрилонитрила с ДВБ (порообразова-
тель изооктан) [74, 75]:



дующим омылением эфирных групп:



КФ-7 обладает хорошими комплексообразующими свойствами к тяжелым металлам, особенно к ионам никеля. Фосфорсодержащие иониты были также получены сополимеризацией дихлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты и винилацетата [80], сополимеризацией хлорангидрида 2-метилбутадиев-1,3-фосфоновой кислоты с ДВБ [72] и сополимеризацией дихлорэтилового эфира пентадифосфоновой кислоты, ДВБ и винилацетата [81, 82]. Во всех этих случаях для получения ионита сополимеры подвергались гидролизу.

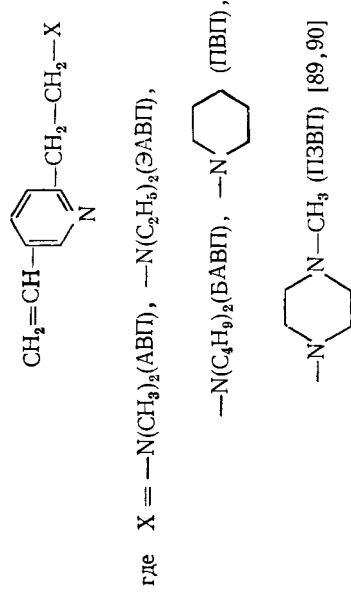
Фосфорсодержащие мономеры винилароматического ряда обладают более высокой, по сравнению с производными олефинового ряда, способностью к полимеризации. Лейкин с сотр. [60, 83-85] путем сополимеризации различных эфиров стиролфосфоновой кислоты и ДВБ с последующим щелочным гидролизом полученных сополимеров синтезировал ряд монофункциональных комплексообразующих ионитов. В случае кислотного гидролиза получается бифункциональный ионит.

Низкоосновные пиридинсодержащие комплекситы

Низкоосновные аниониты, синтезированные на основе винильных производных пиридинов (ВП), обладают комплекссообразующими свойствами, высокой химиче-

ской, термической и радиационной стойкостью. Широкие возможности создания комплексов заданной структуры открываются благодаря использованию производных ВП, содержащих алкильные, аминоалкильные и другие заместители, а также сшивающих агентов различной природы — полярных и неполярных.

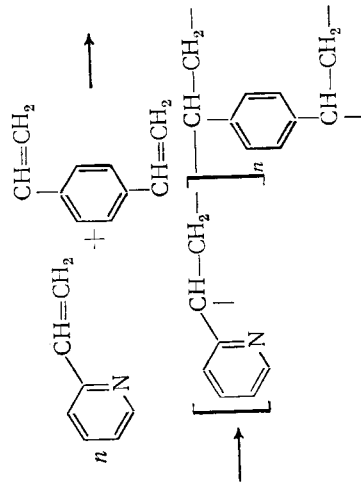
Эти комплекситы получают радикальной сополимеризацией винилпиридинов (ВП) с дивинильными соединениями. В качестве ВП используют 2- и 4-винилпиридины, изомерные алкилвинилпиридины — 2,5-, 6,2-, 4,2-метилвинилпиридины (МВП), 5,2-этилвинилпиридин (ЭВП) [86-88], а также аминозамещенные ВП, содержащие алифатические или гетероциклические аминогруппы различной основности, общей формулы



В качестве дивинильных соединений используют дивинилбензол (ДВБ), *n*-дивинилбензол (*n*-ДВБ) и 2,5-дивинилпиридин (2,5-ДВП), диметакриловые эфиры гликолей, в частности триэтиленгликольдиметакрилат [91, 92].

Низкоосновные комплекситы гелевой структуры на основе винильных производных пиридина получают в основном гранульной сополимеризацией ВП с дивинилбензолом. Процесс иницируют смесью инициаторов радикального типа с различной энергией активации — перекисью бензоила (ПБ) и трет-бутилпербензоата (ТБПБ) [86, 87]; сополимеризацию проводят при 60-90 °С в течение 8-15 ч. Суспензионная среда — водный раствор крахмала, насыщенный хлоридом натрия.

Сополимеризация винилпиридинов и дивинилбензола, например 2-винилпиридина, осуществляется по реакции [1]



Подобным путем получают аннионы гелесвой структуры на основе 2-метил-5-винилпиридина АН-25, 2-винилпиридина АН-23 или 4-винилпиридина АН-40. Изомеры винилпиридина при сополимеризации проявляют разную активность. Активность мономеров с изомерной винильной группой понижается в ряду 4-ВП > 2-ВП > 2,5-МВП соответственно понижению электроной плотности двойной связи в $\gamma > \alpha > \beta$ -изомерах. Активность изомерных алкилазамещенных 2-винилпиридинов понижается в ряду [88] 4,2-МВП > 5,2-ЭВП > 6,2-МВП > 2-ВП.

Введение аминозаместителей в мономеры с винильной группой в β -положении повышает их активность, что обусловлено электронодонорным влиянием аминогрупп. В ряду N-диалкиламинозаместителей с увеличением объема алкильных радикалов реакционная способность мономеров понижается (АВП > ЭВП > БАВП), несмотря на увеличение электронодонорного индуктивного эффекта. Это, вероятно, связано с возрастанием стерических затруднений при реакции сополимеризации.

Скорость процесса радикальной сополимеризации перечисленных мономеров зависит от природы инициатора и его концентрации. Использование при сополимеризации смеси инициаторов позволяет повысить степень превращения. Наиболее эффективно использование смеси двух перекисей при иницировании сополимеризации мономеров, сильно различающихся по активности [88].

При сополимеризации аминозамещенных винилпиридинов с диенами инициаторы перекисного типа не могут быть использованы, поскольку они взаимодействуют с аминогруппами мономеров, что подавляет иницирующее действие образующихся при этом донорно-акцепторных комплексов [93, 94]. Эффективным инициатором является динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) с концентрацией 0,15—0,2 моль/л.

Кинетика сополимеризации ВП с ДВБ имеет автокаталитический характер, присущий трехмерной сополимеризации [89]. По скорости сополимеризации винилпиридины делятся на две группы: 4-ВП, 4,2-МВП и 5,2-ЭВП, которые сополимеризуются со скоростью 20—30% превращения в мин, и 2-ВП, 2,5-МВП и 6,2-МВП, сополимеризующиеся со скоростью 2—5% в мин. Для аминозамещенных винилпиридинов наблюдается понижение максимальной скорости сополимеризации $W_{\text{макс}}$ на стадии автокатализа в ряду мономеров АВП, ПВП, МВП, ЭАВП, БАВП. На последней стадии сополимеризации в процессе автоторможения степень превращения повышается еще на 20—25% и достигает предельной величины, меняющейся в зависимости от аминозаместителя

Таблица 1.3. Сорбционные характеристики низкоосновных комплексов винилпиридинового ряда с различными сшивающими агентами [89]

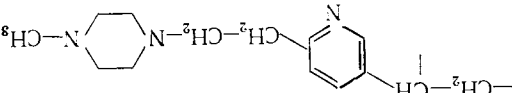
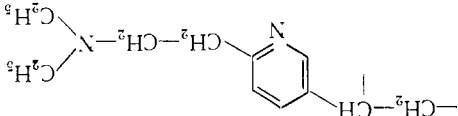
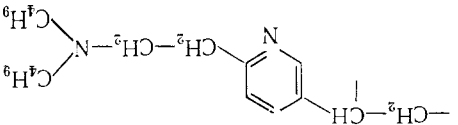
Мономер	Анионит	СОЕ по 0,1 н. НСl, мэкв/г			pK _b	
		техл. ДВБ	n-ДВБ	ДВП	N (амино-алкильного заместителя)	N (пиридинового цикла)
4ВП	АН-40	7,18	7,90	8,03	—	8,99
2ВП	АН-23	6,20	6,43	6,51	—	9,99
2,5МВП	АН-25	6,32	6,54	6,62	—	8,65
4,2МВП	АН-42	6,36	6,48	6,58	—	9,43
6,2МВП	АН-47	6,19	6,37	6,44	—	9,58
5,2ЭВП	АН-41	5,43	5,64	5,95	—	9,49
ПВП	АН-44	7,5	—	7,7	6,5	10,5
АВП	АН-45	8,2	—	8,1	5,9	9,2
ЭАВП	АН-48	8,1	—	8,3	4,8	10,0
БАВП	АН-49	6,6	—	6,7	7,5	11,1
ПЗВП	АН-47	7,6	—	7,5	6,8	9,2

* Для анионитов, сшитых ДВБ.

Таблица 1.4. Сорбционные характеристики низкомолекулярных комплексов на основе винилпирридов в присутствии 8% (мол.) ДВБ

Марка ионита	Характеристика комплексита	Функциональные группы	Ионнообменные свойства по 0,1 н. HNO ₃	COE, мэкв/г	pK _a	CE, мэкв/г	lg K _{усл} (n = 2)
АН-40	Сополимер 4-винилпирри- дина (4ВП) и ДВБ		8,05	5,13	2,00	5,06	
АН-25	Сополимер 2-метил-5-ви- нилпирридина и ДВБ		7,45	5,00	1,45	3,57	
АН-23	Сополимер 2-винилпирри- дина и ДВБ		5,35	4,42	0,30	1,30	
АН-27	Сополимер 6-метил-2-ви- нилпирридина и ДВБ		4,80	4,72	0,52	1,53	

АН-41	Сополимер 5-этил-2-ви- нилпирридина и ДВБ		4,70	4,20	0,24	1,13	
АН-42	Сополимер 4-метил-2-ви- нилпирридина и ДВБ		6,70	4,92	0,82	1,72	
АН-43	Сополимер 2-оксэтил-5- винилпирридина и ДВП		6,4	4,45	1,55	3,47	
АН-44	Сополимер 2-(β-пипери- дилэтил)-5-винилпирриди- на и ДВБ		7,80	7,50	2,67	4,83	
АН-45	Сополимер 2-(β-диметила- миноэтил)-5-винилпирри- дина и ДВБ		8,50	8,10	3,50	4,70	

Марка ионита	Характеристика комплексыта	Функциональные группы	Ионообменные свойства по 0,1 н. HNO ₃				Комплексообразующие свойства по lg K _{уст} (n = 2)			
			COE, мэкв/г	pK _a	CE, мэкв/г	lg K _{уст} (n = 2)	COE, мэкв/г	pK _a	CE, мэкв/г	lg K _{уст} (n = 2)
АН-47	Сополимер 2-(β-Н'-ме-тиленпиримидинил)-5-винилпиридина и ДВБ		8,00	7,15	4,70	5,55	8,00	7,15	4,70	5,55
АН-48	Сополимер 2-(β-диалкиламиноэтил)-5-винилпиридина и ДВБ		8,10	8,00	2,70	4,10	8,10	8,00	2,70	4,10
АН-49	Сополимер 2-(β-диалкилтияминозитил)-5-винилпиридина и ДВБ		6,50	7,50	2,20	3,50	6,50	7,50	2,20	3,50

в пределах 70—90%. На кинетические параметры оказывает влияние также природа сшивающего агента.

Скорости сополимеризации заметно возрастают в ряду ДВБ-техн. < ДВП < n-ДВБ [88, 95]. Установлено, что степень набухания сополимеров ВП с ДВП в 1,5—2 раза выше, чем у сополимеров ВП с n-ДВБ, но степени ионизации ионогенных групп обоих анионитов практически не отличаются друг от друга (табл. 1.3).

Сорбционные характеристики винилпиридиновых анионитов приведены в табл. 1.4.

Даванков и Зубакова с сотр. [96—98] синтезировали ряд макросетчатых пирдинсодержащих комплексобразующих анионитов путем сополимеризации винил- и алкилвинилпиридинов с диметакриловыми эфирами глюколей, например с триэтиленгликольдиметакрилатом. Эти аниониты обладают большой степенью набухания и лучшими кинетическими характеристиками сорбции по сравнению с этими показателями у сополимеров ВП с ДВБ. Они селективны к ряду органических веществ фенольного характера, проникаемы для крупных органических ионов, содержащих фенольный гидроксил.

Сополимеры пористой структуры

Химически активные полимеры гелевой структуры, получаемые путем сополимеризации мономеров, содержащих ионогенные группы, с дивиниловыми соединениями, обладают прежде всего низкими кинетическими характеристиками, недостаточной осмотической стабильностью, малой степенью набухания. Для устранения этих недостатков сополимеризацию моно- и дивиниловых мономеров проводят в присутствии растворителей несольватирующего типа по отношению к сополимерам. Таким образом, в присутствии алифатических углеводородов (порообразователей) за одну стадию сополимеризации получают макропористые иониты. Так, макропористые карбоксильные катиониты КБ-2-7п или КБ-2-10п [99] получают сусензионной сополимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты с 7% или 10% ДВБ в присутствии порообразователя — 30% изоктана. Макропористые карбоксильные катиониты получены также путем сополимеризации метакриловой кислоты и дивинилбензола в гранулах макропористых сополимеров сти-

рола и дивинилбензола в среде *n*-гептана [100, 101]. Такие катиониты обладают меньшей удельной поверхностью и содержанием пегелевых пор по сравнению с исходным сополимером.

НИИПМ разработана и внедрена технология получения макропористого анионита АН-251, синтезированного при сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина с

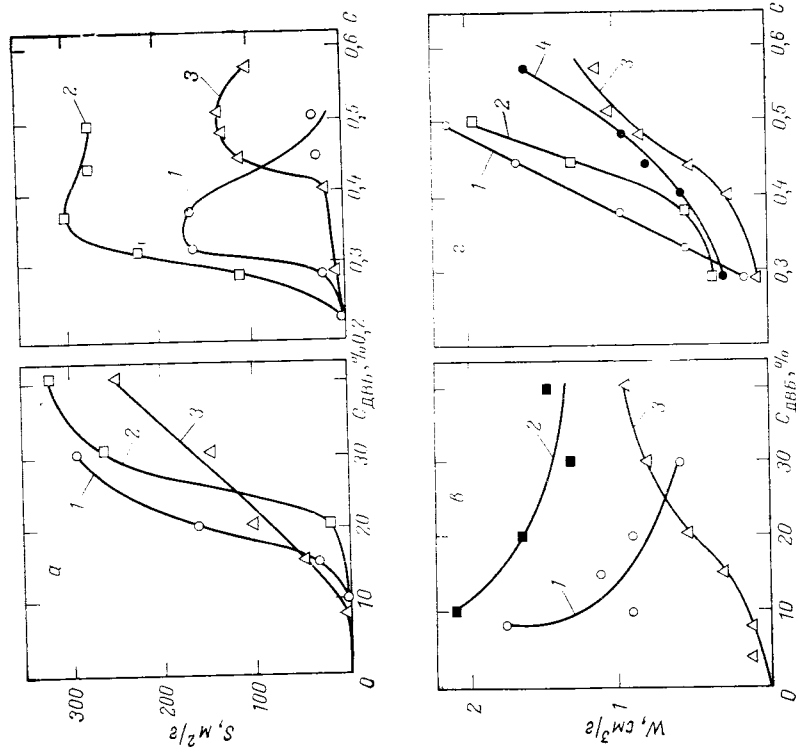


Рис. 1.6. Зависимость удельной поверхности (а, б) и суммарного объема пор (в, г) модифицированных *n*-гептаном сополимеров 2,5-МВП (1, 2) или стирола (3, 4) с техническим ДВБ от содержания в них ДВБ (а, в) и от количества *n*-гептана (С), использованного для их модификации (б, г): а, в: 1— $C=0,38$; 2, 3— $C=0,44$; б, г: 1, 3—20% (масс.) ДВБ; 2, 4—30% (масс.) ДВБ.

Рис. 1.7. Соотношение между экспериментальными (W) и расчетными (W_t) значениями суммарного объема пор сополимера 2,5-МВП (1, 2) или стирола (3, 4) с ДВБ (порообразователь — *n*-гептан): 1, 3—20% (масс.) ДВБ; 2, 4—30% (масс.) ДВБ.

ДВБ в присутствии порообразователя. В качестве порообразователя в промышленности используют высококипящую фракцию бензина (растворитель БР-1) [102]. Анионит АН-251 имеет удельную поверхность 50—55 м²/г и суммарный объем пор 0,55—0,65 см³/г. Салдазе и Бруцкус [39, 40] изучали характер пористых структур сополимеров винилпиридинов с ДВБ в зависимости от количества сшивающего агента и порообразователя (*n*-гептана), взятых в реакцию сополимеризации. Ими установлено, что, как и в случае сополимеризации стирола с ДВБ, удельная поверхность сополимера 2,5-МВП и ДВБ возрастает с увеличением в них содержания сшивающего агента (рис. 1.6, а). При одинаковом количестве сшивающего агента удельная поверхность сополимеров 2,5-МВП и ДВБ возрастает с увеличением количества порообразователя в реакционной смеси, достигает максимума и снижается (рис. 1.6, б). Такая же зависимость характера для сополимера стирола с ДВБ.

Как видно из рис. 1.6, г, при одинаковом содержании ДВБ суммарный объем пор модифицированных *n*-гептаном сополимеров 2,5-МВП с ДВБ так же, как и сополимеров на основе стирола, закономерно возрастает с увеличением количества *n*-гептана, введенного при синтезе. Однако у сополимеров 2,5-МВП суммарный объем пор всегда выше, чем у аналогичных сополимеров стирола с дивинилбензолом (рис. 1.7). Удельная поверхность и суммарный объем пор сополимеров определяются содержанием в сополимерах сшивающего агента и количеством порообразователя, использованного для их модификации, а также природой полимеров. Общий характер зависимости удельной поверхности пористых анионитов на основе различных винил- и алкилвинилпириди-

нов от концентрации сшивающего агента и порообразователя в исходной смеси мономеров такой же, как и у сополимеров 2,5-МВП или стирола с ДВБ.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСИТОВ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Комплексообразующие свойства анионитов на основе полиэтилениоламинов были впервые обнаружены Салдаде с сопр. еще в 1950 г. [103].

Аниониты поликонденсационного типа нашли в практике широкое применение как аниониты и как комплекситы для разделения смесей веществ. В последнее время в качестве комплекситов используются аниониты АН-2Ф, ЭДЭ-10п, АН-31, АВ-16 и другие [1]. Указанные аниониты получают путем поликонденсации полиэтилениоламинов (ПЭПА) с различными соединениями.

Анионит АН-2Ф получают поликонденсацией ПЭПА, фенола с формальдегидом в солянокислых средах. Этот анионит обладает амфотерными свойствами и является хорошим комплекситом.

Более распространенным анионитом с комплексообразующими свойствами является анионит ЭДЭ-10п. Его получают путем конденсации полиэтилениоламинов (ПЭПА) с эпихлоргидрином. Комплексообразующий анионит АН-31 получается путем поликонденсации полиэтилениоламинов, эпихлоргидрина и аммиака.

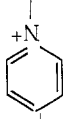
Анионит АВ-16 относится к числу полифункциональных высокоосновных анионитов конденсационного типа. Получается поликонденсацией полиэтилениоламина, пиридина и эпихлоргидрина, он содержит вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда, а также 15—20% пиридиновых групп.

Все рассмотренные аниониты в промышленности выпускаются как в виде зерен неправильной формы, так и в виде сферических гранул. Сорбционные характеристики конденсационных анионитов приведены в табл. 1.5.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСИТОВ АМФОТЕРНОГО ТИПА (ПОЛИАМФОЛИТОВ)

Полиамфолиты являются наиболее перспективными комплекситами. Их синтез проводят в основном полимераналогичными превращениями низкоосновных анионитов или слабокислотных катионитов.

Таблица 1.5. Сорбционные характеристики низко- и среднесолевых комплекситов конденсационного типа

Марка анионита	Характеристика комплексита	Функциональные группы	Изменяемые свойства по 0,1 н. HNO ₃				Комплексообразующие свойства по ионам			
			COE, мэкв/г	PK _b	CE, мэкв/г	lg K _{уст}				
			9,90	6,00	3,12	5,20	5,15	6,10	7,25	4,80
АН-31	Конденсация полиэтилениоламина, аммиака и эпихлоргидрина	$\text{—NH}_2; \text{=NH}; \equiv\text{N}$	8,00	6,25	2,83	5,15	5,15	6,10	7,25	4,80
ЭДЭ-10п	Конденсация полиэтилениоламина и эпихлоргидрина	$\text{=NH}; \equiv\text{N}; \equiv\text{N}^+$	7,45	6,00	4,74	6,10	5,15	6,10	7,25	4,80
АВ-16	Конденсация полиэтилениоламина, пиридина и эпихлоргидрина	$\text{—NH}_2; \text{=NH}; \equiv\text{N};$ 	12,7	6,00	4,80	7,25	5,15	6,10	7,25	4,80
АН-50	Конденсация полиэтилениоламина и метанола-Э	$\text{—NH}_2; \text{=NH}; \equiv\text{N}$	6,00	6,00	4,80	7,25	5,15	6,10	7,25	4,80

Зарубежные аналоги: Duolite A-30, Bio-Rex-5, Kastei A-100, Wofatit L-165, Amberlite JR-4B, Jmac A-19, Permutit E.

Аминокарбоксильные полиамфолиты полимеризационного типа

Введение в реакцию карбоксиметилирования анионитов, содержащих первичные и вторичные аминогруппы, приводит к получению амфотерных комплексов. Для получения полиамфолитов полимеризационного типа используют метод полимераналогичных превращений как хлорметилированного сополимера стирола и ДВБ, так и сополимеров винилпиридинов с ДВБ.

В Советском Союзе к настоящему времени разработаны хелатообразующие сорбенты типа АНКБ-10, АНКБ-35 [104, 105], аналогичные зарубежным маркам Дауэкс А-1 (США), Челекс-100 (ЧССР), Вифатит МС-50 (ГДР). Все эти сорбенты синтезированы в условиях, при которых наряду с иминоднуклеусными группами образуются аминокарбоксильные или аминогруппы, т. е. они являются, как правило, полифункциональными сорбентами. Монофункциональные иминоднуклеусные полиамфолиты указанного типа могут быть получены только с использованием производных иминоднуклеусной кислоты.

Амфолит АНКБ-35 [105] получают путем обработки ХМС раствором гексаметилендиамина при 40 °С с последующим доаминированием аммиаком. Амнированный ХМС подвергается спирто-кислотной обработке для разложения четвертичной соли.

Полученный таким путем анионит, содержащий первичные аминогруппы, подвергается карбоксиметилированию с целью получения группировок иминоднуклеусной кислоты. АНКБ-35 обладает высокими комплексообразующими характеристиками по ионам переходных металлов.

Амфолит АНКБ-10 получают путем амнирования ХМС диэтаноламином с последующим окислением [104].

Амфолит АНКБ-10 содержит 4,5—5,0 мэкв/г карбоксильных и до 3—4 мэкв/г аминных групп.

Для получения амфолита АНКБ-50, содержащего только иминоднуклеусные группы, хлорметилированный сополимер стирола с ДВБ обрабатывают диметилловым эфиром иминоднуклеусной кислоты. Реакция омыления эфирных групп осуществляется раствором едкого натра при комнатной температуре [106].

Амфолит на основе сополимера 2-метил-5-винилпиридина с ДВБ, или АНКБ-2 [107, 108], получают при обработке низкоосновного пористого анионита АН-251 формальдегидом с последующим окислением азотной кислотой. Амфолит АНКБ-2 образует устойчивые комплексы с ионами переходных металлов и особенно с ионами меди (II). Для его регенерации требуются более концентрированные кислоты (20—40%-ные), чем для регенерации других амфолитов. Путем модифицирования низкоосновных анионитов полимеризационного типа могут быть созданы многочисленные полиамфолиты, селективные к тяжелым металлам.

Аминокарбоксильные полиамфолиты поликонденсационного типа

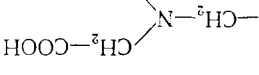
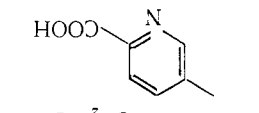
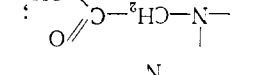
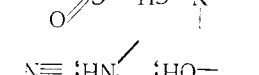
Для получения аминокарбоксильных амфолитов используют низкоосновные аниониты, полученные путем поликонденсации полиэтиленполиаминов с формальдегидом и эпихлоргидрином или олигомеров последнего с аммиаком и аминами.

Полиамфолит АНКБ-1 получают путем карбоксиметилирования анионита АН-31, синтезированного взаимодействием полиэтиленполиаминов с олигомером эпихлоргидрина и аммиака [107—109]. Карбоксиметилирование анионита проводится водным раствором натриевой соли монохлоруксусной кислоты при 60—70 °С.

Полиамфолит АНКБ-1 обладает высокой емкостью и селективностью по отношению к ионам Cu, Zn, Co, Ni, Cd [110]. На примере синтеза АНКБ-1 [110] была показана возможность получения на основе поликонденсационных анионитов полиамфолитов с хорошими эксплуатационными характеристиками. Для повышения механической прочности полимера синтезирован полиамфолит АНКБ-7 путем обработки анионита АВ-16Г монохлоруксусной кислотой; АНКБ-7 по сравнению с АВ-16Г обладает более высокими комплексообразующими характеристиками, особенно к ионам меди и никеля.

Способ карбоксиметилирования анионитов, разработанный указанными авторами, оказался приемлемым для получения полиамфолита АНКБ-5, который получается карбоксиметилированием анионита АН-2Ф монохлоруксусной кислотой.

Таблица 16. Сорбионные характеристики некоторых полиамфолитов

Марка ионита	Характеристика комплексанта	Количество ДВБ, % (мол.)	Функциональные группы	Ионообменные свойства			Комплексообразующие свойства по Cu^{2+}		
				СОЕ, мэкв/г	pK_b	по NaOH	по HCl	по $0,1 \text{ н.}$	$\lg K_{\text{уст}}$
АНКБ-50	Сополимер стирола и ДВБ, со- держащий иминодиацетатные группы	12		4,80	—	—	—	—	6,80
АНКБ-2	Окисленный сополимер 2,5-ме- тилвинилипиридина и ДВБ, со- держащий группы пиколиновой кислоты	15		7,50	—	—	—	—	9,20
АНКБ-1	Модифицированный монохлор- уксусной кислотой аннонит	—		4,38	3,38	8,25	3,42	8,43	8,70
АНКБ-7	Модифицированный монохлор- уксусной кислотой аннонит	—		5,16	4,00	7,50	4,15	8,70	8,70

АНКБ-5 обладает высокой механической прочностью и селективностью не только к ионам меди (3,4 мэкв/г), но и к ионам кальция (1,2—1,5 мэкв/г).

Амфолиты АНКБ-1, АНКБ-5 и АНКБ-7 нашли широкое практическое применение как комплексы.

Фосфор- и азотсодержащие амфолиты

В последние годы интенсивное развитие получил метод синтеза Р—N-содержащих полиамфолитов. Из них практическое применение нашел полиамфолит АНКФ-1, синтезированный Пашковым, Слабой и др. путем радикальной сополимеризации ди-β,β'-хлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты с винилипиридином и ДВБ с последующим омылением эфирных групп [111].

При синтезе амфотерных ионитов методом химических превращений в шитую полимерную матрицу периодически вводят ионогенные группы либо фосфоновой кислоты [112—114], либо различных азотсодержащих оснований [114—116], либо производные аминифосфонатов [117—119].

Перечисленные полиамфолиты в настоящее время еще не выпускаются промышленностью [120]. Характеристики некоторых полиамфолитов приведены в табл. 16.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саладазе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., Госхимиздат, 1960. 350 с.
2. Люстгартен Е. И., Бруцкус Т. К., Пашков А. Б. Новые направления в синтезе ионитов. М., НИИТЭХИМ, 1977. 45 с.
3. Millar I. R. — J. Chem. Soc., 1960, № 3, p. 1311—1317.
4. Тростянская Е. Б., Тевлина А. С., Наумова Ф. А. — Высокомолекул. соед., 1963, т. 5, № 8, с. 1240—1243.
5. Wiley R. H., Sale E. E. — J. Polymer Sci., 1960, v. 42, № 140, p. 491—500.
6. Вишняков И. И. — Высокомолекул. соед., 1965, т. 7, № 2, с. 239—244.
7. Саладазе К. М. и др. — Практ. массы, 1967, № 3, с. 10—12.
8. Schwachula G., Lukos A. — J. Chromatogr., 1974, v. 102, p. 123—130.
9. Антова Т. А. и др. — Высокомолекул. соед., 1970, сер. А, т. 12, № 6, с. 1246—1253.
10. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. З. Ионный обмен. Л., Наука, 1969. 335 с.
11. Тростянская Е. Б. и др. — В кн.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М., Наука, 1968, с. 17—22.

12. Schwachula G. — Plaste u. Kautschuk, 1968, Bd. 15, S. 133—135.
13. Курихалия Ц. С. Канд. дис. Тбилиси, ТГУ, 1969.
14. Меломед С. С. и др. — ЖПХ, 1975, т. 43, № 1, с. 50—54.
15. Storey B. T. — J. Polymer Sci., 1965, pt. A, v. 3, № 1, p. 265—282.
16. Бемфорд К. и др. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., Издательство, 1961. 347 с.
17. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., Высшая школа, 1966.
18. Саладзе К. М. и др. — Пласт. массы, 1967, № 3, с. 10—12; № 7, с. 8—10, 1968, № 10, с. 6—8.
19. Тростянская Е. Б. и др. — В кн.: Синтез и свойства новообмененных материалов. М., Наука, 1968, с. 17—22.
20. Тростянская Е. Б. и др. — Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 12, с. 20—83.
21. Hoffmann H. e. a. — Plaste u. Kautschuk, 1971, Bd. 18, № 2, S. 98—99.
22. Carrow J. e. a. — Rev. Roum. Chem., 1975, v. 20, № 3, p. 407—409.
23. Maxim S. e. a. — Rev. Roum. Chem., 1972, v. 17, № 8, p. 1437—1445.
24. Хачиян Х. Е. — Хим. пром., 1972, № 3, с. 168; 1974, № 9, с. 663.
25. Фрумин Л. Е. Автореф. канд. дис. М., МХТИ, 1973.
26. Крейнина С. Л., Люстгартен Е. Н., Качук С. М. — В кн.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИПМ, 1972, № 7, с. 34.
27. Люстгартен Е. Н., Пашков А. Б. и др. — В кн.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИПМ, 1973, № 7, с. 7.
28. Тевлина А. С., Коршах В. В. и др. — Там же, с. 8.
29. Колесникова Г. С. и др. — Высокомол. соед., 1971, сер. А, т. 13, № 3, с. 549—554.
30. Митин Ю. В. и др. — ЖОХ, 1958, т. 28, № 12, с. 3302—3306.
31. Зубакова Л. Б., Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические новообменные материалы. М., Химия, 1978, 123 с.
32. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М., Химия, 1978, 544 с.
33. Пат. 894591, 1962 г. (Британия).
34. Люстгартен Е. Н. Автореф. канд. дис. М., НИИПМ, 1969.
35. Wolf F., Schaaf R. — Plaste u. Kautschuk, 1970, Bd. 17, № 5, S. 323—326.
36. Seidl I. e. a. — J. Polymer Sci., 1967, v. 5, № 2, p. 113—213.
37. Dusek K. — J. Polymer Sci., 1965, pt. B, v. 3, № 3, p. 209—212.
38. Влодовец И. Н., Ребиндер П. И. — Вестн. АН СССР, 1962, № 11, с. 80.
39. Бруцкус Т. К., Саладзе К. М. и др. — Высокомол. соед., 1975, сер. А, т. 17, № 6, с. 1247—1251.
40. Бруцкус Т. К., Саладзе К. М. и др. — Коллоид. ж., 1972, т. 34, № 4, с. 509—513.
41. Dusek K., Malinski I. — Chem. prum., 1966, v. 16, p. 219.
42. Тагер А. А. и др. — Высокомол. соед., 1971, сер. А, т. 13, № 10, с. 2370.
43. Саладзе К. М., Бруцкус Т. К. — Теплоэнергетика, 1976, № 9, с. 6.
44. Pelzbauer Z., Forst V. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1966, v. 31, № 6, p. 2238—2241.
45. Даванков А. Б., Санто И., Лило П. М. — Высокомол. соед., 1963, т. 5, с. 238.
46. Коршах В. В. и др. — В кн.: Синтез и свойства новообменных материалов. М., Наука, 1968, с. 49—51.
47. Suda H. e. a. — Ind. Chem. Soc., 1961, v. 64, p. 2060.
48. Макарова С. Б. Канд. дис. Л., ИВС АН СССР, 1963.
49. Тростянская Е. Б., Тевлина А. С. — Зав. лаб., 1957, т. 9, с. 1042.
50. Саладзе К. М. — В кн.: Химически активные полимеры и их применение. Л., Химия, 1969, с. 5—16.
51. Popesch F. — Rev. Roum. Chem., 1968, v. 13, № 8, p. 1061.
52. Пашков А. Б. и др. — Пласт. массы, 1970, № 7, с. 9.
53. Полянский Н. Г. и др. — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1973, т. 16, с. 1359.
54. Маловик В. В., Ильинский А. А., Лейкин Ю. А. — Хим. технология, 1976, № 4, с. 21.
55. Millar J. e. a. — J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1963, v. 66, p. 218.
56. Radko K., Dagmar T. — Chem. prum., 1971, v. 21, № 11, p. 5594.
57. Саладзе К. М., Меквабишвили Т. В. — В кн.: Химически активные полимеры и их применение. Л., Химия, 1969, с. 153.
58. Чувалева Э. А., Назаров П. П., Чмутов К. В. — ЖФХ, 1972, т. 46, № 11, с. 2865.
59. Бруцкус Т. К., Саладзе К. М. и др. — ЖФХ, 1973, т. 47, № 2, с. 353—357.
60. Лейкин Ю. А., Ротайчик В. — В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., ВИНТИ, 1971, т. 3, с. 86—137.
61. А. с. 194309 (СССР).
62. Лейкин Ю. А. и др. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975, вып. 89, с. 118.
63. Миклишинский А. З. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 7, с. 1457.
64. А. с. 184449 (СССР).
65. А. с. 267903 (СССР).
66. Синявский В. Г. Селективные иониты. Киев, Техника, 1967. 168 с.
67. Лейкин Ю. А., Черкасова Т. А., Гладков С. Ю. — В кн.: Гидрометаллургия-74. Тезисы I Всесоюз. конф. М., Наука, 1974, с. 105.
68. Marhol M., Chmelicek J. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1966, v. 31, № 10, p. 3881.
69. А. с. 208946 (СССР).
70. Мелигалас Р. А. Канд. дис. Рига, Рижск. политехн. ин-т, 1973.
71. Макарова С. Б. и др. — В кн.: Органические реагенты в аналитической химии. М., Наука, 1971, с. 282.
72. Мелигалас Р. А. и др. — Методы получения химических реактивов, 1973, № 25, с. 221.

73. Макарова С. Б. и др. — В кн.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИПМ, 1973, № 7, с. 13.
74. Гузик В. С. и др. — В кн.: Ионный обмен и хроматография. Воронеж, Изд-во ВГУ, 1971, ч. II, с. 29.
75. Гузик В. С. и др. — В кн.: Ионный обмен и хроматография. Воронеж, Изд-во ВГУ, 1976, ч. II, с. 145.
76. Kolarz B. — J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, № 47, p. 197—208.
77. Коляж Б. — В кн.: 2-й Всесоюзный симпозиум по термодинамике ионного обмена, Минск, 1975, с. 184—191.
78. Kolarz B., Kuczyńska N. — Chem. Słow., 1974, v. 18, № 4, p. 557—573.
79. Слабая Л. Д., Паиков А. Б., Гофтер Е. Л. — В кн.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИПМ, 1973, № 7, с. 16—17.
80. А. с. 199391 (СССР).
81. А. с. 199394 (СССР).
82. А. с. 385976 (СССР).
83. А. с. 184408 (СССР).
84. Лейкин Ю. А., Даванков А. Б., Коршак В. В. — Высокомол. соед., 1967, сер. А, т. 9, № 3, с. 619—623.
85. Лейкин Ю. А. и др. — Высокомол. соед., 1970, сер. Б, т. 12, № 6, с. 469.
86. Паиков А. Б., Галицкая Н. Б., Люстгартен Е. Н. — Пласт. массы, 1966, № 9, с. 3; 1967, № 7, с. 13.
87. Галицкая Н. Б., Паиков А. Б. — Пласт. массы, 1967, № 6, с. 22.
88. Галицкая Н. Б. — Канд. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
89. Тодрес Н. М., Галицкая Н. Б., Паиков А. Б. — Высокомол. соед., 1976, сер. Б, т. 18, с. 3.
90. Тодрес Н. М., Галицкая Н. Б. — Высокомол. соед., 1974, сер. Б, т. 16, с. 9.
91. Никифорова Л. Я., Зубакова Л. Б., Коршак В. В. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, с. 167—169.
92. Никифорова Л. Я., Зубакова Л. Б., Коршак В. В. — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1975, т. 18, № 7, с. 1134—1137.
93. Маршартова М. Ф., Русикова К. А. — Высокомол. соед., 1969, сер. А, т. 11, № 12, с. 2741.
94. Поддубный В. Н., Колесникова Г. С. — Высокомол. соед., 1970, сер. Б, т. 12, № 6, с. 430.
95. Каган Е. Ш. и др. — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1969, т. 12, № 5, с. 592.
96. Даванков А. Б., Зубакова Л. Б. — Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 6, с. 884—889.
97. Зубакова Л. Б. Автореф. канд. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1962.
98. Зубакова Л. Б., Осокина М. П., Коршак В. В. — Высокомол. соед., 1973, сер. Б, т. 15, № 5, с. 57—59.
99. Люстгартен Е. Н. и др. — В кн.: Химически активные полимеры и их применение. Л., Химия, 1969, с. 28—34.
100. Kolarz B. N. — J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, № 47, p. 197—208.

101. Коляж Б. — В кн.: Второй Всесоюзный симпозиум по термодинамике ионного обмена. Расшир. тезисы докл., Минск, 1975, с. 184—191.
102. Галицкая Н. Б. и др. — В кн.: Современные аспекты синтеза и производства ионообменных материалов. Тезисы докл. Всесоюз. совещ., Черкассы, НИИПМ, 1979, с. 23—24.
103. Салдадзе К. М., Демонтерик З. Г., Климова З. В. — В кн.: Исследования в области ионообменной хроматографии. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 48.
104. А. с. 441314 (СССР).
105. Некрасова А. Г., Педикова Л. Н., Самборский И. В. — В кн.: Тезисы докладов 1-й научно-технической конференции молодых ученых и специалистов Уральской зоны, Свердловск, 1974, ч. 7, с. 7—8.
106. А. с. 568262 (СССР).
107. Макаров М. К. — Канд. дис. Свердловск, Политехн. ин-т, 1973.
108. Макаров М. К. — В кн.: Ионообменные материалы и их применение. Алма-Ата, ЦИНТИ, 1968, с. 50—55.
109. Макаров М. К. и др. — В кн.: Ионный обмен и иониты. Л., Наука, 1970, с. 27—32.
110. Старцев В. И. и др. — В кн.: Ионный обмен и хроматография. Воронеж, Изд-во ВГУ, 1971, ч. II, с. 248—249.
111. А. с. 271012 (СССР).
112. А. с. 198649 (СССР).
113. А. с. 431184 (СССР).
114. Балакин В. И. и др. — Высокомол. соед., 1976, сер. Б, т. 18, № 6, с. 423.
115. А. с. 200151 (СССР).
116. А. с. 418486 (СССР).
117. А. с. 280841 (СССР).
118. А. с. 318594 (СССР).
119. Лейкин Ю. А. — Автореф. докт. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978.
120. Иониты. Каталог. Черкассы, НИИТЭХИМПРОМ, 1975. 65 с.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НА СЕТЧАТЫХ ХИМИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРАХ

ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕТЧАТЫХ ХИМИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ С КОМПОНЕНТАМИ СИСТЕМЫ

Сетчатые химически-активные полимеры (СХАП) содержат функциональные группы, которыми являются остатки неорганических ($-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{PO}_3\text{H}_2$; $-\text{HS}$) и органических ($-\text{COOH}$; $\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ — и др.) кислот или

оснований ($-\text{NH}_2$; $=\text{NH}$; $\equiv\text{N}$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ и др.) При контакте с полярными растворителями функциональные группы ионизируются. Природа функциональных групп определяет тип ионизации. Трехмерные полимеры с кислотными функциональными группами ионизируются по типу кислот и называются катионитами (способны к обмену катионов); трехмерные полимеры с функциональными группами основной природы ионизируются по типу оснований и называются анионитами (способны к обмену анионов). В литературе свойства ионитов и процессы ионного обмена с их участием описаны достаточно подробно [1—9].

Природа функциональных групп ионитов такова, что при их контакте с ионами металлов могут реализоваться два предельных типа химических связей [10]:

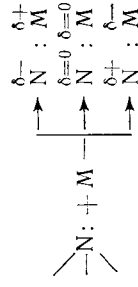
1) ионная связь (ионогенные группы ионита удерживают ионы металлов вследствие ион-ионного взаимодействия);

2) координационная связь, образующаяся в результате одинакового обобществления неподеленной пары одного из атомов ионогенных групп ионита и вакантной орбитали иона металла (неполярная ковалентная связь).

В реальных процессах сорбции ионов металлов ионитами сравнительно редко образуется чисто ионная или неполярная ковалентная связь — чаще всего реализуется промежуточная связь с неравным обобществлением элек-

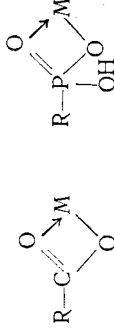
тронов. Даже при сорбции одновалентных катионов s -металлов монофункциональными силнокислотными катионитами (например, сульфокатионитами) эффективный положительный заряд катионов не равен единице, т. е. происходит некоторое обобществление электронов [7, 8].

Образование неполярной ковалентной связи между ионами металла и ионогенными группами ионита еще более экзотическое явление. Это в принципе возможно при сорбции катионов переходных металлов низкоосновными анионитами: сорбция происходит в результате перекрывания двухэлектронной орбитали атома азота аминогрупп полимера с вакантной орбиталью иона переходного металла [11]. При этом возможные варианты распределения электронной плотности можно представить следующим образом:



(Заряды иона металла здесь и ниже для простоты опущены.) Но и в этом случае наиболее вероятно такое перераспределение электронной плотности, при котором результирующий заряд на атомах металла и азота не равен нулю.

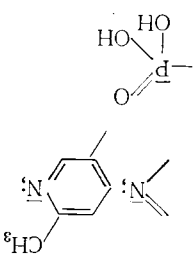
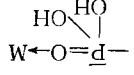
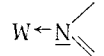
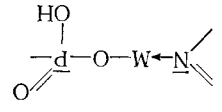
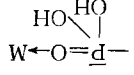
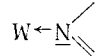
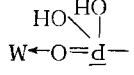
Для разделения и концентрирования катионов d - и f -металлов перспективно применение ионитов, моногенные группы которых не только ионизируют, но и являются носителями неподеленных электронных пар (карбокисильные, фосфорнокислые катиониты, амонкарбокисильные и аминофосфорнокислые амфолиты) [12—17] (табл. 2.1). Сорбция ионов переходных металлов этими ионитами происходит в результате одновременного образования ионной и координационной связей:



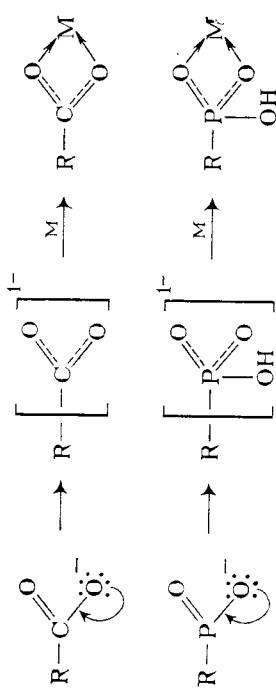
В действительности у ионизированных форм карбо-

Ионит	название Марки	номенклатурные группы	степень протонирования ионенных групп α	название	Тип химической связи иона металла с ионенной группой
					схематическое изображение связи
Сетчатые поликислоты (катиониты)	Сульфокатиониты (КВ-2, СВС и др.)		$0 \leq \alpha < 1$	Ионная	Ионная
	Карбоксильные катиониты (КВ, СЛ и др.)		$0 \leq \alpha < 1$	Координационная	Координационная
	Фосфорнокислые катиониты (КФ, СРФ и др.)		$0 \leq \alpha < 1$	Ионная и координационная	Ионная и координационная

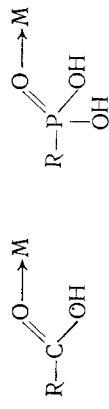
[illegible]

Ионит		название марки	ионогенные группы	степень протонирования ионогенных групп α	название	схематическое изображение связи	тип химической связи иона металла с ионогенной группой
		Аминфосфорнокислые амфолиты (АНКФ-1)		0	Координационная		
					Координационная		
					Ионная и координационная		
				1	H-ан-форма		
				0	Кт-ОН-форма		
					H-ОН-форма		

пераспределение электронной плотности и образование равноценных атомов кислорода, которые взаимодействуют с ионами переходных металлов вследствие реализации полярной ковалентной связи с образованием симметричных четырехчленных циклов:



Чем больше ковалентность связи $O \rightarrow M$, тем прочнее полимерный комплекс, тем сильнее металл удерживается ионитом. Если ионогенные группы ионитов не ионизированы, то сорбция ионов металлов происходит вследствие образования только координационной связи иона металла с карбонильным или фосфорильным кислородом:



Энергия связи ионогенных групп ионита с ионами металлов в этом случае, как правило, меньше из-за снижения кратности связи металла с ионогенными группами полимера и разрушения четырехчленного цикла, а также из-за уменьшения электронной плотности на карбонильном (фосфорильном) кислороде в результате (—) I-эффекта ненонизированной гидроксильной группы.

Если ионит содержит ионогенные группы с кратными связями (например, пиридиновые циклы), то при контакте с ионами переходных металлов в фазе полимера помимо ионной и координационной связей может образовываться и π-дативная связь [18]. Заполненные связывающие орбитали пиридинового цикла перекрываются с вакантными орбиталями ионов металла, а вакантные разрыхляющие π-орбитали пиридинового кольца — с за-

полненными *d*-орбиталями ионов металла. Для образования *p*-дательной связи требуется наличие вакантных орбиталей у ионизированных групп полимера и подходящих по энергии и симметрии заполненных орбиталей у иона металла. Образование *p*-дательных связей увеличивает стабильность полимерного комплекса.

При контакте ионитов с растворами органических соединений сорбция последних может осуществляться в результате образования водородной связи и других типов межмолекулярных взаимодействий (табл. 1.2). Водородная связь образуется при внедрении положительно поляризованного атома водорода, ковалентно связанного с сильно электроотрицательным атомом органического соединения, в электронную оболочку электроотрицательного атома ионизированной группы ионита. В результате образования водородной связи происходит сорбция органических кислот и фенола аннионитами, а органических оснований, пиридина и его производных — катионитами [5, 19—23]. По такому же механизму происходит сорбция ионитами ферментов, многих полимерных органических соединений [24, 25].

Полярные и легко поляризующиеся неполярные молекулы сорбируются вследствие поляризации их ионизированными группами ионита и последующего диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия. По такому механизму происходит сорбция иода, брома и многих газов аннионитами [26]. При сорбции органических соединений происходит еще и ван-дер-ваальсово взаимодействие с полимерной матрицей ионита, которое особенно проявляется при сорбции антибиотиков, белков и других полимеров [5, 24, 25, 27.]

При больших концентрациях соединения в растворе необходимо учитывать его сорбцию ионитом вследствие донапосовского распределения.

Тип химического или межмолекулярного взаимодействия определяется природой функциональных групп полимера, степенью их протонирования, структурой полимерной матрицы. При определенных условиях в фазе почти всех ионитов могут осуществляться все виды взаимодействий.

Низкомолекулярные анниониты в протонированной форме (солевая форма) сорбируют компоненты раствора в основном в результате электровалентного взаимодействия,

в протонированной форме (ОН-форма) в условиях, исключающих образование осадков,— вследствие координационного взаимодействия, образования водородной связи и других видов межмолекулярного взаимодействия.

Амфоиниты (амфолиты) во внутрисолевой форме при невысокой кислотности среды (pH системы $\approx pH$ изоэлектрической точки амфолита) сорбирует компоненты раствора в результате координационного взаимодействия с карбонильным (фосфорильным) кислородом. В сильно кислых средах (pH системы $< pH$ изоэлектрической точки амфолита) сорбция происходит вследствие анионного обмена. В щелочной или нейтральной среде (pH системы $> pH$ изоэлектрической точки амфолита) сорбция компонентов может проходить в результате образования ионной связи (катионный обмен ионов S^{2-} и P -металлов с противоионами карбоксильной или фосфорнокислой группы); ионной связи с карбоксильной (фосфорнокислой) группой и координационной — с аминогруппой; координационной связи с аминогруппами полимера; водородной и других межмолекулярных связей.

При контакте ионитов с многокомпонентными системами сорбция компонентов, как правило, происходит вследствие различных типов химического и межмолекулярного взаимодействий.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ С УЧАСТИЕМ СЕТАТЫХ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В фазе сетчатых химически-активных полимеров (СХАП) могут протекать следующие процессы: 1) ионный обмен; 2) образование комплексных соединений с функциональными группами СХАП; 3) образование осадков с противоионами функциональных групп СХАП; 4) образование комплексных соединений с противоионами функциональных групп СХАП; 5) окислительно-восстановительные процессы; 6) молекулярная сорбция. Эти процессы особенно наглядно проявляются при взаимодействии СХАП с ионами металлов (табл. 2.3), хотя, несомненно, они проходят и с участием других компонентов раствора.

Процесс	название	тип взаимодействия					Функция СХАП
		Ионное	Координационное, ионное	Координационное	Перенос электронов	Водородная связь	
Ионный обмен	Образование осадка	$\bar{A} + B \rightleftharpoons B + A$	$\bar{A} + B + M \rightleftharpoons B + MA \downarrow$	$R^+A^- + M \rightleftharpoons R^+A-M$	$RL + M \rightleftharpoons RLM$	$M^+ + R_{ок}^- \rightleftharpoons M^0 + R_{ок}^-$	Ионнообменник
	Комплексообразование с противоионами СХАП						Носитель осадителя, сорбент
Молекулярная сорбция	Комплексообразование с ионными группами СХАП						Носитель лигандов, сорбент
	Окислительно-восстановительный процесс						Носитель окислительно-восстановительной системы
Молекулярный сорбент							

Ионный обмен осуществляется при контакте ионизированной формы СХАП с раствором электролита. Для однозарядных ионов этот процесс в общем виде может быть представлен следующим образом:



где \bar{A} , \bar{B} , A и B соответственно противоионы ионогенных групп СХАП и ионы раствора (заряд ионов для простоты опущен; черта над символом обозначает фазу полимера).

Константа равновесия полного обмена будет:

$$\bar{K}_{A/B} = \frac{\bar{a}_B a_A}{a_A \bar{a}_B} \quad (2.1)$$

где \bar{a}_A , \bar{a}_B , a_A и a_B — активности ионов A и B соответственно в фазе СХАП и в растворе.

Без учета коэффициентов активности концентрационная константа равновесия будет:

$$\bar{K}_{A/B} = \frac{[B][A]}{[A][B]} \quad (2.2)$$

Если раствор содержит несколько ионов того же знака, что и противоион СХАП, и константы обмена неодинаковы, то при проведении процесса в динамических условиях возможно количественное разделение ионов. В этом процессе полимер выполняет функцию ионита [1—8].

Образование комплексов с функциональными группами СХАП. Если атомы функциональных групп СХАП содержат неподеленные электронные пары, то при контакте с компонентом раствора M , имеющим вакантные орбитали, происходит сорбция последнего вследствие образования им координационной связи с электродонорными атомами полимера \bar{L} :



Концентрационная константа равновесия реакции (II)

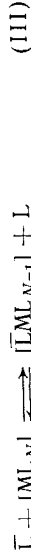
$$\bar{K}_p (II) = \frac{[M\bar{L}]}{[M][\bar{L}]} = \bar{K}_{уст} \quad (2.3)$$

пропорциональна константе устойчивости комплекса, формирующегося в фазе СХАП, $\bar{K}_{уст}$. При этом образу-

ется координационная связь $\bar{L} \rightarrow M$, от энергии которой зависит селективность сорбции. Во многих случаях наряду с координационной образуется и ионная связь [10—16].

Образование координационных соединений с лигандными группами СХАП может проходить и в тех случаях, когда компоненты в растворе находятся в виде комплексов $[M\bar{L}_N]$ (N — координационное число иона M). Если энергия координационной связи $L \rightarrow M$ меньше энергии связи $\bar{L} \rightarrow M$, то сорбция компонента M будет происходить в результате проявления координационной связи $\bar{L} \rightarrow M$ при одновременном разрыве связи $L \rightarrow M$, т. е. вследствие замещения лигандов растворенного комплекса L на лигандные группы полимера \bar{L} .

Процесс может быть представлен следующим образом:



Константа равновесия реакции (III) в концентрационной форме будет

$$\bar{K}_p(III) = \frac{[\bar{L}ML_{N-1}][L]}{[ML_N][\bar{L}]} \quad (2.4)$$

Умножив числитель и знаменатель на $[M][L]^{N-1}$, получим:

$$\bar{K}_p(III) = \frac{[\bar{L}ML_{N-1}]}{[M][L]^{N-1}} \cdot \frac{[M][L]^N}{[ML_N]} = \frac{\bar{K}_{уст}}{K_{уст}} \quad (2.5)$$

Константа равновесия процесса прямо пропорциональна константе устойчивости комплекса, образуемого в фазе СХАП ($\bar{K}_{уст}$) и обратно пропорциональна константе устойчивости комплекса, находящегося в растворе ($K_{уст}$) [16]. В этих процессах СХАП выступает в роли комплексообразователя.

Образование осадков с противоионами функциональных групп СХАП. В тех случаях, когда противоионы ионита образуют труднорастворимые соединения с одним или несколькими компонентами раствора, процесс ионообмена сопровождается образованием осадка,

что для однозарядных ионов в общем виде может быть выражено уравнением



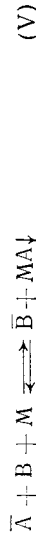
Константа равновесия процесса без учета коэффициентов активностей будет:

$$K_p(IV) = 1/PR_{MA} \quad (2.6)$$

где PR_{MA} — произведение растворимости труднорастворимого соединения MA .

При наличии в растворе компонентов M_1, M_2, \dots, M_n , образующих труднорастворимые соединения с противоионом ионита, каждый из них реагирует с A по уравнению (IV), константа равновесия которого обратно пропорциональна значениям соответствующих PR [28—31].

Образование труднорастворимых осадков смещает равновесие реакции (I) вправо, т. е. процессы (I) и (IV) будут сопряженными и для случая образования осадка MA их можно выразить уравнением



Константа равновесия уравнения (V) будет:

$$\bar{K}_p(V) = \frac{[\bar{B}]}{[\bar{A}][B][M]} \quad (2.7)$$

Умножив числитель и знаменатель уравнения (2.7) на $[\bar{A}]$, получим:

$$\frac{[\bar{B}][\bar{A}]}{[\bar{A}][B]} \cdot \frac{1}{[M][\bar{A}]} = \frac{\bar{K}_{A/B}}{PR_{MA}} \quad (2.8)$$

Из выражения (2.8) видно, что константа равновесия реакции (V) и, следовательно, количество образовавшегося в фазе СХАП осадка MA пропорциональны константе обмена $\bar{K}_{A/B}$ и обратно пропорциональны произведению растворимости этого осадка PR_{MA} . При проведении процесса в динамических условиях образование осадков в фазе ионита может быть использовано для разделения компонентов M_1, M_2, \dots, M_n раствора, если при равных концентрациях константы равновесия $\bar{K}_{V(M_1)}, \bar{K}_{V(M_2)}, \dots, \bar{K}_{V(M_n)}$ отличаются не менее, чем на порядок (осадочно-хроматографическое разделение). Образова-

ние труднорастворимого осадка происходит, как правило, вследствие проявления ионной связи, хотя это не исключает возможность возникновения ковалентной связи различной полярности. В данном случае СХАП является носителем групп, вызывающих образование осадка (носитель осадителя), и сорбентом, задерживающим осадок в фазе полимера [28—31].

Образование комплексов с противоионами функциональных групп СХАП. Если противоион ионогенных групп СХАП образует координационную связь с компонентом M , то последний сорбируется в результате реакции



Концентрационная константа равновесия реакции (VI) пропорциональна константе устойчивости комплекса $[AM]$ и может быть выражена уравнением

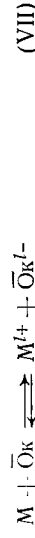
$$\bar{K}_p(VI) = \frac{[M\bar{A}]}{[M][\bar{A}]} = K_{уст} \quad (2.9)$$

Образующийся комплексный ион $[AM]$ удерживается в фазе полимера электростатическим притяжением, энергия которого обуславливается природой ионогенных групп полимера и комплексного иона $[AM]$.

Если в растворе присутствует несколько компонентов, образующих комплексные соединения с противоионными СХАП ($M_1, M_2 \dots M_n$), то их коэффициенты распределения пропорциональны константам устойчивости соответствующих комплексов ($K_{уст(M_1)}, K_{уст(M_2)} \dots K_{уст(M_n)}$). Если константы устойчивости отличаются на порядок и более, то проведение процесса в динамических условиях позволяет осуществлять эффективное разделение. Это широко применяется в аналитической химии для разделения близких по свойствам ионов металлов [3, 4, 32] и может быть в принципе использовано в гидрометаллургии цветных металлов. В данном случае СХАП выполняет функцию носителя лигандных групп и ионита, который сорбирует образующийся комплексный ион вследствие электростатического взаимодействия. Если

Окислительно-восстановительные процессы. Если СХАП содержит атомы или ионы, которые могут отда-

вать (присоединять) электроны, то при контакте с окислителями (восстановителями) происходят окислительно-восстановительные реакции. Часто роль переносчика электронов выполняют находящиеся в фазе полимера ионы или атомы металлов. В последнем случае реакция в общем виде может быть представлена схемой



Константа равновесия реакции (VII) зависит от окислительно-восстановительных потенциалов окислителя $E_{ок}^0$ и металла $E_{M^{I+}/M}^0$:

$$\ln \bar{K}_p(VII) = \frac{I(E_{ок}^0 - E_{M^{I+}/M}^0)}{RT} \quad (2.10)$$

Механизм этого процесса достаточно подробно изложен в литературе [33—36]. Ионит в данном случае выполняет функцию носителя окислительно-восстановительной системы и сорбента образующихся в результате реакции (VII) ионов или соединений металла.

Молекулярная сорбция. СХАП являются веществами с высокоразвитой поверхностью, что обуславливает сорбцию ими соединений по механизму межмолекулярного взаимодействия. Молекулярная сорбция без химического взаимодействия чаще всего проявляется при сорбции полярных и неполярных органических соединений (электростатическое взаимодействие) [37, 38]. Такой тип сорбции на СХАП гелевой структуры составляет сравнительно небольшой процент, но он часто приобретает большое значение при применении макropористых образцов, характеризующихся большой удельной поверхностью [38, 39].

Ионогенные группы большинства СХАП содержат атомы азота и кислорода, электроотрицательность которых соответственно равна 3,07 и 3,5 [40]. Это приводит во многих случаях к молекулярной сорбции полярных водородсодержащих соединений (кислот, аминокислот и др.) в результате образования водородной связи. Сорбция азотсодержащих оснований, аминокислот может проходить и на неионизированных катионитах также вследствие образования водородной связи между атомом водорода ионогенной группы полимера и сильно электро-

отрицательным атомом азота соответствующего соединения (см. табл. 2.2).

Протонырованные формы анионитов сорбируют нейтральные молекулы галогенов вследствие их поляризации и последующего ион-дипольного взаимодействия.

Молекулярная сорбция компонентов раствора происходит также и в результате распределения их между раствором и СХАП, которое определяется законом Доннана. Для разбавленных растворов доннановское распределение подчиняется уравнению

$$\bar{m}_A = kC_A^2 - r \quad (2.11)$$

где \bar{m}_A — молярная концентрация искомой поглощенной компоненты А; C_A — молярная концентрация А в растворе; k — постоянная; r — константа, значение которой от 0 до 1.

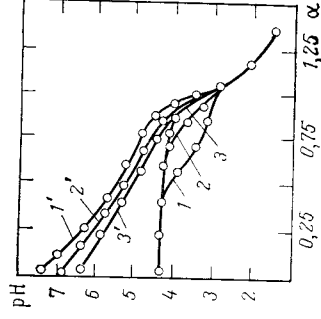
Во всех перечисленных случаях ионит выполняет роль молекулярного сорбента.

Итак, в фазе любого СХАП могут образовываться различные химические связи, что создает условия для протекания процессов, описанных выше. Протекание одного из них и явное подавление других, по существу, частный случай. На практике в конкретной ситуации создаются благоприятные условия для образования различных типов связей и прохождение нескольких процессов. Так, процессу ионного обмена часто сопутствует образование осадков, комплексов с ионными группами СХАП или их противоионами, молекулярная сорбция; процесс образования комплексов сопровождается ионным обменом, молекулярной сорбцией и т. д. Некоторые из процессов идут параллельно (ионный обмен и молекулярная сорбция и др.); другие — сопряженно (часто ионный обмен вызывает образование осадков, комплексообразование с ионными группами увеличивает степень гидролиза солевых форм СХАП). Тот процесс, константа равновесия которого больше, превалирует над другими.

ПРИРОДА СВЯЗИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ СЕТЧАТЫХ ХИМИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Со времени первого упоминания об образовании координационной связи в фазе ионитов при сорбции ими ионов переходных металлов прошло более трех десяти-

Рис. 2.1. Кривые потенциометрического титрования монофункциональных анионитов АН-40 (1), АН-25 (2) и АН-23 (3) 0,2 н. раствором азотной кислоты в отсутствие (1', 2', 3') и в присутствии ионов меди (II) (1, 2, 3) в растворе ($C_{Cu^{2+}} = 0,025$ моль/л; $\mu = 1$) [48].



летий [42]. В настоящее время утверждение Мюллера об отсутствии доказательств образования хелатов в фазе ионитов устарело [43]. Данные потенциометрического титрования ионитов в присутствии ионов переходных металлов, ИК-, ЭПР- и УФ-спектры ионитов, содержащих ионы переходных металлов, свидетельствуют о сорбции последних преимущественно ионитов в результате образования координационной или одновременно ионной и координационной связей.

При потенциометрическом титровании в водной или водно-органической среде образование координационной связи ионогенных групп ионита с ионами переходных металлов проявляется в изменении хода потенциометри-

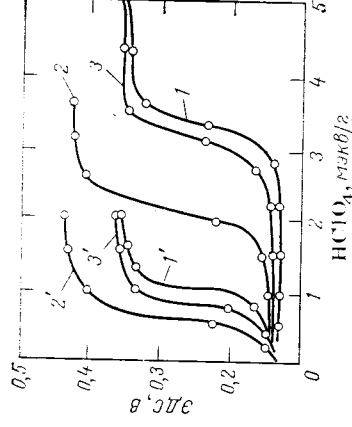


Рис. 2.2. Кривые потенциометрического титрования всех аминокрупп (1, 1'), третичных (2, 2') и вторичных и третичных (3, 3') анионита АН-31 ($\alpha = 0,7$) 0,1 н. раствором хлорной кислоты в среде безводной уксусной кислоты в отсутствие (1, 2, 3) и в присутствии в фазе анионита сорбированных ионов меди (II) (1', 2', 3') [53].

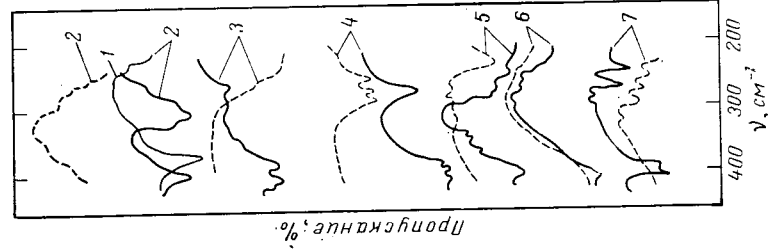


Рис. 2.3. ИК-спектры аннионита АН-25 (1), хлоридов (пунктирные кривые) (2), меди(II) (2), кобальта(II) (3), цинка(II) (4), никеля(II) (5), серебра(I) (6), кадмия(II) (7) и их комплексов с АН-25 (сплошные кривые) [57].

ческих кривых в присутствии ионов *d*-металлов по сравнению с кривыми титрования в их отсутствие (рис. 2.1). Эти отклонения наблюдаются при титровании слабо- и среднекислотных катионитов (КБ, КФ) [44—46], низко- и среднесосновых анионитов (аниониты винилпиридинового ряда, аминные аниониты) [47, 48], амино-, имино-, карбоксильных, аминфосфорнокислых амфолитов (АНКБ, Дауэкс А-1, АПФ, АНКФ и др.) [14, 49—51]. По степени отклонения потенциометрической кривой в присутствии ионов переходных металлов от аналогичной

кривой, но полученной в их отсутствие, можно определить относительную энергию связи $\overline{RL} \rightarrow M$ (при постоянных ионной силе и концентрации ионов переходного металла) [48, 52]. Примененный нами метод потенциометрического титрования металлосодержащего анионита в неводной среде, например в уксусной кислоте, также может дать некоторую информацию о природе связи (рис. 2.2) [53].

Потенциометрическое титрование СХАП в водной и неводной средах позволяет лишь косвенно судить о природе связи иона металла с иогенными группами полимера. Прямым доказательством образования координационной связи в фазе СХАП может служить появление новых полос в ИК спектрах в областях валентных колебаний связи ионов металла с электронодонорными атомами полимера. При координации с азотом эти полосы находятся в области $200\text{—}400\text{ см}^{-1}$ (рис. 2.3), координация ионов металла с кислородом функциональной группы приводит к появлению полос в области $400\text{—}600\text{ см}^{-1}$ [54—56]. По характеру изменений ИК-спектров металлосодержащего анионита в низкочастотной области можно сделать заключение о природе взаимодействия ионов металла с иогенными группами полимера [57].

Значительно большая информация об энергии связи $\overline{L} \rightarrow M$ была нами получена на основании изменений ИК-спектров в тех областях, в которых находятся полосы поглощения, ответственные за валентные и деформационные колебания связей с участием координирующихся с металлами атомов. Например, при координации металлов с азотом пиридинового кольца анионита АН-40 полоса поглощения, обусловленная валентными колебаниями депротонированной формы пиридинового ядра (ν_{1598}), смещается в коротковолновую область. Величина смещения коррелируется с энергией координационной

связи $\overline{N} \rightarrow M$: чем выше энергия связи, тем больше смещение (рис. 2.4). Смещения в ИК-спектрах металлосодержащих анионитов АН-25 и АН-23 меньше, чем в АН-40, из-за образования менее стабильных комплексов (рис. 2.5) [58]. Полоса поглощения, обусловленная деформационными колебаниями непротонированной формы пиридинового кольца СПВП (ν_{405}) при координации с

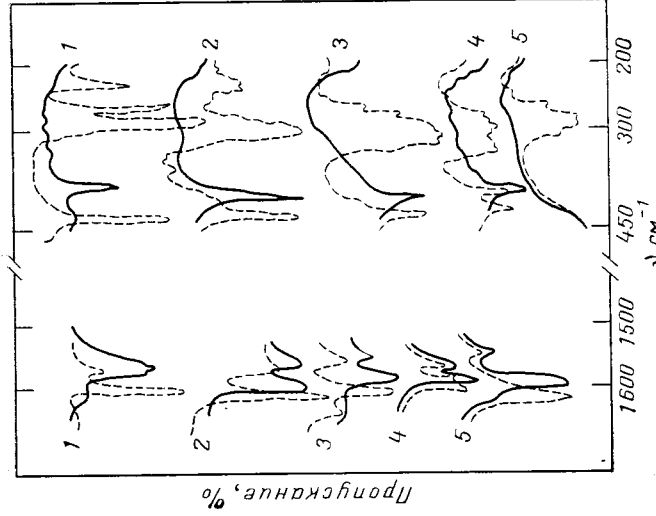


Рис. 2.5. ИК-спектры пиридина (1), 2-метилпиридина (2), анионов AN-25 (3), AN-23 (4), AN-40 (5) (сплошные кривые) и их комплексов с ионами меди (II) (пунктирные кривые) [57].

металлом также смещается в коротковолновую область, и $\Delta\nu_{405}$ коррелируется с энергией координационной связи $\text{N}_{py} \rightarrow \text{M}$ (см. рис. 1.3).

В фазе полифункциональных анионов, содержащих различные типы аминогрупп, например алифатические и ароматические (АН-44, АН-45, АН-47, АН-49), координация происходит с азотом как алифатической группы, так и пиридинового кольца с образованием шестичленных циклов [58], о чем свидетельствуют данные потенциометрического титрования (рис. 2.6) и ИК- и ЭПР-спектров [59].

Присутствие в анионитах кислородсодержащих ионенных групп OH , —OH (ЭДЭ-10П, АН-31,

АН-2Ф, АН-43 и т. п.) обуславливает возможность реакции не только связи $\text{N} \rightarrow \text{M}$, но и $\text{O} \rightarrow \text{M}$. Моделирование указанных анионов атомными моделями Стюарта — Бриггса и спектральные исследования подтверждают возможность формирования в фазе полимера координационных центров, включающих азот- и кислородсодержащие лигандные группы полимера [59]. Особенно это характерно для анионитов, содержащих фенолгидроксил (АН-2Ф), а также при стерически благоприятном расположении азот- и кислородсодержащих лигандных групп для образования циклических структур (АН-43).

При взаимодействии ионов ряда *d*- и *f*-металлов с ионизированными формами катионов типа КФ и КБ образуется не только ионная, но и координационная связь, о чем свидетельствует характер потенциометрических кривых и смещение частот колебаний ионизированных ионенных групп [60—63]. Изменения в ИК-спектрах карбоксильных катионов также совершенно однозначно указывают на сорбцию ионов переходных металлов вследствие координационного взаимодействия [64—66]. Электронные спектры металлсодержащих катионов типа КБ также однозначно свидетельствует о введении ионенных групп полимера во внутреннюю сферу катионов типа Cu^{2+} [67].

Для большей связи образуется в более жестких условиях координационная связь образующий рН) по сравнению с перечисленными выше ионитами.

В ИК-спектрах металлсодержащих амфолитов появляется группа пиков в длинновол-

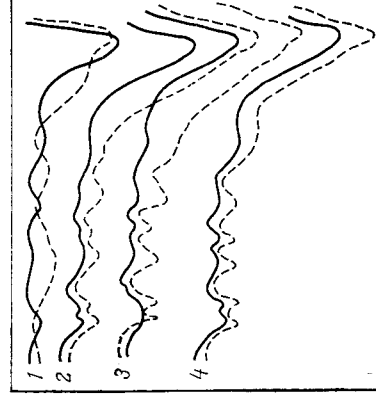



Рис. 2.6. Спектры ЭПР комплексов меди (II) с протонированной (пунктирные кривые) и непротонированной (сплошные кривые) формами анионита АН-31, полученными при контакте анионита с $[\text{Cu}(\text{Ox})_2]^{2-}$ в течение 1 мин (1), 5 мин (2), 30 мин (3) и 2 ч (4) [86].

Таблица 2.4. Изменения в ИК-спектрах нонитов при сорбции ими ионов переходных металлов

Ионит	Область спектра, в которых имеются изменения, см ⁻¹	Характер изменения	Отнесение полос поглощения	Литературные ссылки
АН-40 АН-25 АН-23	3500—3200 1650—1600 1100—700	Уменьшение интенсивности полос поглощения Смещение полос на 10—30 см ⁻¹ в коротковолновую область Изменение соотношений интенсивности полос	Валентные колебания водород-валентные колебания пиридина нового кольца Валентные колебания пиридина нового кольца Скелетные колебания пиридина нового кольца	[131] [132—134] [133—134]
АН-31 ЭДЭ-10П АВ-16	3600—3300 1700—1350 1300—700	Уширение полос Смещение полос на 20—40 см ⁻¹ в коротковолновую область Изменение соотношений интенсивности	Валентные колебания аминогрупп Деформационные колебания аминогрупп Конформационные изменения полимерной цепи	[131] [54, 59] [59, 134]
КФ-1 КФ-11 КФ-7	3500—3200 Ниже 400	Смещение в коротковолновую область Появление новых малонаблюдаемых полос	Валентные колебания OH-групп Различные колебания связи N→M	[131] [59, 135]

АНКБ-2 КБ-2 СБ-1 КБ-4	1650—1600 2800—2600 1650—1540 1410 1715—1780 1570—1550 1650—1600 450—400 320—250	Смещение в длинноволновую область Уменьшение интенсивности полос Уменьшение интенсивности полос Смещение в область высоких частот Уменьшение интенсивности полос Смещение в длинноволновую область Смещение в коротковолновую область Смещение в коротковолновую область Смещение в коротковолновую область Появление новых полос	Деформационные колебания OH-групп Колебания группы  Валентные колебания OH-групп карбоксильных групп Асимметричные колебания COO-групп Симметричные валентные колебания COO-групп Валентные колебания протонированной карбоксильной группы Валентные колебания низионов карбоксильных групп Валентные колебания пиридина нового кольца Скелетные колебания пиридина нового кольца Колебания связи N→M	[61] [60—63] [64—66] [64—66] [64—66] [68—70] [64—66] [131—134] [131—134] [133—131]
--------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------

новой области ($220\text{--}350\text{ см}^{-1}$), происходит смещение полос, ответственных за валентные и деформационные колебания связей N—H , C—N , —C=O , —C=O—H и др. (табл. 2.4) [68—70].

Для всех азотсодержащих анионитов и амфолитов значения g -фактора и константы сверхтонкого взаимодействия (A_{\parallel}) неспаренного электрона с ядрами атомов меди (II) подтверждают координационное взаимодействие парамагнитных ионов с повогненными группами полимера [71, 72]. Для монофункциональных винилпиридиновых анионитов прямым доказательством координации меди с атомами азота пиридинового кольца служит также характерное сверхтонкое расщепление на ядрах $^{14}\text{N}_{\text{py}}$, которое наблюдается в компонентах спектра ЭПР, относящихся к перпендикулярной ориентации комплекса и связанных с взаимодействием неспаренного электрона меди (II) с ядрами $^{14}\text{N}_{\text{py}}$; величина расщепления $a_{\parallel} = 14,2 \pm 0,4 \text{ Э}$ [57]. Наряду с полным и координационным взаимодействием в фазе сетчатых химически-активных полимеров может образовываться π -дاتیивная связь. Прямое доказательство образования π -дاتیивной связи, насколько нам известно, нет. Косвенным же доказательством является более высокая селективность сорбции ионов $4d$ - и $5d$ -металлов нонитами винилпиридинового ряда по сравнению с селективностью сорбции ионов $3d$ -металлов, для которых, менее характерно образование π -дاتیивной связи [73, 74].

Таким образом, в настоящее время можно считать доказанным, что сорбция ионов переходных металлов в слабобазисных, нейтральных и щелочных средах ($\text{pH} \geq 3$) низко- и среднеосновными анионитами, слабо- и среднекислотными катионитами и большинством амфолитов происходит с участием координационной связи (сорбция анионитами) или одновременно ионной и координационной связей (сорбция катионитами и амфолитами, см. табл. 2.1). В этих условиях СХАП выполняет функцию трехмерного полилиганда и его следует называть не ионитом, как это до сих пор принято, а комплекситом [41].

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КОМПЛЕКСИТАМИ

Основным фактором, обуславливающим образование координационной связи в фазе комплексов, является наличие свободных или одноэлектронных орбиталей у ионов металла и его стремление покрыть свой электронный дефицит за счет электронных пар донора, входящего в состав функциональных групп полимера. Устойчивость образующихся в фазе ионита координационных соединений и их состав определяются:

природой иона металла-комплексобразователя, его электростатическими характеристиками и электронной структурой;

химической и физической структурой трехмерного полилиганда-комплексита (природой электронодонорного атома, стереохимией; поляризуемостью, дентатностью, физической и химической однородностью лигандных групп, их распределением по цепи полимера и гибкостью трехмерной сетки);

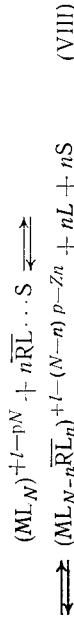
условиями комплексобразования (концентрацией лигандных групп и ионов металла-комплексобразователя, составом раствора, температурой).

Иониты, выступающие в качестве лигандов, обычно содержат такие функциональные группы, как $\equiv\text{N}$,

$=\text{NH}$, $=\text{CO}$, $-\text{COOH}$, >C=OH , $-\text{PO}(\text{OH})_2$, в различных сочетаниях. Электронодонорные свойства низкомолекулярных аналогов комплексов, образующих с катионами металлов координационные центры типа $2/0$; $0/-$; $2/0$; $\text{N}/-$; $2/\text{N}$; $\text{N}/-\text{M}$, хорошо изучены [75—77]. Меньше исследованы координационные свойства растворимых полимерных аналогов комплексов. Наиболее подробно исследованы растворимые макромолекулярные аналоги карбоксильных катионитов [42, 78] и анионитов на основе полиэтиленполиаминов [79], полиэтилениминов [80—82], поли-4-винилпиридина [83—85]. Комплексобразующие свойства линейных полимерных аналогов остальных комплексов не изучались по ряду причин, одной из которых является образование в процессе полимеризации нерастворимых в обычных растворителях соединений.

В общем виде процесс сорбции ионов переходных ме-

таллов $(ML_N)^{+l-pN}$ комплексами может быть представлен уравнением



где M — катион металла с зарядом $+l$ и координационным числом N ; L — монодентатный лиганд растворенного комплексного иона металла с зарядом p ; n — число монодентатных лигандных (ионных) групп ионита \overline{RL} с зарядом Z , координируемых одним ионом металла.

Заряд иона металла в фазе ионита компенсируется как заряженной функциональной группой, так и анионом внешнего раствора.

Константа равновесия реакции (VIII) будет:

$$\begin{aligned} \overline{K}_p(VII) &= \frac{a_{ML_N-n\overline{RL}_n} a_L^n}{a_{ML_N} a_{\overline{RL}}^n} = \\ &= \frac{[ML_N-n\overline{RL}_n] [L]^n}{[ML_N] [\overline{RL}]^n} \cdot \frac{f_{ML_N-n\overline{RL}_n} f_L^n}{f_{ML_N} f_{\overline{RL}}^n} \end{aligned} \quad (2.12)$$

где a , $[]$, f — активности, равновесные концентрации и коэффициенты активностей соответствующих групп, ионов, молекул.

Без учета коэффициентов активностей выражение для концентрационной константы равновесия реакции (VIII) имеет вид:

$$\overline{K}_p(VIII) = \frac{[ML_N-n\overline{RL}_n] [L]^n}{[ML_N] [\overline{RL}]^n} \quad (2.13)$$

После преобразования получим:

$$\overline{K}_p(VIII) = \overline{K}_{\text{уст}}/K_{\text{уст}} \quad (2.14)$$

По схеме (VIII) проходит процесс сорбции гидратированных, сольватированных и комплексных ионов переходных металлов. Реакция осуществляется преимущественно в результате замены низкомолекулярных лигандов на лигандные группы ионита. Этот процесс происходит во времени (рис. 2.7). Сорбция ионов металлов сопровождается сорбцией низкомолекулярных лигандов в соотношении $1:b$, где $N > b \geq 1$ (табл. 2.5) [86, 87]. Вытеснением лигандных групп растворенного комплекса лигандными группами ионита объясняется сорбция галлия и алюминия.

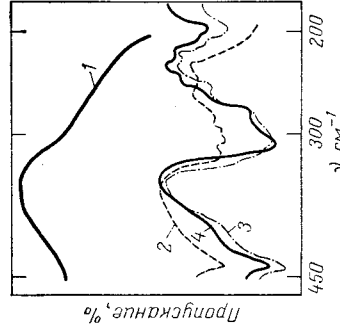


Рис. 2.7. ИК-спектры комплексов анионита АН-25, полученных при взаимодействии с хлоридом меди (1) в течение 7 сут (2), 14 сут (3) и 28 сут (4) [120].

миния анионитам АН-31, АВ-16 и АНКВ-7 из щелочных сред [88].

Константа равновесия процесса сорбции ионов металла комплексами корелируется с энергией комплексообразования в фазе полимера — $E_{\text{ко}}$, т. е.

$$\overline{K}_p = f(E_{\text{ко}}) \quad (2.14)$$

Энергия комплексообразования с участием комплексообразователя определяется энергией образования координационной связи ионов металла с лигандными группами комплексата $(\overline{RL} \rightarrow M) - E_{\text{ке}}$ за вычетом энергетических затрат системы на вытеснение растворителя или низкомолекулярных лигандов.

Таблица 2.5. Сорбция ионов металлов и низкомолекулярных лигандов при комплексообразовании с полиаминными анионитами ($C_M = 0,05$ моля; $\alpha = 0$) (данные авторов)

Анионит	Состав раствора		Сорбировано, ммоль/г		CE_L/CE_M
	ионы металлов, M^{2+}	L, моли	M^{2+}	L	
АН-31	Cu	En, 0,25	0,43	0,45	1,1
	Zn	En, 0,25	0,68	0,70	1,0
	Cd	En, 0,25	0,47	0,50	1,2
	Cd	En, 0,45	0,56	0,65	1,2
	Cu	Ox^{2-} , 0,5	2,1	2,0	1,0
	Ni	Ox^{2-} , 0,5	0,35	0,40	1,1
	Cd	Ox^{2-} , 0,5	0,40	0,45	1,1
	Cu	NH_3 , 0,10	3,56	6,45	1,8
	Cu	NH_3 , 0,29	3,20	6,65	2,0
	Cu	NH_3 , 0,75	2,90	8,2	2,8
AB-16	Cu	NH_3 , 1,46	2,50	7,50	3,0

Примечание. В отсутствие ионов переходных металлов NH_3 , этилендиамина (En) и оксалат-ион (Ox^{2-}) не сорбируются.

лекулярного лиганда из первой координационной сферы иона металла — E_L ; вытеснение молекул растворителя из сольватной оболочки лигандной группы ионита — E_S ; деформацию полимерной сетки комплексианта в процессе комплексобразования — $E_{\text{д}}$, т. е.:

$$E_{\text{ко}} = E_{\text{кс}} - (E_L + E_S + E_{\text{д}}) \quad (2.15)$$

Величина E_L определяется природой и состоянием ионов металла в растворе, E_S — природой лигандных групп комплексианта и составом раствора (природой растворителя, ионной силой раствора), $E_{\text{д}}$ — химической природой и физической структурой комплексианта и составом раствора, $E_{\text{кс}}$ — природой двух партнеров — ионов металла-комплексобразователя и комплексианта, а также условиями комплексобразования.

Замещение лигандов первой координационной сферы металла лигандными группами ионита не отрицает и ассоциативный механизм присоединения лигандов ионита к иону металла, поскольку в процессе его диффузии в грануле ионита могут произойти значительные изменения состава координационной сферы.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСИТОВ

Работ по изучению энергетики комплексобразования с участием комплекситов мало. Первая попытка изучить термодинамику комплексобразования в фазе сетчатых поликарбоновых кислот принадлежит Грегору с соотр. [89]. Термодинамические функции были определены ими из зависимости констант равновесия от температуры. Почти 20 лет спустя подобное исследование, но уже с участием иминодиацистатного амфолита (Дауэкс А-1), было выполнено индийскими исследователями [90]. По экспериментально найденным значениям констант равновесия и коэффициентов распределения при 10 и 35 °С установлена независимость ΔS от степени закомплексованности ионита; ΔH постоянно только для медных (II) комплексов, а для комплексов никеля (II) ΔH уменьшается с увеличением степени закомплексованности ионита. Расчет ΔG по равновесным константам позволил выяснить роль воды и набухания в реакциях комплексобразования в фазе полимера.

Таблица 2.6. Термодинамические функции процесса образования комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с ЭДЭ-10П ($\alpha=0$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 = 0,05$ моля) [91]

T, K	\bar{K}_p	$\lg K_{\text{уст}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$	$\lg \bar{K}_{\text{уст}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]$	$-\Delta H, \text{кДж/моль}$	$-\Delta G, \text{кДж/моль}$	$+\Delta S, \text{Дж/(K·моль)}$
293	2,90	12,67	13,13		74,2	
313	10,90	11,67	12,71	36,9	76,3	125,7
323	22,90	10,74	12,10	60,8	77,1	74,2

Значения основных термодинамических функций процесса комплексобразования полиаминных анионитов с аммиаком меди (II), определенные по изобаре химической реакции, показывают, что в этом случае процесс является экзотермическим и сопровождается увеличением энтропии (табл. 2.6).

Изменение энтропии системы при комплексобразовании в фазе ионита связано с разрушением сольватных оболочек лигандных групп полимера, вытеснением молекул низкомолекулярного лиганда из первой координационной сферы металла и образованием хелатных структур. Положительный вклад первых двух факторов в уменьшение упорядоченности системы, вероятно, перекрывает уменьшение энтропии системы вследствие потери конфигурационной энтропии из-за увеличения жесткости полимерной матрицы при внедрении лигандных групп анионита в первую координационную сферу металла с образованием достаточно стабильных хелатных структур [91].

Характер изменения термодинамических функций с увеличением температуры дает основание предполагать, что при этом процесс комплексобразования с участием анионитов становится энергетически более выгодным. Отмеченная закономерность связана с тем, что при повышении температуры уменьшаются энергетические затраты системы на разрушение сольватов ионенных групп (E_S) и вытеснение низкомолекулярных лигандов (E_L) из первой координационной сферы [92, 93], а также на изменение конформационного набора ионита ($E_{\text{д}}$), поскольку гибкость полимерной сетки возрастает.

Изучение энтальпии комплексобразования в фазе ионитов прямым калориметрическим методом затруднено

из-за того, что процесс сопровождается другими процессами — ионным обменом, образованием осадка, молекулярной сорбцией. Кроме того, комплексообразование вызывает изменение степени набухания полимера и гидролиза его ионогенных групп. Соотношение этих процессов в значительной степени зависит от природы частиц, а при одной и той же их природе — от состояния в системе ионов металла и функциональных групп полимера. Тепловые эффекты перенесенных процессов неоднозначны. Тепловой эффект процесса комплексообразования в фазе анонтов, определенный нами калориметрическим методом, зависит от условий эксперимента и прежде всего от состояния ионогенных групп ионита и природы противоиона.

В заключение следует отметить, что изложенные экспериментальные данные являются первой попыткой дать термодинамическую характеристику процесса комплексообразования с участием анонтов.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КОМПЛЕКСИТАМИ

Значительная часть фундаментальных работ по исследованию скоростей процессов, проходящих с участием ионов, посвящена изучению кинетики ионного обмена, причем количественная теория разработана лишь для идеальных систем [2, 3, 7, 94] (Кинетика ионного обмена, осложненного образованием малодиссоциирующих соединений, исследована значительно хуже [95]; кинетика же процессов комплексообразования с участием ионов остается наименее изученной областью, несмотря на очевидную практическую значимость, которая и обуславливала интерес исследователей к изучению кинетики сорбции металлов селективными ионитами [96—103].

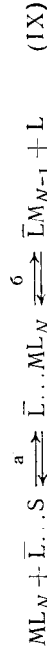
Кроме того образование малодиссоциирующих комплексных соединений ионов металлов с ионогенными группами ионита должно приводить к изменению кинетических закономерностей, отмеченных для чистого ионного обмена [95, 104].

Стадия, лимитирующая скорость процесса комплексообразования с участием комплекситов. Образованию координационных соединений ионов переходных металлов ML_N с лигандными группами комплексита \bar{L} пред-

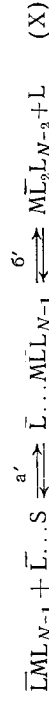
шествуют две стадии: диффузия ионов металла к грануле через гидродинамическую пленку (диффузия в пленке) и диффузия ионов металла в грануле к лигандным группам полимера (диффузия в теле). Реакция образования комплексных соединений в фазе комплексита является третьей стадией процесса комплексообразования, которая в свою очередь может быть представлена одной, двух- и более ступенчатым процессом в зависимости от координации ионом металла одной, двух и более лигандных групп полимера. И, наконец, четвертая и пятая стадии — диффузия растворимых продуктов реакции к периферии гранулы и через гидродинамическую пленку в раствор.

Механизм и ступенчатость химической реакции зависят от природы комплексита и условий сорбции. Аналогично комплексообразованию с растворимыми полилигандами координация иона металла, например с двумя моонедатными лигандными группами комплексита, протекает по следующему двухступенчатому механизму (заряды комплексных ионов для простоты опущены):

1 ступень



где a — диффузия иона металла ML_N в сольватную оболочку лигандных групп полимера с образованием внешнесферного комплекса; b — переход внешнесферного комплекса в монокоординированный с комплекситом внутрисферный комплекс состава $\bar{L}ML_{N-1}$ 2 ступень



где a' — диффузия монокоординированного с комплекситом иона металла в сольватную оболочку второй лигандной группы полимера; b' — формирование внутрисферного комплекса состава \bar{L}_2ML_{N-2} .

Первой попыткой исследования кинетики сорбции металлов полиаминными анионитами следует считать работу Анделли и Давилсона [96]. Они показали, что скорость сорбции лимитируется диффузией катионов в гранулу анионита. Впоследствии Турсе и Рейман [97] утверждали, что скорость сорбции ионов на полифункциональном амфолите с преимущественным содержанием иминодикусусных групп (Дауэкс А-1) лимитируется химической реакцией. Того же мнения придерживались

Лейден и Ундервуд [98], которые изучали скорость сорбции ряда катионов на том же амфолите. Они считают, что диффузия контролирует скорость сорбции ионов, образующих только ионную связь с ионогенными группами полимера, а химическая реакция — скорость сорбции ионов в результате ионного и координационного взаимодействия. Хейтнер-Виргуин и Маркович [99] изучали кинетику процесса на H^+ -форме иминодиуксусного амфолита. В этих условиях скорость сорбции определялась диффузией. Маринский и др. [100] исследовали кинетику сорбции ионов $^{22}Na^+$, $^{60}Co^{2+}$, $^{65}Zn^{2+}$ на том же ионите, но находящемся в Ca -, Co - и Zn -формах. При изотопном обмене скорость процесса определяется диффузией. Результаты Маринского, по мнению Херинга [14], не являются неожиданным, поскольку сорбция происходит на «квазидиссоциированной» солевой (Ca -форма) или комплексных формах (Zn - и Co -формы), для которых характерно быстрое установление равновесия в интервале $0-100^\circ C$. Он считает, что следует ожидать таких результатов при исследовании инертных комплексных форм Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и др., на которых обмен происходит лишь при повышенной температуре.

Хейтнер-Виргуин и Урбах [101] изучали кинетику сорбции металлов на фосфорнокислом катионите. Было установлено, что скорость процесса при сорбции меди (II) и кальция (II) определяется диффузией, а ионов UO_2^{2+} и $Th(IV)$ — химической реакцией. В более поздней работе Хейтнер-Виргуин и Киндлер показали, что в случае гелевой кинетики коэффициент взаимодиффузии \bar{D}_s максимален при адсорбции на Na -форме одновалентных ионов (10^{-7} cm^2/c) и минимален для ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} (10^{-8} cm^2/c). Если же сорбция проходит на медной (II) или никелевой (II) формах, то \bar{D}_s снижается до 10^{-9} cm^2/c . При сорбции трех- (Cr^{3+} , Fe^{3+}) и более валентных ионов скорость процесса лимитируется химической реакцией, и энергия активации достигает 62,8 кДж/моль [102]. Другого мнения придерживаются Парамонов с соотр. Ими установлено, что скорость сорбции уранила из ацетатных растворов фосфорнокислыми сорбентами различных структуры и формы гранул определяется диффузией в геле ($D_s = 10^{-10}-10^{-11}$ cm^2/c). Значение энергии активации при сорбции уранила так

же характеризует процесс как диффузионный ($E_{акт} = 20-24$ кДж/моль [103]).

Скорость процессов, проходящих на карбоксильных катионитах, как при образовании только ионной, так и одновременно ионной и координационной связей, контролируется диффузией [13]. При изучении кинетики процесса комплексобразования с участием анионов было установлено, что для данной пары партнеров (комплексит — ионы переходного металла) стадия, определяющая скорость процесса, также зависит от условий проведения сорбции.

При большой избыточной концентрации лигандных групп ($[\overline{RL}]:[M] > 100$) в фазе ионита имеется достаточное количество лигандных групп в конформациях, необходимых для образования координационных центров, определяемых электронной конфигурацией иона металла-комплексобразователя. В этих условиях первая и вторая ступени процесса идут либо одновременно, либо достаточно быстро одна из другой (методом ЭПР нам не удалось зафиксировать ступенчатость процесса). Поскольку скорость собственно реакции комплексобразования большая (константа скорости комплексобразования с низкомолекулярными лигандами 10^8-10^9 моль/с), то процесс сорбции ионов металла поштом вследствие комплексобразования с его лигандными группами лимитируется более медленной стадией — диффузией. Об этом свидетельствует влияние на скорость процесса диаметра гранулы ионита, степени пористости сшивания, скорости перемешивания раствора, характера кинетических кривых при прерывании процесса [105—106].

При небольшом избытке координационно-активных групп в фазе полимера ($[\overline{RL}]:[M] \leq 10$) вторая и последующие ступени процесса комплексобразования идут значительно медленнее первой, и равновесие устанавливается лишь за 15—30 сут.

В процессе сорбции ионов металла соотношение концентраций лигандных групп комплексита и ионов металла уменьшается. Это может привести к изменению кинетики: вначале она может быть диффузионной, а затем с увеличением степени сорбции ионов металла скорость процесса уже контролируется химической реакци-

ей. Подобная закономерность была отмечена в работе [107].

При небольшом избытке лигандных групп в системе определяющей является скорость изменения конформационного набора полимера для образования координационных центров, обусловленных электронной конфигурацией ионов металла-комплексобразователя. Из-за чрезвычайно медленного установления равновесия изучать кинетику процесса комплекссообразования в этих системах весьма сложно. Поэтому экспериментальное определение скорости сорбции ионов переходных металлов комплексобразующими ионитами большого избытка следователей проводили в условиях большого избытка лигандных групп, что обеспечивает диффузионную кинетику процесса. Однако кинетику реакции комплексобразования в этих условиях определить не удается.

Области внутри- и внешедиффузионной кинетики. Диффузионная кинетика в зависимости от условий эксперимента может определяться как диффузией в гель, так и диффузией в пленку. Основным фактором, определяющим характер диффузионной кинетики для данной пары ионы металла — ионит, является концентрация ионов комплексобразователя в растворе. Немаловажное значение имеет температура, степень протонирования ионогенных групп полимера, природа растворителя [105, 106].

Исследования показали, что граничные концентрации металла-комплексобразователя, определяющие гелевую кинетику, при комплексобразовании в фазе анионитов смещены (по сравнению с ионным обменом) в область низких концентраций [108, 109]. Если в случае классического ионного обмена гелевая кинетика наблюдается при концентрации обменивающихся ионов в растворе $\geq 0,1$ моль/л, то при сорбции ионов металлов в результате комплексобразования — при концентрации $\geq 0,01$ моль/л.

Для комплексов является закономерным непостоянство граничных концентраций, обеспечивающих тот или иной тип диффузионной кинетики. Изменение условий эксперимента, приводящих к ускорению движения ионов в гидродинамической пленке и замедлению — в закомплексованном слое гранулы, смещает граничные концентрации в область низких значений и наоборот.

Особого рассмотрения заслуживает кинетика сорбции ионов переходных металлов из растворов высокой ионной силы (например, из природных вод). Для таких систем кинетика может быть внутридиффузионной или смешанной и при концентрациях 10^{-5} — 10^{-7} моль/л [110].

Внутридиффузионная кинетика процесса сорбции ионов переходных металлов комплексами. По предложению Гельфериха, поток ионов $\vec{\Phi}_i$ в грануле ионита можно выразить в общем виде следующей зависимостью [2]:

$$\vec{\Phi}_i = -\bar{D}_s(i) \left(\text{grad } C_i + Z_i C_i \frac{F}{RT} \text{grad } \bar{\varphi} + C_i \bar{v}_i \text{grad } \pi + C_i \text{grad } \ln f_i \right) \quad (2.16)$$

где Z_i — валентность иона i ; F — число Фарадея; \bar{v}_i — парциальный объем иона; $\bar{\varphi}$ — электростатический потенциал; слагаемые в скобках отражают влияние следующих факторов на диффузионный поток ионов в гранулу ионита: $\text{grad } C_i$ — градиент концентрации диффундирующих ионов i в грануле ионита; $Z_i C_i \frac{F}{RT} \text{grad } \bar{\varphi}$ — градиент локального электрического потенциала, возникновение которого в грануле полимера связано с неодинаковой подвижностью диффундирующих в противоположные стороны ионов; $C_i \bar{v}_i \text{grad } \pi$ — градиент давления в фазе ионита, вызванного неодинаковой степенью набухания участков гранулы с разным ионным составом; $C_i \text{grad } \ln f_i$ — градиент активности диффундирующих ионов в направлении, перпендикулярном фронту диффузии.

При рассмотрении кинетики процесса комплексобразования в фазе ионита следует использовать полное уравнение потока [16]. Количественное решение этого уравнения в настоящее время вряд ли возможно из-за отсутствия методов, позволяющих измерить в грануле ионита параметры, от которых зависит поток ионов $\vec{\Phi}_i$. Поэтому определить истинные значения коэффициентов диффузии ионов в грануле полимера нельзя.

Имеется значительное число работ, в которых сделана попытка при рассмотрении экспериментальных данных использовать уравнения, предложенные для описания скорости обмена изотопов [97—103]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{\bar{D}_s \pi^2 n^2}{r^2} \right] \quad (2.17)$$

где F — степень достижения равновесия; \bar{D}_s — коэффициент диффузии ионов в фазе ионита; τ — время обмена; r — радиус гранулы ионита.

Здесь \bar{D}_s — усредненная величина, которая определяется на основании кинетических данных и играет роль эмпирической константы. При малых степенях заполнения ($F < 0,05$) для определения функции \bar{D}_s пользуются приближенным выражением, полученным без учета кривизны диффузионной области [111]:

$$F = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{\bar{D}_s \tau}{\pi}} \quad (2.18)$$

Однако, как показано в [13], такая попытка теоретически совершенно необоснована. Использование уравнения (1.17) при исследовании кинетики сорбции ионов вследствие комплексобразования в фазе ионита приводит к получению эффективных коэффициентов диффузии, представляющих собой определенную (неизвестную) комбинацию истинных коэффициентов диффузии. С подобными коэффициентами внутренней диффузии имеем дело при обмене крупных органических ионов [6, 13], а также в процессах ионного обмена, сопровождающихся комплексобразованием с противоионами ионита или лигандами раствора [112, 113]. При известных коэффициентах взаимодиффузии скорость обмена неоднородных ионов можно с удовлетворительной точностью описать уравнением Фика для обмена изотопов [114].

Чмутов с соотр. [115] вывели уравнение, описывающее зависимость степени превращения F от времени τ в том случае, когда форма изотермы обмена близка к прямоугольной

$$F = 3 \left(2 \frac{C_0}{a_0} \frac{\bar{D}_{\Phi} \tau}{r^2} \right)^{1/2} \quad D_{\Phi} = \frac{(Z_B - Z_A) \bar{D}_B \bar{D}_A}{Z_B \bar{D}_B - Z_A \bar{D}_A} \quad (2.19)$$

где C_0 — концентрация раствора; a_0 — концентрация ионов, связанных в комплекс \bar{R} в ионите; \bar{D}_B , \bar{D}_A — индивидуальные коэффициенты диффузии ионов В и А в фазе ионита; \bar{D}_{Φ} — эффективный коэффициент диффузии; Z_B , Z_A — заряды ионов В и А; τ — время; r — радиус гранулы.

Уравнение соответствует случаю, когда по мере обмена ионит переходит из диссоциированной формы в форму устойчивого комплекса, и резкая граница движется

к центру зерна. Уравнение применимо также для оценки скорости вытеснения одного устойчивого комплекса другим, когда изотерма имеет выпуклую форму (никель — цинк и др.) [116]. В случае вогнутой изотермы (цинк — никель, водород — никель и др.) распределение ионов в зерне имеет другой характер: профиль концентраций обменивающихся ионов имеет пологий вид, и уравнение (2.19) не может быть использовано для описания таких процессов [117].

При изучении процессов самодиффузии, диффузии микрокомпонента и десорбции ионов меди (II) на различных комплексах методом радиоактивных индикаторов [118] установлено, что процесс самодиффузии описывается уравнением Фика с постоянным коэффициентом диффузии только до степени обмена 0,5—0,7. Процесс десорбции ионов меди (II) не описывается ни моделью Гельфериха с движущейся границей, ни уравнением (2.19).

Наблюдаемые отклонения связаны с тем, что при описании кинетики ионного обмена не учитываются структура полимерной матрицы и многообразие форм и состояний диффундирующего иона. Неоднородность структуры полимерной сетки проявляется в изломе кинетических кривых, что вызвано различием коэффициентов диффузии на участках с различной плотностью упаковки. Авторы работы [119] процессы диффузии в комплексах описывают в рамках модели «рыхлого квазикристалла».

Эффективные коэффициенты диффузии являются характеристиками скорости процесса сорбции в результате комплексобразования в данной системе и потому очень важны для выявления факторов, влияющих на кинетику процесса, для сопоставления скоростей диффузии отдельных ионов в зависимости от природы партнеров, ионного состава фаз, природы растворителя и температуры. Однако их не всегда можно использовать для расчета энергетических характеристик процесса.

Гельферихом высказаны общие соображения об изменении кинетических закономерностей при образовании в растворе или в фазе полимера малодиссоциирующих соединений [95, 104]. При комплексобразовании в фазе ионита изменяется ионный состав ионита и раствора (табл. 2.9) [120]. Диффузионные потоки, возникающие

I. Катодониты, амфолиты

Na-форма

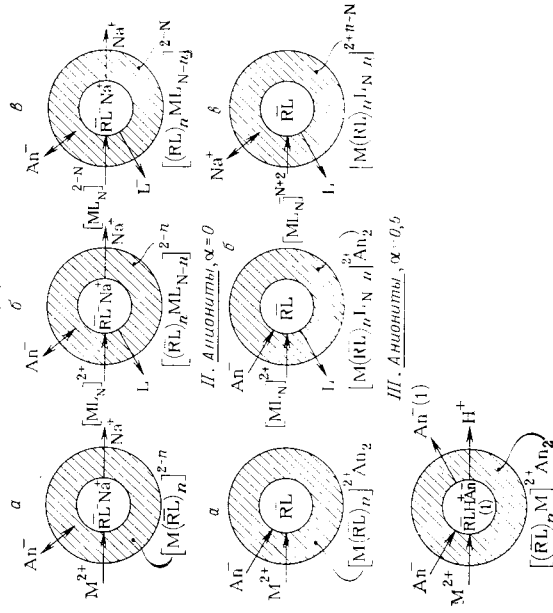


Рис. 2.8. Диффузионные потоки при комплекссообразовании в фазе ионитов [120].

в грануле ионита при комплексобразовании, показаны на рис. 2.8.

Кинетика процессов сорбции с движущейся границей, в том числе и процесса образования малодиссоциирующих комплексов с лигандными группами полимера, характеризуется рядом закономерностей, не наблюдавшихся ранее для сорбции ионов в результате ионного обмена. Так, в [101, 121, 122] показано, что коэффициент диффузии ионов, образующих комплексные соединения с функциональными группами ионита, увеличивается с возрастанием их концентрации в растворе. Это объясняется наличием коионов в фазе полимера. Коионы локализуются в первую очередь в местах, где расстояние между ионогенными группами максимально, что облегчает диффузию противоионов. С увеличением степеней поперечного сшивания ионита коэффициент диффузии ионов металла-комплексобразователя в его фазу уменьшается.

При образовании координационной связи между сорбируемыми ионами и ионогенными группами фосфорнокислых и карбоксильных комплексов, скорость процесса лимитируется диффузией в гель, и коэффициенты внутренней диффузии зависят от концентрации сорбируемого иона, степени сорбции и на несколько порядков ниже, чем при сорбции в результате чистого ионного обмена. Диффузионная кинетика отмечена при сорбции ионов висмута монофункциональными анионитами ви-нилпиридинового ряда; коэффициенты диффузии возрастают с повышением температуры и увеличением концентрации ионов висмута в растворе [124].

Авторы работы [107], которые изучали кинетические закономерности сорбции ионов меди (II) на карбоксильном катионите КБ-2 и аминокарбоксильном амфолите АНКБ-1г [107], считают, что скорость сорбции ионов меди в начальный период определяется диффузией катионов в гранул, а затем, по-видимому, — химическим взаимодействием с ионогенными группами полимера.

Таблица 2.9. Ионный состав ионита и раствора до и после комплексобразования [120]

Ионный состав системы			
до комплексобразования		после комплексобразования	
ионит	раствор	ионит	раствор
Катиониты, амфолиты (Na-форма)			
\bar{L} -Na ⁺	а) M ²⁺ , An ⁻	$(\bar{L}_n M)^{2-n}$	Na ⁺ , An ⁻
	б) (ML _N) ²⁺ , An ⁻	$[\bar{L}_n ML_{N-n}]^{2-n}$	Na ⁺ , L, An ⁻
	в) (ML _N) ^{-N+2} , Na ⁺	$[\bar{L}_n ML_{N-n}]^{-N+2}$, Na ⁺	Na ⁺ , L
Аниониты (α=0)			
\bar{L}	а) M ²⁺ , An ⁻	$[(\bar{L}_n M)^{2+}, An^-]$	—
	б) [ML _N] ²⁺ , An ⁻	$[\bar{L}_n ML_{N-n}]^{2+}$, An ⁻	L ⁰
	в) [ML _N] ^{-N+2} , Na ⁺	$[\bar{L}_n ML_{N-n}]^{-N+2+n}$, Na ⁺	\bar{L} , Na ⁺
Аниониты (α→1)			
$\bar{L}H^+$, An _i ⁻	M ²⁺ , An ⁻	$[\bar{L}_n M]^{2+}$, An ⁻	H ⁺ , $\bar{A}n''$

Таблица 2.10. Влияние концентрации катионов меди(II) в растворе на коэффициент внутренней диффузии \bar{D}_s в анионитах [106]

$C_{Cu^{2+}}$, экв/л	$\bar{D}_s \cdot 10^9$, см ² /с	
	АН-31, $\alpha=0,9$, 17 °С, $r=(5,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ см	АН-40, $\alpha=0,75$, 20 °С, $r=(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ см
0,2	23 ± 2	—
0,1	15 ± 1,5	3,3 ± 0,05
0,05	9,1 ± 0,5	2,2 ± 0,04
0,02	—	1,3 ± 0,02
0,01	7,6 ± 0,3	—

Коэффициенты диффузии уменьшаются с увеличением степени сорбции ионов меди и понижением температуры. Скорость сорбции ионов меди (II) Na-формой карбоксильных катионитов лимитируется диффузией в гель, а коэффициенты внутренней диффузии увеличиваются с возрастанием в растворе концентрации ионов Cu^{2+} [125]. Скорость сорбции катионов низкоосновными анионитами также увеличивается с возрастанием концентрации катионов в растворе (табл. 2.10) и уменьшается с увеличением степени сорбции [106].

В литературе неоднократно обсуждался вопрос о влиянии природы иона металла-комплексобразователя на скорость его сорбции комплексобразующими ионитами. Несомненно, на скорость диффузии ионов металла в комплексобразующем ионите при определенном составе системы оказывают влияние такие факторы, как радиус гидратированного (сольватированного) иона, его заряд и подвижность, а также энергия координационной связи $\bar{L} \rightarrow M$. Если ионы отличаются незначительно, то скорость их перемещения в фазе комплексиата и соответственно скорость сорбции практически одинаковы [126]. С увеличением радиуса гидратированного иона и энергии связи его с лигандными группами комплексиата \bar{D}_s катионов уменьшается. Например, ионы меди(II) и уранила сорбируются фосфорнокислыми катионитами в результате одновременной реализации ионной и координационной связей. Однако ковалентность связи ионов уранила с поногенными группами фосфорнокислого катионита значительно выше [46]. Вероятно, этим фак-

тором, а также большим радиусом иона уранила, следует объяснить меньшую скорость его сорбции (по сравнению с медью) фосфорнокислыми катионитами с различной структурой полимерной сетки (табл. 2.11) [127].

Влияние ковалентности связи ионов металла с ионогенными группами ионита на кинетику сорбции было подтверждено различными физико-химическими методами. В частности, методом ЭПР показано, что подвижность ионов меди(II) в фазе катионитов и амфолитов в основном определяется типом химической связи, возникающей между ионами меди и функциональными группами полимера. С увеличением ковалентности связи скорость процесса уменьшается [128].

Скорость сорбции ионов одного и того же металла комплекситом зависит от заряда и радиуса иона металла в растворе (табл. 2.12).

При одной и той же химической природе иона металла и комплексиата скорость сорбции ионов металлов комплексобразователя в значительной степени зависит от сопротивления закомплексованного слоя, которое находится в прямой функциональной зависимости от степени поперечного сшивания полимера, природы мостикобразователя и растворителя, ионного состава комплек-

Таблица 2.11. Коэффициенты диффузии ионов меди(II) и уранила(II) в фосфорнокислом катионите (Na-форма) с различной структурной полимерной сетки ($C_M=0,05$ моль, 20 °С) [127]

Ионит	Соотношение ДВБ-инертный растворитель при синтезе, %	Удельная поверхность ионита, м ² /г	Сорбируемый ион	Радиус графулы $r \cdot 10^2$, см	$\bar{D}_s \cdot 10^9$, см ² /с
КФ-1	8:0	0,1	Cu^{2+} UO_2^{2+}	2,2	9,3 0,4
КФ-11	12:60	34	Cu^{2+} UO_2^{2+}	2,4	21,0 0,8
КФ-11	20:80	61,2	Cu^{2+} UO_2^{2+}	2,03	10,3 3,6
	20:100	57	Cu^{2+} UO_2^{2+}	2,3	18,2 1,2

Таблица 2.12. Коэффициенты диффузии ионов меди(II) в анионите ЭДЭ-10п ($\alpha=0,2$, $C_{Cu^{2+}}=0,05$ моль, $20^\circ C$)

Ион меди	pH ($\pm 0,05$) равновесного раствора	$\bar{D}_s (\pm 0,3) \cdot 10^9$, см ² /с
[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	4,15	4,5
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	8,75	8,2
[Cu(OH) ₂] ²⁻	8,50	6,2
[Cu(Cit)] ⁻	8,45	10
[Cu(Htar)]	8,50	1,7

сита и раствора. С уменьшением степеней полимеризации, так же как и при применении длинноцепного мостикообразователя, коэффициент диффузии ионов металла увеличивается. Это влияние особенно заметно при комплексообразовании с участием комплексов, полученных при введении больших количеств (до 8—10%) мостикообразователя [106]. На макропористых комплексах скорость сорбции на порядок и более выше, чем на гелевых (табл. 2.13).

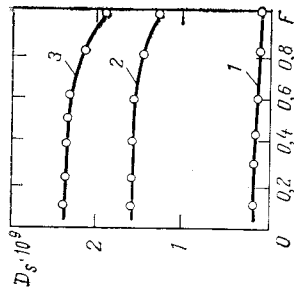
Под действием сорбционного потенциала ионы металла-комплексообразователя поступают в макропоры, на поверхности которых и происходит их взаимодействие с лигандными группами комплексианта. Наиболее высокими

Таблица 2.13. Влияние параметров пористой структуры винилиридиновых анионитов на кинетику сорбции ионов серебра ($C_{AgNO_3}=0,1$ м, $\alpha=0$) [127]

Анионит	Соотношение ДВБ: и-тетан	Параметры структуры		Радиус зерна $r \cdot 10^2$, см	Средн. CF_{Ag^+}/COE ($\alpha=0,24$)	$T_{1/2}$, мин	Кинетические параметры	
		S , м ² /г	W , см ³ /г				$B \cdot 10^3$, см ² /с	$D \cdot 10^9$, см ² /с
АН-40	10/0	0,0	0	1,53	0,134	300	0,27	1,1
	10/20	1,9	0,53	1,83	0,445	110	1,6	3,3
	10/30	4,2	0,71	1,98	0,495	45	2,8	7,8
АН-25	10/40	4,6	0,80	1,62	0,486	35	2,6	10,1
	8/0	0,1	0	2,80	0,338	270	1,4	1,8
	15/50	78,2	0,70	3,02	0,475	14	2,6	27
АН-251	30/80	269,0	0,16	2,50	0,427	2	190	300

* По данным Т. К. Бруцкус с сотр.

Рис. 2.9. Зависимость коэффициента диффузии ионов серебра (1) при сорбции анионитами АН-25 (1), АН-251 (2, 3) от степени сорбции F ; соотношение ДВБ: и-тетан 8:0 (1); 10:50 (2) и 40:120 (3) [58].



кинетическими параметрами обладают комплексы с максимумом развитой удельной поверхности. Однако степень реализации координационно-активных групп относительно невелика, что обусловлено малой доступностью попогенных групп в гелевых участках из-за слупажности и малой подвижности полимерных цепей в них; скорость перемещения ионов металла в этих участках также значительно ниже, чем в макропорах. Поэтому реакция комплексообразования на поверхности макропор оказывается энергетически более выгодной и определяет координационную емкость и скорость всего процесса.

Удельный объем макропористых анионитов почти не зависит от природы растворителя, в процессе комплексообразования он также практически не уменьшается. Это объясняет независимость коэффициента диффузии от степени закомплексованности лигандных групп полимера в большом интервале F (до 60—70%), и только когда в процессе комплексообразования вовлекаются лигандные группы гелевых участков, наблюдается некоторое уменьшение \bar{D}_s во времени (рис. 2.9). Вероятно, по величине прямолинейного участка зависимости $\bar{D}_s=f(\tau)$ можно определить степень участия в координации с металлом лигандных групп макропор и гелевых участков.

При одинаковых значениях жесткости и поверхности полимерных матриц скорость диффузии ионов конкретного металла в грануле комплексианта зависит от заряда его полимерной сетки. Так, скорость сорбции катионов переходных металлов комплексообразующими катионитами, амфолитами и анионитами при сопоставимых параметрах полимерной сетки уменьшается в указанной последовательности, поскольку абсолютная величина заряда полимерной матрицы рассматриваемых комплексов изменяется в том же ряду [126].

Таблица 2.15. Влияние температуры на коэффициенты диффузии D_s ионов меди в комплексах ($C_{Cu^{2+}} = 0,05$ моль)

Температура, °C	\bar{D}_s , см ² /с		
	КВ-2×3 [107]	АНКВ-1г [107]	ЭДЭ-10п [105]
20	1,12·10 ⁻⁷	1,01·10 ⁻⁸	8,4·10 ⁻⁹
40	1,34·10 ⁻⁷	2,90·10 ⁻⁸	11,6·10 ⁻⁹
60	1,57·10 ⁻⁷	4,39·10 ⁻⁸	20,8·10 ⁻⁹
80	1,89·10 ⁻⁷	8,49·10 ⁻⁸	33·10 ⁻⁹

Кинетика процесса комплексобразования в фазе комплекта является функцией состава раствора и прежде всего зависит от таких факторов, которые изменяют степень набухания полимера и интенсивность диффузионных потоков. К их числу следует отнести природу растворителя и его состав [129].

Ионная сила раствора также влияет на кинетику процесса комплексобразования с участием анионитов [105]. При оценке влияния этого фактора следует учитывать гидратацию ионов, степень набухания полимера, его доннановский потенциал, изменение активности ионов и вязкости среды, степень гидролиза функциональных групп комплекта.

В литературе неоднократно отмечалось увеличение скорости сорбции ионов переходных металлов комплексами с возрастанием температуры [101, 103, 107]. Аналогичная закономерность отмечалась нами при сорбции ионов переходных металлов полиаминными анионитами (табл. 2.15).

Рассчитанные из этих данных значения энергии активации (до 25 кДж/моль) подтверждают главную кинетику сорбции.

Процесс комплексобразования в фазе анионитов может сопровождаться ионным обменом или проходить в его отсутствие. На депротонированной форме анионитов в нейтральных и щелочных средах ионный обмен практически исключен. В этих условиях сорбция анионов обуславливается только комплексобразованием (анионы образуют внешнюю координационную сферу), и поэтому коэффициенты диффузии катионов переходных ме-

таллов и анионов в фазу анионита практически одинаковы [86, 87, 170].

На частично или полностью протонированной форме анионитов процесс комплексобразования сопровождается ионным обменом при условии, что анионы раствора и противоионы анионита разной природы. Из-за положительного заряда полимерной сетки коэффициент диффузии анионов на один-два порядка выше, чем катионов. Вследствие несоизмеримости скоростей сорбции анионов и катионов протонированной или частично протонированной формой анионитов анионный обмен практически не оказывает влияния на кинетику процесса комплексобразования в фазе полимера [130].

Таким образом, накоплен достаточно большой экспериментальный материал по изучению скорости сорбции ионов переходных металлов комплексами, на основании которого можно сделать некоторые обобщения.

1. В условиях большого избытка лигандных групп скорость сорбции катионов комплексами лимитируется, как правило, диффузией.

2. Граничные концентрации областей внешней и внутренней диффузии смещены в область низких значений (по сравнению с ионным обменом). Смещение определяется условиями комплексобразования, природой металла-комплексобразователя, комплекта, структурной полимерной матрицы, состоянием ионогенных групп полимера, температурой.

3. Коэффициенты внутренней диффузии ионов при комплексобразовании с участием комплексов меньше, чем в случае чистого ионного обмена. При этом с увеличением ковалентности связи $\overline{RL} \rightarrow M$ коэффициенты внутренней диффузии уменьшаются.

4. Значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии ионов переходных металлов определяются рядом полимерной сетки комплексообразующих ионов, структурной полимерной матрицы, состоянием ионогенных групп последнего, природой и составом растворителя.

5. Для данной пары ионы металла — ионит коэффициенты внутренней диффузии зависят от состояния ионов металла и его концентрации в растворе, природы и концентрации в нем других ионов, из которых особое влияние на кинетику процесса оказывают ионы и соединения,

изменяющие состояние ионогенных групп ионита (в частности, ионы водорода), его набухаемость.

6. Коэффициенты внутренней диффузии ионов комплексообразователя изменяются с увеличением степени закомплексованности ионита. Характер изменения в основном зависит от заряда полимерной сетки, коэффициентов набухания исходной и закомплексованной форм ионита.

7. Процесс комплексообразования в фазе анионитов не оказывает заметного влияния на скорость анионного обмена.

8. Ускорение процесса комплексообразования может быть достигнуто в результате интенсификации внутридиффузионного процесса (изменения структуры полимерной матрицы ионита, степени протонирования его ионогенных групп, природы и состава растворителя, температуры).

9. Рассчитанные по методу Бойда коэффициенты диффузии являются формальными и совершенно не отражают сущность процесса переноса ионов в фазе комплекса. Для развития теории этого процесса необходимо поработать над созданием более совершенной модели переноса, в которой наряду с обычным диффузионным механизмом учитывается специфический механизм переноса, обусловленный образованием малодиссоциирующих соединений в фазе ионита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., Госхимиздат, 1960. 355 с.
2. Гельферих Ф. Иониты и ионный обмен. М., Издательство, 1962. 490 с.
3. Гремийон Б. Разделение на ионообменных смолах. М., Мир, 1967. 432 с.
4. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. Л., Химия, 1970. 416 с.
5. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., Наука, 1969. 334 с.
6. Егоров Е. В., Макарова С. Б. Ионный обмен в радиохимии. М., Атомиздат, 1971. 406 с.
7. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., Химия, 1970. 336 с.
8. Солдатов В. С. Простые ионообменные равновесия. Минск. Наука и техника, 1972. 224 с.

9. Иониты в цветной металлургии/Лебедев К. Б., Казанцев Е. И., Розманов В. М. и др. М., Металлургия, 1975. 351 с.
10. Слайс Д. Химическая связь и строение молекул. М., Мир, 1967. 430 с.
11. Копылова В. Д., Асалбадзе Г. Д., Салдадзе К. М. — Высокомолекулярные соединения, т. 13, № 7, с. 1601—1611.
12. Синявский В. Г. Селективные иониты. Киев. Техника, 1967. 166 с.
13. Либинсон Г. С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М., Наука, 1969. 112 с.
14. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М., Мир, 1971. 276 с.
15. Лейкин Ю. А., Ротайчик В. — В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., ВИНТИ АН СССР, 1971, с. 86—130.
16. Салдадзе К. М., Копылова В. Д. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 5, с. 956—970.
17. Парамонова В. И., Ильченко Е. И. — В кн.: Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Душанбе, 1973, вып. 2, с. 126—139.
18. Фишер Э., Вернер Г. л-Комплексы металлов. М., Мир, 1968. 264 с.
19. Звягинцева Г. В. Автореф. канд. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
20. Лурье Ю. Ю., Краснов Б. П. — ЖПХ, 1964, т. 37, № 4, с. 864—868.
21. Chasdnov M., Kunin R., Mogarvey F. — Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, № 2, p. 305—309.
22. Жикова А. И., Макарова В. М., Жуков Ю. П. — ЖПХ, 1964, т. 37, № 2, с. 300—304.
23. Когановский А. М., Никитина С. В. — ЖПХ, 1969, т. 42, № 9, с. 2328—2331.
24. Иммуобилизованные ферменты/Под ред. И. В. Березина. М., Изд-во МГУ 1976. 238 с.
25. Березин И. В. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 22, № 5, с. 538—544.
26. Ионный обмен и хроматография. Тезисы докл., Воронеж, Изд-во ВГУ, 1971, ч. II, с. 238—241; 1976, с. 154—159.
27. Либинсон Г. С. Автореф. докт. дис. М., МГУ, 1972.
28. Ольшанова К. М., Копылова В. Д., Морозова Н. М. Осадочная хроматография. М., Изд-во АН СССР, 1963. 87 с.
29. Копылова-Валова В. Д. — ЖАХ, 1968, т. 23, № 1, с. 221—223.
30. Ольшанова К. М., Копылова В. Д. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 5, с. 940—951.
31. Эристави В. Д. Автореф. докт. дис. Тбилиси, ТГУ, 1974.
32. Синявин М. М. — В кн.: Ионный обмен и его применение. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 127—222.
33. Окислительно-восстановительные высокомолекулярные соединения/Под ред. А. Б. Пашкова. Л., Химия, 1967. 112 с.
34. Кожевников А. В. Электрообменники. Л., Химия, 1972. 128 с.
35. Кассиди Г. Дж., Кин К. А. Окислительно-восстановительные полимеры. Л., Химия, 1967. 272 с.
36. Салдадзе К. М., Лукьянова Н. Л. — В кн.: Успехи хроматографии. М., Наука, 1972, с. 109—122.

67. *Nortia F., Laitinen S.* — *Soum. Kem.*, 1968, Ser. B, v. 41, № 4, p. 136—141; № 6, p. 253—262; 1970, Ser. B, v. 43, № 3, p. 128—132; 1971, Ser. A, v. 44, № 2, p. 79—82.
68. *Coilen R., Heiliger-Wirgin L.* — *Isr. J. Chem.*, 1966, v. 4, p. 4—5.
69. *Киселева Е. Д., Табакова С. В., Чмутов К. В.* — ЖФХ, 1974, т. 48, № 5, с. 1106—1109.
70. *Ласкарин Б. Н. и др.* — ЖПХ, 1974, т. 47, № 6, с. 1248—1252.
71. *Маров Н. Н. и др.* — ЖНХ, 1976, т. 21, № 2, с. 483—486; ЖФХ, 1976, т. 50, № 6, с. 1284—1286.
72. *Швец В. А. и др.* — ЖФХ, 1975, т. 49, № 11, с. 2942—2944.
73. *Кудрявский Ю. П. и др.* — ЖПХ, 1974, т. 47, № 3, с. 554—559.
74. *Красножон С. В., Воронников М. В.* — В кн.: Вопросы добычи и переработки руд цветных металлов, Красноярск, 1974, с. 20—22.
75. Современная химия координационных соединений/Под ред. И. К. Сыркина. М., Издательство, 1963. 445 с.
76. *Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. Л., Химия, 1966. 631 с.
77. *Дей К., Селвин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М., Мир, 1969. 432 с.
78. *Bolewski K., Lubind M.* — *Rozn. Chem.*, 1970, v. 44, № 3, p. 647—656.
79. *Teysie P., Desoene C., Teysie M.* — *Makromol. Chem.*, 1965, Bd. 84, s. 51—60; *Chemia*, 1966, v. 20, № 2, p. 45—50.
80. *Perrine T., Landis W.* — *J. Polymer Sci.*, 1967, pt A-1, v. 5, № 8, p. 1933—1937.
81. *Гембицкий Н. А., Жук Д. С., Карзин В. А.* Полиэтиленмин. М., Наука, 1971. 293 с.
82. *Otsuka S., Nakamya A., Ioshida F.* — *Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, № 2, p. 261—265.
83. *Венгерова Н. А. и др.* — ДАН СССР, 1970, т. 190, с. 131—133; *Высокомолекуляр. соед.*, 1971, сер. А, т. 13, с. 2409—2413; ДАН СССР, 1972, т. 202, с. 537—539.
84. *Ковнер В. Я.* Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1976.
85. *Кири Ю. Э.* Автореф. докт. дис. М., МГУ, 1978.
86. *Карпетян Л. П., Копылова В. Д., Саладзе К. М. и др.* — ЖФХ, 1975, т. 49, № 1, с. 168—171.
87. *Карпетян Л. П.* Автореф. канд. дис. М., НИИпластмасс, 1979.
88. *Казанцев Е. Н.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1974, № 4, с. 55—59.
89. *Gregor H. P., Lullinger L. B., Loebt E. M.* — *J. Phys. Chem.*, 1955, v. 59, № 3, p. 559—560.
90. *Chatterjee S., Chatterjee A.* — *J. Indian Chem. Soc.*, 1972, v. 49, № 7, p. 681—684.
91. *Копылова В. Д., Асалядзе Г. Д., Саладзе К. М.* — ЖФХ, 1972, т. 46, № 3, с. 573—576.
92. *Арпюкова Е. П., Цулова В. Н.* — ЖНХ, 1972, т. 17, № 3, с. 873—876.
93. *Милоков П. М.* Автореф. канд. дис. Иваново, Хим.-технол. ин-т, 1957.
94. Диффузионные процессы в нонитах/Под ред. Н. И. Николаева. М., НИИХИ им. Л. Я. Карпова, 1973. 136 с.
95. *Гельферих Ф.* — В кн.: Ионный обмен. М., Мир, 1968, с. 281—331.

37. *Дубинин М. М.* Исследование в области сорбции газов и паров углеродистыми сорбентами. М., Изд-во АН СССР, 1956.
38. *Ireg S., Sing C.* — *Asorbsiya*, удельная поверхность, пористость. М., Мир, 1970. 408 с.
39. *Лостгартен Е. И.* Автореф. канд. дис. М., НИИпластмасс, 1969.
40. Электропроводность/Под ред. Г. Б. Боклий. Новосибирск, Зап.-Сиб. изд-во, 1965, с. 15.
41. *Саладзе К. М.* — В кн.: Химически-активные полимеры и их применение. Л., Химия, 1969, с. 5—16.
42. *Grissbach R.* Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschmittel insbesondere auf Harzbasis. Berlin, 1939.
43. *Millar Y.* — *Chem. a. Ind.*, 1957, № 20, p. 606—617.
44. *Gregor H. P., Lullinger L. B., Loebt E. M.* — *J. Phys. Chem.*, 1955, v. 59, № 1, p. 34—35; № 2, p. 366—368; № 5, p. 990—991; 1960, v. 64, № 10, p. 1461—1464.
45. *Назаров П. П. и др.* — ЖФХ, 1969, т. 43, № 8, с. 2096—2098.
46. *Юфрякова И. К.* Автореф. канд. дис. М., Ин-т физ. хим. АН СССР, 1970.
47. *Копылова В. Д., Асалядзе Г. Д., Саладзе К. М.* — ЖЛХ, 1970, т. 25, № 6, с. 1069—1074.
48. *Копылова В. Д., Кареман В. Б., Саладзе К. М.* — ЖЛХ, 1970, т. 25, № 9, с. 1691—1697.
49. *Gartner K., Wanjek H.* — *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 1962, Bd. 221, № 1/2, S. 391—393.
50. *Friedman H., Schmuckler G.* — *Isr. J. Chem.*, 1963, v. 1, p. 318—320.
51. *Eger C., Ansprach W., Marinsky J.* — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, v. 30, № 7, p. 1899—1924.
52. *Меквабишвили Т. В. и др.* — В кн.: Нониты и нонитый обмен. Л., Наука, 1975, с. 62—65.
53. *Копылова В. Д., Саладзе К. М., Асалядзе Г. Д.* — ЖПХ, 1970, т. 15, № 4, с. 1074—1078.
54. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966. 411 с.
55. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии/Финч А., Гейте П., Редклиф К. и др. М., Мир, 1973. 284 с.
56. Колебательные спектры в неорганической химии/Под ред. Ю. Я. Харитонова. М., Наука, 1971. 355 с.
- 57а. *Копылова В. Д. и др.* — ЖФХ, 1975, т. 49, № 11, с. 2900—2904.
- 57б. *Копылова В. Д. и др.* — ЖФХ, 1974, т. 48, № 6, с. 1500—1504.
58. *Кареман В. Б.* Канд. дис. М., НИИпластмасс, 1975.
59. *Носкова М. П. и др.* — ЖФХ, 1976, т. 50, № 3, с. 753—755.
60. *Парамонова В. И., Никитина Г. П., Аколов Г. А.* — Радиохимия, 1968, т. 10, № 6, с. 638—653.
61. *Назаров П. П. и др.* — ЖФХ, 1972, т. 46, № 1, с. 93—96.
62. *Саладзе К. М. и др.* — ЖФХ, 1971, т. 45, № 5, с. 1200—1203.
63. *Кудрявский Ю. П. и др.* — ЖФХ, 1977, т. 51, № 2, с. 433—435.
64. *Ласкорин Б. Н. и др.* — В кн.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М., Наука, 1968, с. 146—150.
65. *Назаров П. П. и др.* — ЖФХ, 1970, т. 44, № 8, с. 1990—1993; № 9, с. 2338—2341; 1972, т. 46, № 5, с. 1215—1218.
66. *Меквабишвили Т. В. и др.* — Координац. хим., 1976, т. 2, № 3, с. 382—385.

123. Чувелева Э. А., Назаров П. П., Чмутов К. В. — ЖФХ, 1972, т. 46, № 11, с. 2865—2868.
124. Галицкая Н. Б. и др. — В кн.: Гидрометаллургия. Автокаталитическое выщелачивание, сорбция и экстракция. М., Наука, 1976, с. 162—165.
125. Мелешко В. П., Хазель М. Ю. — В кн.: Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, Изд-во ВГУ, 1976, № 11, с. 10—14.
126. Копылова В. Д., Асанбадзе Г. Д., Салдадзе К. М. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 1, с. 102—106.
127. Saldaдзе К. М. et al. In: Proceedings of the 3rd Symposium on Ion-Exchange, Hungary, May, 1974, p. 171—174.
128. Umezawa K., Tambl T. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, № 1, p. 56—60.
129. Копылова В. Д., Ольшанова К. М. — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1969, т. 12, № 10, с. 1357—1363.
130. Кареман В. Б. и др. — В кн.: Химически-активные полимеры и их применение. Л., Химия, 1969, с. 122—125.
131. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., Мир, 1972, 408 с.
132. Goldstein M. et al. — Spectrochim. acta, 1965, v. 21, p. 105—109.
133. Wong P., Brewer D. — Canad. J. Chem. Eng., 1968, v. 46, p. 139—142.
134. Котов А. В., Копылова В. Д., Кареман В. Б. и др. — ЖФХ, 1975, т. 49, с. 944—947.
135. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М., Мир, 1972, 159 с.

96. Andelin I., Davidson N. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 5, p. 5413—5415.
97. Turse R., Reiman W. — J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 10, p. 1821—1830.
98. Leyden D., Underwood A. — J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 8, p. 2033—2037.
99. Heitner-Wirgin C., Markovits G. — J. Phys. Chem., 1963, v. 67, № 10, p. 2263.
100. Schwartz A., Marinsky J. — J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 4, p. 918—922.
101. Heitner-Wirgin C., Urbach V. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 10, p. 3400—3405.
102. Heitner-Wirgin C., Kindler J. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, № 9, p. 3119—3123.
103. Парамонова В. Н., Акипова Г. А., Консанова Л. А. — Радиохимия, 1967, т. 9, № 6, с. 642—646.
104. Hejrich F. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 4, p. 1178—1190.
105. Копылова В. Д., Ольшанова К. М. — ЖФХ, 1970, т. 44, № 3, с. 653—658.
106. Кареман В. Б., Копылова В. Д., Салдадзе К. М. — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1466—1468.
107. Казанцев Е. Н., Розов Б. М., Худяков Н. Ф. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1973, № 6, с. 27—31.
108. Кареман В. Б., Копылова В. Д., Салдадзе К. М. и др. — ЖАХ, 1970, т. 25, № 8, с. 1468—1470.
109. Копылова В. Д., Асанбадзе Г. Д., Салдадзе К. М. — ЖФХ, 1970, т. 44, № 1, с. 101.
110. Крылов О. Т. Автореф. канд. дис. М., ВПНИ хим. реактивов и особо чистых веществ, 1974.
111. Boyd G., Adamson A., Myers S. — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 11, p. 2836—2848.
112. Моторина Н. И., Шенстук Л. В., Чмутов К. В. — ЖФХ, 1967, т. 41, № 9, с. 2345—2347.
113. Моторина Н. И. и др. — ЖФХ, 1969, т. 43, № 11, с. 2881—2883; 1970, т. 44, № 3, с. 486—488.
114. Hering R., Bliss H. — A. J. Ch. E. Journal, 1963, v. 9, № 4, p. 493—503.
115. Калинин А. И., Семеновская Т. Д., Чмутов К. В. — В кн.: Сорбция и хроматография/Под ред. К. В. Чмутова. М., Наука, 1979, с. 144—147.
116. Семеновская Т. Д., Калинин А. И., Чмутов К. В. — ЖФХ, т. 52, № 12, с. 2943—2944.
117. Семеновская Т. Д. и др. — В кн.: Всесоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 137—138.
118. Николаев Н. И. и др. — В кн.: Сорбция и хроматография/Под ред. К. В. Чмутова. М., Наука, 1979, с. 148—151.
119. Волков В. И. и др. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 1, с. 243—245.
120. Валова (Копылова) В. Д. Докт. дис., М., НИИпластмасс, 1977.
121. Handey M., Churn S., Lasegang E. — J. South African Chem. Inst., 1967, v. 20, № 2, p. 92—101.
122. Talasek V., Eliasek J. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1972, v. 37, № 8, p. 2521—2527.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСИТОВ И ИХ ЗАКОМПЛЕКСОВАННЫХ ФОРМ (КОМПЛЕКСОНАТОВ)

Для прогнозирования применимости комплексиата в той или иной области изучают его физико-химические свойства, из которых основными являются кислотно-основные свойства, сорбционная емкость, селективность сорбционного процесса, кинетические свойства комплексиата, его набухаемость, механическая и осмотическая стабильность. Области и эффективность применения закомплексованных форм ионитов (комплексонатов) также обусловлены их свойствами: структурой и стабильностью ионитных комплексов, их кислотно-основными, ионообменными, сорбционными и окислительно-восстановительными свойствами, термостойкостью и каталитической активностью в различных реакциях.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСИТОВ

Методы исследования кислотно-основных свойств комплексиатов

Сорбционные свойства комплексиатов определяются концентрацией функциональных групп в единице массы (или объема) полимера. Селективность сорбционного процесса в значительной степени зависит от основности функциональных групп комплексиата.

Определение концентрации функциональных групп в комплексиатах

Прежде чем определить концентрацию и кислотно-основные свойства функциональных групп комплексиатов, их следует отмыть от примесей низкомолекулярных орга-

нических соединений и неорганических ионов. Кондиционирование комплексов проводят по общепринятым методикам, описанным в литературе [2, 3] и в соответствии с ГОСТ 10896—72, после чего аниониты переводят в ОН-форму, катиониты — в Н-форму, амфолиты — в Н⁺, ОН-формы или форму внутренней соли. Затем иониты тщательно отмывают от реагентов дистиллированной водой, удаляют избыток влаги центрифугированием или на воронке Бюхнера, подсушивают на воздухе до воздушно-сухого состояния.

Концентрацию функциональных групп в ионите определяют химическим методом в статических или динамических условиях, а также методом потенциометрического титрования.

Статический метод. Навеску анионита в ОН-форме, катионита в Н-форме, амфолита или в ОН- или в Н-форме в количестве 1 г в пересчете на сухое вещество заливают 100—200 мл 0,1 н. титрованного раствора кислоты (в случае анионита и амфолита в ОН-форме) или 0,1 н. титрованного раствора щелочи (катионит и амфолит в Н-форме). После установления равновесия (24 ч и более) аликвотную часть раствора оттитровывают щелочью или кислотой и рассчитывают концентрацию функциональных групп в фазе полимера. Полученные значения соответствуют статической обменной емкости (СОЕ) ионита (в экв/г):

$$\text{СОЕ} = \frac{(V_1 - V_2) N_{\text{r-n}}}{g} \quad (3.1)$$

где V_1 и V_2 — объемы рабочего раствора концентрации $N_{\text{r-n}}$, прошедшего на титрование $1/g$ объема исходного и равновесного раствора; g — навеска ионита в пересчете на сухое вещество.

Динамический метод. Определенную навеску ионита (например, 10 г или 20—25 см³) в ОН- (анионит, амфолит) или Н-форме (катионит, амфолит) вносят в хроматографическую колонку диаметром 10 мм и пропускают через нее титрованный раствор кислоты (при определении концентрации функциональных групп анионита или групп основного характера амфолита) или щелочи (при определении концентрации функциональных групп катионита или кислотных групп амфолита) до выравнивания концентраций исходного раствора и фильтрата (элюата). Скорость фильтрации раствора должна быть 1—2 мл/мин. Фильтрат собирают в мерную колбу, раствор доводят до метки и аликвотную часть оттитровывают щелочью (при пропускании через колонку кислоты) или кислотой (при пропускании через колонку щелочи). Концентрация функциональных групп, определенная в динамических условиях, соответствует динамической обменной емкости (ДОЕ) ионита.

Более подробное описание определения содержания функциональных групп различных ионитов см. в [3].

Потенциометрическое титрование. При потенциометрическом титровании в водной среде определяют не только общую концентрацию функциональных групп, но и (для полифункционального ионита) концентрацию отдельных типов функциональных групп. Концентрацию отдельных функциональных групп можно определить лишь в том случае, если их pK_a отличаются на 3 и более единицы. Сущность метода состоит в снятии рН-кривых титрования и определения концентрации по положению скачка нейтрализации; рН раствора обычно определяют по потенциалу стеклянного электрода. Электродом сравнения является хлорсеребряный или каломельный электрод. Поскольку комплексообразующими свойствами обладают преимущественно низко- и среднеосновные аниониты, слабо- и среднекислотные катиониты, а также амфолиты со слабодиссоциирующими функциональными группами, то при определении концентрации функциональных групп потенциометрическим методом используют метод отдельных навесок. По той же причине снятие потенциометрических кривых проводят на фоне достаточно концентрированных растворов индифферентного электролита.

Методика потенциометрического титрования состоит в следующем. Серию навесок по 0,25–0,5 г ионита в ОН-форме (анионит, амфолит в форме основания или внутренней соли) или в Н-форме (катионит, амфолит в форме кислоты или внутренней соли) заливают 25–100 мл раствора соответственно кислоты или щелочи, содержащие которых изменяют от 0 до 15 мэкв/г ионита с интервалом 0,3–

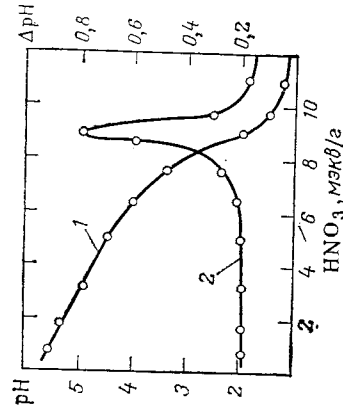
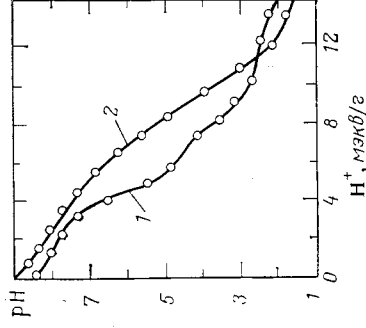


Рис. 3.1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые потенциометрического титрования монофункционального анионита АП-40.

Рис. 3.2. Кривые потенциометрического титрования бифункционального анионита АН-17 (1) и полифункционального анионита АН-31 (2).



0,5 мэкв/г. Ионную силу раствора (μ) поддерживают постоянной (≈ 1) прибавлением расчитанного количества электролита (NaCl , NaNO_3). Массовое соотношение ионит : раствор составляет 100.

Если титрование проводят при $20 \pm 2^\circ\text{C}$, время, необходимое для установления равновесия, составляет 15–30 сут. После установления равновесия определяют рН раствора и строят кривую потенциометрического титрования (в мэкв на 1 г ионита). Скачок на кривой титрования соответствует концентрации функциональных групп в ионите (рис. 3.1, 2). Более точно положение скачка на кривой по потенциометрического титрования определяется на дифференциальной кривой потенциометрического титрования, построенной в координатах ΔpH — количество фракционного раствора в мэкв на 1 г ионита, где ΔpH — изменение рН в результате добавления определенного количества (в мэкв) рабочего раствора. По положению максимума на кривой титрования определяют точку эквивалентности (рис. 3.1, 2).

При титровании бифункционального ионита на кривой титрования имеются два скачка, по положению которых можно определить содержание различных функциональных групп в полимере (рис. 3.2). При небольшом различии в pK_a функциональных групп полифункционального ионита ($\Delta pK_a < 3$) потенциометрическим методом, как правило, провести раздельное определение функциональных групп не удастся. Так, на кривой потенциометрического титрования анионитов на основе полнителимполлиамна, содержащих различные комбинации первичных, вторичных и третичных аминогрупп, фиксируется только один перегиб (рис. 3.2) [4].

Особенно большую информацию несут кривые потенциометрического титрования амфолитов, находящихся в форме внутренней соли. Титрование амфолита кислотой позволяет определить содержание групп основной природы, титрование щелочью — содержание групп кислотной природы (рис. 3.3).

Потенциометрическое титрование анионитов в безводной уксусной кислоте. Потенциометрическим титрованием полнатионных анионитов не удается определить концентрацию отдельных аминогрупп. Однако полиаминные аниониты являются хорошими комплексообразителями и для определения природы аминогрупп, принимающих участие

в комплексообразовании, необходимо их раздельное определение. Для этого оказался пригодным метод потенциометрического титрования анионитов в безводной уксусной кислоте [5], теоретические основы которого были разработаны Крешковым с сотр. [6, 7]. Сущность метода состоит в том, что хлорная кислота в среде безводной уксусной кислоты взаимодействует с аминогруппами, на основании чего определяется их суммарное содержание. Третичные аминогруппы определяются также титрованием их хлорной кислотой после предварительного ацилирования первичных и вторичных аминогрупп уксусным ангидридом; сумму третичных и вторичных аминогрупп определяют после обработки анионита салициловым альдегидом, взаимодействующим с первичными аминогруппами.

Методика определения состоит в следующем. 15—20 навесок предварительно измельченного анионита в ОН-форме по 0,2 г (в пересчете на сухое вещество) заливают 20 мл раствора хлорной кислоты в среде безводной уксусной кислоты (содержание хлорной кислоты в растворе изменяют от 0 до 10 экв на 1 г анионита).

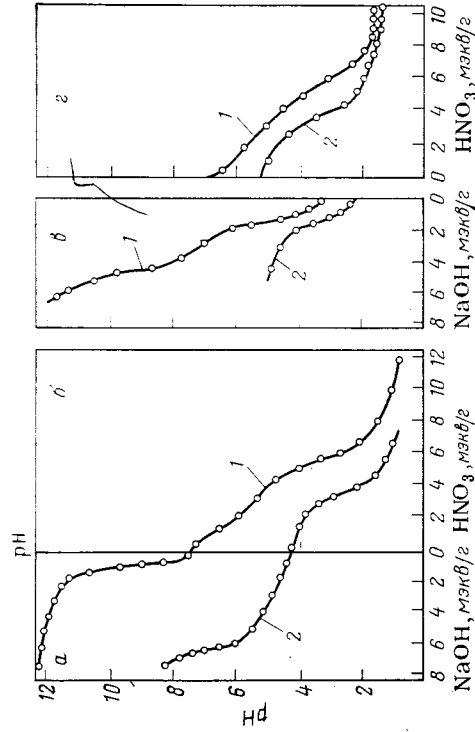


Рис. 3.3. Кривые потенциометрического титрования амфолита АНКВ-2 0,2 н. раствором NaOH и 0,2 н. раствором в отсутствие (1) и в присутствии ионов меди (II) (2) [10]:

а, б — внутрисолевая форма; в — нитратная; 2 — натриевая.

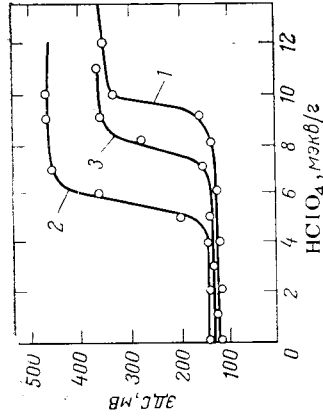


Рис. 3.4. Кривые потенциометрического титрования непротонированной формы анионита АНКВ-2 хлорной кислотой в среде безводной уксусной кислоты [5]:

1 — все аминогруппы; 2 — третичные аминогруппы; 3 — вторичные и третичные аминогруппы.

Вторую серию навесок (тоже 15—20) заливают 4 мл салицилового альдегида и через сутки — 20 мл хлорной кислоты той же концентрации, что и в первом случае. Третью серию навесок заливают 4 мл уксусного ангидрида и через сутки — 20 мл хлорной кислоты той же концентрации. После установления равновесия (15—30 сут) определяют ЭДС раствора на потенциометре, на основании чего строят график зависимости ЭДС раствора от количества хлорной кислоты (в экв), приходящейся на 1 г анионита. Перетяг потенциометрической кривой первой серии характеризует общее содержание аминогрупп, второй — суммарное содержание вторичных и третичных аминогрупп, третьей — содержание третичных аминогрупп (рис. 3.4).

Определение констант кислотно-основной диссоциации

Константы кислотно-основной диссоциации функциональных групп определяют из данных потенциометрического титрования. После определения содержания функциональных групп для каждой точки титрования рассчитывают степень их нейтрализации рабочим раствором — а. Если поинит содержит функциональные группы с двумя степенями ионизации, (например, КФ), то расчет α проводят для каждой ступени. Для двух- и более функционального ионита значения α рассчитывают для каждой группы, исходя из содержания их в фазе полимера.

По экспериментальным значениям рН равновесного раствора и рассчитанным значениям соответствующих им α строят график зависимости $\text{pH} = f\left(\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ (рис. 3.5). Из этого графика определяют pK_a для $\alpha = 0,5$ и m в уравнении Гендерсона — Гессельбаха для полиэлектролитов (линейных или трехмерных):

$$\text{pK}_a = \text{pH} - m \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (3.2)$$

где m определяется как тангенс угла наклона прямой.

Следует подчеркнуть, что из-за полимерной природы комплексирующего функциональных групп в процессе их титрования изменяется. С увеличением степени нейтрализации увеличивается плотность заряда по цепи полимеров, что затрудняет нейтрализацию оставшихся кислотных (катионит) или основных (анионит) групп. Это обуславливает уменьшение кислотности функциональных групп катионитов и основности функциональных групп анионитов с увеличением степени их нейтрализации. Максимальная кислотность катионита или основность анионита — при $\alpha = 0$, минимальны они при $\alpha \rightarrow 1$. Введение m в уравнение Гендерсона — Гессельбаха, по существу, приводит к получению условной величины $\text{pK}_a(\text{pK}_b)$, которая не равна ее истинному значению при данной степени нейтрализации функциональных групп. Величина m характеризует силу электростатического взаимодействия функциональных групп в полимере, и чем больше их концентрация, тем больше значение m .

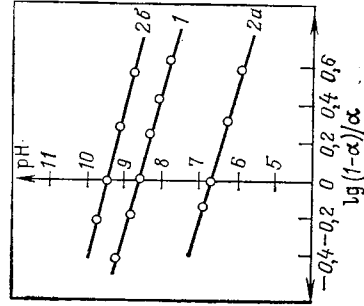
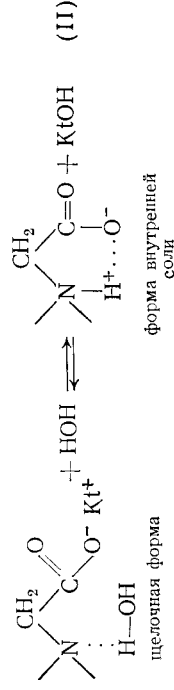
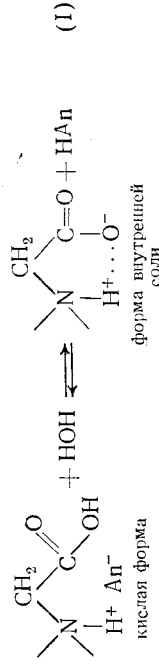


Рис. 3.5. Кривые Гендерсона — Гассельбаха потенциометрического титрования анионитов АН-40 (1) и АН-47 (2): а — первая ступень; б — вторая ступень.

Определение кислотно-основных свойств амфолитов

В амфолитах содержатся группы кислотного и основного характера. В амфолитах-комплексах группами основной природы являются аминогруппы либо остатки пиридиновых оснований. Эти группы ответственны за образование координационной связи при сорбции ионов переходных металлов в слабых кислотах, нейтральных и щелочных средах (при $\text{pH} > 2-3$). Группами кислотной природы являются карбоновые, фосфоновые или фосфиновые группы. В зависимости от рН раствора эти группы частично или полностью диссоциируют, и они ответственны за сорбцию ионов металлов в результате ионного взаимодействия. Оптимальная сорбционная емкость амфолита определяется концентрацией кислотных групп, селективность же сорбционного процесса — основностью аминогрупп и стереохимией лигандных групп ионита.

В зависимости от способа синтеза амфолита концентрация групп различной природы может быть одинаковой или разной. Для их раздельного определения самым надежным методом, по нашему мнению, является нейтрализация основных и кислотных групп соответственно кислотой или щелочью. Для этого амфолит предварительно переводят в форму внутренней соли. С этой целью используют или кислотную форму амфолита, образующую водной до нейтральной реакции, при этом происходит гидролиз соответствующих форм. Например, для амфолита, содержащего аминокислотные группы, процесс гидролиза может быть выражен следующим образом:



Для ускорения перевода амфолита в форму внутренней соли его промывают горячей водой.

Амфолит в форме внутренней соли заливают 0,2 н. (или более концентрированными) растворами кислоты (для определения концентрации групп основной природы) или щелочи (для определения концентрации кислотных групп). Для превращения гидролиза солевых групп амфолита растворы кислоты и щелочи готовят на фоне высокой ионной силы (например, 1 М NaNO_3). После установления равновесия определяют остаточную концентрацию кислоты и щелочи в растворах, для чего аликвотную часть оттитровывают раствором щелочи или кислоты. Расчет ведут по формуле (3.1).

Существуют и другие методы определения функциональных групп в амфолитах, которые менее трудоемки, но и менее точны. Так, метод Зелениной [8] состоит в том, что амфолит (Cl^- или SO_4^{2-} -форма) заливают 0,1 М раствором щелочи и после установления равновесия одну аликвотную часть раствора титруют кислотой, а в другой определяют концентрацию аниона (Cl^- , или SO_4^{2-}), на основании чего рассчитывают содержание в амфолите групп основной природы и суммарную концентрацию групп основной и кислотной природы. Причина возможной ошибки определения в том, что практически отсутствует контроль за переходом аминогрупп (пиридиновых групп) в протонированное состояние.

Венгерские исследователи рекомендуют переводить часть амфолита в кислоту, а часть — в щелочную форму. Отмытые спиртом от избытка кислоты и щелочи образцы амфолита заливают 0,01 н. раствором кислоты (щелочная форма) или 0,01 н. раствором щелочи (кислая форма). По расходу кислоты и щелочи рассчитывают содержание соответственно групп основной и кислотной природы. При этом предполагается, что 0,01 н. растворы титранта вступают только в реакции ионизации, а обмена ионов не происходит [9].

Потенциометрическое титрование амфолита в форме внутренней соли позволяет определить не только содержание различных функциональных групп в фазе полимера, но и константы их диссоциации. Значительно труднее идентифицировать кривые потенциометрического титрования амфолита в протонированной (кислой) и щелочных формах. Из-за появления положительных или отрицательных зарядов по цепи полимера весьма сильно изменяются константы кислотно-основной диссоциации функциональных групп амфолита. Подобное явление от-

мечалось и для низкомолекулярных аналогов амфолитов. Так, pK_a аминогрупп и ионизированных карбоксильных групп Na-соли аминокислоты кислоты соответственно равны 4,22 и 4,40; pK_a аминогруппы также равен 2,34, при этом pK_a аминогруппы также изменяется.

Для трехмерных полиамфолитов указанные изменения могут быть выражены в еще большей степени. При потенциометрическом титровании ионизированных форм это приводит к ряду затруднений. Во-первых, возможны ошибки при интерпретации экспериментальных кривых потенциометрического титрования амфолитов, обусловленных природой оттитрованных функциональных групп. Во-вторых, из-за изменения (уменьшения) кислотности или основности) кислотно-основных свойств амфолита при появлении в его фазе зарядов не все функциональные группы полимера могут быть оттитрованы 0,1—0,2 н. раствором кислоты или щелочи. Это следует иметь в виду особенно в тех случаях, когда амфолит содержит несколько функциональных групп. Так, амфолит АНКБ-2 содержит группы α -пиколиновой кислоты и 2-метилпиридина. При титровании внутрисолевой формы такого амфолита щелочью получается кривая, на которой имеется один перегиб (см. рис. 3.3). По кривой титрования можно определить концентрацию карбоксильных групп и их pK_a . При титровании такой же формы кислотой на кривой титрования имеется два перегиба, которые ответственные за нейтрализацию пиридиновых групп и азота α -пиколиновой кислоты. Это позволяет достаточно надежно определить концентрацию и pK_a указанных групп. Интерпретировать же кривые титрования ионизированных форм амфолита значительно сложнее по указанным выше причинам. Для достаточно надежной интерпретации кривых титрования ионизированных форм амфолитов необходимо одновременно использовать другие физико-химические методы, которые позволяют определить состояние ионогенных групп в каждой точке титрования (например, ИК-спектроскопию).

Методы исследования сорбционных свойств комплексов

Для многих комплексов сорбционные свойства коррелируют с ионообменными, так как и те, и другие оп-

ределяются содержанием функциональных групп в фазе полимера. В пределе сорбционная емкость комплекса равна его ионообменной емкости. Наряду с концентрацией функциональных групп на сорбционные свойства комплекса значительное, а во многих случаях определяющее влияние оказывает степень протонирования его функциональных групп в конкретной системе. Для всех комплексов функциональные группы являются координационно-активными, если они находятся в депротонированном состоянии. Концентрация координационно-активных групп в фазе комплекса определяется не только концентрацией функциональных групп, но и равновесной концентрацией водородных ионов в системе. Взаимосвязь концентрации координационно-активных групп комплекса с рН равновесного раствора отражается кривыми потенциометрического титрования.

Для характеристики сорбционных свойств комплекса определяют его сорбционную емкость в условиях функционирования всех его ионогенных групп, а также в конкретных условиях, имитирующих его применение на практике.

Определение сорбционной емкости комплексы

Максимальную сорбционную емкость комплекса по ионам конкретного металла обычно определяют в динамических условиях и при рН раствора, обеспечивающем перевод всех функциональных групп в координационно-активную форму, но препятствующем образованию осадков гидроксидов и основных солей металла.

С этой целью комплексит после предварительного кондиционирования в соответствии с ГОСТ 10896—72 и перевода в координационно-активную форму в виде суспензии с растворителем загружают в количестве 10—12 г (в пересчете на сухое вещество) в стеклянную трубку диаметром 10—12 мм. После удаления из колонки избытка растворителя через комплексит пропускают раствор, в котором содержится ионы переходного металла (концентрация ионов металла 0,05—0,1 моль/л, скорость фильтрации раствора 1—2 мл/мин). Раствор пропускают до выравнивания концентрации ионов металла в исходном и равновесном растворах. Фильтрат собирают отдельными порциями и в каждой порции определяют концентрацию ионов металла, на основании чего рассчитывают суммарную сорбцию ионов металла и сорбцию металла в пересчете на 1 г или 1 мл комплекса. Можно поступить и иначе: фильтрат собирают в один сборник, тщательно перемешивают, определяют объем

раствора и концентрацию в нем ионов металла. По разности концентрации ионов металла в исходном растворе и в фильтрате рассчитывают сорбционную емкость комплекса в динамических условиях:

$$ДСЕ_{M_i} = \frac{(C_1 - C_2) V}{g} \quad (3.3)$$

где $ДСЕ_{M_i}$ — динамическая сорбционная емкость комплекса по иону металла M_i , мэкв/г комплекса; C_1 и C_2 — концентрация ионов металла в исходном растворе и фильтрате соответственно, мэкв/мл; V — объем фильтрата, мл; g — навеска ионита в пересчете на сухое вещество, г.

Методика определения ДСЕ в динамических условиях довольно трудоемка. На практике методику используют при решении вопроса о применимости комплекса для решения конкретной практической задачи. В этом случае в колонку загружают комплексит в координационно-активной форме и через него пропускают производственный или моделирующий его раствор. Расчет сорбционной емкости комплекса (в мэкв на 1 мл комплекса) в конкретных условиях проводят по формуле (3.3) или по уравнению:

$$ДСЕ'_{M_i} = \frac{(C_1 - C_2) V}{V_k} \quad (3.4)$$

где $ДСЕ'_{M_i}$ — динамическая сорбционная емкость комплекса по иону металла M_i , мэкв/мл комплекса; V_k — объем загруженного в колонку набухшего комплекса.

Для характеристики сорбционных свойств комплексы часто используют более упрощенную методику, которая во многих случаях рассматривается как стандартная.

Навеску 0,5—1 г комплекса в координационно-активной форме заливают 50—100 мл 0,1 н. раствора соли переходного металла (рН ≥ 3). После установления равновесия (2—3 сут и более) определяют равновесную концентрацию ионов металла в растворе. По результатам определения рассчитывают сорбционную емкость СЕМ комплекса по ионам металла (в мэкв/г комплекса):

$$СЕМ = \frac{(C_1 - C_2) V}{g} \quad (3.5)$$

Для определения эффективности применения комплекса для решения конкретной задачи определяют его

сорбционную емкость по ионам переходного металла из производственного или моделирующего его раствора.

Сорбционная емкость комплекса пропорциональна концентрации координационно-активных групп в фазе полимера. Однако прямая зависимость не всегда соблюдается, так как в реальных условиях не все лигандные группы комплекса доступны для координации с металлом. Степень использования в процессе сорбции координационно-активных групп определяется соотношением CE_M/COE , где CE_M и COE определены с учетом исходного состояния комплекса.

Определение селективности сорбционного процесса

Возможность и эффективность применения комплекса для решения практических задач определяется не только сорбционной емкостью, но и коэффициентом распределения ионов металла в конкретной системе:

$$\lambda = [\bar{M}]/[M] \quad (3.6)$$

где $[\bar{M}]$ и $[M]$ — равновесная концентрация ионов металла в фазе комплекса и раствора, мг/мл.

Равновесную концентрацию ионов металла в фазе комплекса определяют по уравнению

$$[\bar{M}] = CE_M/V_{уд} \quad (3.7)$$

где $V_{уд}$ — удельный объем набухшего металлосодержащего комплекса, мл/г.

При отсутствии данных об удельном объеме металла, содержащего комплекса коэффициент распределения (в мг/г) определяют по уравнению

$$\lambda' = CE_M/[M] \quad (3.8)$$

При контакте комплекса с раствором, содержащим ионы нескольких металлов, эффективность сорбционного процесса характеризуется коэффициентом разделения β , который рассчитывают по уравнению

$$\beta_{M_1/M_2} = \lambda_{M_1}/\lambda_{M_2} \quad (3.9)$$

Чем больше коэффициент разделения, тем выше эффективность разделения компонентов при использовании данного комплекса в конкретных условиях.

Методы исследования комплексообразующих свойств ионитов, состава и устойчивости их комплексов

Комплексообразующие свойства комплексов характеризуются сорбцией ионов металла вследствие донорно-акцепторного взаимодействия, закомплексованностью металла, природой и энергией связи ионов металла с электронодонорными атомами лигандных групп полимера, константой устойчивости образующегося комплексного соединения.

Определение сорбции ионов металла в результате комплексообразования с функциональными группами комплекса

Сорбция ионов металлов комплексами может происходить вследствие донановского распределения электролита, электровалентного взаимодействия с ионгенными группами полимера и комплексообразования с ними.

Для определения количества ионов металлов, поглощенных комплексом вследствие донановского распределения и в результате электровалентного взаимодействия с ионгенными группами ионита, содержащий ионы металла ионит отделиют от раствора и последовательно приводят в контакт с растворителем и растворяют в различных электролитах.

Поглощение ионов металла вследствие донановского распределения CE_D , ионного обмена $CE_{и}$ и комплексообразования CE_K рассчитывают по уравнениям

$$CE_D = \frac{V_p N_{p-p} n}{g} \quad (3.10a)$$

$$CE_{и} = \frac{V_э N_{p-p} n}{g} \quad (3.10б)$$

$$CE_K = \frac{V_k N_{p-p} n}{g} \quad (3.10в)$$

где V_p , $V_э$, V_k — объемы рабочего раствора, израсходованного на титрование $1/n$ объема равновесного раствора, полученного после контакта металлосодержащего комплекса соответственно с раствором, раствором электролита, раствором кислоты.

Количество закомплексованного металла можно также найти, исходя из уравнения материального баланса:

$$CE_K = CE - (CE_D + CE_M) \quad (3.11)$$

Степень закомплексованности металла Φ определяют по уравнению [11]

$$\Phi = C_M / M \quad (3.12)$$

где C_M и M — исходная и равновесная концентрации металла M в растворе, моль/л.

Определение природы и энергии связи ионов металла с функциональными группами комплексианта

К числу методов, позволяющих установить наличие координационной связи, следует отнести ИК- и ЭПР-спектроскопию, потенциометрию в водной и неводной среде, сорбционные методы. В тех случаях, когда образование координационной связи сопровождается изменением цвета ионита, можно фиксировать это визуально. Так, образование координационной связи $N \rightarrow M$ в фазе слабоокрашенного анионита приводит к тому, что полимер приобретает цвет соответствующего амина [12—17]. Кривые потенциометрического титрования комплекситов в отсутствие и при наличии ионов переходного металла могут служить косвенным доказательством возникновения координационной связи ион металла — электронодонорный атом ионогенных групп полимера. По величине отклонения потенциометрических кривых в присутствии ионов различных металлов от кривой титрования в их отсутствие можно определить относительную энергию координационной связи (рис. 3.6). [18—20]. Методика потенциометрического титрования комплекситов аналогична той, которая используется для определения кислотно-основных свойств полимера. Различие лишь в том, что часть раствора соли, создающей ионную силу, заменяется на раствор соли переходного металла; концентрация ионов переходного металла в растворе в каждой точке титрования одинакова и составляет 0,02—0,2 моль/л.

Неводное потенциометрическое титрование анионита до и после контакта с раствором соли переходного ме-

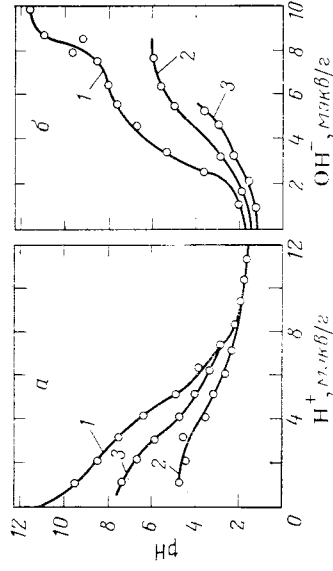


Рис. 3.6. Кривые потенциометрического титрования анионита ЭДЭ-10н (а) и катионита КФ-1 (б) в отсутствие (1) и в присутствии ионов меди (II) (2) и никеля (II) (3).

талла позволяет определить изменение как суммарного содержания, так и отдельных типов аминогрупп и тем самым, во-первых, констатировать уменьшение числа аминогрупп, находящихся в координационно-активной форме (см. рис. 1.2), и, во-вторых, ориентировочно разделить среднее число аминогрупп, координируемых одним ионом металла [21]. Зная концентрацию закомплексованного металла в фазе анионита $[M]$, аминогрупп в исходном C_{Am} и металлосодержащем $[Am]$ анионите, можно рассчитать среднее число аминогрупп, координируемых одним ионом металла n :

$$n = \frac{C_{Am} - [Am]}{[M]} \quad (3.13)$$

Инфракрасная спектроскопия является одним из весьма перспективных методов, позволяющих установить природу сорбции компонентов раствора ионитом. Возможность ее применения достаточно полно обоснованы в известных монографиях [22—24], и поэтому не нуждаются в специальном рассмотрении. Имеющиеся публикации позволяют достаточно оптимистично смотреть на применение колебательной спектроскопии для интерпретации характера связи ионов металла с ионогенными группами шитых полимеров, изменений его в процессе сорбции

и оценить вклад отдельных функциональных групп полимера в формирование координационных центров в его фазе [25—32]. В некоторых случаях удалось установить корреляцию селективности сорбционного процесса с изменениями ИК-спектров металлодержающих ионов по сравнению со спектрами исходных полимеров [26, 28].

ИК-спектры исходных и закомплексованных ионов регистрируются на автоматических спектромстрах во всем диапазоне длин волн. Особый интерес представляет длинноволновая область ИК-спектра (менее 400 см^{-1}), в которой регистрируются полосы поглощения, ответственные за различные колебания связи ион металла — электронодонорный атом функциональной группы комплекита. Образцы для регистрации спектров представляют собой суспензии в вазелиновом или фторированном масле или таблетки галогенидов щелочных металлов. В последнем случае соотношение исследуемый полимер : галогенид щелочного металла, как правило, равно 1 : 100, масса таблеток $150\text{—}200\text{ мг}$. Обычно ИК-спектры снимают при стандартной температуре, за исключением тех опытов, целью которых является изучение влияния температуры на свойства ионов и их комплексов [44].

Наиболее точные сведения дают исследования, в которых приведены расчетные данные по ИК-спектрам молекул [33]. При исследовании строения низкомолекулярных лигандов и их комплексов методом колебательной спектроскопии сравнивают вычисленный и экспериментальный спектры и предполагают, что в большинстве случаев каждой вычисленной частоте соответствует одна из наблюдаемых в спектре полос поглощения. Колебания длинной цепи образуют полосы поглощения, которые уже не отвечают отдельным колебаниям, а представляют огибающую большого числа полос поглощения. Это имеет физическое содержание отдельные полосы, приводит к их сужению и расщеплению и образованию полос сложного контура. Если учесть, что сам полимер может состоять из цепей различной конфигурации и длины, и принять во внимание, что результирующий спектр образуется как сумма отдельных спектров, то становится понятным, с какой чрезвычайно запутанной задачей приходится иметь дело при попытке извлечь информацию о комплексообразовании в фазе ионита только на основании его экспериментального спектра.

Значительную помощь в интерпретации экспериментального спектра может оказать теоретический расчет колебательного спектра полимера определенной структуры. Гривовым с соотр. [34—37] предлагается один из возможных приближенных методов решения задачи о частотах и интенсивностях ИК-спектров периодических молекул из N-звеньев, который и был использован в работах [40—42].

При исследовании способа координации металла с ионитом информативна низкочастотная область ИК-спектров, дающая возможность непосредственно определить тип связей $\bar{L} \rightarrow M$ [23, 24, 38, 39].

По изменениям в ИК-спектрах металлодержающих комплексов по сравнению с ИК-спектрами исходных полимеров можно констатировать образование координационной связи ионы металла — электронодонорные группы полимера. Эти изменения проявляются в следующем:

появляются новые полосы поглощения в длинноволновой области спектра;

изменяется положение и контур полос, ответственных за валентные и деформационные колебания электронодонорных групп полимера;

уменьшается интенсивность полос, ответственных за колебания водородных связей аминогрупп;

изменяется интенсивность полос поглощения групп, находящихся в непосредственной близости от электронодонорных атомов.

Глубина отмеченных изменений зависит от степени вовлечения функциональных групп полимера в комплекссообразование, а также от энергии координационной связи иона металла с электронодонорным атомом лигандной группы полимера $\bar{L} \rightarrow M$. По характеру изменения ИК-спектров ионитов, содержащих ионы металлов, можно сделать заключение об относительной энергии связи $\bar{L} \rightarrow M$.

Методы расчета констант устойчивости ионитных комплексов

Существующие методы расчета констант устойчивости ионитных комплексов основаны на определении изменений в растворе при контакте ионита с раствором

соли металла (потенциометрический и сорбционный методы) и ионитного комплекса с раствором конкурирующих лигандов или катионов комплексообразователей (метод растворимости).

Основное исходное предположение всех методов — при достижении равновесия концентрация растворимых компонентов системы в полимере и в растворе одинакова. Правомерность такого постулирования экспериментально не доказана из-за отсутствия корректных методов определения концентрации незакомплексованных компонентов в фазе ионита. Поэтому константы устойчивости ионитных комплексов, полученные любым из перечисленных методов, нельзя считать истинными. Однако и они дают весьма ценную информацию о селективности ионитов по отношению к компонентам раствора и позволяют оценить влияние различных факторов на процесс комплексообразования с участием ионитов.

Рубинштейном с сотр. [45] предложен графический метод расчета констант кислотно-основной диссоциации ионогенных групп ионита и ионитного комплекса с однозарядным металлом. В основе графического метода лежат предложенные авторами уравнения расчета указанных констант с помощью экспериментальных изотерм сорбции.

Потенциометрический метод. При расчете констант устойчивости ионитных комплексов потенциометрическим методом помимо постулирования равенства концентраций незакомплексованных компонентов в растворе и в фазе ионита делают следующие допущения [45]:

ионит является гомогенной фазой, равновесия в которой описываются законом действующих масс в концентрациионной форме;

функциональные группы ионита однородны и имеют одинаковую константу диссоциации;

константа диссоциации функциональных групп не изменяется во всем интервале их протонирования и степени заполнения металлом.

Каждое из указанных допущений можно принять с определенными оговорками. Во-первых, гранулы ионитов гелевой структуры представляют собой квазигомогенную фазу, в которой межцепные связи и функциональные группы распределены неравномерно [2, 46—48]. Гранулы ионитов макропористой структуры имеют гетерогенную

структуру [49, 50]. Концентрация ионогенных групп в фазе ионита достигает 5—6 молей, и использование закон действующих масс в концентрациионной форме для описания происходящих в нем процессов термодинамически не обосновано.

Во-вторых, ионогенные группы даже монофункционального ионита неоднородны из-за неравномерного распределения межцепных связей. Определяемая экспериментально константа кислотно-основной диссоциации не является термодинамической. В каждом конкретном случае она характеризует концентрациионную (кажущуюся) константу диссоциации среднестатистической ионогенной группы ионита. Такое допущение можно считать вполне оправданным [51].

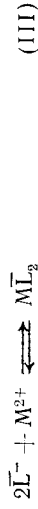
В-третьих, константа диссоциации линейных [52] и трехмерных полиэлектролитов в процессе титрования ионитов и с увеличением степени заполнения их металлом изменяется. Поэтому для получения наиболее достоверных результатов при расчете констант устойчивости ионитных комплексов потенциометрическим методом необходимо или пользоваться значением \bar{K}_a ионогенных групп для каждой точки титрования, или расчет констант устойчивости вести в узком интервале степеней нейтрализации ионогенных групп ионита (например, $\alpha = 0,4—0,6$).

Нерастворимость ионита и соответственно его комплексы позволяют разработать специфические, используемые только для этих систем методы определения констант устойчивости по данным потенциометрического титрования.

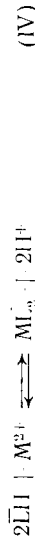
Метод Бьеррума — Грегора. Первые попытки использовать метод Бьеррума [53] при исследовании комплексообразования с поликарбоновыми кислотами были предприняты Котляром и Моравцом [54]. При обработке экспериментальных данных они модифицировали метод Бьеррума в соответствии с полиэлектролитной теорией. Однако предложенная ими модификация имеет частный характер и может быть применена лишь в том случае, когда количество координируемых металлом лигандов не вызывает сомнения.

Грегор [55], используя метод Бьеррума, внес в него два преобразования, обусловленные полимерной природой лиганда. По методу Бьеррума среднее число коор-

динируемых комплексообразователем лигандов связано с концентрацией диссоциированных групп \bar{L}^- соотношением, включающим константу комплексообразования B , которая является константой реакции типа



При комплексообразовании с полимерными лигандами реакция (III) предполагает изменение общего заряда полимерной цепи, от которого зависят конфигурация, электронодонорные и другие свойства полимера. Поэтому Грегор предлагает рассматривать реакцию



при которой происходит изменение заряда полиэлектролита и константа равновесия которой должна быть постоянной как для мономерных, так и полимерных кислот. Таким образом, функция образования Бьеррума выражается не через K , а через B , и кривые функции образования позволяют получить о константе реакции комплексообразования с полимерными лигандами ту же информацию, что и в случае низкомолекулярных лигандов о константе комплексообразования K .

Второе преобразование касается выражения для константы диссоциации полимерной кислоты (основания) в присутствии ионов металла-комплексообразователя, которое в этом случае принимает вид

$$\bar{K}_a = \frac{[H^+][\bar{L}^-]}{[LH]} \left(\frac{[\bar{L}^-]}{[\bar{L}_{\text{св}}][\bar{L}^-]} \right)^{m-1} \quad (3.14)$$

вместо

$$\bar{K}_a = \frac{[H^+][\bar{L}^-]^m}{[LH]^m} \quad (3.15)$$

в отсутствие ионов металла. Здесь $[H^+]$ — равновесная концентрация водородных ионов в растворе; $[\bar{L}_{\text{св}}]$ — общая концентрация ионогенных групп; $[\bar{L}^-]$ и $[LH]$ — концентрация соответственно диссоциированных и недиссоциированных ионогенных групп. Уравнение (3.14)

справедливо при условии, что координация ионогенных групп ионита с металлом не влияет на диссоциацию осетальных групп полимера.

При расчете констант комплексообразования Грегора с соотр. за основу брали реакцию (IV), константа которой имеет вид

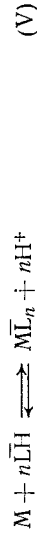
$$B_2 = \frac{[M][\bar{L}_2]}{[M^{2+}][\bar{L}H]^2} \quad (3.16)$$

Потенциометрический метод неоднократно обсуждался [57—59] и с небольшими поправками применялся для изучения процесса комплексообразования с участием карбоксильных [55, 60—62], фосфорнокислых [62] катионитов и значительно реже — амфолитов [63—66].

Нами исследованы возможности применения потенциометрического метода для определения состава и констант устойчивости комплексов, образующихся в фазе низкоосновных анионитов [56]. Сетчатая структура анионита сужает область применения этого метода (по сравнению с его использованием для изучения комплексообразования с растворимыми полностью ионизированными) по ряду причин. Из-за положительного заряда полимерной сетки анионитов в их фазу с большей скоростью диффундируют анионы, что обеспечивает прохождение в первую очередь реакции анионного обмена (1). Это приводит к увеличению pH равновесного раствора и образованию осадков гидроксидов и основных солей. Поэтому потенциометрический метод для исследования процесса комплексообразования в фазе анионитов может быть применен только в том интервале кислотности равновесного раствора, который исключает образование осадков. Мы пытались также оценить количество ионов металла, поглощенных анионитом вследствие донановского распределения. Из-за положительного донановского потенциала полимера концентрация незакомплексованных катионов в его фазе равна концентрации их в растворе.

Для всех типов ионитов координационно-активными являются депротонированные ионогенные группы. В зависимости от природы ионита координационно-активная группа находится или в анионной (катиониты) или в нейтральной (аниониты) форме. Поэтому при написании в общем виде реакции комплексообразования с ионита-

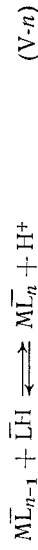
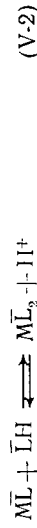
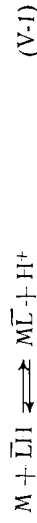
ми целесообразно заряды ионогенных групп полимера, ионов комплексобразователя и получающихся координационных центров не учитывать. Тогда для любого ионита процесса комплексобразования с его участием можно выразить уравнением



Константа равновесия реакции (V) будет:

$$B_n = \frac{[M\bar{L}_n] [H^+]^n}{[M] [\bar{L}H]^n} \quad (3.17)$$

Учитывая, что процесс может идти ступенчато



константу равновесия суммарного процесса B_n можно представить в виде произведения констант равновесия каждой из реакций, т. е.

$$B_n = b_1 b_2 \dots b_n \quad (3.18)$$

Концентрационные константы равновесия можно определить, если известно среднее число координированных одним ионом металла лигандов \bar{n} :

$$\bar{n} = \bar{L}_K / C_M \quad (3.19)$$

где $[\bar{L}_K]$ — концентрация лигандных групп ионита, закомплексованных металлом; C_M — исходная концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

или

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} i [M\bar{L}_i]}{[M] + \sum_{i=1}^{i=n} [M\bar{L}_i]} \quad (3.20)$$

где i — число лигандов ионита, координируемых одним ионом металла; i изменяется от 1 до \bar{n} (\bar{n} — максимальное число лигандных групп ионита, координируемое ионом металла; в пределе \bar{n} равно координационной емкости иона комплексобразователя N).

Из последнего уравнения можно получить:

$$\frac{B_1 [M] \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right) + 2B_2 [M] \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right)^2 + \dots + nB_n [M] \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right)^n}{[M] + B_1 [M] \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right) + B_2 [M] \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right)^2 + \dots + B_n [M] \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right)^n} = \frac{B_1 \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right) + 2B_2 \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right)^2 + \dots + nB_n \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right)^n}{1 + B_1 \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right) + B_2 \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right)^2 + \dots + B_n \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right)^n} \quad (3.21)$$

или

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} i B_i \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right)^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} B_i \left(\frac{[\bar{L}H]}{[H^+]} \right)^i} \quad (3.22)$$

Наряду с этим \bar{n} можно определить из уравнения материального баланса:

$$\bar{n} = \frac{[\bar{L}_{\text{общ}}] - [\bar{L}] - [\bar{L}H]}{[M_{\text{общ}}]} \quad (3.23)$$

где $[\bar{L}_{\text{общ}}]$ — концентрация всех ионогенных групп ионита в системе, моль/л; $[\bar{L}]$ и $[\bar{L}H]$ — равновесные концентрации протонированных и непротонированных групп ионита, моль/л; $[M_{\text{общ}}]$ — общая концентрация ионов металла в системе, моль/л; учитывая малый объем ионита, $[M_{\text{общ}}]$ можно принять равной исходной концентрации металла в растворе — C_M .

Концентрация ионогенных групп ионита в системе $[\bar{L}_{\text{общ}}]$ определяется по данным «холостого» потенциометрического титрования. Концентрация протонированных групп $[\bar{L}H]$ в каждой точке может быть получена на основании экспериментальных данных для катионита

$$[\bar{L}H] - [\bar{L}_{\text{общ}}] - [p-p] - [H^+] \quad (3.24)$$

и для анионита:

$$[\bar{L}H] = [p-p] - [H^+] \quad (3.25)$$

где $[p-p]$ — концентрация рабочего раствора (кислоты или щелочи) в системе, экв/мл; $[H^+]$ — равновесная концентрация ионов H^+ в системе, экв/мл.

Концентрация протонированных ионогенных групп может быть определена из значения константы кислотной диссоциации ионита [см. (3.14) и (3.15)].

При низком значении рН можно принять

$$[\bar{L}_{\text{общ}}] - [\bar{L}] \approx [\bar{L}_{\text{общ}}] \quad (3.26)$$

По уравнению (3.14), учитывая указанное допущение, можно рассчитать концентрацию незакомплексованных ионогенных групп ионита, находящихся в координационно-активной форме:

$$[\bar{L}] = \sqrt[m]{\frac{K_a}{[\bar{L}]} \frac{[\bar{L}][H^+]}{[\bar{L}_{\text{общ}}]^{m-1}}} \quad (3.27)$$

или

$$p[\bar{L}] = \frac{1}{m} pK_a + \frac{1}{m} p \frac{[\bar{L}][H^+]}{[\bar{L}_{\text{общ}}]} + \frac{m-1}{m} p[\bar{L}_{\text{общ}}] \quad (3.28)$$

Функция образования может быть записана в следующем виде:

$$\bar{n} + (\bar{n}-1) B_1 \left(\frac{[\bar{L}][H^+]}{[\bar{L}_{\text{общ}}]} \right) + (\bar{n}-2) B_2 \left(\frac{[\bar{L}][H^+]}{[\bar{L}_{\text{общ}}]} \right)^2 + \dots + (\bar{n}-n) B_n \left(\frac{[\bar{L}][H^+]}{[\bar{L}_{\text{общ}}]} \right)^n = 0 \quad (3.29)$$

Если $\bar{n}_{\text{макс}} = 2$, то для его равновесного значения, т. е. $\bar{n} = 1$ из уравнения (3.29) следует, что

$$\lg \beta_2 = 2p \left(\frac{[\bar{L}][H^+]}{[\bar{L}_{\text{общ}}]} \right) \quad (3.30)$$

Промежуточные константы комплексообразования можно найти путем определения $p \frac{[\bar{L}][H^+]}{[\bar{L}_{\text{общ}}]}$ при $\bar{n} = 0,5; 1,5, 2,5$ и т. д.

Константу устойчивости комплексного соединения можно записать в виде

$$\bar{K}_{\text{уст}} = \frac{[\bar{M}L_n]}{[M][\bar{L}]^n} = \bar{K}_{\text{уст}(1)} \bar{K}_{\text{уст}(2)} \dots \bar{K}_{\text{уст}(n)} \quad (3.31)$$

где $\bar{K}_{\text{уст}(1)}, \bar{K}_{\text{уст}(2)}, \dots, \bar{K}_{\text{уст}(n)}$ — ступенчатые константы устойчивости.

Умножив числитель и знаменатель уравнения для константы равновесия реакции образования комплекса (3.17) на $[\bar{L}]^n$, получим:

$$B_n = \frac{[\bar{M}L_n]}{[M][\bar{L}]^n} \cdot \frac{[H^+]^n [\bar{L}]^n}{[\bar{L}H]^n} = \bar{K}_{\text{уст}} \bar{K}_a \quad (3.32)$$

В логарифмической форме уравнение (3.32) общей константы устойчивости полимерного комплекса будет иметь вид

$$\lg \bar{K}_{\text{уст}} = \lg B_n + n p \bar{K}_a \quad (3.33)$$

и ступенчатые константы устойчивости определяются по уравнению:

$$\lg \bar{K}_{\text{уст}(i)} = \lg b_i + p \bar{K}_a \quad (3.34)$$

Рассчитанные по данным потенциометрического титрования кривые комплексообразования обычно имеют только один перегиб (рис. 3.7), что указывает на близость ступенчатых констант образования и соответственных ступенчатых констант устойчивости. Подобная закономерность была отмечена и для растворимых полимерных лигандов и обусловлена особенностью структуры лиганда, его полимерной природой [52].

Расчет по константе равновесия. Процесс образования комплекса ионов металла М с функциональными группами ионита L в общем виде может быть выражен уравнением



Константа равновесия реакции (VI) соответствует константе устойчивости ионитного комплекса и в концентрационной форме может быть записана следующим образом:

$$\bar{K}_p(VI) = \frac{[\bar{M}L_n]}{[M][\bar{L}]^n} = \bar{K}_{\text{уст}} \quad (3.31)$$

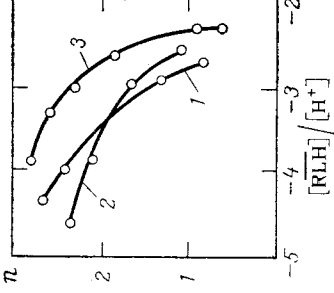


Рис. 3.7. Кривые образования комплексов меди (II) с анионитами Э/Э-10п (1), АВ-16 (2) и АН-40 (3) ($C_{\text{мед}} = 0,0044$ моль/л) [1].

Нерастворимость ионита и соответственно ионитного комплекса позволяет определить концентрацию комплекса \overline{ML}_n и концентрацию незакомплексованных ионов металла-комплексобразователя $[M]$ в системе при равновесии. Концентрация незакомплексованных ионизированных групп $[\overline{L}]$, находящаяся в координационно-активной форме, может быть определена из уравнения константы кислотной диссоциации ионита:

$$\lg [\overline{L}] = \lg [\overline{L}H] - \frac{p\overline{K}_a - pH}{m} = \lg [\overline{L}H] + \frac{pH - p\overline{K}_a}{m} \quad (3.35)$$

Концентрацию протонированных ионизированных групп $[\overline{L}H]$ рассчитывают по уравнениям (3.24) и (3.25), число лигандных групп ионита, приходящихся на один ион металла, определяется по уравнению

$$\bar{n} = [\overline{L}_K] / [\overline{M}_K] \quad (3.36)$$

где $[\overline{L}_K]$ и $[\overline{M}_K]$ вычисляются по уравнениям

$$[\overline{L}_K] = [\overline{L}_{\text{общ}}] - [\overline{L}^-] - [\overline{L}H] \quad (3.37)$$

$$[\overline{M}_K] = C_M - [M] \quad (3.38)$$

По нашему мнению, расчет констант устойчивости по константе равновесия дает более достоверные результаты, чем метод Бьеррума — Грегора.

Расчет по коэффициенту распределения. Этот метод представляет собой модификацию метода определения константы устойчивости по уравнению (3.31). Зная концентрацию незакомплексованных ионов металла в фазе ионита $[M_i]$ и равновесную концентрацию незакомплексованных ионов $[M_i]$, можно определить коэффициент распределения ионов металла $\lambda_{M_i} = [\overline{M}_i] / [M_i]$. Концентрация незакомплексованных ионов металла $[\overline{M}_i]$ равна концентрации комплекса в фазе ионита $[\overline{ML}_n]$. Тогда уравнение (3.31) можно написать в виде

$$\overline{K}_{\text{уст}} = \frac{[\overline{M}_i]}{[M_i]} \cdot \frac{1}{[\overline{L}]^n} = \lambda_{M_i} \frac{1}{[\overline{L}]^n} \quad (3.39)$$

В логарифмической форме последнее уравнение имеет вид

$$\lg \overline{K}_{\text{уст}} = \lg \lambda_{M_i} - n \lg [\overline{L}] \quad (3.40)$$

или

$$\lg \lambda_{M_i} = \lg \overline{K}_{\text{уст}} + n \lg [\overline{L}] \quad (3.41)$$

Последнее уравнение является уравнением прямой в координатах $\lg \lambda_{M_i} - \lg [\overline{L}]$. Точка пересечения прямой с осью ординат характеризует $\lg \overline{K}_{\text{уст}}$ полимерного комплекса, тангенс угла наклона прямой равен числу лигандных групп ионита, координируемых одним ионом металла.

Концентрацию незакомплексованных координационно-активных групп полимера определяют по данным потенциометрического титрования по уравнению (3.35).

Метод дает достаточно надежные результаты при образовании в фазе ионита комплексов одного состава в достаточно широком интервале степени нейтрализации ионизированных групп полимера. В противном случае прямой зависимости не наблюдается.

Метод потенциометрических поверхностных слоев. В соответствии с методом потенциометрических поверхностных слоев [67] $\lg K_{\text{уст}}$ полимерного комплекса численно равен площади S под кривой функции Бьеррума — Грегора (см. рис. 3.7)

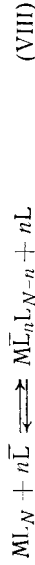
$$\bar{n} = f \left(p \frac{[\overline{L}H]}{[H^+]} \right) \quad (3.42)$$

в пределах от $\bar{n} = 0$ до $\bar{n} = \bar{n}_{\text{макс}}$, т. е.

$$\lg \overline{K}_{\text{уст}} = S = \int_{\bar{n}=0}^{\bar{n}=\bar{n}_{\text{макс}}} p \frac{[\overline{L}H]}{[H^+]} \quad (3.43)$$

В рассматриваемых методах используются одни и те же экспериментальные данные, но методики расчета различны. Для определения состава и констант устойчивости ионитных комплексов для любой точки титрования наиболее полную информацию дают расчеты по константе равновесия [уравнение (3.31)].

Сорбционный метод. Сущность сорбционного метода состоит в определении концентрационной константы равновесия реакции, проходящей при контакте ионита с комплексом металла $[ML_N]$ в зависимости от концентрации электронодонорных групп в растворе L или в фазе ионита L. Проходящие при этом реакции могут быть выражены следующими уравнениями:



Концентрационная константа равновесия реакции (VIII) \bar{K}_p будет

$$\bar{K}_p \text{ (VIII)} = \frac{|M\bar{L}_n L_{N-n}| [L]^n}{|ML_N| [\bar{L}]^n} = \frac{\bar{K}_{уст}}{K_{уст}}$$

или

$$\bar{K}_{уст} = K_{уст} \bar{K}_p$$

Для определения $\bar{K}_{уст}$ необходимо знать не только концентрационную константу равновесия \bar{K}_p , но и константу устойчивости находящегося в растворе комплекса $[ML_N] = K_{уст}$.

Сорбционный метод был успешно применен для определения констант устойчивости комплексов уранила с фосфорнокислыми катионитами [68] и для определения состава и устойчивости комплексов переходных металлов с иминодианцетатными группами амфолита Дауэкса А-1 [64]. Мы использовали этот метод для определения констант устойчивости комплексов, образующихся в фазе анионитов.

Сорбционный метод может быть также использован для нахождения констант устойчивости полимерных комплексов при контакте с ионами, имеющими заряд, противоположный заряду матрицы. В этих случаях сорбция происходит в результате ионного и координационного взаимодействия, и авторы, впервые использующие этот принцип, назвали метод ионообменным [68]. Сущность ионообменного метода сводится к определению зависимости изменения коэффициента распределения сорбируемого металла от концентрации диссоциированных ионогенных групп. Коэффициент распре-

деления ионов металла между раствором и ионитом может быть записан в виде

$$\lambda_{M_i} = \frac{\sum_i^n [M_i \bar{L}_n]}{[\bar{M}_i]} \quad (3.46)$$

или

$$\lambda = \bar{K}_1 [\bar{L}] + \bar{K}_2 [\bar{L}]^2 + \dots + \bar{K}_n [\bar{L}]^n \quad (3.47)$$

где $\bar{K}_1, \bar{K}_2, \dots, \bar{K}_n$ — константы устойчивости полимерных комплексов, значения которых могут быть получены из зависимости коэффициентов распределения λ от концентрации лигандных групп ионита.

Концентрацию незакомплексованных лигандных групп ионита определяют либо расчетом по модифицированному уравнению Грегора, либо экспериментально по сорбции ионов щелочного металла, например ионов $^{22}\text{Na}^+$, либо на основании стехиометрических соотношений реакций, проходящих в процессе сорбции (см. ниже) [62]. Сорбционный метод дает надежные результаты при условии, что состав комплекса остается постоянным при всех степенях заполнения комплекса ионами металл-комплексобразователя.

Среднее число электронодонорных групп ионита, координируемых одним ионом металла (\bar{n}), рассчитывают по сорбции ионов металла и электронодонорных молекул (ионов) раствора:

$$\bar{n} = \frac{[\bar{M}] N - [L] d}{[\bar{M}]} \quad (3.48)$$

где $[\bar{M}]$ и $[L]$ — концентрация ионов металла и лигандных групп растворенного комплекса в фазе ионита, моль/л; d — дефатность лигандов L.

На основании этих данных рассчитывают концентрационную константу равновесия K_p :

$$K_p = \lambda ([L]/[\bar{L}])^{\bar{n}} \quad (3.49)$$

В том случае, когда значение \bar{n} не определяется с достаточной достоверностью, константу равновесия \bar{K}_p находят

дят графически. Для этого уравнение (3.49) выражают в логарифмической форме:

$$\lg \lambda = \lg \bar{K}_p + n \lg ([\bar{L}]/[L]) \quad (3.50)$$

Если сорбция металла ионитом действительно выражается уравнением (3.50), то график зависимости $\lg \lambda = f([\bar{L}]/[L])$ является прямой, точка пересечения которой с осью ординат соответствует $\lg \bar{K}_p$, а тангенс угла наклона прямой — среднему числу лигандных групп ионита, входящих в состав координационного центра. Достоверность найденного значения n может быть проверена при подстановке его в уравнение

$$\lg |\bar{M}| = \lg \frac{|\bar{M}|[L]^n}{[L]^n} - \lg \bar{K}_p \quad (3.51)$$

которое в координатах $\lg \frac{|\bar{M}|[L]^n}{[L]^n} - \lg |\bar{M}|$ должно быть выражено прямой ($|\bar{M}|$ — концентрация замещенного металла и соответственно комплекса в фазе полимера). Точка пересечения этой прямой с осью ординат будет соответствовать $\lg \bar{K}_p$.

Определив константу равновесия $\lg \bar{K}_p$ и зная константу устойчивости растворенного комплекса $K_{уст}$, рассчитывают константу устойчивости полимерного комплекса. В качестве примера на рис. 3.8 приведена зависимость $\lg \lambda$ ряда ионов металлов от $\lg ([\bar{R}L])/[NH_3]$, на основании которой определен состав и константы устойчивости комплексов, образующихся в фазе аннионита АВ-16.

Интересный метод расчета констант равновесия при сорбции переходных металлов фосфорсодержащими катионитами предложен в работе [71]. Для таких сорбентов сорбция происходит преимущественно в результате образования одновременно ионной и координационной связей, что позволяет использовать уравнение Никольского. Так, равновесная сорбция ионов уранила на комплексообразующих фосфорсодержащих катионитах в достаточно широком интервале степеней заполнения катионита ионами металла (0,01—0,9) описывается изотермой

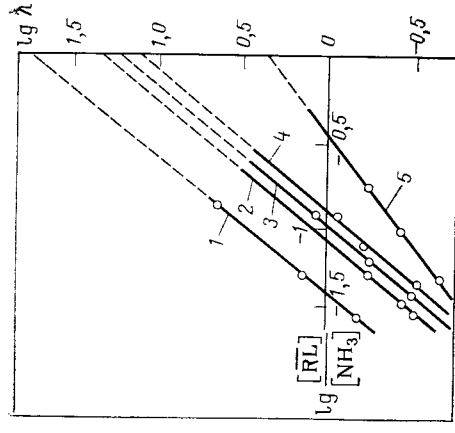


Рис. 3.8. Зависимость коэффициента распределения λ от $\lg [RL]/[NH_3]$ при взаимодействии аннионита АВ-16 ($\alpha=0$) с аммиаками меди(II) (1), цинка(II) (2), кадмия(II) (3), никеля(II) (4) и серебра(1) (5) [1].

Никольского в координатах, предложенных ранее Коко-товым $[\bar{M}] = f(\sqrt{\lambda})$:

$$\bar{K}_p = \frac{|\bar{M}|^{1/2}}{C_M^{1/2} (CE_{\max} - |\bar{M}|)} \quad (3.52)$$

$$[\bar{M}] = CE_{\max} - \frac{1}{\bar{K}_p} \sqrt{\lambda} \quad (3.53)$$

где $[\bar{M}]$ — равновесная емкость по ионам металла, ммоль/г; CE_{\max} — максимальная емкость при $\sqrt{\lambda} \rightarrow 0$, ммоль/г; z — кратность валентностей; $z = z_1/z_2$ (z_1 — валентность сорбируемого иона; z_2 — валентность вытесняемого иона).

Линейность подобной анаморфозы изотермы дает возможность оценить максимальные экстраполированные коэффициенты распределения λ_{∞} при C_M и $[\bar{M}] \rightarrow 0$, т. е. $\lambda_{\infty} = (CE_{\max} \bar{K}_p)^z$, и получить значения максимальной емкости CE_{\max} для обеих ступеней изотермы при $\sqrt{\lambda} \rightarrow 0$.

Константы и коэффициенты распределения, полученные экстраполяцией, наряду с величинами емкостей

удобны для сравнения сорбционных характеристик ионов в области следовых концентраций металла $[M] \rightarrow 0$ и при больших значениях, т. е. $[M] \rightarrow CE_{\text{макс}}$ и $\lambda \rightarrow 0$. В координатах $[\bar{M}] = f(\sqrt{\lambda})$ два участка изотермы сорбции бифункционального ионита описываются двумя различными уравнениями:

$$[\bar{M}]_1 = CE_{\text{макс}} - \frac{C_{H^+}}{\bar{K}_p} \sqrt{\frac{[\bar{M}]_1}{C_M}} \quad (3.54)$$

$$[\bar{M}]_2 = CE_{\text{макс}} - \frac{C_{H^+}}{\bar{K}_p} \sqrt{\frac{[\bar{M}]_2}{C_M}} \quad (3.55)$$

Для каждой изотермы C_{H^+} постоянна для обеих ступеней. Наибольшие трудности при обработке экспериментальных данных возникают при выводе общего уравнения, описывающего обе ступени, хотя линейность обоих участков в координатах $[\bar{M}] = f(\sqrt{\lambda})$ позволяет считать изотерму графически. На рис. 3.9 представлена типичная изотерма сорбции UO_2^{2+} на фосфорсодержащих катионитах. Изотерма состоит из указанных координатах из двух прямолинейных участков, каждый из которых описывается уравнением

$$[\bar{M}]_1 = CE_{\text{макс}} (1) - \frac{C_{H^+}}{\bar{K}_p (1)} \sqrt{\lambda_1} \quad (3.56)$$

$$[\bar{M}]_2 = CE_{\text{макс}} (2) - \frac{C_{H^+}}{\bar{K}_p (2)} \sqrt{\lambda_2} \quad (3.57)$$

Метод весьма перспективен для расчета максимальной сорбционной емкости бифункционального катионита по каждой функциональной группе, констант равновесия, предельных коэффициентов распределения, определения природы сорбции ионов и т. д.

В 1978 г. в ЖФХ появилась серия работ Маториной и Чмутова с соавт., в которых приводятся константы устойчивости комплексов ионов ряда переходных металлов с амфолитами АНКБ-2, 10, 50 [72]. К сожалению, к моменту написания и редактирования настоящей книги первая статья указанной серии, в которой приводятся методики эксперимента и расчета, дается их обоснование, еще не была опубликована [73] и поэтому предложенный авторами метод здесь не рассматривается.

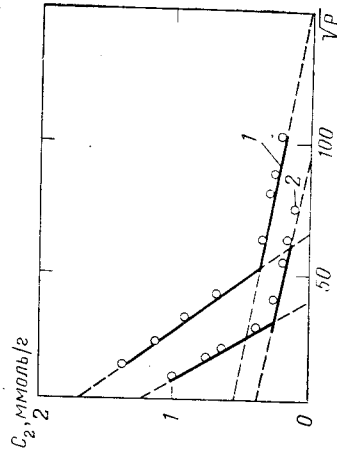
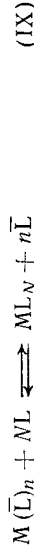


Рис. 3.9. Изотерма сорбции иона UO_2^{2+} из 1 н. раствора HNO_3 на макропористых катионитах с группами α -оксиметилфосфиновой (1) и фосфиновой кислот (2) [71].

Метод разрушения ионитного комплекса. Сущность метода состоит в разрушении ионитного комплекса более сильным, чем лигандные группы полимера, донором электронов или более сильным, чем ионы замещающего металла, акцептором электронов и определении равновесных концентраций всех участвующих в реакции компонентов. На основании полученных данных рассчитывают константу равновесия и соответственно состав и устойчивость ионитного комплекса.

Образование устойчивого растворимого комплекса. При контакте ионитного комплекса с более сильным, чем лигандные группы ионита, донором электронов происходит разрушение ионитного комплекса и образование более устойчивого растворимого комплекса. Проходящая при этом реакция может быть выражена уравнением



константа равновесия которого будет

$$\bar{K}_p (IX) = \frac{[ML_n] [\bar{L}]^n}{[\bar{M}L_n] [L]^n} \quad (3.58)$$

Умножив числитель и знаменатель последнего уравнения на $[M]$, получим:

$$\bar{K}_p (IX) = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \cdot \frac{[\bar{L}]^n [M]}{[\bar{M}L_n]} = \frac{K_{уст}}{\bar{K}_{уст}} \quad (3.59)$$

Уравнение (3.58) можно написать в логарифмической форме в следующем виде:

$$\lg \bar{K}_p(\text{IX}) = \lg \frac{[\text{ML}_N]}{[\text{ML}_n]} + \frac{n}{N} \lg \frac{[\text{L}]}{[\text{L}]} \quad (3.60)$$

или

$$\lg \frac{[\text{ML}_N]}{[\text{ML}_n]} = \lg \bar{K}_p + \frac{N}{n} \lg \frac{[\text{L}]}{[\text{L}]} \quad (3.61)$$

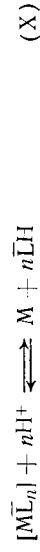
Последнее уравнение является уравнением прямой в координатах $\lg \frac{[\text{ML}_N]}{[\text{ML}_n]}$ — $\lg \frac{[\text{L}]}{[\text{L}]}$. Точка пересечения прямой с осью ординат является константой равновесия реакции (IX), тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен N/n . Из этих данных рассчитывают константу устойчивости ионитного комплекса $(\lg \bar{K}_p = \lg K_{\text{уст}} - \lg \bar{K}_{\text{уст}})$ и среднее число лигандных групп ионита, координируемых ионом металла (n).

Методика эксперимента состоит в следующем. Навески ионитного комплекса (0,2—0,5 г) заливают 20—50 мл раствора низкомолекулярного лиганда различной концентрации (ионную силу раствора поддерживают постоянной). После установления равновесия (7 сут и более) в растворе определяют концентрацию ионов металла (ML_N), низкомолекулярного лиганда (L). На основании экспериментальных данных рассчитывают концентрацию закомплексованных ионитом ионов металла $[\text{ML}_n]$ и координационно-активных групп полимера $[\text{L}]$ и строят график зависимости $\lg \frac{[\text{ML}_N]}{[\text{ML}_n]} = \lg \frac{[\text{L}]}{[\text{L}]}$, из которого определяют $\lg \bar{K}_p$ и N/n . Зная $\lg K_p$ и N/n , а также $\lg K_{\text{уст}}$ и состав (N) растворенного комплекса, рассчитывают константу устойчивости ($\lg K_{\text{уст}}$) и состав (n) ионитного комплекса.

При определении констант устойчивости ионитных комплексов следует особое внимание уделить подбору лиганда L : и лиганд, и образующийся растворимый комплекс не должны сорбироваться ионитом. Поэтому при определении констант устойчивости комплексов, образующихся в фазе катионитов и амфолитов, лиганд и растворенный комплекс должны быть анионами, а при определении констант устойчивости анионитных комплексов низкомолекулярный лиганд должен быть нейтральной молекулой, а образующийся растворенный комплекс — катионом. Основная трудность метода —

определение равновесной концентрации незакомплексованных лигандных групп ионита $[\text{L}]$. Она может быть либо рассчитана по стехиометрии проходящих в фазе ионита реакций, либо определена экспериментально, например по сорбции катионов Ca^{2+} или Mg^{2+} при комплексообразовании в фазе катионитов или амфолитов.

Образование координационно-неактивных форм ионитов. При контакте ионитного комплекса с более сильным, чем закомплексованные ионы металла, акцептором электронов происходит разрушение ионитного комплекса и образование координационно-неактивных форм ионита. Более сильным акцептором электронов могут быть ионы другого металла или ионы водорода. В последнем случае реакция разрушения ионитного комплекса может быть представлена уравнением



константа равновесия которого будет:

$$\bar{K}_p(\text{X}) = \frac{[\text{M}][\text{LH}]^n}{[\text{ML}_n][\text{H}^+]^n} \quad (3.62)$$

Умножив числитель и знаменатель уравнения (3.62) на $[\text{L}]^n$, получим:

$$\bar{K}_p(\text{X}) = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]} \cdot \frac{[\text{LH}]^n}{[\text{L}]^n[\text{H}^+]^n} = \frac{1}{\bar{K}_{\text{уст}} K_a} \quad (3.63)$$

В логарифмической форме последнее уравнение будет иметь вид

$$\lg \bar{K}_p(\text{X}) = \lg K_a - \lg \bar{K}_{\text{уст}} \quad (3.64)$$

Зная константу равновесия реакции (X) $\lg \bar{K}_p$ и константу кислотно-основной диссоциации ионогенных групп полимера K_a , из этого уравнения можно рассчитать состав (n) и константу устойчивости ионитного комплекса ($\lg \bar{K}_{\text{уст}}$). Константу равновесия $\bar{K}_p(\text{X})$ можно записать также в виде

$$\bar{K}_p(\text{X}) = \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}_n]} \left(\frac{[\text{LH}]}{[\text{H}^+]} \right)^n \quad (3.65)$$

или в логарифмической форме

$$\lg \bar{K}_p(x) = \lg \frac{[M]}{[ML_n]} + n \lg \frac{[LH]}{[H^+]} \quad (3.66)$$

а также

$$\lg \frac{[M]}{[ML_n]} = \lg K_p(x) + n \lg \frac{[H^+]}{[LH]} \quad (3.66a)$$

Последнее уравнение является уравнением прямой в координатах $\lg \frac{[M]}{[ML_n]}$ — $\lg \frac{[H^+]}{[LH]}$. Точка пересечения прямой с осью ординат характеризует $\lg K_p(\bar{x})$, а тангенс угла наклона прямой равен n .

Методика эксперимента состоит в следующем. Серию навесок азотной кислоты различной концентрации (ионную силу раствора поддерживают постоянной и равной 1). После установления равновесия (7 сут и более) в растворе определяют концентрацию ионов металла $[M]$ и водорода $[H^+]$, рассчитывают равновесную концентрацию в фазе ионита закомплексованного металла $[ML_n]$ и протонированных ионогенных групп полимера $[LH]$. На основании полученных данных строят график зависимости $\lg \frac{[M]}{[ML_n]} - \lg \frac{[H^+]}{[LH]}$, из которого определяют $\lg K_p(\bar{x})$ и n . Зная $\lg K_p(x)$ и n , рассчитывают $\lg K_{уст}$ по уравнению

$$\lg \bar{K}_{уст} = n p \bar{K}_a - \lg \bar{K}_p(x) \quad (3.67)$$

а $p \bar{K}_a$ координационно-активных функциональных групп ионита рассчитывают по данным потенциометрического титрования кислотой координационно-активной депротонированной формы ионита. Методика эксперимента и обработка экспериментальных данных описаны на стр. 109—110.

Основная сложность этого метода состоит в том, что $p \bar{K}_a$ функциональных групп ионита зависит от степени протонирования лигандных групп полимера. Поэтому расчет констант устойчивости должен быть проведен в узком интервале степени протонирования полимера или с учетом $p \bar{K}_a$ ионогенных групп для каждой степени протонирования комплекса.

Разрушение ионитного комплекса под действием ионов водорода было использовано Херингом для оценки устойчивости комплексов переходных металлов с монофункциональным амфолитом, ионогенными группами которого являются иминодиацетатные группировки [72].

Определив предварительно из данных потенциометрического титрования $p \bar{K}_{a(1)}$ и $p \bar{K}_{a(2)}$ для диссоциации первой и второй уксуснокислотной группы и pH , при котором ионы металла на 50% связаны нонной и 50% координационной связями (DpH), рассчитывают константу устойчивости ионитного комплекса по уравнению

$$\lg \bar{K}_{уст} = p \bar{K}_{a(1)} + p \bar{K}_{a(2)} - 2 DpH \quad (3.68)$$

Методика эксперимента и обоснование приведенной формулы расчета константы устойчивости комплексов с монофункциональным иминодиацетатным амфолитом достаточно подробно изложены в монографии Херинга [73], и мы не будем на этих вопросах останавливаться. Отметим, однако, что принципиальное отличие метода от изложенного выше состоит в определении $p \bar{K}_{a(1)}$ и $p \bar{K}_{a(2)}$ (при $\alpha=0,5$) не в статических, а в динамических условиях. Маринский с соотр. считают этот метод определения констант устойчивости ионитных комплексов термодинамическим [65].

Мы считаем, что все рассмотренные методы не являются термодинамическими, но константы, рассчитанные с помощью этих методов, позволяют дать качественную характеристику процесса комплексообразования с трехмерными полилигандами и в сочетании с другими физическими и физико-химическими методами могут быть использованы для изучения влияния различных факторов на состав и стабильность полимерных комплексов и для прогнозирования применения комплексообразующих ионитов и их комплексов с металлами.

Методы определения термодинамических функций комплексообразования

Как и при комплексообразовании в растворе, термодинамика процесса комплексообразования с участием комплексов может быть оценена по влиянию температуры на константу равновесия реакции комплексообразования и прямыми калориметрическими измерениями. Определить термодинамические функции прямыми калориметрическими измерениями весьма сложно. Это связано с тем, что процесс комплексообразования сопровождается ионным обменом, гидролизом нонизированных

групп комплексида, изменением набухаемости, разрушением гидратных (сольватных) оболочек как ионов металлов, так и лигандных групп полимера. Все перечисленные процессы сопровождаются тепловым эффектом. Тепловой эффект собственно реакции комплекссообразования можно определить, измерив предварительно тепловые эффекты других реакций. Скорость процесса комплекссообразования определяется, как правило, не скоростью химической реакции, а диффузией ионов металла к лигандным группам полимера либо через гидродинамическую пленку, либо в грануле. Это обуславливает малые тепловые эффекты (в единицу времени) и трудность в интерпретации экспериментальных данных.

Определение термодинамических функций по изобаре химической реакции сводится к определению констант равновесия реакций комплекссообразования или коэффициентов распределения (λ) при нескольких температурах. По экспериментальным результатам рассчитывают: изменение изобарного термодинамического потенциала ΔG , кДж/моль

$$\Delta G = -2,303RT \lg \bar{K}_p(T) \quad (3.69)$$

изменение энтальпии ΔH , кДж/моль,

$$\lg \frac{\bar{K}_p(T_1)}{\bar{K}_p(T_2)} = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{2,303RT_2T_1} \quad (3.70)$$

изменение энтропии ΔS , Дж/(К·моль)

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (3.71)$$

Методы исследования кинетических свойств комплексов

Комплексы нерастворимы в воде и других растворителях, и поэтому комплексообразование их с ионами металлов можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию. Гетерогенность системы приводит к тому, что реакции комплекссообразования предшествует диффузия ионов металла к грануле полимера через окружающую ее гидродинамическую пленку и диффузия ионов в грануле к лигандным группам комплексида. Ки-

нетика процесса в целом лимитируется скоростью самой медленной стадии.

В соответствии с классификацией Николаева с соавт. [76], все методы изучения кинетики сорбции ионов металлов ионитами могут быть разбиты на три группы. Для изучения скорости сорбции ионов металлов комплексидами наибольшее распространение получили методы, позволяющие определить зависимость степеней сорбции F ионов металла ($F = CE_t/CE_\infty$) от времени t в строго подобранных по размеру и форме гранулах комплексида. Имеются две разновидности этих методов: методы обмена между ионитом и раствором ограниченного объема и методы тонкого слоя.

Метод ограниченного объема состоит в следующем. В термостатируемую ячейку вносят раствор соли переходного металла, а после установления требуемой температуры — набухший комплексит в координационно-активной форме. Соотношение комплексит : раствор = 1 : 100 или больше. Раствор перемешивают или мешалкой, или ток инертного газа. Через определенные промежутки времени отбирают аликвотную часть раствора и определяют концентрацию сорбируемых ионов. Общий объем отобранных проб не должен превышать 5—7% от первоначального объема раствора.

Определение концентрации раствора в каждый момент времени можно проводить и без отбора проб, если имеется возможность регистрации изменения концентрации сорбирующегося или вытесняемого иона непосредственно в растворе. Так, авторы работы [77] изменение концентраций ионов металла в ячейке регистрировали полярографическим методом.

Изменение концентрации сорбируемого иона в растворе без отбора пробы может быть также определено потенциометрическим методом с применением индикаторного на сорбируемый ион электрода и другими методами.

К настоящему времени наибольшее признание получил метод тонкого слоя [79—82]. Это объясняется тем, что процесс диффузии ионов в системе с постоянным составом описывается математически проще, а полученные результаты оказываются более достоверными. Наиболее трудоемкой частью эксперимента является определение концентрации сорбируемого иона в фазе ионита после контакта его в течение некоторого времени с непрерывно обновляющимся раствором. Особенно трудоемки методики, в которых используется химический анализ [83,

84]: после отделения раствора от ионита в последнем определяют концентрацию сорбированного компонента. Для упрощения эксперимента создаются установки, с помощью которых изменение концентрации ионов в фазе ионита регистрируется непрерывно (например, по изменению в процессе обмена электропроводности полимера [85], его массы [86, 87]). В частности, потенциометрический метод был применен для изучения кинетики ионного обмена [88]. Если один из обменивающихся ионов парамагнитен, то кинетика процесса может быть изучена по спектрам ЭПР ионита [89—92].

Для определения степени обмена в тонком слое наиболее применение получили радиоактивные индикаторы [80, 81, 93, 94]. Исследования проводят в специальной ювенте, в которой порция ионита зажимается так, чтобы не смещаться под действием потока раствора. Сорбирующиеся или вытесняемые ионы метят радиоактивными индикаторами. После контакта ионита с раствором в течение определенного времени регистрируют радиоактивность полимера с помощью торцового счетчика [76]. При использовании радиоактивных изотопов можно работать с малым количеством ионита, иногда даже с зерном.

Помимо статических методов для исследования кинетики сорбции используют динамический метод. Метод основан на пропускании раствора через небольшую колонку с 1—10 г ионита с определенной скоростью и опрелелении в фильтрате содержания сорбирующихся ионов. При применении радиоактивного индикатора его концентрацию измеряют в колонке через определенные промежутки времени [75].

Обработка экспериментальных результатов

Для определения типа кинетики (диффузионная или химическая) сорбции ионов переходных металлов комплексами изучают зависимость скорости процесса от таких факторов, как скорость перемешивания, диаметр гранулы полимера, структура полимерной сетки сорбента. При химической кинетике скорость сорбции не зависит от перечисленных факторов.

Для определения типа диффузионной кинетики используют известные зависимости скорости изотопного

ионного обмена от времени [75]. Критерием типа кинетики является линейная зависимость степени сорбции F от времени τ при малых степенях заполнения или линейная зависимость функции Vt от τ при любых степенях заполнения ионита для гелевой кинетики:

$$V = \frac{\bar{D}_g \tau^2}{r^2} \quad (3.72)$$

где \bar{D}_g — коэффициент внутренней диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; r — радиус гранулы сорбента, см .

При пленочной кинетике имется линейная зависимость $\ln(1-F)$ от τ .

Кроме того, устанавливают характер зависимости сорбции от радиуса гранулы: при гелевой кинетике скорость процесса обратно пропорциональна квадрату радиуса гранулы и зависит от количества сшивающего агента и состояния ионенных групп полимера; при пленочной кинетике скорость процесса обратно пропорциональна радиусу гранулы и не зависит от количества сшивающего агента и состояния ионенных групп ионита. В спорных случаях для определения типа кинетики используют метод прерывания сорбции.

Для обработки экспериментальных данных удобнее пользоваться функциональной системой координат [76]. В частности, при использовании сорбента в виде гранул правильной формы на оси абсцисс откладывают

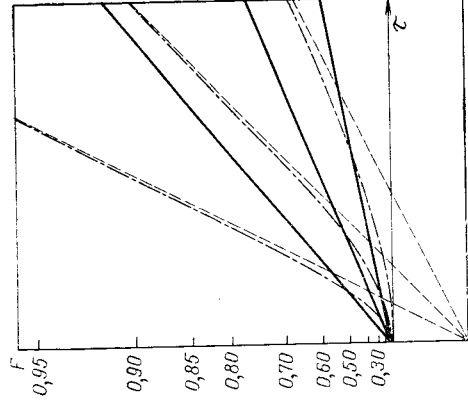


Рис. 3.10. Зависимость степени обмена F от времени τ при постоянных коэффициентах диффузии для внутридиффузионной (—) и внедиффузионной кинетики (---). Пунктирные линии — экстраполяция внедиффузионных кривых из бесконечности [76].

(рис. 3.10). Авторы считают, что такая система координат имеет преимущества перед обычно используемой $B\tau - \tau$, поскольку дает возможность, не проводя дополнительных расчетов, строить кинетические кривые в форме, удобной для теоретического анализа экспериментальных данных и быстрого вычисления коэффициентов диффузии. Если коэффициент диффузии не изменяется по мере прохождения процесса, то в функциональной системе координат экспериментальные точки ложатся на прямую, исходящую из начала координат. Наклон этой прямой определяет значение параметра B , на основании которого нетрудно вычислить коэффициент диффузии.

При внешедиффузионной кинетике зависимость F от τ в функциональной системе координат выражается кривой сложной формы. Для внешедиффузионной кинетики в условиях непрерывного поддержания постоянных концентрации и состава внешнего раствора зависимость степени сорбции от времени описывается уравнением (гранулы сорбента в форме шариков с радиусом r)

$$F = \frac{CE_{\tau}}{CF_{\infty}} = 1 - \exp\left(-\frac{3DC}{ra\delta COE} \tau\right) \quad (3.73)$$

где F — степень сорбции; D — коэффициент взаимодиффузии в растворе, $\text{см}^2/\text{с}$; C — концентрация раствора, $\text{мэкв}/\text{см}^3$; COE — концентрация ионогенных групп в сорбенте, $\text{мэкв}/\text{см}^3$; δ — толщина диффузионной пленки, см ; a — константа распределения, равная N/n (N — молярная доля сорбируемого иона в сорбенте, n — молярная доля вытесняемого иона в сорбенте).

Для предварительной оценки скорости процесса используют также время полуобмена (полусорбции):

$$\tau_{1/2} = 0,23 \frac{ra\delta}{DC} \quad (3.74)$$

Для внутريدиффузионной кинетики примениют те же уравнения, что и при расчете коэффициентов взаимодиффузии при обмене изотопов. Такая обработка экспериментальных данных при образовании малодиссоциирующих комплексов соединений в фазе сорбента совершенно обоснована, поскольку в процессе сорбции ионов металла изменяется градиент локального электрического потенциала в грануле полимера, градиент давления, градиент активности диффундирующих ионов [93].

В условиях непрерывного поддержания постоянных

концентрации и состава раствора временная зависимость степени сорбции описывается уравнением (гранулы сорбента в форме шариков с радиусом r)

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{\bar{D}_s t^2 \pi^2}{r^2} \tau\right] \quad (3.75)$$

а время полуобмена будет

$$\tau_{1/2} = \frac{0,03r^2}{\bar{D}_s} \quad (3.76)$$

При малых степенях заполнения сорбента ($F \leq 0,05$) для определения \bar{D}_s пользуются приближенным выражением, полученным без учета кривизны диффузионной области [75]:

$$F = \frac{6}{r^2} \sqrt{\frac{\bar{D}_s \tau}{\pi}} \quad (3.77)$$

\bar{D}_s также рассчитывают по уравнению

$$\bar{D}_s = Br^2/\pi^2 \quad (3.78)$$

где B — кинетический коэффициент, определенный из угла наклона прямой зависимости $B\tau - \tau$; значение $B\tau$ находят из уравнения

$$B\tau = (F/1,08)^2 \quad (3.79)$$

Эффективные коэффициенты диффузии характеризуют скорость процесса и важны для выявления факторов, влияющих на нее, для сопоставления скорости диффузии отдельных ионов в зависимости от природы партнеров, ионного состава фаз, природы растворителя, температуры.

Методы исследования физико-механических и других свойств комплексов

Эксплуатационные возможности комплексов, как и универсальных ионитов, определяются в значительной степени механическими, сольватационными, электрохимическими свойствами, термостойкостью. Механические и сольватационные свойства в значительной степени зависят от размера гранул полимера, структуры полимерной сетки, ее гетерогенности. Термостойкость комплексов зависит от их химической и физической природы.

Методы исследования физико-механических свойств комплексов аналогичны тем, которые используют при изучении таких же свойств ионитов. Они подробно описаны в [46, 47], а также в специальной монографии Полянского с соотр., посвященной методам исследования ионитов [3], и поэтому в настоящей работе не рассматриваются.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ (КОМПЛЕКСОНАТОВ)

Методы исследования структуры координационного центра

Понятие «структура» образующихся в фазе ионита координационных центров включает: валентное состояние и электронную конфигурацию иона металла — комплексобразователя; природу и число лигандов в первой координационной сфере иона металла; длину и углы связей металл — лиганд. Следует отметить, что определить структуру индивидуального координационного центра невозможно — можно говорить лишь об усредненных параметрах гипотетического координационного центра, таких как термодинамические, магнитные, спектроскопические и др. Ни один из методов исследования, использующихся в настоящее время в координационной химии низкомолекулярных соединений, не позволяет достаточно полно характеризовать структуру координационного центра, образующегося в фазе ионита, и лишь их совместное использование может дать объективную информацию по этому вопросу.

Определение магнитной восприимчивости

Для определения электронной конфигурации ионов металла-комплексобразователя информативным методом является определение статической магнитной восприимчивости полимерных комплексов. Применение магнетохимии в изучении низкомолекулярных комплексов достаточно подробно описано в монографиях и обзорах, посвященных химии координационных соединений [96—98]. Значительно в меньшей степени этот метод использовался для определения электронной конфигурации ме-

талла, замкомплексованного макромолекулярными линейными и тем более сетчатыми полилигандами [99—102].

Статическая магнитная восприимчивость ионитных комплексов измеряется обычно по методу Фарадея на образцах, помещенных в специальные ампулы. Атомную магнитную восприимчивость рассчитывают по уравнению

$$\chi_{\text{ат}} = \frac{2\Delta mgA}{\rho S(H_m^2 - H_0^2)} = \frac{2\Delta FA}{\rho S(H_m^2 - H_0^2)} \quad (3.80)$$

где ΔF — сила, действующая на образец в магнитном поле (измеряемая величина); A — атомная масса парамагнитного иона; ρ — плотность образца, находящегося в ампуле; S — площадь сечения ампулы; H_m и H_0 — напряженность магнитного поля в точках расположения концов полимерного образца (получены из градуировочных таблиц прибора).

Для каждого образца измерения проводят при нескольких значениях напряженности магнитного поля в интервале 3000—5000 Э при 20—160 °С. Для контроля и градуировки прибора определяют магнитную восприимчивость исходных ионитов. Зная значение $\chi_{\text{ат}}$ и температуру, при которой проводили измерения магнитной восприимчивости, можно рассчитать магнитный момент иона, ответственного за парамагнетизм:

$$\mu_{\text{эф}} = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{ат}} T} \quad (3.81)$$

На основании данных элементного анализа полимерных комплексов рассчитывают теоретические значения магнитных моментов ионов.

Потенциометрическое титрование

Для определения природы лигандных групп, входящих в состав координационного центра, применимы методы, описанные на с. 122—139. Наиболее информативными из них можно считать потенциометрические.

Потенциометрическое титрование в водной среде позволяет определить среднее число лигандных групп ионита, координируемое ионом металла (методика эксперимента и расчета описана на с. 122), и поэтому дает информацию о среднестатистическом составе координационных центров, образующихся в фазе полимера. Потенциометрическое титрование полифункциональных ионитов в водной среде в некоторых случаях позволяет

определить число отдельных функциональных групп, входящих в состав среднестатистического координационного центра. Как правило, это осуществимо лишь при условии значительной разницы в значениях констант диссоциации функциональных групп иона. Если кислотно-основные свойства различных типов функциональных групп отличаются незначительно, то потенциометрическое титрование в водной среде дает возможность найти общую концентрацию лигандных групп, координируемых одним ионом металла. Для этих систем потенциометрическое титрование исходных и металлосодержащих ионов в неводной среде дает некоторую информацию о природе аминогрупп, входящих в состав координационных центров.

Спектральные методы

Спектральные методы весьма эффективны для определения структуры координационного центра. По ИК-спектрам во многих случаях можно сделать достаточно надежный вывод о способе локализации координационной связи. Структура координационного центра может быть определена методом электронного парамагнитного резонанса — ЭПР [103—105]. Снятие спектров ЭПР модельных комплексов и сопоставление их с аналогичными спектрами комплексов с макромолекулярными, в том числе и трехмерными, лигандами, определение g -факторов и констант сверхтонкого расщепления дает возможность установить состав и стереохимию комплекса. Метод ЭПР был успешно применен для определения структуры комплексов меди с линейными полилигандами [106, 107], окружения парамагнитных ионов в фазе комплексов [108—112].

Характерной особенностью ионов, содержащих ароматические кольца, является наличие стабильных свободных радикалов, неспаренный электрон которых частично локализован на функциональных группах. Эти радикалы являются удобными парамагнитными метками для изучения природы взаимодействия противоионов и молекул растворителя с полимерной матрицей, а также подвижности ионов и молекул вблизи активных групп ионов [113]. Этим методом можно определить степень ковалентности связи в паре функциональная группа —

противион и локальное окружение функциональных групп комплекса.

Для определения природы взаимодействия ионов железа (III) с функциональными группами комплексов и изучения структуры координационных центров может быть применена гамма-резонансная спектроскопия [114, 115].

Информацию о стереохимии и составе координационных центров в фазе ионов может дать УФ-диффузно-отражательная спектроскопия [111]. По числу и положению максимумов полос поглощения в спектрах диффузионного отражения можно определить стереохимию координационных центров и число лигандных групп иона, входящих в первую координационную сферу [116].

Другие методы

Прямым и более надежным методом установления места локализации координационной связи и структуры координационных центров является рентгеноструктурный метод. Он широко используется при исследовании низкомолекулярных комплексов, для которых характерен определенный тип симметрии [117]. Аморфная структура иона не позволяет получить комплексы только одной симметрии, поэтому наши попытки применить рентгеноструктурный метод для исследования процесса комплексообразования в их фазе были или безрезультатны, или, в лучшем случае, рентгенограммы свидетельствовали лишь о наличии элементов упорядоченности металлосодержащего иона.

Структура комплекса определяет высокую концентрацию электронодонорных групп в его фазе. Поэтому в зависимости от условий эксперимента в единице объема комплекса может быть различное число координационных центров, отличающихся как характером распределения, так и типом и величиной межионных взаимодействий. Для изучения характера распределения ионов в полимере весьма перспективным является метод локального рентгеноспектрального анализа с применением электронного зонда [118]. Этим методом можно также определить равномерность распределения электронодонорных групп в объеме полимера и их доступность для координации металлом [119].

Образование комплексных соединений в фазе ионита приводит к возникновению дополнительных, достаточно прочных, но лабильных координационных и ионных связей и частично, реже — полному, разрыву водородных связей. В итоге закомплексованный ионит имеет структуру отличную от структуры исходного полимера: изменяется густота сетки и конформационный набор макромолекул.

До сих пор нет надежных методов изучения структуры ионита. Наиболее перспективные развивающиеся в настоящее время методы, в основе которых лежат теории, связывающие структурные параметры сеток с физическими свойствами полимеров [120, 121]. Количество густоту полимерной сетки устанавливают или по результатам анализа направленной деструкции полимера, или по показателям тех свойств полимера, которые зависят от степени поперечного сшивания.

Первый способ включает химическое разрушение полимера до линейных макромолекул и анализ последних общими физико-химическими методами. Этот способ неприменим для определения изменения густоты сетки ионита в процессе комплексообразования, поскольку в конечном итоге содержание линейных групп ионита, вступающих в реакцию комплексообразования.

Второй способ разработан экспериментально к идеальным, тетраэдрическим сеткам с низкой концентрацией узлов в них. Для таких полимеров особый интерес представляет установленная Флори зависимость степени набухания полимеров от плотности узлов идеальных сеток [122]. Наибольшая трудность заключается в определении термодинамического параметра взаимодействия полимер — растворитель — константы Хаггинса. Этот параметр обычно определяют, исследуя растворимость и свойства растворов полимеров, идентичных по составу сетчатому полимеру. Однако в сетчатых полимерах структура звеньев слишком разнообразна и ее трудно воспроизвести в растворимых продуктах, тем более практически безрезультатна попытка воспроизвести структуру закомплексованного ионита в растворимом полимере,

поскольку при координации с металлом она изменяется в значительно большей степени, чем это можно ожидать от ионитов [52, 123, 124]. Следовательно, и второй способ не может дать количественную информацию об изменении структуры матрицы ионита при его координации с металлом. Количественно же по уменьшению набухмости закомплексованного ионита можно определить степень изменения его структуры по сравнению с исходной.

Методика эксперимента состоит в следующем. Навески ионита в координационно-активной и закомплексованной формах в количестве 1—2 г вносят в сухой, предварительно откачанный, мерный цилиндр и после утрямывания до прекращения усадки определяют начальный объем ионита V_n . Затем ионит заливают 10-кратным по объему избытком растворителя. После установления равновесия (более 2 сут) определяют объем набухшего ионита V_n .

На основании экспериментальных данных определяют:

$$\text{коэффициент набухания } K_n = V_n/V_n \quad (3.82)$$

$$\text{удельный объем набухшего ионита } V_{уд} = V_n/g \quad (3.83)$$

(где g — навеска абсолютно сухого ионита)
изменение объема 1 г ионита

$$\Delta V = \frac{V_n - V_n}{g} \quad (3.84)$$

изменение объема, приходящееся на 1 экв сорбируемого металла, $\Delta V'$

$$\Delta V' = \Delta V/CE_M \quad (3.85)$$

Из инструментальных методов для исследования структуры полимеров в твердой фазе можно использовать рентгеноструктурный, дифференциальный термический анализ, метод ИК-спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ позволяет определить степень кристалличности полимера. Однако нельзя быть уверенным, что эта величина является равновесной, и поэтому вряд ли следует ожидать получения большой информации при изучении изменений в структуре ионита при комплексообразовании [125].

Дифференциальный термический анализ (ДТА) удобен для определения температур стеклования и плавления, которые зависят от структуры полимера. Следовательно, ДТА может быть использован для изучения изменений в структуре матрицы ионита при координации его с металлом. Обычно образцы полимера (≈ 100 мг) засыпают в керамические тигли и нагревают их в динамическом режиме в атмосфере воздуха или инертного газа. Температуру повышают со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 500°C (скорость может быть и другой). В качестве эталона сравнения используют прокаленный оксид алюминия. Записи дифференциальной кривой потери массы и кривой тепловыделения осуществляются автоматически [127, 128]. Отметим, однако, что к интерпретации экспериментальных данных следует подходить с большой осторожностью, так как присутствующие в полимере ионы металла могут катализировать процесс термической деградации ионита [129].

Наконец, метод инфракрасной спектроскопии даст значительную информацию о тонких деталях молекулярной структуры на малых участках макромолекул. Основным препятствием в использовании ИК-спектроскопии для исследования структуры ионитов является не всегда корректное отнесение полос поглощения в спектрах полимеров. Для идентификации полос используют дейтерированные образцы [28]. Методика снятия спектров аналогична описанной ранее (см. с. 120) с той только разницей, что наряду с ионитом снимают и рассчитывают спектры малых молекул, олигомеров и полимеров соответствующих соединений [131]. На основании спектров мономера, димера и тримера уточняют силовые постоянные и электрооптические параметры. На следующем этапе проводят расчет колебательного спектра (частоты и интенсивности) для периодических структур с числом звеньев N , равным 3, 4, 7, 11, 18 и 33 для различных конформаций. На основании рассчитанных спектров выявляют полосы, ответственные за ту или иную конформацию, и путем сопоставления с экспериментальным спектром определяют преимущественную конформацию в реальных молекулах. Так, в работе [132] приведены экспериментальные и рассчитанные спектры поли-4-винилпиридинов, из которых следует, что полосы поглощения, ответственные за скелетные колебания парафиновой

цепочки, находятся в области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, $900\text{--}1110\text{ см}^{-1}$, и их положение и интенсивность зависят от количества и природы сшивающего агента, т. е. характеризуют структуру полимера. Именно в этой области наблюдаются изменения при введении ионов металла в фазу ионита вследствие координационного взаимодействия.

В последние годы для исследования структуры полимеров применяется электронная микроскопия [133], но в основном для кристаллических объектов. При исследовании изменений структуры ионита при комплексообразовании этот метод до сих пор, насколько нам известно, не применяли.

Методы исследования кислотно-основных и сорбционных свойств ионитных комплексов

В литературе отсутствуют сведения об изучении кислотно-основных свойств ионитных комплексов. Авторы с соотр. изучали эти свойства потенциометрическим методом. Для этого ионитный комплекс титровали кислотой или щелочью (в зависимости от цели эксперимента).

Для определения основности закомплексованных ионогенных групп серию лавосек закомплексованного ионита по $0,25\text{--}0,5$ г заливают раствором кислоты различной концентрации (ионная сила раствора поддерживается постоянной и равной 1). После установления равновесия (7 сут и более) определяют рН равновесного раствора. Экспериментальные данные обрабатывают по методике, описанной на с. 109, и рассчитывают pK_b .

Кислотно-основные свойства незакомплексованных ионогенных групп определяют по аналогичной методике, но титрование проводят или кислотой (незакомплексованные ионогенные группы находятся в депротонированном состоянии \bar{L}), или щелочью (незакомплексованные ионогенные группы находятся в протонированном состоянии $\bar{L}H$).

Ионообменные свойства ионитных комплексов определяют так же, как и свойства ионитов.

Навеску комплекса ($0,5\text{--}1$ г) заливают $50\text{--}100$ мл раствора кислоты (щелочи) или соли (CaCl_2 , NaCl); после установления равновесия определяют равновесную концентрацию электролита и рассчитывают ионообменную емкость (см. с. 117).

Сорбционные свойства ионитных комплексов определяют в статических и динамических условиях.

В первом случае навеску комплекса в количестве 0,5—1 г заливают 50—100 мл 0,05—0,1 М раствора того соединения, по которому определяют емкость (аммиака, аммиа, аминокислоты и т. д.); после установления равновесия определяют концентрацию последнего и рассчитывают сорбционную емкость комплекса.

Методика определения сорбционной емкости ионитового комплекса в динамических условиях аналогична той, которая описана на с. 114. Различия лишь в том, что через колонку с ионитным комплексом пропускают не кислоту или щелочь, а раствор соединения, по которому определяют сорбционные свойства.

Степень гидролиза ионитных комплексов определяют при контакте их с водой при заданной температуре. После установления равновесия в растворе определяют концентрацию ионов металла. На основании полученных результатов определяют степень гидролиза комплекса по уравнению

$$h = \frac{[M]}{\sum [M]} \cdot 100 \quad (3.86)$$

где $[M]$ — равновесная концентрация ионов металла в растворе, моль/мл; $\sum [M]$ — суммарная концентрация ионов металла в системе, моль/мл.

В некоторых случаях определяют скорость гидролиза. С этой целью 1 г комплекса заливают определенным объемом дистиллированной воды и через заданные интервалы времени определяют содержание в растворе ионов металла (ион-селективными электродами, колориметрическим и другими методами). По результатам анализа рассчитывают степень гидролиза в каждый момент времени.

Методы исследования окислительно-восстановительных свойств ионитных комплексов

В теоретическом и практическом отношениях весьма важными представляются окислительно-восстановительные свойства закомплексованных ионитом ионов металлов. Уменьшение концентрации одного из потенциалопределяющих ионов вследствие связывания в малодиссоциирующий комплекс изменяет окислительно-восстановительный потенциал системы. Значение окислительно-вос-

становительного потенциала ионитного комплекса зависит от того, какой из потенциал-определяющих ионов образует комплекс, а если оба, — то какова стабильность образующихся комплексов.

Основным методом определения окислительно-восстановительных потенциалов нерастворимых полимерных систем является их прямое титрование сильными окислителями в присутствии или отсутствие медиаторов [134]. Термодинамическим обоснованием этого метода является предположение о равенстве потенциалов двух фаз гетерогенной системы при равновесии.

Однако этот метод мало пригоден для титрования слабо набухающих полимеров, а также полимеров, разлагающихся под действием сильных окислителей и полимеров с низким окислительно-восстановительным потенциалом из-за низкой стойкости их восстановленных форм к действию атмосферного кислорода.

А. А. Берлин с сопр. предложили «равновесный» метод для измерения окислительно-восстановительных потенциалов нерастворимых полимеров в водных и неводных средах. Сущность метода состоит в расчете потенциала растворимой окислительно-восстановительной пары, находящейся в равновесии с изучаемой системой [135]. При взаимодействии двух окислительно-восстановительных систем через некоторое время устанавливается равновесие, отвечающее условно



Уравнения передачи электрона для этих систем можно написать в следующем виде:



где O и B — окисленная и восстановленная формы растворимой (O_1, B_1) и нерастворимой (\bar{O}_2, \bar{B}_2) систем; n_1 и n_2 — число электронов, принимающих участие в процессах.

Потенциал каждой системы описывается уравнением Нернста:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[O_1]}{[B_1]} \quad (3.88a)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[\bar{O}_2]}{[\bar{B}_2]} \quad (3.88b)$$

Из условия равновесия $E_1 = E_2$ находим:

$$E_2^0 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \left(\frac{[O_1]}{[B_1]} \right)^{1/n_1} \left(\frac{[\bar{B}_2]}{[\bar{O}_2]} \right)^{1/n_2} \right\} \quad (3.89)$$

Зная стандартный окислительно-восстановительный потенциал растворимой пары O_1-B_1 и концентрации окисленной и восстановленной форм при равновесии, можно рассчитать нормальный окислительно-восстановительный потенциал исследуемой системы \bar{O}_2/\bar{B}_2 по уравнению (3.89). При этом частично окисленный полимер рассматривается как идеальный твердый раствор окисленной и восстановленной формы в массе полимера, подчиняющейся уравнению Пернета. Растворимая окислительно-восстановительная система, используемая для определения E ионитного комплекса, должна обладать всеми свойствами медиатора. Методика эксперимента состоит в следующем. Навеску ионитного комплекса заливают раствором вещества, окислительно-восстановительный потенциал которого близок к окислительно-восстановительному потенциалу ионитного комплекса. После установления равновесия определяют окислительно-восстановительный потенциал гетерогенной системы, на основании чего рассчитывают потенциал ионитного комплекса по уравнению (3.89).

В отсутствие медиатора возможно прямое титрование металлосодержащего ионита подходящим окислителем или восстановителем. Но из-за чрезвычайно медленного установления равновесия для этих систем применим лишь метод «отдельных навесок».

Необходимо подчеркнуть, что до сих пор отсутствует метод, позволяющий достаточно надежно определить окислительно-восстановительный потенциал нерастворимых окислительно-восстановительных систем.

Методы исследования физико-механических, каталитических и других свойств ионитных комплексов

Возможность практического применения ионитных комплексов в значительной степени определяется их физико-механическими, кинетическими свойствами, термодинамической устойчивостью и др.

Методы определения физико-механических свойств ионитных комплексов аналогичны тем, которые используются для определения свойств ионитов и подробно описаны в монографии Полянского с сотр. [3]. Из-за образования в процессе формирования комплексов дополнительных меж- и внутримолекулярных связей кинетические свойства ионитных комплексов по сравнению с незакомплексованными ионитами изменяются. Однако кинетические свойства комплексов также не изучались, хотя методика исследования кинетики сорбционных процессов на комплексах аналогична той, которая используется при изучении кинетики ионного обмена.

Основным методом определения термостойкости ионитных комплексов являются дериватографические (ДТА) и термографические (ДТГ) исследования, которые проводят на дериватографе [127, 128]. Методика исследования описана на с. 154. О термостойкости ионитных комплексов судят по термограммам (ДТА и ДТГ). Для сравнения снимают термограммы координационно-активных форм комплексов.

Наряду с термогравиметрическим методом термостойкость ионитных комплексов можно определять с использованием ЭПР-спектроскопии [136].

Подобно комплексам с низкомолекулярными растворимыми полимерными лигандами, ионитные комплексы должны обладать каталитическими свойствами. Методы изучения каталитических свойств ионитных комплексов в значительной степени определяются природой катализируемой реакции [137—141] и в принципе аналогичны тем, которые применяются при исследовании гетерогенного катализа ионитами [142].

ЛИТЕРАТУРА

1. Валова (Копылова) В. Д. Докт. дис. М., НИИпластмасс, 1977.
2. Салдадзе К. М., Пашков А. В., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. М., Госхимиздат, 1960. 355 с.
3. Полянский Н. Г., Горбунов Г. Н., Полянская Н. Д. Методы исследования ионитов. М., Химия, 1976. 208 с.
4. Копылова В. Д., Асамбадзе К. М., Салдадзе К. М. — ЖАХ, 1970, т. 25, № 6, с. 1039—1075.
5. Копылова В. Д., Асамбадзе Г. Д., Салдадзе К. М. — ЖАХ, 1969, т. 24, № 11, с. 1727—1731.
6. Крешиков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Кислотно-основное титрование в неводных средах. М., Химия, 1967. 192 с.

7. Крешков А. П. — ЖАХ, 1962, т. 17, № 1, с. 6—15.
8. Зеленина Н. Е. — В кн.: Повышение эффективности контроля химического состава материалов. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1972, с. 137—142.
9. Mikes J. A., Kovacs L. J. — J. Polymer Sci., 1962, v. 59, p. 209—214.
10. Карган В. Б. Канд. дис. М., НИИпластмасс, 1975.
11. Яцмирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексов соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
12. Anelín J., Davidson N. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5413—5418.
13. Салдадзе К. М., Демонтерик З. Г., Климова З. В. — В кн.: Исследования в области ионообменной хроматографии. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 45—51.
14. Kennedy E. a. — J. Appl. Chem., 1958, v. 8, p. 459—470; 1959, v. 9, p. 32—36.
15. Салдадзе К. М. и др. — В кн.: Ионообменные сорбенты в промышленности. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 66—71.
16. Салдадзе К. М. и др. — В кн.: Исследование свойств ионообменных материалов. М., Наука, 1964, с. 108.
17. Мурулицева Г. В. Автореф. канд. дис. М., Технол. ин-т мясн. и молочн. пром., 1966.
18. Сапогов Н. В. Автореф. дис. Свердловск, Уральск. политех. ин-т, 1969.
19. Асимбадзе Г. Д. Канд. дис. М., НИИпластмасс, 1970.
20. Мехвабишвили Т. В. Канд. дис. М., НИИпластмасс, 1970.
21. Копылова В. Д., Салдадзе К. М., Асимбадзе Г. Д. — ЖНХ, 1970, т. 15, № 5, с. 1313—1318.
22. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966. 411 с.
23. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии/Финч А., Гейте П., Редклиф К. и др. М., Мир, 1973. 284 с.
24. Колбательные спектры в неорганической химии/Под ред. Ю. Я. Харитонова. М., Наука, 1971. 355 с.
25. Ласкорин Б. Н., Зарубин А. И. — В кн.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М., Наука, 1968, с. 146—151.
26. Назаров П. П. и др. — ЖФХ, 1970, т. 44, с. 1490—1494; 1971, т. 45, с. 2306—2310; 1972, т. 46, с. 1215—1226.
27. Парамонова В. И., Никитина Г. П., Акопов Г. А. — Радиохимия, 1968, т. 10, с. 638—651.
28. Чувелева Э. А. и др. — ЖФХ, 1972, т. 46, с. 93—98.
29. Cohen R., Heiter-Wirgin C., Ben-Zwi N. — Isr. J. Chem., 1968, v. 6, p. 4—10; 1970, v. 8, p. 973—978.
30. Смирнов А. В. и др. — Высокомолекуляр. соед., 1970, сер. А, т. 12, с. 1480—1485; Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 273—277.
31. Киселева Е. Д., Табакова С. В., Чмутов К. В. — ЖФХ, 1974, т. 48, с. 1106—1110; 1978, т. 52, № 9, с. 2366—2370.
32. Ласкорин Б. Н. и др. — ЖТХ, 1974, т. 47, с. 1238—1254.
33. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М., Мир, 1972. 159 с.
34. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колбательные спектры многоатомных молекул. М., Наука, 1970. 559 с.
35. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М., Наука, 1976. 399 с.
36. Грибов Л. А. Введение в теорию и расчет колбательных спектров многоатомных молекул. Л., Изд-во ЛГУ, 1965. 124 с.
37. Дементьев В. А. и др. — Труды акад. с.-х. наук им. К. А. Тимирязева, 1970, № 2, с. 203—206.
38. Adams D. M. Metal Ligand and Related Vibrations. London, 1967. 397 p.
39. Bailey R. e. a. — Coord. Chem. Rev., 1971, v. 6, № 4, p. 407—445.
40. Носкова Н. П. и др. — Ж. структ. хим., 1972, т. 13, № 5, с. 829—832.
41. Носкова Н. П. и др. — ЖФХ, 1976, т. 50, № 3, с. 753—758.
42. Котов В. и др. — ЖФХ, 1975, т. 49, № 4, с. 944—949.
43. Вильсон Е., Дешпур Дж., Кросе П. Теория колбательных спектров. М., Издательство, 1960. 357 с.
44. Бельфер С. И. и др. — Пласт. массы, 1970, № 8, с. 24—28.
45. Рубинштейн Р. Н. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1962—1966, 2561—2564.
46. Гельферих Ф. Иониты и ионный обмен. М., Издательство, 1962. 490 с.
47. Самсонов Г. В., Тростянская Е. П., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., Наука, 1969. 334 с.
48. Тростянская Е. Б., Бабеевский П. Г. — Усп. хим., 1971, т. 40, № 1, с. 117—129.
49. Лостгаerten Е. И. Автореф. дис. М., НИИпластмасс, 1970.
50. Бруцке Т. К. и др. — Коллоид. ж., 1972, т. 34, с. 509—514; Высок. соед., 1974, сер. А, т. 16, с. 261—266; 1977, сер. А, т. 19, с. 43—49.
51. Маринский Я. А. — В кн.: Ионный обмен. М., Мир, 1968, с. 9—75.
52. Берреру Я. Образование амминов металлов в водном растворе. М., Издательство, 1961. 308 с.
53. Ковнер В. А. Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1976.
54. Morawetz H., Kotliar A., Mark H. — J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 619—625; J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3692—3695.
55. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loebl E. — J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 34—36, 366—369.
56. Копылова В. Д. и др. — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1069—1073, 1961—1965.
57. Mendel M., Leyte J. — J. Polymer Sci., 1964, pt. A, v. 2, p. 2883—2885.
58. Gustafson K., Lario J. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2849—2853.
59. Назаров П. П., Чувелева Э. А., Чмутов К. В. — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 2046—2051, 2301—2305.
60. Ласкорин Б. Н., Тимофеева В. К., Зарубин А. И. — ЖФХ, 1963, т. 37, с. 2694—2698.
61. Назаров П. П. и др. — ЖФХ, 1970, т. 44, с. 720—724, 966—970, 1242—1249.
62. Юфрякова Н. К. Автореф. канд. дис. М., Ин-т физ. хим. АН СССР, 1970.
63. Gartner K., Wanjek H. — Z. phys. Chem. (Leipzig), 1962, Bd. 221, S. 391—395.

64. *Friedman H., Schmuckler G.* — *Isr. Chem. J.*, 1963, v. 1, p. 318—320.
65. *Eger C., Ansprach W., Marinsky J.* — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, v. 30, № 7, p. 1899—1924.
66. *Табакко С. В., Киселева Е. Д., Чмутов К. В.* — *ЖФХ*, 1978, т. 52, № 9, с. 2361—2364.
67. *Добрынина Н. А., Мартыненко Л. И.* — *ЖФХ*, 1971, т. 45, № 1, с. 43—48.
68. *Парамонова В. И., Аюпов Г. А., Кочеванова Л. А.* — *Радиохи-мья*, 1968, т. 10, с. 6958.
69. *Назаров П. П., Чувилева Э. А., Чмутов К. В.* — *ЖФХ*, 1970, т. 44, с. 482—487, 970—976.
70. *Копылова В. Д., Асамбадзе Г. Л., Салдадзе К. М.* — *ЖФХ*, 1972, т. 46, № 3, с. 573—579.
71. *Лейкин Ю. А., Гладков С. Ю., Черкасова Т. А.* — В кн.: *Совре-менные проблемы экстракции и ионообменной адсорбции*. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975, с. 83—90.
72. *Маторина Н. Н. и др.* — *ЖФХ*, 1978, т. 52, № 6, с. 1454—1456; № 7, с. 1709—1712, 1735—1739, 1739—1743; № 8, с. 1991—1995, 1996—1999, 2000—2004, 2005—2008.
73. *Маторина Н. Н. и др.* — В кн.: *Сорбция и хроматография*. М., Наука, 1979, с. 122—128.
74. *Херинг Р.* *Хслатообразующие ионообменники*. М., Мир, 1971, 276 с.
75. *Bayd G., Adamson A., Myers S.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, v. 69, p. 2836—2842; *Bayd G., Soldano V.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, v. 75, p. 6091—6109.
76. *Калинина М. Д. и др.* — В кн.: *Лиффузионные процессы в иони-тах*. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973, с. 4—19.
77. *Карган В. Б., Копылова В. Д., Салдадзе К. М.* — *ЖАХ*, 1970, т. 25, с. 1466—1470.
78. *Асамбадзе Г. Д., Копылова В. Д., Салдадзе К. М.* — *ЖФХ*, 1970, т. 44, с. 101. Деп. в ВИНТИ за № 1085—69 от 23/XII 1969.
79. *Soldano V. A.* — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1953, v. 57, p. 116—121.
80. *Туницкий Н. Н., Некрасов В. В., Чернова Е. П.* — *ЖФХ*, 1956, т. 30, с. 2185—2192.
81. *Федосеева О. П., Туницкий Н. Н.* — *ЖФХ*, 1959, т. 33, с. 1140—1148.
82. *Wormer D., Soldano V. A., Bonner O. D.* — *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 1954, Bd. 58, S. 456—460.
83. *Вайсберг Э. С.* Автореф. канд. дис. М., НИФХИ им. Л. Я. Кар-пова, 1968.
84. *Белая С. Ф.* Автореф. канд. дис. М., Хим.-фармац. ин-т, 1968.
85. *Turner J. C. e. a.* — *Chem. Eng. Sci.*, 1966, v. 29, № 4, p. 317—322.
86. *А. с. 190650 (СССР).*
87. *Linkohr R., Dickel G.* — *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 1969, Bd. 64, № 1—4, S. 138—143.
88. *Знаменский Ю. П.*, Автореф. канд. дис. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1967.

89. *Николаев Н. И., Чувилева Г. Г., Калинина М. Д.* — В кн.: *Окис-лительно-восстановительные высокомолекулярные соединения*. Л., Химия, 1967, с. 47—53.
90. *Николаев Н. И., Чувилева Г. Г., Калинина М. Д.* — *Кинетика и катализ*, 1968, т. 8, № 5, с. 1120—1125.
91. *Чувилева Г. Г., Николаев Н. И., Калинина М. Д.* — *ЖФХ*, 1971, т. 45, с. 117—123.
92. *Чувилева Г. Г.* Автореф. канд. дис. М., НИФХИ им. Л. Я. Кар-пова, 1971.
93. *Федосеева О. П.* Автореф. канд. дис. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1959.
94. *Федосеева О. П., Туницкий Н. Н.* — В кн.: *Хроматография, ее теория и применение*. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 150—157.
95. *Либинсон Г. С.* *Физико-химические свойства карбоксильных ка-тионитов*. М., Наука, 1969, 111 с.
96. *Современная химия координационных соединений*/Под ред. И. К. Сыркина. М., Издательств, 1963, 445 с.
97. *Дей К., Селбин Д.* *Теоретическая неорганическая химия*. М., Мир, 1969, 432 с.
98. *Келлелс Дж.* *Современная общая химия*. М., Мир, 1975, Т. 1, 548 с.
99. *Давыдова С. Л.* Автореф. докт. дис. М., Ин-т нефтехим. АН СССР, 1971.
100. *Bair M., Larsen E.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 1140—1146.
101. *Haerditz W., Timm R.* — *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 1970, Bd. 245, S. 441—447.
102. *Ломако Л. А., Толмачев В. Н.* — *Высокомолекуляр. соед.*, 1967, сер. Б, т. 9, с. 211—214, 1971, сер. Б, т. 13, с. 49—54.
103. *Алтицлер С. А., Козырев Б. М.* *Электронный парамагнитный резонанс соединений промежуточных групп*. М., Наука, 1972, 672 с.
104. *Герсон Ф.* *Спектроскопия ЭПР высокого разрешения*. М., Мир, 1973, 214 с.
105. *Куска Х., Роджерс М.* *ЭПР комплексов переходных металлов*. М., Мир, 1970, 219 с.
106. *Сунцов Е. А. и др.* — *ЖНХ*, 1969, т. 14, с. 1840—1847.
107. *Кокорин А. И. и др.* — *ДАН СССР*, 1972, т. 202, с. 597—603; 1973, т. 208, с. 1391—1395; т. 212, с. 138—142.
108. *Вишневская Г. П., Сафин Р. III., Козырев Б. М.* — *ДАН СССР*, 1974, т. 219, с. 371—375; *Теор. и экпер. хим.*, 1975, т. 11, с. 565—570, 651—656; 1976, т. 12, с. 707—711; *ЖФХ*, 1976, т. 50, № 5, с. 1284—1285.
109. *Молодников Л. С. и др.* — *ЖНХ*, 1976, т. 21, с. 486—491; *ЖФХ*, 1975, т. 50, с. 1284—1288.
110. *Болдырев А. Г.* Автореф. канд. дис. Л., Ин-т высокомолекуляр. соед. АН СССР, 1971.
111. *Болдырев А. Г. и др.* — *ЖОХ*, 1969, т. 39, с. 1082—1087, 2101—2105.
112. *Warren D. C., Fitzgerald J. M.* — *Anal. Chem.*, 1977, v. 49, № 2, p. 250—255.
113. *Волаков В. И.* Автореф. канд. дис. М., НИФХИ им. Л. Я. Кар-пова, 1979.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И ФИЗИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСИТОВ НА ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Полимерная природа и главным образом трехмерная структура комплекта определяют его нерастворимость, ограниченный конформационный набор, высокую объемную концентрацию лигандных групп, их неравномерное распределение в объеме полимера [1]. Эти свойства комплекта обуславливают его специфическое (по сравнению с растворимыми лигандами) поведение при комплексообразовании и определяют его сорбционные свойства, а также селективность сорбционного процесса. При комплексообразовании функциональные группы комплекта выполняют роль лигандных групп, если они находятся в координационно-активной (депротонированной) форме. Количество лигандных групп определяет сорбционную емкость комплекта, природа лигандных групп — энергию координационного взаимодействия, а следовательно, устойчивость полимерного комплекса и соответственно селективность сорбционного процесса. Селективность сорбционного процесса определяется коэффициентом разделения β компонентов раствора, который равен отношению коэффициентов распределения компонентов между комплекситом и раствором:

$$\beta_{1/2} = \lambda_1/\lambda_2 \quad (4.1)$$

Коэффициент распределения пропорционален константе устойчивости ионитного комплекса $M_i\bar{L}_n$:

$$\bar{K}_{уст(M_i)} = \frac{[M_i\bar{L}_n]}{[M_i][\bar{L}]^n} \quad (4.2)$$

где $[M_i\bar{L}_n]$, $[M_i]$ и $[\bar{L}]$ — соответственно равновесные концентрации в системе закомплексованных ионов попов металла M_i , в растворе и лигандных групп ионита \bar{L} .

114. Дзевинский Б. Э. и др. — Координац. хим., 1977, т. 3, с. 643—648.
115. Салададзе Г. К. — В кн.: Всесоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 61.
116. Norita F., Laitinen S. — Suom. Kem., 1968, Ser. B, v. 41, p. 136—139, 253—257; 1970, Ser. B, v. 43, p. 128—132; 1971, Ser. A, v. 44, p. 79—84.
117. Цинцадзе Г. В. Автореф. докт. дис. Тбилиси, ТГУ, 1970.
118. Электронно-зондовый микроанализ/Под ред. И. Б. Боровского. М., Мир, 1974, 260 с.
119. Варенцов В. К., Левницкая М. В. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1972, № 2, с. 139—143.
120. Kwei T. — J. Polymer Sci. — 1963, pt. A, v. 1, p. 2977—2981.
121. Funke W. — Adv. Polymer Sci., 1965, v. 4, p. 157—161.
122. Flory P. — Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 252 p.
123. Teysse P., Descoe C., Teyssie M. — Makromol. Chem., 1965, Bd. 84, S. 51—62; Chemia, 1966, v. 20, p. 45—56.
124. Nobutasa H., Fukatsu K., Hayakawa T. — J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1969, v. 90, p. 823—830.
125. Новейшие методы исследования полимеров. М., Мир., 1966. 571 с.
126. Аналитическая химия полимеров/Под ред. А. П. Крешкова. М., Издатинт, 1963, т. 1, 592 с.
127. Smothers W., Chiang J. — Differential Thermal Analyses: Theory and Practice Chemistry. N. Y., 1959. 444 p.
128. Anderson D., Freeman E. — Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 1687—1692.
129. Солдатов В. С. и др. — В кн.: Ионный обмен и иониты. Л., Наука, 1970, с. 64—68.
130. Копылова В. Д. и др. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 3, с. 533—537.
131. Расчет ИК-спектров сегчатых структур и комплексообразования в ионообменных материалах. Отчет по договору ТСХА с НИИПМ. М., НИИПМ, 1971. 357 с.
132. Котов А. В. и др. — ЖФХ, 1976, т. 50, с. 433—436.
133. Hendus H. Elektroplombung. Berlin, 1962. 450 S.
134. Кассиди Г. Дж., Кун К. А. Окислительно-восстановительные процессы. Л., Химия, 1967. 270 с.
135. Матвишян А. А. и др. — Высокомогл. соед., 1971, сер. А, т. 13, с. 1170—1176.
136. Карапетян Л. П. Автореф. канд. дис. М., НИИпластмасс, 1979.
137. Копылова В. Д. и др. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 5, с. 1356. Деп. в ВИНТИИ за № 1990—78 от 15/V 1978.
138. Карапетян Л. П. и др. — В кн.: Катализаторы, содержащие несенные комплексы. Новосибирск, СО АН СССР, 1976, с. 219—221.
139. А. с. 387993 (СССР).
140. Шарф В. З. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 12, с. 2746—2750.
141. Полянский Н. Г. Катализ ионитами. М., Химия, 1973. 214 с.

Отношение $\frac{[M_i \bar{L}_n]}{[M_i]}$ соответствует коэффициенту распределения ионов металла M_i :

$$\lambda_{M_i} = \frac{[M_i \bar{L}_n]}{[M_i]} \quad \text{или} \quad \lambda_{M_i} = \bar{K}_{\text{уст}} [\bar{L}]^n \quad (4.3)$$

Изучение процесса комплексообразования в фазе ионита позволило установить, что состав среднестатистического координационного центра ионов различных металлов M_1, M_2, \dots, M_n в состоянии равновесия одинаков и определяется условиями комплексообразования и главным образом отношением концентраций лигандных групп в фазе ионита $[\bar{L}]$ и суммарной концентрацией ионов металлов в системе $\Sigma[M]$ [2]. Следовательно, значение n для комплексов различных металлов одинаково, концентрация незакомплексованных лигандных групп $[\bar{L}]$ при равновесии для всех комплексов также одинакова. Из этого следует, что совместное решение уравнений (4.1) — (4.3) приводит к зависимости

$$\beta_{1/2} = \frac{\bar{K}_{\text{уст}} (M_1) [\bar{L}]^n}{\bar{K}_{\text{уст}} (M_2) [\bar{L}]^n} \dots \frac{\bar{K}_{\text{уст}} (M_1)}{\bar{K}_{\text{уст}} (M_2)} \quad (4.4)$$

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП КОМПЛЕКСИТА

Природа функциональных групп (в той же степени, что и природа электронодонорного атома) определяет устойчивость полимерного комплекса и, следовательно, селективность сорбционного процесса. С этой точки зрения особенно важными являются электростатические характеристики донорных атомов лигандов и дипольный момент координируемых групп. Чем выше заряд и меньше радиус донорного атома, тем больше энергия координационной связи с данным металлом. Для координации с металлом безразличным является поляризуемость лиганда, которая зависит от природы донорного атома и наличия двойных связей в лиганде [3, 4].

Электронодонорными атомами функциональных групп большинства комплексов являются карбонильный кислород карбоксильных и фосфорильный кислород фосфорнокислых групп; азот первичных, вторичных и третичных аминогрупп, пиридинового кольца или аминокислотных группировок, а также N-оксидная, S=O-

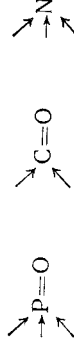
группа, диазогруппа $-N=N-$, арсенатные $\equiv As=O$, $-As=OH$, тиольная $-SH$ и др. Роль кислорода и азота

как электронодонорных атомов ионогенных групп ионита, образующих σ -связи с металлами, имеющими вакантные орбитали, определяется наличием у кислорода по меньшей мере двух, а у азота — одной двухэлектронной неподеленной sp^3 . (у производных пиридина sp^2 -) гибридной орбитали. Склонность к координации кислорода и азота с ионами различных металлов неодинакова. Так, по данным Сиджвика, металлы можно разделить на три группы.

1. Связь с атомом азота прочнее связи с кислородом: $Cu^{1+}, Ag^+, Au^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, V^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}$.
2. Связь с кислородом прочнее связи с азотом: $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Ti^{4+}, Si^{IV+}, Ge^{IV+}, V^{V+}, V^{III+}, Nb^{V+}, Ta^{V+}, Mo^{V+}, Fe^{3+}, Co^{2+}$.
3. Связи с азотом и кислородом равновесны: $Be^{2+}, Cr^{III+}, Fe^{2+}$.

Электронодонорные свойства атома-донора обусловлены его электронной плотностью, которая помимо собственной электронной конфигурации зависит от поляризуемости атома донора и атомов, непосредственно с ним связанных. Для атомов кислорода, азота и серы поляризуемость изменяется в ряду $O < N < S$. Это определяет влияние всей молекулы лиганда на электронодонорные свойства атома-донора и прежде всего присутствие в молекуле нуклеофильных или электрофильных заместителей, увеличивающих или уменьшающих электронную плотность на атоме-доноре вследствие индуктивного эффекта; большую роль играет стерохи́зм лигандной группы в целом и возможность образования хелатных структур.

С увеличением электронодонорности активного центра



координационная активность комплекса увеличивается в соответствии с уравнением Гаммета [5]:

$$\lg K = \lg K^0 + \rho \sum \sigma_{\text{зам}}$$

Чем больше электронодонорность заместителей σ и их число, тем выше $\lg K$. Это было убедительно показано на примере катионов с группами фосфоновых и фосфиновых кислот [6]:



Введение более электронодонорного заместителя R (по сравнению с OR) приводит к значительному увеличению сорбционных свойств комплексов. Большое влияние оказывает и коэффициент передачи ρ , определяющий передачу влияния заместителя через систему атомов на реакционный центр [7].

Прямая зависимость между основностью донорного атома и координационной способностью ноннта справедлива лишь в том случае, когда объем заместителей таков, что не возникают пространственные затруднения. Например, у большинства анионов лигандами являются первичные, вторичные и третичные аминогруппы. Из-за положительного индуктивного эффекта алкильных групп основность, а следовательно, и электронодонорные свойства увеличиваются при переходе от первичных к вторичным аминогруппам. Третичные аминогруппы из-за стерических затруднений имеют меньшую основность по сравнению с вторичными [8]. Те же стерические факторы затрудняют образование координационных соединений определенной стереохимии, и поэтому константы устойчивости комплексов с анионитами, функциональными группами которых является третичный азот, меньше, чем в случае вторичных аминогрупп. В свою очередь последние образуют менее устойчивые комплексные соединения по сравнению с анионитами, функциональными группами которых являются первичные аминогруппы (табл. 4.1).

Показатели в этом отношении координационные свойства монофункциональных анионов винилпиридинового ряда. Введение алкильной группы в пиридиновое кольцо увеличивает его основность вследствие положительного индуктивного и гиперконъюгированного эффектов алкила. Основность низкомолекулярных алкилзамещенных пиридинов понижается в ряду $2 > 4 > 3$ [9]. С увеличением объема алкильного заместителя в поло-

Таблица 4.1. Кислотно-основные и координационные свойства монофункциональных аминных анионов [2]

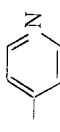
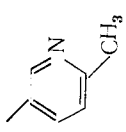

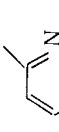
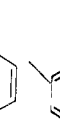
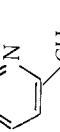
Анионит	Ионизируемые группы	Кислотно-основные свойства		Координационные свойства	
		СОФ по 0,1 н. HNO_3 , экв/г	ρK_b	СЕ по Cu^{2+} из 0,05М раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, экв/г	$\lg \bar{K}_{\text{уст}}$ комплексов Cu^{2+} ($n=2$) при $\alpha=0,5$
АН-15	$-\text{NH}_2$	5,55	5,53	0,65	4,80
АН-17	$=\text{NH}^+$	4,50	5,35	0,25	4,55
АН-18	$\equiv\text{N}$	2,55	6,20	0,15	3,50

жении 2 основность пиридинового кольца уменьшается из-за возникновения напряженности вследствие вынужденного сближения больших по объему групп. Это определяет изменение основности монофункциональных винилпиридиновых анионов в ряду $\text{AII-40} > \text{АН-25} > \text{АН-42} > \text{АН-27} > \text{АН-23} > \text{AII-41}$. Значительно в большей степени стерический фактор сказывается при комплексообразовании (табл. 4.2) [10—13].

В ИК-спектрах медьсодержащих АН-42, АН-23, АН-27 и АН-41 наблюдается расщепление полос поглощения 405 см^{-1} , что свидетельствует о частичном участии пиридиновых групп в комплексообразовании при контакте с растворами солей меди (II). Другая часть лигандных групп недоступна для координации с ионами меди из-за того, что полимерная цепь присоединена в орто-положении к атому азота гетероцикла (см. рис. 1.5) [14]. Подобное изменение сорбционных свойств низкоосновных монофункциональных анионов по ионам металлов платиновой группы было установлено в работе [15]. Авторы отмечают, что несмотря на кислотную среду (2М HCl), процесс сорбции протекает не только по ионообменному механизму. Значительный вклад в сорбцию вносит π -акценторное взаимодействие пиридинового кольца, которое снижается с увеличением объема заместителя, находящегося в α -положении. Это определяет уменьшение сорбционных свойств анионитов по ионам элементов платиновой группы в ряду $\text{АН-40} > \text{АН-25} > \text{АН-23}$.

При одной и той же природе лигандных групп комплексообразующие свойства ионитов в значительной сте-

Т а б л и ц а 4.2. Кислотно-основные и координационные свойства монофункциональных анионов винилиридинового ряда [13]

Анионит	Содержание ДВБ, %	Функциональные группы	Кислотно-основные свойства			Координационные свойства	
			СОЕ по 0,1 н. HNO ₃ , мэкв/г	pK _b	lg K _{уст} комплекса с Cu ²⁺ (n=2) при α=0,5	СЕ по Cu ²⁺ из 0,05 М Cu(NO ₃) ₂ , мэкв/г	
АН-40	8		8,86	8,65	4,46	2,55	4,46
АН-25	7,5		7,20	8,75	3,37	2,20	3,37
АН-42	8		6,70	9,08	1,75	0,75	1,75
АН-23	8		5,53	9,58	<1,30	0,30	<1,30
АН-27	10		4,80	9,28	<1,30	0,35	<1,30
АН-41	8		4,08	9,80	<1,30	0,25	<1,30

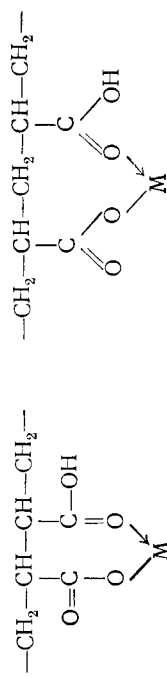
лени зависят от их распределения по цепи полимера. При сравнительно небольшом расстоянии между лигандными группами и их периодическом повторении возможно образование циклических структур с участием ионов металла. Координационная насыщенность ионов металла лигандными группами ионита при этом увеличивается, что приводит к формированию более стабильных полимерных комплексов; определенный вклад в устойчивость таких комплексов вносит и хелатный эффект.

Т а б л и ц а 4.3. Кислотно-основные и координационные свойства полиаминных анионитов [2]

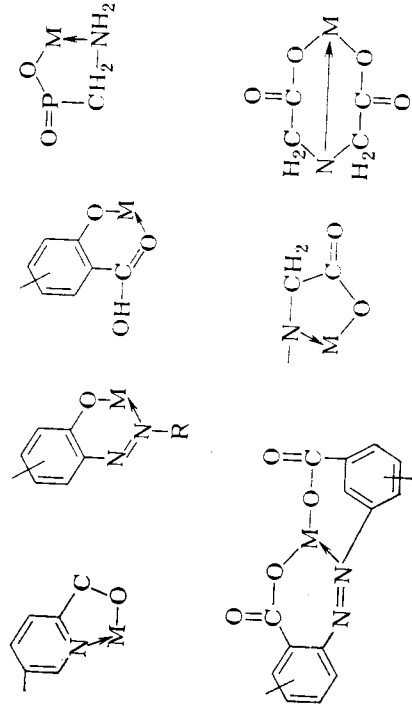
Анионит	Распределение аминогрупп по цепи полимера	Кислотно-основные свойства		Координационные свойства	
		СОЕ по 0,1 н. HNO ₃ , мэкв/г	pK _b	СЕ по Cu ²⁺ из 0,05 н. Cu(NO ₃) ₂ , мэкв/г	lg K _{уст} комплекса с Cu ²⁺ (n=2)
НЮ	Атактическое	4,15	6,55	0,82	3,35
АН-9	»	4,50	6,88	1,25	3,50
АН-31	Через этильный радикал	9,90	5,50	4,03	5,20
ЭДЭ-10п	То же	8,00	6,25	1,84	5,73
АВ-16	»	7,45	6,40	4,75	7,04

Так, в цепи анионитов на основе полиэтиленполиаминов (АН-31, ЭДЭ-10п, АВ-16, АН-2Ф) или полиэтиленimina (АН-50) имеются этилендиаминные группировки. Эти аниониты образуют с ионами переходных металлов комплексы, константы устойчивости которых на два-три порядка больше, чем в случае аминных анионитов типа АН-15, АН-18, АН-1 и др. (табл. 4.3). Для перечисленных анионитов характерно атактическое распределение аминогрупп и формирование циклических структур этилендиаминного типа практически невозможно [16].

Подобное явление отмечалось и для других ионитов, в частности карбоксильных катионитов: карбоксильные катиониты на основе полиакриловой кислоты, построенные по типу «голова к голове» и «голова к хвосту», характеризуются различными сорбционной емкостью и селективностью сорбционного процесса. Устойчивость комплексов в первом случае выше из-за образования седмичленного цикла вместо восьмичленного во втором [17, 18]:

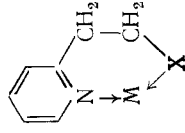


Более сложная зависимость наблюдается при введении в лигандную группу заместителей, атомы которых способны к координационному или электростатическому взаимодействию с ионами металлов. В результате повышается дентатность лигандной группы, увеличивается число циклов в координационном центре, что приводит к его стабилизации и увеличению селективности сорбционного процесса. В качестве примера можно привести несколько типов хелатных соединений ионов металла с функциональными группами комплексида:



Достаточно наглядным примером влияния увеличения дентатности функциональной группы, природы электронодонорных атомов, объема и природы заместителей у этих атомов или атомов, находящихся в непосредственной близости от электронодонорного атома, являются сорбционные свойства бифункциональных анионов вилипиридинового ряда [19—21]. Эти анионы имеют одинаковую трехмерную структуру, полимерная цепь находится в *meta*-положении к азоту гетероцикла, а в *ortho*-положение введен заместитель, содержащий электронодонорный атом. Введенный в заместитель электронодонорный атом расположен таким образом, что при одновременной координации ионов металла с азотом пиридинового кольца и донорного атома заместителя X

образуется шестичленный цикл:



ИК-спектры металлосодержащих бифункциональных вилипиридиновых анионов подтверждают одновременную координацию металлом атомов азота пиридинового кольца и заместителей подобно тому, как это отмечено для низкомолекулярных аналогов [22, 23]. Поэтому, несмотря на снижение основности азота пиридинового кольца из-за положительного индуктивного эффекта заместителей, константы устойчивости рассматриваемых комплексов больше по сравнению с монофункциональным анионом АН-25.

Целесообразность введения второго донорного атома в мономерное звено определяется увеличением селективности полимерного комплекса и изменением селективности его действия по отношению к ионам переходных металлов. В частности, рассматриваемые комплексы проявляют повышенную селективность к ионам тяжелых металлов, в том числе и к ионам золота [15, 24].

Особенно заметно изменяется селективность ионитов в присутствии в его фазе и тем более в мономерном звене двух различных по природе донорных атомов. Так, введение в заместитель пиридинового кольца оксигруппы (АН-43) не только увеличивает его координационную активность, но и в значительной степени дифференцирует его селективность по отношению к ионам переходных металлов, в частности увеличивается селективность по отношению к металлам, проявляющим высокое сродство к кислороду [ионам железа(III), редкоземельных элементов и др.].

Полобное влияние на координационные свойства полиминных анионов оказывает фенольный гидроксил: в отличие от остальных полиаминных анионов (АН-31, ЭДЭ-10л, АВ-16) АН-2ф обладает высокой координационной активностью к ионам металлов, для которых характерно образование координационной связи $O \rightarrow M$,

например к ионам уранила [25]. ИК-спектры металлосодержащего АН-2ф подтвердили образование связи $O \rightarrow M$.

Как и в случае анионитов, введение в фазу катионитов других функциональных групп изменяет селективность сорбционного процесса. Так, введение в матрицу фосфорнокислых катионитов ОН-группы (КФ-7) приводит к увеличению селективности сорбции ионов металлов, обладающих повышенным родством к ОН-группе (например, ионов индия, галлия и др. [26]); изменение же селективности сорбции по отношению к ионам *d*-металлов при этом не происходит [27].

Введение в фазу катионита ионогенных групп, содержащих азот (аминогрупп, пиридинового кольца и т. д.), или, наоборот, в фазу анионита — группы кислотного характера (карбоксильных, фосфорнокислых и др.) придает нонитам свойства поликомплексонных, для которых характерна высокая координационная активность [7, 17, 18, 28—34].

Присутствие в фазе полимера разнотипных функциональных групп оказывает влияние на кислотно-основное равновесие и соответственно на сорбционные свойства комплексов. Характер этого влияния зависит от количественного соотношения кислотных и основных функциональных групп [34] и их взаимного расположения. Так, для одновалентных полиамфолитов с группами α -, β - и γ -аминоалкилфосфиновых кислот рН образования внутрисолевой связи в основном зависит от длины алкильного мостика. Значение $r\bar{K}_a$ всех исследованных полиамфолитов совпадает с таковыми для мономерных аминов. Протонирование фосфонат- и фосфонит-анионов происходит при более низких значениях рН, чем в случае фосфоновых- и фосфонистокислых катионитов. Уменьшение $r\bar{K}_a$ этих групп в полиамфолитах связано с разделением заряда по цепи при чередовании катионных и анионных групп. Значение $r\bar{K}_a$ для последовательных ступеней протонирования зависит от соотношения катионных и анионных групп в полиамфолите и обычно меньше, чем в катионитах с идентичными группами [35]. Амфолиты с группами α -, β -, γ -аминоалкилфосфиновых кислот характеризуются повышенной избирательностью к ионам тяжелых и поливалентных метал-

лов. Сорбционные свойства рассматриваемых амфолитов определяются двумя факторами: увеличением степени ионизации фосфорильных групп за счет электроноакцепторного эффекта катионного центра $\equiv N$ или $\equiv P$ =, передаваемого через межкисловую алкиленовый фрагмент, и прочностью внутрисолевой связи катионного и фосфорильного центров с образованием 3-, 4- или 5-членных циклов. Ослабление внутрисолевой связи происходит при увеличении длины алкиленового фрагмента, что приводит к некоторому увеличению сорбционной емкости амфолитов по ионам тяжелых металлов и увеличению степеней использования фосфорильных групп [36].

В фазе полиамфолитов формируются более устойчивые, чем на катионитах или анионитах, координационные центры, что приводит к увеличению коэффициентов распределения ионов переходных металлов (табл. 4.4). При этом возрастает селективность.

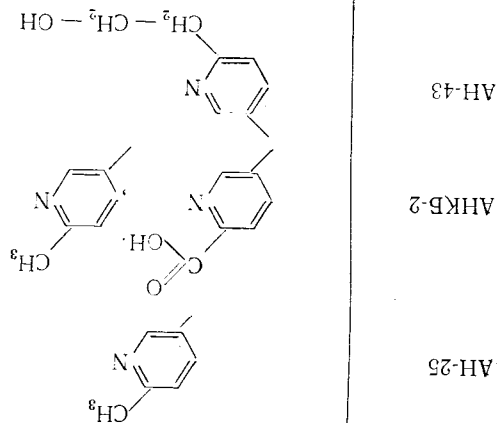
В фазе полифункциональных амфолитов (АНБ-1, 7, 2, 43 и др.) при контакте с ионами переходных металлов формируются различные типы комплексов, константы устойчивости которых различны. Если константы устойчивости координационных центров отличаются на несколько порядков, то они могут быть определены потенциометрическим методом (например, АНКБ-2, АНКБ-43, табл. 4.4). В фазе поликонденсационных аминокислых амфолитов (АНБ-1,7) образуется несколько типов координационных центров, константы устойчивости которых различаются незначительно. Определенная потенциометрическим методом константа устойчивости характеризуется стабильностью усредненного полимерного комплекса. Константа устойчивости такого комплекса примерно на 2—3 порядка выше константы комплексов с анионитом, на основе которого получен амфолит (см. табл. 4.4).

При одной и той же природе электронодонорных групп устойчивость полимерного комплекса зависит от размера хелатного цикла. Как и при комплексообразовании с низкомолекулярными лигандами, оптимальной устойчивостью обладают пяти- и шестичленные циклы [3, 4]. Образование в фазе АНКБ-2 пятичленных циклов в некоторых случаях настолько стабилизирует комплекс, что возникают серьезные технологические трудности при

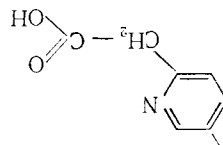
Таблица 4.4. Кислотно-основные и координационные свойства анионитов и амфолитов на их основе* ($\alpha=0$; $C_{Cu(NO_3)_2}=0,05$ м; $\mu=1$; 20°C) [2]

Ионит	Функциональные группы	Кислотно-основные свойства*				Координационные свойства по отношению к ионам Cu^{2+}				$\lambda_{пер}$
		аминорупп		аминокислотных групп		аминорупп		аминокислотных групп		
		СОЕ	pK_b	СОЕ	pK_a	СЕ	$\lg K_{уст}$	СЕ	$\lg K_{уст}$	

Иониты винилпирридинового ряда

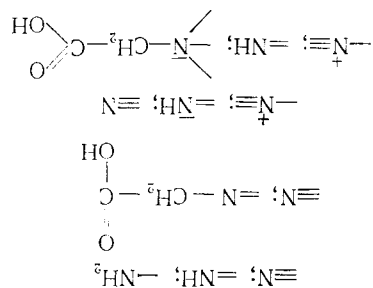


41	—	—	3,57	1,45	—	—	—	—	—	—
4950	7,78	3,40	4,73	4,46	6,25	2,02	4,46	4,73	3,40	—
270	—	—	3,47	1,55	—	—	—	—	—	—



AHKB-43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3000	6,30	2,6	4,38	3,85	6,85	3,8	9,0	5,0	—	—

Иониты на основе полиэтиленполиамина

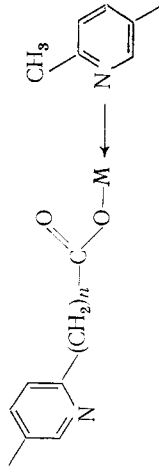


AH-31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
627	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14900	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Кислотно-основные свойства аминорупп определены по 0,1 н. HNO_3 , аминорупп определены по 0,1 н. $NaOH$; СОЕ — экв. H^+ или OH^- на 1 г ионита; СЕ — экв. Cu^{2+} на 1 г ионита.

** Определена общая емкость по ионам меди(II) и $\lg K_{уст}$ среднестатистического координационного центра ($n=2$).

регенерации закомплексованного ионита [37]. Увеличением размера хелатного цикла объясняется уменьшение констант устойчивости комплексов, образующихся в фазе АНКБ-43, по сравнению с константами комплексов, формирующихся в фазе АНКБ-2 (см. табл. 4.4). Увеличение размера цикла при формировании комплексов в фазе иминодикарбоновых амфилов также уменьшает стабильность полимерного комплекса [28]. С возрастанием длины углеводородной цепи, на конце которой находится карбоксильная группа, появляется возможность не только образования хелатных структур, но и формирования межцепных комплексов типа

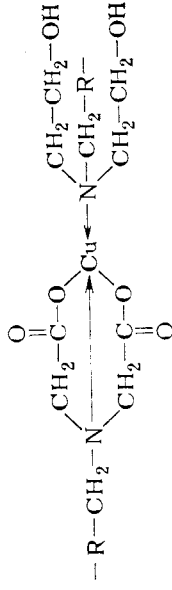


Рассматривая влияние природы лигандной группы на процесс комплексообразования, следует учитывать возможность реализации π -дативного взаимодействия. Возможность такого взаимодействия отмечалась при изучении комплексообразования полн-2-винилпирридина с ионами железа (III) и не исключена при взаимодействии винилпирридиновых аннионтов с ионами тяжелых d -металлов [36].

Координационные свойства нонитов и возможность их практического применения в значительной степени зависят от однородности функциональных групп. В фазе монофункциональных нонитов формируются координационные центры, отличающиеся числом лигандных групп в первой координационной сфере металла. В фазе полифункциональных нонитов формируются координационные центры, отличающиеся по количеству и природе лигандных групп.

Присутствие различных функциональных групп в фазе комплексыта оказывает значительное влияние на селективность сорбционного процесса. Так, показано, что селективность поглощения меди(II) на амфолитах АНКБ-10 и АНКБ-50 различна [39]. Различные рассматриваемых амфолитов в том, что в фазе АНКБ-10 помимо иминодиацетатных групп содержатся неокисленные диэтаноламинные группы (АНКБ-50 диэтаноламинных

... не содержит). Азот диэтаноламинных групп образует дополнительную координационную связь с ионами меди (II), в результате чего формируется комплекс



устойчивость которого на два порядка превышает устойчивость аминодицетатного комплекса, формирующегося в фазе АНКБ-50. Авторы также отмечают, что селективность сорбционного процесса определяется не только природой функциональных групп, но и взаимным расположением последних в фазе полимера.

Воспроизводимость комплексобразующих трехмерных полимеров зависит от способа синтеза нонитов и качества исходного сырья [40]. Экспериментальные данные показывают, что сорбционные свойства различных партий одного и того же комплекса наименее воспроизводимы у поликонденсационных и наиболее стабильны у комплексов, полученных полимеризацией мономеров, уже имеющих ноногенные группы (см. гл. 1).

ВЛИЯНИЕ ГИБКОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ КОМПЛЕКСИРОВ

Различными независимыми методами установлено, что ион металла, как правило, координирует несколько лигандных групп полимера [16]. Последние не находятся именно в той конформации, которая благоприятна для иона комплексообразователя, а располагаются статистически. В результате процесс комплексообразования сопровождается сменой конформаций цепей полимера, расположенных между узлами сегки. Изменение конформационного набора полимера сопровождается энергетическими затратами системы при комплексообразовании на деформацию полимерной матрицы $---E_d$. Помимо этого, константа кислотно-основной диссоциации ионогенных групп полимера и, следовательно, их электронодонорные свойства зависят от жесткости полимерной матрицы

[41, 42]. Структура полимерной сетки ионита также определяет равномерность распределения ионов групп в его фазе, их доступность для координации [43]. В результате действия перечисленных факторов физическая структура ионита оказывает большое влияние на константу устойчивости ионитных комплексов и сорбционную емкость комплексообразующих ионитов по ионам переходных металлов. Состав ионитного комплекса должен зависеть также от гибкости полимерной матрицы.

Исследования Грубофером различных моделей сегментов полистирольной цепи [44] и развитая на этой основе Херингом теория о влиянии деформации на комплексообразующие свойства хелатных смол [28, с. 87] дает основание предполагать, что структура и гибкость полимерной сетки должна оказывать определенное, а во многих случаях решающее влияние на комплексообразующие свойства ионитов. Сказанное особенно относится к тем ионитам, в которых образование координационных центров затрагивает несколько звеньев полимера. Следует, однако, подчеркнуть, что при рассмотрении влияния структуры полимерной матрицы комплексов на их сорбционные свойства необходимо исходить из представлений о неоднородности полимерной структуры последних. Различные микрообъемы гранулы ионита весьма сильно различаются по структуре: наряду с участками с высокой степенью поперечного сшивания имеются области с небольшой плотностью поперечных связей. Распределение этих участков в объеме гранулы, как правило, подчиняется законам математической статистики.

Структура полимерной матрицы (в случае одного и того же мономера) определяется природой и содержанием мостикообразователя и условиями синтеза трехмерного полимера, в частности присутствием инертного растворителя в процессе полимеризации. При данной структуре полимерной сетки ее гибкость зависит от соотношения ионогенных групп полимера, природы растворителя, солевого состава раствора и температуры. К настоящему времени накоплен сравнительно небольшой экспериментальный материал по влиянию физической структуры полимерной матрицы комплексов на их сорбционные свойства.

Природа сшивающего агента

Поликонденсационные иониты в большинстве случаев получают из сложных смесей полифункциональных соединений неконтролируемого состава. Помимо неустойчивых в реакцию исходных мономеров в их состав входят (в различных соотношениях) олигомеры с неодинаковым числом звеньев, различным содержанием и взаимным расположением функциональных реакционноспособных групп. Так как точный состав исходных мономеров, как правило, неизвестен и к тому же не всегда можно, предсказать структурные параметры поликонденсационных ионитов нельзя, а следовательно, невозможно уловить связь структуры таких полимеров с их координационными свойствами.

Значительно большую информацию может дать исследование координационных свойств полимеризационных ионитов, получаемых при взаимодействии двух компонентов, каждый из которых содержит реакционноспособные группы в концевых звеньях. И в этом случае при одном и том же мономере формирование полимерной сетки ионита зависит от природы дивинилового компонента и прежде всего от реакционной способности его виниловых групп. Помимо этого на кинетику процесса полимеризации, в значительной степени определяющей структуру полимера, оказывают влияние такие факторы, как вязкость среды, эффективность иницирования и пространственное расположение виниловых групп [40]. Было показано, например, что при использовании в качестве сшивающего агента *n*-дивинилбензола (*n*-ДВБ) вместо технического продукта при одном и том же исходном мономере образуется менее гибкая полимерная матрица [45]. Анниониты винилпирдинового ряда АН-40, АН-25, АН-23, полученные при использовании в качестве сшивающего агента *n*-ДВБ и техн. ДВБ, содержат одинаковое число функциональных групп, их физические свойства не различаются, в то время как координационные свойства наиболее выражены у аннионитов, полученных техническим ДВБ (табл. 4.5).

Исследования набухания указанных сополимеров показали, что при условии полного расходования виниловых групп наиболее полно сшивание протекает в сополимерах с *n*-ДВБ. ИК-спектральные исследования по-

Таблица 4.5. Влияние природы сшивающего агента на кислотно-основные и координационные свойства АН-40 и АН-25 [47]

Анионит	Сшивающий агент		Кислотно-основные свойства		Координационные свойства					Коэффициент вариации распределения*, %		
	название	содержание, % (мол.)	pK_b	$\alpha = 0,5$	СЕ по Cu^{2+} , мэкв/г		$\lg K_{уст}$ комплекса с Cu^{2+} ($n=2$)	противо-ионов				
					СЕ, /СОЕ	СЕ, /СОЕ						
АН-25	Техн. ДВБ	7,5	7,00	9,55	1,52	5,05	0,72	3,57	—			
	ДВП	10,0	7,80	9,70	0,10	2,93	0,38	1,3	—			
	ДППЗ	10,0	7,20	8,52	2,30	5,45	0,76	4,04	—			
	Техн. ДВБ	8,0	8,05	9,03	2,60	4,80	0,60	4,70	7,74			
АН-40	<i>n</i> -ДВБ	8,0	8,36	8,95	2,44	4,05	0,48	4,36	7,96			
	ДВП	10,0	8,80	9,24	0,94	0,70	0,08	3,78	7,59			
	ДППЗ	8,0	8,80	8,80	3,23	6,06	0,70	4,87	10,80			
	ДППЗ	8,0	8,80	8,80	8,80	3,23	0,70	4,87	17,49			
									9,90	10,80	17,49	10,29

* При $\alpha=0$ сорбция осуществлялась из метилового спирта.
** По данным Г. К. Саладзе.

казали аномально высокую интенсивность полосы 717 см⁻¹, которая характеризует спиральную конформацию участка молекулы между поперечными связями [46]. Все это позволяет объяснить различия в координационной активности винилиридиновых анионитов, полученных при одном и том же мольном соотношении мономера и технического ДВБ или *n*-ДВБ, неодинаковой структурой полимерной сетки — в первом случае она более подвижна. Это определяет также меньшую дефектность ионитных комплексов по лигандным группам полимера, более равномерное распределение ионов металла-комплексобразователя в фазе анионитов, сшитых техническим ДВБ (коэффициент вариации ионов Cu²⁺ ниже, чем у анионитов, сшитых *n*-ДВБ — см. табл. 4.5).

Помимо отмеченных выше факторов структура полимерной матрицы зависит от наличия в сшивающем агенте полярных групп, которые не только влияют на реакционную способность виниловых групп, но и могут привести к уплотнению полимера вследствие возникновения физических узлов из-за образования внутри- и межцепных ассоциатов. Например, применение в качестве сшивающего агента 2,5-дивинилиридина (ДВП) вместо ДВБ практически не влияет на процесс сополимеризации: скорость сополимеризации и степень превращения в трехмерный сополимер при 50 °С почти не меняются [48].

Все это свидетельствует о близкой реакционной способности виниловых групп обоих сшивающих агентов, а следовательно, и об одинаковой плотности сшивания, что подтверждается одинаковым набуханием сополимеров в полярных растворителях (вода, метиловый и этиловый спирты). Однако применение ДВП приводит к образованию анионитов с менее гибкой полимерной матрицей вследствие увеличения числа внутри- и межцепных водородных связей типа $\text{N}\cdots\text{NON}\cdots\text{N}$. Не ис-

ключено, что при использовании ДВП происходит более равномерное распределение сшивающего агента по цепи полимера, как это отмечалось для анионита АН-40: коэффициент вариации распределения противоионов в фазе АН-40, сшитого ДВП, был значительно ниже, чем в случае сшивания техническим ДВБ, что свидетельствует о большей равномерности распределения функциональных

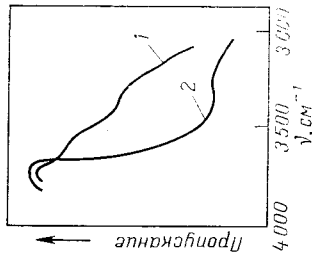


Рис. 4.1. ИК-спектры анионита АН-40, полученного при сополимеризации с 8% ДВБ (1) и 8% ДВП (2) [47].

групп в первом случае [43]. В образцах, шитых ДВБ, образовании межцепных связей в значительной степени препятствуют бензольные ядра, выступающие в роли «разбавителя» (в ИК-спектрах наблюдается значительно большее поглощение в области валентных колебаний водородных связей при использовании в качестве шнующего агента ДВП) (рис. 4.1).

Структурные различия сополимеров с ДВП и ДВБ отчетливо проявляются также на термомеханических кривых. Меньшая деформируемость и более высокая температура стеклования сополимеров с ДВП соответствует большей степени структурирования сополимера (при одинаковой номинальной степени шнования). Поскольку в ИК-спектрах обоих образцов отсутствуют полосы поглощения свободных двойных связей, то наблюдаемый эффект можно связать с усилением внутримолекулярного взаимодействия в фазе анионита, шитого ДВП [49]. Результатом уменьшения гибкости полимерной матрицы в случае ДВП является снижение показателя кислотно-основных и особенно координационных свойств моно- и бифункциональных анионитов винилпиридинового ряда, уменьшение равномерности распределения ионов металла (максимальные значения коэффициента вариации). Различие в координационной активности анионитов, полученных с применением технического ДВБ и ДВП, столь велико, что может быть зафиксировано не только спектральными и сорбционными методами, но и визуально. Анионит АН-25, шитый ДВП, практически не обладает комплексообразующими свойствами.

Увеличение длины шнующего агента в определенных пределах должно способствовать созданию более подвижных структур [50—54]. При этом роль цепных взаимодействий будет меньше, поскольку молекулы шнующего агента раздвигают полимерные цепи, что при-

водит к улучшению кинетических свойств ионитов. Несомненно, что применение длинноцепного шнующего агента должно положительно сказаться на комплексообразующих свойствах ионитов, селективности их действия, поскольку подвижность продольных цепей между узлами сетки будет обеспечивать необходимый поворот лигандных групп при комплексообразовании с меньшими энергетическими затратами. Чрезмерное увеличение длины шнующего агента может привести к внутримолекулярной циклизации, к уменьшению степени конверсии функциональных групп, в результате чего возрастает дефектность полимерной матрицы по химическим узлам, которую трудно регулировать.

Координационную активность анионитов винилпиридинового ряда или амфолитов, полученных на их основе, можно увеличить, используя при синтезе в качестве шнующего агента N,N' -диβ-(5-винилпиридил)-2-этилпиперазин (ДППЗ) (см. табл. 4.5). Улучшение комплексообразующих свойств ионитов в этом случае обусловливается рядом факторов. Сравнительно большая длина молекулы шнующего агента (более 20 Å) и малая вероятность внутримолекулярной циклизации приводят к образованию более рыхлых структур, что довольно четко проявляется на рентгенограммах (рис. 4.2) [49]. Повышение гибкости полимерной матрицы должно обеспечить наиболее благоприятный для комплексообразования конформационный набор. Достоверность сказанного подтверждается максимальной интенсивностью полосы 740 и 1044 см^{-1} и минимальной интенсивностью полосы 717 см^{-1} . В соответствии с расчетными данными [43], полосы 740 и 1044 см^{-1} обусловлены спиральной или скрученной конформацией участка молекулы между поперечными связями, а полоса 717 см^{-1} — плоской конформацией. В качестве внутреннего стандарта использована полоса поглощения 1000 см^{-1} , обусловленная в основном валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца и изменением

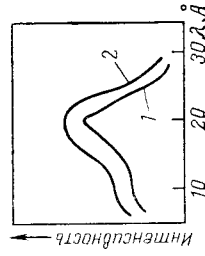


Рис. 4.2. Рентгенограммы анионита АН-23, полученного при сополимеризации с 8% ДВП (1) и 8% ДППЗ (2) [49].

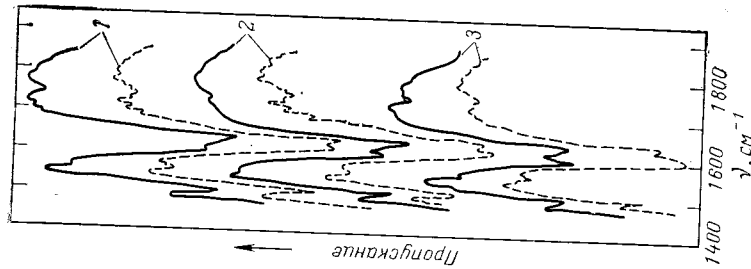
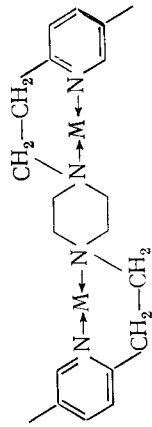


Рис. 4.3. ИК-спектр аннонита (слошная линия) и его комплексов с ионами меди (II) (пунктирная кривая; АН-40 получен при сополимеризации с 8% ДВП (1), технического ДВБ (2) и ДППЗ (3) [19].

угла C—N—C. Соответствующие спиральным конформациям полосы поглощения 740 и 1044 см⁻¹ в ИК спектрах сополимеров с ДППЗ более интенсивны, чем в случае ДВБ и особенно ДВП. Следовательно, наиболее закрученной, а значит и более гибкой должна быть структура сополимера с ДППЗ, а наименее гибкой — структура сополимера с ДВП.

Одной из причин зависимости координационных свойств от природы сшивающего агента может быть наличие электронодонорных групп в его молекуле. Несмотря на сравнительно небольшое их количество по сравнению с содержанием донорных групп основного мономера, донорные группы мостикообразователя вносят свой вклад в стабильность полимерного комплекса, которая зависит от устойчивости всех формирующихся в фазе ионита координационных центров. В этом отношении вклад ДВП должен быть незначительным, так как координационная связь металла с атомом азота пиридиновых групп мостикообразователя если и образуется,



Возможность формирования подобных структур подтверждается сорбционной емкостью по меди (II) сополимеров стирола с 8% ДППЗ (она равна 0,47 мэкв/г, что соответствует формированию комплексов в фазе сополимера состава $M:N=1:2$) и ИК-спектрами комплексов: изменяется частота и интенсивность полос поглощения, ответственных за валентные колебания пиррольного и пиперазинового колец.

Образование гибкой полимерной матрицы сопровождается не только увеличением координационной активности нопита. Для нопитов, сшитых длинными молекулами макроэтиленовыми (макроэтиленовые нопиты), характерны улучшенные кинетические свойства, что особенно важно при сорбции крупных органических или неорганических нопитов и молекул [50–56].

В заключение следует подчеркнуть, что природа мостикообразователя в ряде случаев определяет возможность применения комплексообразующих ионов в той или иной области. В зависимости от практических требований, подбирая мостикообразователь, можно уменьшить или увеличить стабильность полимерного комплекса на несколько порядков, изменить селективность и кинетические свойства ионита. Для улучшения комплексообразующих свойств ионитов следует использовать мостикообразователь, который препятствует межузловым контактам, образованию физических узлов. Если ионит образует очень прочные комплексы с ионами переходных металлов, то его применение лимитируется десорбцией последних. В этом случае целесообразно использовать мостикообразователь, обеспечивающий более жесткую структуру полимерной матрицы.

Количество сшивающего агента

При одной и той же природе основного мономера и сшивающего агента гибкость полимерной матрицы зависит от количества сшивающего агента: с увеличением его мольной доли в исходной смеси мономеров степень поперечного сшивания нонита возрастает и уменьшается структурный порядок в системе [57]. При этом основность анионитов и кислотность катионитов становятся меньше из-за уменьшения электростатической свободной энергии и конфигурационной энтропии матрицы полимера [40, 56, 58—60]. Это приводит к ухудшению электронодонорных свойств лигандных групп анионитов, в результате чего уменьшается энергия координационной связи $E_{\text{к.с.}}$.

Исследование влияния степени поперечного сшивания полимерных цепей на координационные свойства фосфорнокислых и карбоксильных катионов показало, что константы устойчивости полимерных комплексов уменьшаются с возрастанием мольной доли дивинилового компонента в исходной смеси мономеров [42, 60]. Это является результатом изменения констант диссоциации и электронодонорных свойств лигандных групп нонитной сетки. Так, увеличение молярной доли мостикобразователя при синтезе АН-40 снижает способность к координационному взаимодействию не только из-за уменьшения основности: расчет колебательных спектров длинных цепей поли-4-винилпиридина с применением метода нулевого приближения, сопоставление расчетных данных с экспериментальными ИК-спектрами сополимеров 4-винилпиридина с различными количествами ДВБ показали, что при малых концентрациях мостикобразователя преимущественной будет спиральная конформация цепей между узлами сетки. Об этом свидетельствует максимальная интенсивность полос 740 и 1044 см^{-1} и минимальная — полосы 717 см^{-1} (рис. 4.4 и 4.5) [46]. Из ИК-спектров также следует, что скрученность участков цепей между поперечными связями с увеличением содержания ДВБ уменьшается, а затем, пройдя через минимум, снова повышается. Конформационные состояния полимерных цепей при одинаковом значении D_x/D_{1000} , но при разных (2; 4% ДВБ и 16; 20% ДВБ) количествах

сшивающего агента неодинаковы: при малом содержании ДВБ имеется набор преимущественно термодинамически равновесных скрученных конформаций, а при высоких концентрациях — термодинамически неравновесных скрученных конформаций, возникающих в результате увеличения числа химических и физических узлов. Понижение доли термодинамически равновесных скрученных конформаций, увеличение числа плоских участков (интенсивность полос 717 см^{-1} повышается) приводит к увеличению энергетических затрат на деформацию трехмерной сетки при комплексообразовании в фазе нонита, следствием чего является уменьшение констант устойчивости полимерных комплексов. Наряду с этим с возрастанием густоты полимерной сетки уменьшается доступность электронодонорных групп для координации с ионами металла, следствием чего является уменьшение сорбционной емкости нонита, увеличение дефектности координационных центров и уменьшение стабильности полимерного комплекса (табл. 4.6) [47, 61].

Некоторое влияние на устойчивость полимерных комплексов оказывает возрастание физической и химической неравновесности лигандных групп с увеличением мольной доли сшивающего агента. А так как и кислотно-основные свойства нонитов и степень неравновесности его лигандных групп являются функцией гибкости

Таблица 4.6. Влияние количества ДВБ на кислотно-основные и координационные свойства АН-40 и АН-25 [47]

Анионит	Содержание ДВБ, % (мол.)	Кислотно-основные свойства		Координационные свойства			
		Содержание ДВБ, 0,1 н. HNO_3 , экв/г	$\bar{p}K_b$	CE по Cu^{2+} , экв/г			$\lg \bar{K}_{\text{уст}} \text{ комплекса с } \text{Cu}^{2+} (n=2)$
				$\alpha=0,5$	$\alpha=0^*$	$\alpha=0^*$	
АН-40	4	9,00	8,77	3,02	6,37	0,71	5,07
	8	8,05	9,03	2,00	5,7	0,72	4,70
	16	6,80	9,54	0,87	1,54	0,23	2,37
АН-25	7,5	7,45	8,55	1,52	7,71	1,04	3,57
	12	7,20	8,75	0,67	3,82	0,53	3,37

* При $\alpha=0$ сорбция осуществлялась из метилового спирта.

макромолекулярного каркаса, то последняя определяет-ся комплексообразующими свойствами полимера (при условии, если сшивающий агент не содержит координа-ционно-активных групп).

Пористость комплекса

Структура полимерной матрицы зависит от условий синтеза, в частности от природы и количества неполиме-ризующегося растворителя, присутствие которого приво-дит к получению пористых структур, характеризующих-ся высокой химической, радиационной и термической стойкостью и лучшими по сравнению с гелевыми ана-логами кинетическими и механическими свойствами [50, 62]. Соотношение основного мономера, мостикооб-разователя и инертного растворителя определяет жест-кость полимерной матрицы, площадь ее поверхности, удельный объем пор. Помимо этого, структура полиме-ра зависит от его лиофобности: чем выше лиофобность, тем больше жесткость полимерной матрицы, тем лучше она противостоит стягивающему действию капиллярных менисков и тем больше суммарный объем пор полимера.

Потенциометрическим методом установлено, что при переходе от гелевых образцов к макропористым умнь-шаются обменная емкость ионитов, степень диссоциации их ионогенных групп, стабильность ионитных комплек-сов, возрастает дефектность координационных центров по лигандным группам ионита. Наряду с этим увели-чивается степень реализации ионогенных групп полиме-ра CE/COE , улучшаются кинетические свойства иони-та (табл. 4.7).

Уменьшение обменной емкости обусловливается при-сутствием в фазе макропористых образцов очень плот-ных участков, часть ионогенных групп которых блоки-рована и не может вступать в реакцию обмена. Сниже-ние стабильности ионитных комплексов, увеличение их дефектности по лигандным группам ионита объясняют-ся малой деформируемостью структуры поликонденса-ционных ионитов, которая препятствует изменению кон-формационного набора полимерной матрицы в процессе комплексообразования. Однако макропористые иониты (АН-401, АН-251) с оптимальными параметрами пори-стой структуры в ряде случаев имеют более высокую

Таблица 4.7. Влияние состава исходной смеси мономеров на кислотно-основные и координационные свойства АН-401 и АН-251

Анионит	Содер- жане ДВБ, n-гептана, % (мол.)	Содер- жане желе- за, % (мол.)	Параметры открытых***		Кислотно-основные свойства		Координатные свойства			lg K _{уст} (n=2; α=0,3; C _M =0,05 моль)
			Удельный объем пор. св/г	Площадь поверх- ности, м ² /г	COE по 0,1 н. HNO ₃ , мэкв/г	CE по P K ₆ (α=0,5)	CE по M ⁿ⁺ мэкв/г (α=0,5)	CE по M ⁿ⁺ мэкв/г (α=0)	CE макс/COE	
АН-40*	10	0	0,1	0	8,05	8,08	2,02	5,77	0,71	5,01
АН-401*	10	10	8,0	0,25	7,20	9,42	1,90	5,94	0,83	4,91
АН-25**	10	40	4,6	0,80	6,80	9,56	1,15	2,04	0,30	4,59
АН-25**	12	0	0,1	0	6,35	9,05	0,41	0,82	0,13	5,86
АН-251**	12	60	63		5,90	9,35	1,30	2,71	0,46	4,39
АН-251**	12	70	22		5,10	9,20	1,22	2,50	0,49	4,84
АН-251**	20	50	24		5,65	9,10	2,55	3,16	0,56	5,64

* Координационные свойства даны по ионам Ca^{2+}
** Координационные свойства даны по ионам Ag^+
*** По данным Т. К. Брыкуса.

сорбционную емкость по отношению к ионам переходных металлов и соответственно большую степень использования ионогенных групп, чем их гелевые аналоги (АН-40, АН-25). Так, у малосшитых макропористых анионитов типа АН-251 обнаружено усиление комплексообразующей способности по сравнению с их гелевыми и сильношитыми макропористыми аналогами. Сродство анионитов к ионам металлов-комплексобразователей зависит от их пористости и электронодонорной способности функциональных групп. Увеличение радиуса пор приводит к снижению относительного сродства анионитов к сорбируемому иону [63]. Особенно высока сорбционная способность макропористых ионитов по отношению к полимеризованным ионам [64].

Использование больших количеств сшивающего агента (30—40%) приводит к снижению координационной емкости ионита и уменьшению его стабильности, несмотря на хорошие параметры пористой структуры, так как при этом увеличивается жесткость полимерной матрицы. Это свидетельствует о том, что при комплексобразовании с участием макропористых ионитов, как и в случае гелевых аналогов, определяющим фактором является гибкость полимерной сетки и доступность лигандных групп ионита для координации с ионами металла.

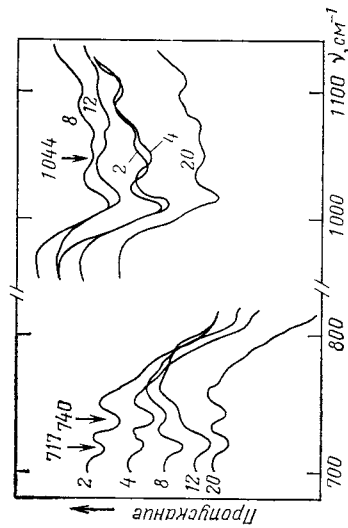


Рис. 4.4. Изменения, наблюдаемые в конформационных областях ИК-спектров анионита АН-40, полученного при использовании различных количеств технического ДВБ (цифры у кривых — содержание ДВБ в исходной смеси мономеров в %) [2].

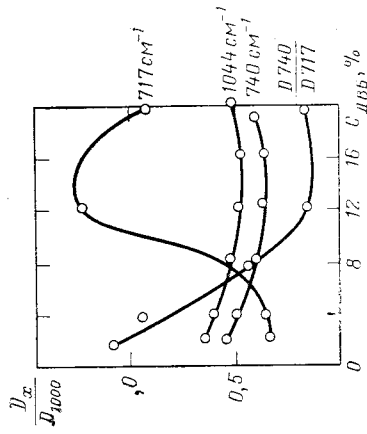


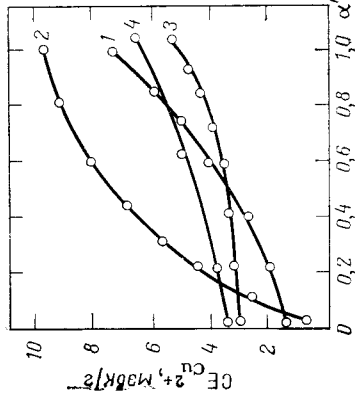
Рис. 4.5. Влияние содержания ДВБ на интенсивность полос в ИК-спектрах АН-40, ответственных за спиральную (1044 и 740 см⁻¹) и плоские (717 см⁻¹) конформации, а также на соотношение интенсивности D_{740}/D_{1717} [46].

Влияние условий синтеза полимера на его сорбционные свойства особенно наглядно проявляется при получении комплексиата, «настроенного» на сорбируемый ион [65, 66]. Такая «настройка» позволяет получить трехмерный полимер в конформации, благоприятной для комплексобразования с конкретным ионом металла. Это увеличивает емкость комплексиата и существенно повышает скорость сорбции по сравнению с тем же комплекситом, полученным обычным способом. Скорость сорбции увеличивается с повышением степени сшивания, что объясняется более жесткой фиксацией оптимальных для сорбции конформаций.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПРОТОНИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП КОМПЛЕКСИТА

Для всех типов комплексобразующих ионитов координационно-активной является депротонированная форма (см. табл. 1.1). В отличие от комплексобразователя с растворимыми низко- и высокомолекулярными лигандами максимальная концентрация координационно-активных групп в фазе ионита не всегда является оптимальной, поскольку степень протонирования ионогенных групп определяет набухаемость полимера и возможность протекания наряду с комплексобразованием других процессов.

Рис. 4.6. Влияние степени депротонирования α' ионов КФ-1 (1), КБ-4 (2), АНКБ-2 (3) и АНКБ-1 (4) на сорбцию ионов меди (II) ($C_{Cu^{2+}} = 0,05$ моль/л; $pH_{\text{тех}} = 4,2$) [2].

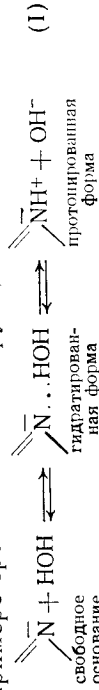


Координационные

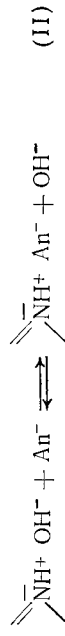
свойства катионов и ам-
фолитов выражены тем
сильнее, чем больше кис-
лотных групп находится в

деспротонированном (но-
низированной) состоянии (рис. 4.6). При этом создаются оптимальные условия для комплекссообразования в водной среде, так как степень набухания полимера максимальна и все ионогенные группы находятся в координационно-активной форме, в результате чего образуются хелатные циклы вследствие одновременного образования ионной и координационной связей. Некоторые осложнения могут возникнуть при контакте с ионами металлов, у которых pH начала образования осадков гидроксидов и основных солей ≤ 4 . Вследствие гидролиза солевой формы в фазе полимера накапливаются OH^- ионы, что приводит к образованию осадков указанных металлов. Для этих систем оптимальной будет частично протонированная форма (т. е. степень ионизации ионогенных групп $\alpha < 1$). Однако катиониты и амфолиты могут проявлять координационную активность и при $\alpha \rightarrow 0$ в результате образования только координационной связи с карбоксильным (карбоксильные катиониты, аминокислотные катиониты) или фосфорильным (фосфорнокислые катиониты) или аминфосфорнокислые амфолиты) кислотом [31].

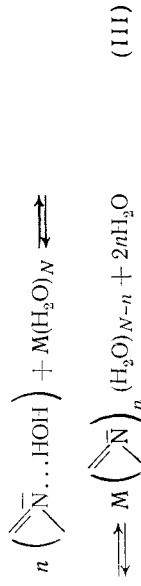
Значительно сложнее зависимость координационных свойств анионитов от состояния их ионогенных групп. В водных растворах ионогенные группы азотсодержащих анионитов находятся во взаимосвязанных формах (на примере третичных аминогрупп)



присутствие которых обуславливает возможность протекания реакций ионного обмена

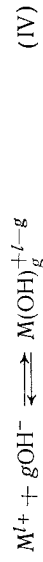


и комплекссообразования с компонентами, имеющими вакантные орбитали, например с гидратированными катионами переходных металлов:

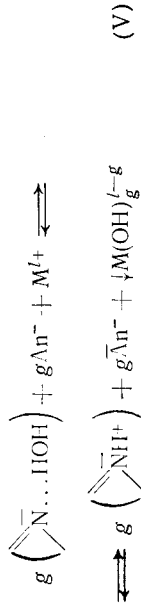


Реакции (II) и (III) проходят одновременно и независимо одна от другой. Равновесие реакции (II) устанавливается быстрее из-за положительного дополнительного потенциала анионита, создающего благоприятные условия для диффузии в его фазу анионов и, наоборот, препятствующего диффузии катионов. Это приводит к увеличению pH в фазе анионита и при контакте с гидратированными ионами переходных металлов обуславливает возможность образования осадков их гидроксидов и основных солей.

В отсутствие ионов или молекул, препятствующих образованию осадков, следствием процесса (II) является реакция



Образование осадков гидроксидов и основных солей смещает равновесие реакции (II) влево, т. е. реакции (II) и (IV) будут сопряженными. Суммарное уравнение этих процессов будет



Константа равновесия последней реакции может быть представлена уравнением

$$\bar{K}_p(v) = \frac{\left[\left(\text{NH}^+ \right)^g \right]_{[An]^g}}{\left[\text{N} \dots \text{HOH} \right]^g_{[An]^g [M^+]}} \quad (4.6)$$

Умножив числитель и знаменатель уравнения (4.6) на $[\overline{\text{OH}}^-]$ и $[\text{OH}^-]^g$, получим

$$\bar{K}_p(v) = \frac{[\overline{\text{NH}^+}] [\text{OH}^-]^g}{[\overline{\text{N}} \dots \text{HOH}]^g} \cdot \frac{1}{\frac{[\overline{\text{An}}^-]^g [\text{OH}^-]^g}{[\text{OH}^-]^g [\overline{\text{An}}^-]^g} \cdot \frac{[\text{M}^+]}{[\text{OH}^-]^g}}$$

что соответствует

$$\bar{K}_p(V) = \frac{\bar{K}_b^g K_{OH/An}^g}{\Pi p_{M(OH)_g}} \quad (4.7)$$

где \bar{K}_b , \bar{K}_{OH}^{OH} , \bar{K}_{OH}^{OH} — соответственно константы основной диссоциации аммонийной группы, обмена OH^- -групп на анионы раствора и произведение растворимости гидроксида $M(OH)_2$.

Какая из реакций будет определять направление процесса в целом, зависит от соотношения констант равновесия реакций ионного обмена, комплексного осадкообразования, от условий эксперимента и прежде всего от степени протонирования аминогрупп аниолита при равновесии. Иллюстрацией к сказанному является рис. 4.7, на котором показана сорбция ионов меди (II) анионом АП-31 вследствие комплексобразования и образования осадка как функция степени протонирования ионогенных

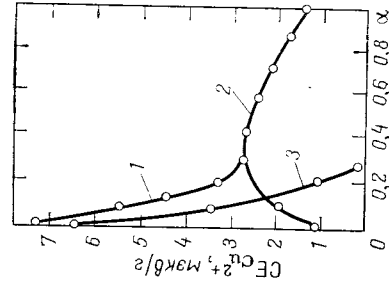


Рис. 4.7. Влияние степеней протонирования α на сорбцию ионов меди(II) анионом АН-31 (1) вследствие комплексообразования (2) и образования осадка (3) ($C_{Cu^{2+}}=0,05$ моль/л; $pH_{исх}=4,2$) [2].

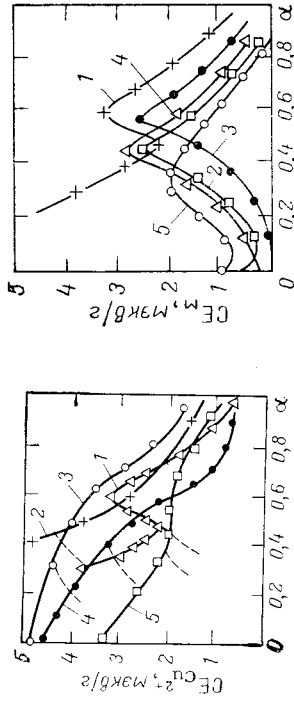
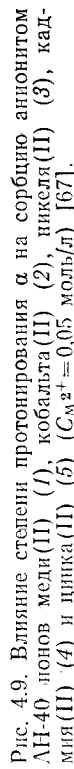


Рис. 4.8. Влияние степени протонирования α на сорбцию ионов мели(II) анионитами АН-40 (1), АН-31 (2), АН-47 (3), АН-45 (4) и АН-43 (5) ($C_{C,0} = 0,05$ моль/л; $pH_{исх} = 4,2$) [2].



групп анионита. При степени протонирования равной или близкой нулю сорбция гидратированных ионов переходных металлов при рН исходного раствора, равном 3—4, если и происходит, то в основном вследствие образования осадка в фазе анионита. С увеличением степени протонирования уменьшается активная концентрация ОН-ионов в фазе полимера, увеличивается его набухемость, соотношение процессов осадко- и комплексообразования изменяется в пользу последнего. Возрастаем координационной активности анионита с увеличением степени протонирования его ионогенных групп наблюдается до определенного предела ($\alpha_{\text{опт}}$). При степени протонирования ионогенных групп анионита больше, чем $\alpha_{\text{опт}}$, показатели комплексообразующих свойств полимера уменьшаются и становятся минимальными на протонированной форме.

Величина $\alpha_{\text{опт}}$ зависит от природы анионита (концентрации координационно-активных групп и степени их кислотно-основной диссоциации), природы металла (произведения растворимости гидроксида, константы устойчивости полимерного комплекса). На рис. 4.8 приведены данные о сорбционной емкости по ионам меди (II) некоторых анионитов. Варьируя степень протонирования ионогенных групп ионита, можно изменить

сорбционные ряды катионов. Это наглядно проявляется у монофункциональных анионитов и особенно у АН-40 (рис. 4.9) [67].

Для всех анионитов координационные свойства характерны для солевой формы ($\alpha \rightarrow 1$). Теоретически аниониты в солевой форме совсем не должны координироваться с ионами переходных металлов, поскольку энергия связи $N \rightarrow H^+$ больше, чем $N \rightarrow M$ [2—4]. В действительности из-за экранирующего действия протонированных аминогрупп в фазе анионита всегда содержится некоторое количество непротонированных аминогрупп [46]. При контакте солевой формы низкоосновных анионитов с раствором солей переходных металлов катионы последних сорбируются в результате образования связи $N \rightarrow M$ [14]. Присутствие в системе ионов переходных металлов смещает реакцию гидролиза протонированных групп $\rightleftharpoons \overline{N}H^+ + NOH \rightleftharpoons \overline{N} \cdots NOH + H^+$ вправо из-за образования малодиссоциирующих координационных центров типа $M(\overline{N})_n (H_2O)_{n-n}$. Правомерность сказанного подтверждается также характером изменения рН контактирующего с анионитом раствора: в отсутствие ионов переходных металлов равновесная концентрация ионов H^+ увеличивается в меньшей степени, чем в их присутствии.

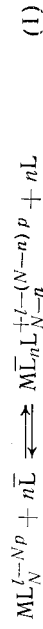
Степень гидролиза протонированной формы анионита при прочих равных условиях зависит от природы протонированных групп. С увеличением поляризующего действия протонированная степень гидролиза солевой формы возрастает, в результате чего увеличивается концентрация координационно-активных групп в фазе полимера и, следовательно, его сорбционная емкость по ионам металла. Наряду с этим природа протонирования определяет возможность прохождения других процессов [68] (см. гл. 1).

В заключение следует подчеркнуть, что процесс комплексообразования в фазе ионита определяется не исходным, а равновесным состоянием ионогенных групп. Если в процессе комплексообразования состояние ионогенных групп не изменяется, то комплексообразующие свойства данного ионита являются функцией концентрации незакомплексованных электронодонорных групп.

36. Лейкин Ю. А. Автореф. докт. дис., М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978.
37. Ласкорин Б. Н., Слесарева Д. Д., Жарова Е. В. — ЖПХ, 1975, т. 48, с. 43—48.
38. Biederman G., Griesse E., Wichmann K. — Makromol. Chem., 1973, Bd. 172, S. 49—53.
39. Маторина Н. Н. и др. — ЖФХ, 1978, т. 52, № 7, с. 1734—1738.
40. Тростянская Е. Б., Бабаский П. Г. — Усп. хим., 1971, т. 40, с. 117—132.
41. Маринский Я. А. — В кн.: Ионный обмен. М., Мир, 1968, с. 10—76.
42. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loebl E. — J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 1, p. 34—38; № 4, p. 366—370; № 6, p. 559—560; № 9, p. 990—991.
43. Карман В. Б., Салдадзе Г. К., Копылова В. Д. — В кн.: Ионный обмен и хроматография. Воронеж, Изд-во ВГУ, 1976, с. 112.
44. Grubhofer N. — Makromol. Chem., 1959, Bd. 30, S. 96—100.
45. Беллофер С. И. Автореф. канд. дис. М., НИИпластмасс, 1970.
46. Котов А. В. и др. — ЖФХ, 1976, т. 50, с. 433—437.
47. Копылова В. Д. и др. — Высокомолекулярные соединения, т. 15, с. 460—467.
48. Годрес Н. М. и др. — Высокомолекулярные соединения, т. 16, с. 669, 672; 1976, сер. Б, т. 18, с. 139—142.
49. Галицкая Н. Б., Люстгартен Е. И., Пашков А. Б. — Пласт. массы, 1967, № 7, с. 19—23.
50. Ергожин Е. Е. Высокопроникаемые иониты. Алма-Ата, Наука, КазССР, 1979, 303 с.
51. Ергожин Е. Е. Автореф. докт. дис. Алма-Ата, Казах. ос. ун-т, 1974.
52. Даванков В. А. Автореф. докт. дис. М., Ин-т элементоорг. соедин. АН СССР, 1975.
53. Даванков В. А., Розожин С. В., Цюрипа М. П. — Высокомолекулярные соединения, т. 15, с. 463—465.
54. Ласкорин Б. Н. и др. — В кн.: Ионнообменные сорбенты в промышленности. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 21—31.
55. Андреева Л. Г. и др. — ЖПХ, 1974, т. 48, с. 1770—1775, с. 2261—2265.
56. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., Наука, 1969, 335 с.
57. Якин В. С., Богатырев В. Л. — В кн.: Всесоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 29.
58. Michaely I., Katchalsky A. — J. Polymer Sci., 1957, v. 23, p. 683—687.
59. Коршунова С. П., Шарпова Н. П., Чмутов К. В. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1543—1548.
60. Копылова В. Д., Салдадзе К. М., Мекабишвили Т. В. — ЖФХ, 1972, т. 46, с. 990—994.
61. Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. И. — ЖФХ, 1978, т. 52, № 11, с. 2987. Дел. в ВИНИТИ за № 618—78 от 20/II 1978.
62. Бруцкус Т. К. и др. — Коллоид. ж., 1972, т. 34, с. 509—512; Высокомолекулярные соединения, 1974, сер. А, т. 16, с. 261—266; 1977, сер. А, т. 19, с. 43—48.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСИТОВ

Как уже было сказано ранее, реакция комплексобразования в фазе ионита может быть представлена уравнением



константа равновесия которого \bar{K}_p будет

$$\bar{K}_p(t) = \frac{[\text{комп}][L]^n}{[\text{комп}][\bar{L}]^n} = \frac{\bar{K}_{уст}}{K_{уст}} \quad (5.1)$$

Полимерная природа и трехмерная структура комплекта обуславливают специфическое влияние состава раствора на его сорбционные свойства и селективность сорбции ионов переходных металлов. Состав раствора (природа и концентрация всех его компонентов) определяет не только состояние ионов металла и функциональных групп комплекта, но и их основность, степень набухания полимера, возможность протекания наряду с комплексобразованием других процессов. Поэтому природа и концентрация компонентов раствора влияет на энергию координационной связи $\bar{L} \rightarrow M$ и энергетические затраты системы на комплексобразование в фазе ионита, т. е. на константу равновесия реакции комплексобразования (1) \bar{K}_p . Наряду с этим изменение концентрации участвующих в комплексобразовании компонентов системы смещает равновесие реакции (1) и влияет на степень закомплексованности ионов металла ионитом, а также на возможность осуществления в фазе комплекта наряду с комплексованием других процессов (образования осадков основных солей и гидроксидов, ионного обмена, доннатовского распределения). В целом сорбция катионов переходных металлов комплексами происходит в результате указанных

63. Каргман В. Б. и др. — В кн.: Весоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 63.
64. Василенко Л. В. и др. — Изв. вузов. Цветн. металлургия, 1974, № 4, с. 115—119.
65. Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Кабанов В. А. — Высокомолекуляр. соед., 1977, сер. Б, т. 19, с. 91—92.
66. Эфендиев А. А. и др. — В кн.: Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Тезисы кратк. сообщ. М., Наука, 1978, № 3, с. 123.
67. Каргман В. Б. и др. — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1287—1292.
68. Миромцева Г. В., Ольшанова К. М., Копылова В. Д. — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1965, т. 8, с. 936—940.

процессов и в общем виде может быть представлена уравнением материального баланса:

$$CE_M = CE_K + CE_O + CE_H + CE_D \quad (5.2)$$

В зависимости от состава системы преимущественной будет сорбция за счет одного, двух и более из перечисленных процессов. Для выявления влияния состава раствора на процесс комплексобразования сорбцию проводят преимущественно в условиях, исключающих или подавляющих протекание остальных реакций.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ H^+

Большинство комплексобразующих ионов в координационно-активной форме имеют максимальное среднее к ионам водорода, так как энергия координационной связи $\bar{L} \rightarrow H^+$ больше энергии связи $L \rightarrow M$ [1, 2]. Это обуславливает значительное (а во многих случаях решающее) влияние концентрации ионов H^+ в растворе на комплексобразование с участием ионов.

С увеличением кислотности равновесного раствора уменьшается концентрация координационно-активных (непротонированных) ионных групп, изменяются их электронодонорные свойства и степень набухания ионита. Уменьшение концентрации координационно-актив-

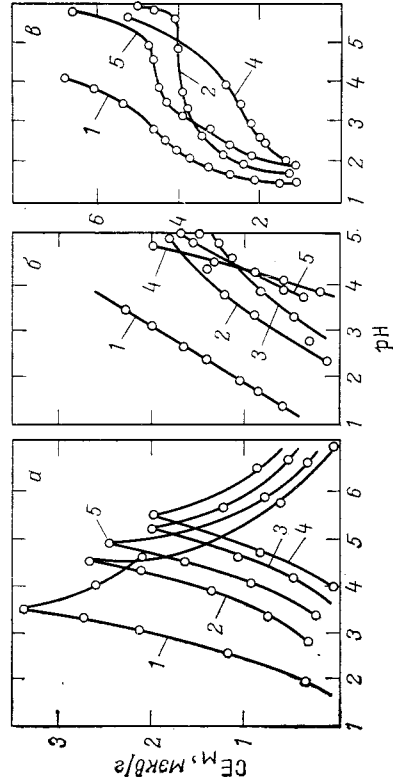


Рис. 5.1. Влияние pH раствора на сорбцию анионитами АН-40: (а), ЭДЭ-10п (б) и катионитом КФ-1 (е) ионов меди(II) (1), никеля(II) (2), кобальта(II) (3), цинка(II) (4), кадмия(II) (5).

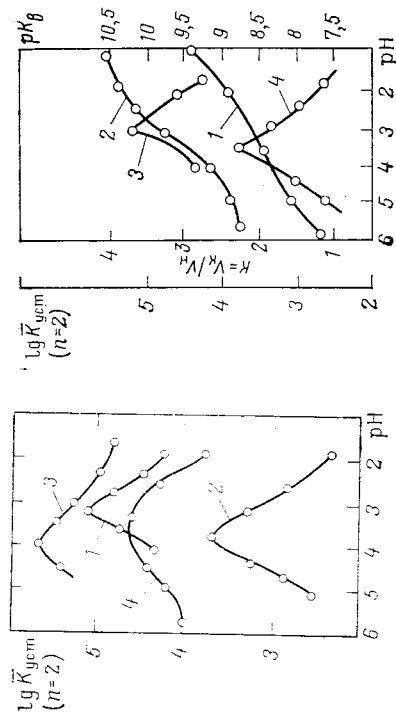


Рис. 5.2. Влияние pH раствора на $\lg K_{ср}$ комплексов меди(II) (1, 3), цинка(II) (2, 4) с анионитами АН-40 (1, 2) и ЭДЭ-10п (3, 4).

Рис. 5.3. Влияние pH раствора на степень набухания (1), pK_6 (2) анионита АН-40 и $\lg K_{ср}$ его комплекса с ионами меди(II) (3) и никеля(II) (4).

ных групп во всех случаях приводит к смещению равновесия реакции комплексобразования (I) влево, вследствие чего закомплексованность ионов металла ионитом должна уменьшаться. Если при этом степень набухания ионита уменьшается (у катионитов) или изменяется незначительно (у полиаминных анионитов), то координационная емкость ионита с уменьшением pH раствора снижается (рис. 5.1, б и е). Уменьшение степени набухания ионита и концентрации координационно-активных групп в фазе ионита приводит к уменьшению количества устойчивых ионитного комплекса (рис. 5.2).

Более сложная зависимость координационной емкости от pH равновесного раствора характерна для монофункциональных анионитов винилиридинового ряда (рис. 5.1, а). При $pH \geq 7.5$ эти аниониты практически не набухают в воде и, несмотря на максимальные концентрации координационно-активных групп и их основность, практически не обладают координационными свойствами. С увеличением кислотности раствора уменьшаются концентрация координационно-активных групп и их основность и возрастает степень набухания полимеров. В результате увеличения степени набухания проис-

ходит возрастание координационной активности — увеличиваются константа устойчивости ионитных комплексов и сорбционная емкость по ионам переходных металлов (см. рис. 5.1 и 5.2). Увеличение координационной емкости с уменьшением рН происходит до определенного предела, после которого наблюдается снижение координационной активности полимера. Определяющими факторами становятся концентрация координационно-активных групп в фазе ионита и их основность (рис. 5.3).

Все иониты обладают максимальной координационной емкостью при оптимальном для данной системы значении рН ($rH_{опт}$), которое определяется энергией координационной связи $\bar{L} \rightarrow M$ и рН начала образования осадков гидроксидов и основных солей металла ($rH_{н.о}$). Как правило, $rH_{опт}$ необходимо для комплексобразования в фазе ионита, намного меньше, чем $rH_{н.о}$ (см. рис. 5.1). Поскольку рН начала образования осадков гидроксидов и основных солей металлов и энергия координационной связи $\bar{L} \rightarrow M$ для различных ионов металлов неодинаковы, то и $rH_{опт}$ раствора также определяется природой металла. Так, для 0,1 н. растворов ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} $rH_{опт}$ для комплексобразования в фазе АП-40 соответственно равно 3,5; 4,5; 4,8; 5,2; 5,4; в фазе ЭДЭ-10п — 4,4; 5,8; 6,0; 6,2; 5,7; в фазе КФ-1 — 4,1; 5,6; 5,0; 6,3; 4,0 [3–5]. Это дает основание разделять ионы переходных металлов, изменяя рН равновесного раствора. Более того, регулируя рН равновесного раствора, в ряде случаев можно изменить селективность сорбционного процесса. Например, на АН-40 при рН=4 сорбционная емкость снижается в ряду $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$, а при рН=5,5 — $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ [3].

С уменьшением концентрации ионов переходного металла в растворе рН смещается в область высоких значений. Например, рН для комплексобразования ЭДЭ-10п с ионами меди (II), концентрация которых в растворе составляет 0,1; 0,01 и 0,001 моль/л, соответственно равна 4,4; 5,3; 6,2. Поэтому координационно-активные формы комплексобразующих полиаминных анионитов ($\alpha=0$) можно использовать для сорбции микропримесей ионов переходных металлов из нейтральных и слабощелочных сред (рис. 5.4).

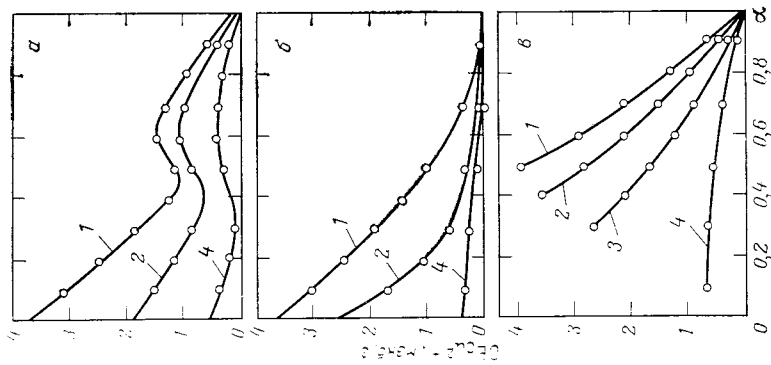


Рис. 5.4. Зависимость сорбционной емкости по ионам меди(II) анионитов АП-40 (а), АН-25 (б) и АН-31 (в) от степени протонирования их ионитных групп [32]:

$C_{Cu^{2+}}$ в растворе: 1 — 0,05 моль/л; 2 — 0,025 моль/л; 3 — 0,0125 моль/л; 4 — 0,005 моль/л.

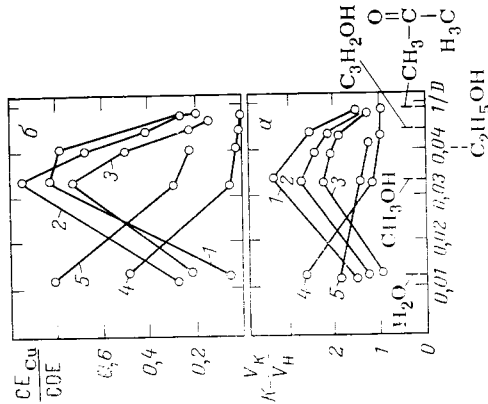
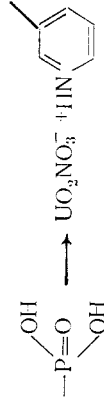


Рис. 5.5. Влияние $1/D$ растворителя на степень набухания (а) и SEm/COE (б) по ионам меди(II) анионитов АН-23 (1), АН-25 (2), АН-40 (3), ЭДЭ-10п (4) и КФ-1 (5) иониты в депротонированной форме) [32].

При $pH < 1$ координационная емкость большинства комплексов по гидратированным ионам Zn^{2+} и $4d$ -металлов (редкоземельных) незначительна. Исключением являются лишь некоторые амфолиты. Так, амфолит АНКБ-2 при $[H^+] = 2$ н. обладает сорбционной емкостью по ионам меди (II) до 2 экв/г. Этот амфолит с ионами меди (II) образует хелатный комплекс, константа устойчивости которого составляет $10^7 - 10^8$, и может

быть рекомендован для отделения ионов меди (II) от ионов 3d-металлов из кислых сред [6]. Пиридинфосфорсодержащие амфолиты обладают достаточно высокой сорбционной емкостью по уранил-иону даже при сорбции из растворов концентрированной азотной кислоты [7]. В этих условиях фосфоновые группы находятся в неионизированном состоянии, а пиридиновые группы — в протонированной форме. Сорбция ионов уранила происходит в результате образования координационной связи с фосфорильным кислородом и электровалентного взаимодействия с протонированным пиридиновым кольцом:



Протонированные пиридиновые кольца также обеспечивают набухание амфолита в кислых средах.

Для большинства исследованных комплексов сложная функциональная зависимость сорбционной емкости от pH равновесного раствора обусловлена двумя факторами — смещением равновесия реакции комплексообразования вследствие изменения концентрации электронодонорных групп в фазе ионита и изменением констант устойчивости ионитных комплексов.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Комплексообразование в фазе ионита, как и в растворах, представляет собой процесс замещения, в котором одна или более молекул растворителя сольватной оболочки иона металла-комплексобразователя замещаются лигандными группами полимера. Поскольку эти группы также сольватированы, процесс комплексообразования с трехмерными полилигандами, как и с низкомолекулярными [8] и с линейными полимерными лигандами, во многом зависит от состава растворителя. Для формирования координационных соединений в фазе ионита природа растворителя имеет особое значение, так как она влияет на энергию сольватации иона металла-комплексобразователя E_L , лигандных групп ионита E_s , электронодонорные свойства последних, т. е. $E_{\text{к.с.}}$

и при прочих равных условиях определяет степень набухания полимера и, следовательно, энергию, связанную с деформацией полимерной матрицы при комплексообразовании E_d . ИК-спектральные данные показывают, что замена одного растворителя на другой не влияет на энергию координационной связи $\bar{L} \rightarrow M$ [9].

Из экспериментальных данных следует, что из энергетических затрат системы на комплексообразование в фазе ионита основное значение имеют затраты на деформацию полимерной матрицы E_d . При переходе от одного растворителя к другому степень набухания ионита в координационно-активной форме изменяется весьма сильно. Сымбатно со степенью набухания изменяется и сорбционная емкость гелевых комплексов. Это достаточно наглядно иллюстрирует рис. 5.5, на котором представлены данные о набухании координационно-активных форм различных типов комплексов и степени участия их электронодонорных групп в комплексообразовании (отношение сорбционной емкости ионита по ионам переходных металлов CE_m к общему содержанию ионогенных групп в полимере COE).

Практический интерес представляет увеличение координационной емкости монофункциональных винилпиридиновых анионитов по ионам переходных металлов при замене воды на полярный органический растворитель. В полярных органических растворителях координационно-активные формы этих ионитов хорошо набухают, что определяет высокие показатели их сорбционных свойств.

Таблица 5.1. Сорбционная емкость по меди(II) и коэффициент набухания некоторых комплексов в водных и этанольных средах ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,05$ моль)

Иониты (8% ДВБ)	СЕ по Cu^{2+} , мэкв/г		Коэффициент набухания	
	из H_2O ($\alpha=0,5$)	из $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\alpha=0$)	в H_2O ($\alpha=0$)	в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\alpha=0$)
ЭДЭ-10п	1,84	0,17	2,61	1,83
АВ-16	4,75	0,35	2,50	1,45
АН-48	2,57	4,35	1,22	1,73
АН-49	4,36	5,64	1,25	1,51
АП-25	1,52	7,71	1,25	2,10
КФ-1	6,39	2,60	1,98	1,28

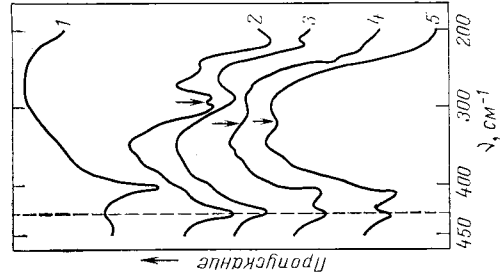


Рис. 5.6. ИК-спектры исходного анионита АН-25 ($\alpha=0$) (1) и закомплексованных ионами меди (II) в метаноле (2), этаноле (3) спиртах, ацетоне (4) и воде (5) [32].

С уменьшением степени набухания ионита в растворе степень участия его электронодопорных групп в комплексобразовании снижается. Так, степень набухания анионита АН-25 в растворах CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$, H_2O уменьшается в указанной последовательности; в том же ряду уменьшаются показатели комплексобразования свойств АН-25, о чем свидетельствует не только снижение сорбционной емкости ионита, но и ИК-спектры металлосодержащего анионита (рис. 5.6).

Степень набухания координационно-активных форм полнанионных и бифункциональных винилпирридных анионитов, катионитов и амфолитов уменьшается в ряду $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CO}$; в том же ряду уменьшается их координационная емкость при использовании указанных растворителей (рис. 5.7). Различия в поведении монофункциональных и бифункциональных винилпирридных анионитов и катионитов комплексов при замене воды на органический растворитель обусловлено особенностями их химической природы [9—11] (табл. 5.1).

Природа растворителя особенно влияет на комплексобразующие свойства ионитов с гибкой полимерной матрицей и практически не оказывает влияния на свойства макропористых ионитов. Так, замена воды на метиловый спирт увеличивает сорбционную емкость редкосетчатых винилпирридных анионитов по ионам меди (II) в два и более раза (см. табл. 5.1 и 5.2). В случае густосетчатых и макропористых ионитов такая замена значительно менее эффективна.

Особый интерес представляет изучение процесса сорбции с участием комплексов в смешанных раство-

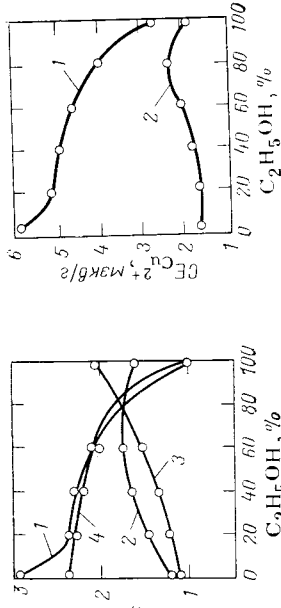


Рис. 5.7. Влияние состава растворителя на степень набухания катионита КФ-1 в Na-форме (1) и H-форме (2) и анионитов АН-40 ($\alpha=0,2$) (3) и Э/Э-10н ($\alpha=0,82$) (4) [32].

Рис. 5.8. Влияние состава растворителя на сорбцию ионов меди (II) катионитом КФ-1 в Na-форме (1) и H-форме (2) [32].

рствителя, которые применяются в различных отраслях промышленности. Это дает возможность проследить за изменением равновесия и кинетики сорбции при постепенном изменении состава растворителя. При этом изменяется степень набухания полимеров и состав сольватных оболочек лигандных групп ионита иона металла-комплексобразователя, а также энергия их взаимодействия с молекулами растворителя [12]. Функциональные группы понижированных форм катионитов и амфолитов в водно-органических растворителях преимущественно связаны с молекулами воды. При увеличении мольной доли органического компонента в смешанном растворителе уменьшается сорбционная емкость по ионам переходных металлов катионитов и амфолитов, поскольку степень их набухания при этом уменьшается и становится минимальной в отсутствие воды (рис. 5.8). Сложнее зависимость комплексобразующих свойств большинства анионитов от мольной доли органического компонента в растворе: увеличение содержания органического компонента в смешанном растворе до определенного предела приводит к возрастанию показателей сорбционных свойств анионитов; дальнейшее увеличение мольной доли органического компонента снижает показатели комплексобразующих свойств анионитов, и они становятся минимальными в отсутствие воды (рис. 5.9).

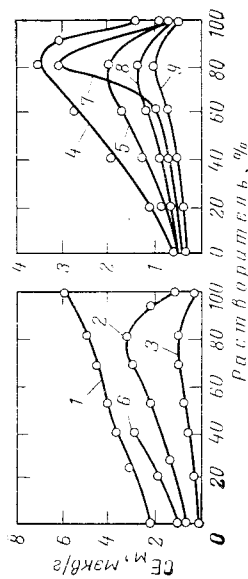


Рис. 5.9. Влияние состава растворителя на сорбцию ионов меди (II) (1—5), цинка (II) (6), серебра (I) (7), никеля (II) (8), кобальта (II) (9) анионами АН-40 (1) и ЭДЭ-10л (2—9) [32]: органический компонент растворителя: 1—3, 6—9 — этиловый спирт; 2 — пропиловый; 4 — метиловый; 3 — сорбция за счет донансового распределения.

При большом содержании органического компонента координационные свойства ионитов определяются главным образом степенью их набухания: если она увеличивается, то и показатели координационных свойств возрастают, и наоборот. Это было подтверждено при изучении координационных свойств анионитов в водно-органических системах и сопоставлении этих свойств с константами устойчивости ионитных комплексов и степенью набухания полимеров (табл. 5.2) [9, 10].

Объяснить влияние органических добавок на стабильность полимерных комплексов и закомплексованность ионов переходных металлов анионитами весьма сложно, поскольку в водно-органических системах одновременно происходит образование смешанных сольватных структур; взаимодействие компонентов растворителя; изменение степени диссоциации электролитов раствора и ионогенных групп ионита, полимерных комплексов.

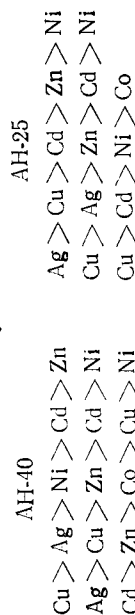
Показатели координационных свойств монофункциональных винилипиридиновых анионитов увеличиваются с возрастанием мольной доли полярного органического растворителя в системе и становятся оптимальными в отсутствие воды. С увеличением доли органического компонента в смешанном растворителе константы равновесия реакций ионного обмена, комплексо- и осадкообразования меняются по-разному. Это приводит к изменению сорбционных рядов при переходе от одного

Таблица 5.2. Зависимость кислотно-основных и координационных свойств некоторых анионитов от состава растворителя (данные потенциометрического титрования, 20 °С, ионная сила раствора μ создается 1 М NaNO_3 , $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,05$ моль/л) [9]

Анионит, (8% ДВБ)	Растворитель		Кислотно-основные свойства		Коэффициент набухания		Координационные свойства по ионам Cu^{2+}	
	формула	мольная доля	СОЕ, моль/г	pK_b	$K = V/V_n$	$\lg K_{\text{уст}} (n=2)$	СЕ, моль/г	$\lg K_{\text{уст}} (n=2)$
ЭДЭ-10л	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0	5,90	7,80	1,76	—	3,84	6,50
		0,12	6,60	7,85	1,75	—	3,20	6,30
		0,25	6,60	7,90	1,65	—	4,34	0,40
		0,43	6,50	8,10	1,70	—	5,07	6,70
АН-40	CH_3OH	1,0	—	—	1,13	—	0,17*	—
		0	8,10	4,52	1,78	—	2,60	5,30
		0,16	7,85	4,64	1,31	—	1,95	4,55
		0,60	9,10	4,52	1,78	—	2,60	5,04
АН-25	CH_3OH	1,0	—	—	1,85	—	6,60*	—
		0	7,45	5,09	1,17	—	1,45	3,37
		0,16	7,40	5,03	1,35	—	1,80	3,21
		0,35	7,50	4,99	1,50	—	1,95	3,65
АН-23	CH_3OH	0,60	7,60	5,00	1,88	—	2,25	3,62
		1,0	—	—	2,11	—	7,05*	—
		0	5,35	4,42	1,35	—	0,30	1,30
		1,0	—	—	3,20	—	6,34*	—

* Сорбционная емкость при $\alpha=0$.

растворителя к другому. Особенно наглядно это проявляется при комплексобразовании в фазе монофункциональных винилипиридиновых анионитов. Так, сорбционные ряды на АН-40 и АН-25 в водных ($\alpha=0,5$), металопольных ($\alpha=0$) и водно-металопольных (1:3, $\alpha=0,5$) растворах соответственно следующие:



В заключение следует подчеркнуть, что влияние растворителя на сорбционные свойства комплексонов обус-

ловляется сольватационными эффектами, определяющими набухание полимера и энергию сольватации координационно-активных групп. Определяющим в большинстве случаев является первый фактор. Это позволяет прогнозировать возможность применения комплексообразующих ионов в органических и водно-органических системах. Так, катиониты и амфолиты мало перспективны для сорбции ионов переходных металлов из водно-органических и органических систем, поскольку степень набухания координационно-активной формы (ионизированные ионогенные группы) уменьшается с увеличением мольной доли органического компонента в растворителе и становится минимальной в отсутствие воды. Наоборот, набухаемость координационно-активной формы низкоосновных анионитов ($pK_b = 8-10$, ионизированные ионогенные группы) увеличивается с введенным органическим полярным растворителем и становится максимальной в отсутствие воды. Это позволяет использовать аниониты (например, монофункциональные винилпиридиновые аниониты) в качестве эффективных сорбентов ионов переходных металлов из спиртовых и водно-спиртовых сред. Наконец, ионизированные формы более высокоосновных анионитов (аминные аниониты, $pK_b = 5-7$) меньше набухают в полярных органических средах, чем монофункциональные винилпиридиновые аниониты, и больше, чем ионизированные формы катионитов и амфолитов. Аминные аниониты являются достаточно эффективными сорбентами ионов переходных металлов в водно-органических системах.

Изменение сорбционных рядов при введении в систему органического растворителя можно использовать для направленного изменения селективности сорбционного процесса.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТОЯНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛА

Способность ионов переходных металлов к донорно-акцепторному взаимодействию с низкомолекулярными аналогами комплексов хорошо изучена [1, 2]. При определенном составе системы (природа растворителя, pH и ионная сила раствора) и условий комплексообразования (соотношение ионит:раствор, температура)

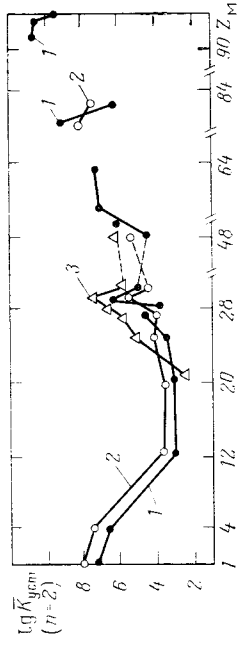


Рис. 5.10. Зависимость $\lg K_{\text{ср}}$ от Zn при комплексообразовании с катионитами СГ-1 (1), КФ-1 (2) и АНКБ-2 (3) [32].

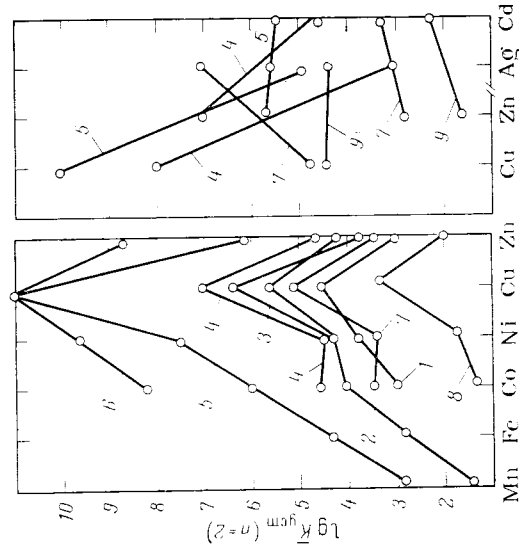


Рис. 5.11. Зависимость $\lg K_{\text{ср}}$ от Zn комплексов с анионитами АН-31 (1), ЭДЭ-10п (2), АН-50 (3), АВ-16 (4), полиэтилendiаминном (6), этилендиаминном (5), анионитами АН-40 (7), АН-25 (8), Ру (9) [32].

константа равновесия процесса комплексообразования с участием гидратированных (сольватированных) ионов металла и соответственно сорбционный ряд определяются в основном энергией координационного взаимодействия иона металла с электродонорным атомом ионитной группы ионита. Об этом свидетельствуют данные

Таблица 5.3. Коэффициенты распределения, $\lg K_{\text{уст}}$ и смещения полос поглощения в ИК-спектрах при взаимодействии ионов переходных металлов с анионами АН-40 и АН-25 [13]

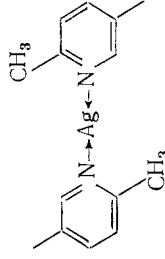
Анионит	Ион металла	λ^* из 0,01 н. раствора ($\alpha=0,5$)	Данные ИК-спектроскопии		
			$\lg K_{\text{уст}}$ (а-2)	ν , см ⁻¹	отношение
АН-40 ($\alpha=0,5$)	Cu ²⁺	505	4,60	1598	Валентные колебания пиридинового кольца
	Ni ²⁺	156	3,60		
	Co ²⁺	89	3,01		
	Zn ²⁺	82	2,86		
	Cd ²⁺	93	3,25		
АН-25 ($\alpha=0,5$)	Ag ⁺	1350	6,95		
	Cu ²⁺	42	3,57	405	Скелетные колебания пиридинового кольца
	Ni ²⁺	12	1,3		
	Co ²⁺	10	1,3		
	Zn ²⁺	20	1,92		
	Cd ²⁺	26	2,22		
	Ag ⁺	1220	5,41		

* $\lambda = [\bar{M}]/[M]$ — коэффициент распределения иона.

потенциометрического титрования и определенные на их основании константы устойчивости ионитных комплексов (рис. 5.10, 5.11), а также значения волновых чисел полос поглощения, ответственных за колебания связей координированных с ионами металла лигандных групп ионита [5, 13—20]. Так, за исключением ионов серебра (I), константы устойчивости полимерных комплексов ионов металлов с сетчатыми поливинилпиридинами и коэффициенты их распределения коррелируют с энергией координационной связи $\bar{N}_{py} \rightarrow M$, которая проявляется в ИК-спектрах смещением полос поглощения, ответственных за валентные (1598 см⁻¹) и скелетные (405 см⁻¹) колебания пиридинового кольца (табл. 5.3) [12].

Устойчивость полимерных комплексов серебра (I) с монофункциональными винилпиридиновыми анионитами выше устойчивости комплексов с другими ионами, в частности с ионами меди (II) [17]. ИК-спектральные исследования показали, что энергия связи $\bar{N}_{py} \rightarrow Ag^+$ меньше энергии связи $\bar{N}_{py} \rightarrow Cu^{2+}$. В частности, смещение по-

лос поглощения, ответственных за скелетные колебания пиридинового кольца АН-25 ($\nu=405$ см⁻¹), координированного ионами меди (II), составляет 39 см⁻¹, а ионами серебра (I) — 23 см⁻¹. Большая устойчивость комплексов серебра (I) по сравнению с комплексами меди (II), несмотря на меньшую энергию связи $\bar{N}_{py} \rightarrow Ag^+$, объясняется двумя причинами. Во-первых, если линейные *sp*-гибридные орбитали иона серебра (I) затрудняют образование хелатных структур этилендиаминового типа на полиаминных анионитах, то для формирования комплексов линейной стереохимии с монодентатными анионитами они энергетически выгоднее, чем *sp*³- или *d*²*sp*³-гибридные орбитали двухвалентных ионов переходных металлов. Естественно, что формирование комплекса линейной стереохимии с участием, например, АН-25



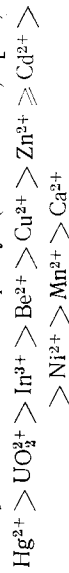
сопряжено с меньшими энергетическими затратами, чем формирование комплексов октаэдрической и тетраэдрической структуры.

Во-вторых, наличие делокализованной π -связи в пиридиновом кольце дает основание предполагать образование π -дативной связи с ионами тяжелых *d*- или *f*-элементов, у которых имеются орбитали, близкие по симметрии и энергии к π -орбиталям пиридинового кольца [21]. Образование наряду с координационной $\bar{N}_{py} \rightarrow M$ π -дативной связи, вероятно, можно объяснить большую прочность комплексов монофункциональных винилпиридиновых анионитов с ионами кадмия (II) по сравнению с комплексами ионов цинка (II), а также повышенную селективность пиридинсодержащих экстрагентов и бифункциональных винилпиридиновых анионитов в гидрометаллургии золота [22]. Сказанное объясняет различие в рядах селективности (констант устойчивости) полученных на полиаминных анионитах

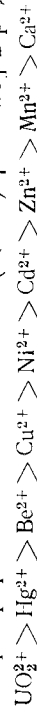


и монофункциональных винилпиридиновых анионитах $H^+ > Ag^+ > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} > Ca^{2+}$

На карбоксильных катионитах (КБ-4, КБ-2, КБ-1, СГ-1 и др.) энергия координационной связи карбоксильный кислород — ион металла и соответственно селективность сорбции падает в ряду (для СГ-1) [18, 19]:



а на фосфорнокислых катионитах (КФ-1) [18—20] в ряду



В случае амфолита АНКБ-2 (ионогенными группами являются группы пиколиновой кислоты) устойчивость комплексов (см. рис. 5.10) понижается в ряду



При контакте ионитов с растворами, содержащими эквивалентные количества солей нескольких металлов, преимущественно закомплексовываются ионы того металла, у которого больше энергия координационной связи с ионогенными группами полимера (табл. 5.4).

Для большинства комплексов наблюдается корреляция констант устойчивости ионитных комплексов с устойчивостью их низкомолекулярных аналогов (см. рис. 5.11). Эта симбатность учитывается при проведении направленного синтеза сорбентов что отношению к ионам того или иного металла [23, 24].

В ряде случаев для характеристики электрооакцепторных свойств ионов металлов используют величину

Таблица 5.4. Сорбция ионов переходных металлов анионитом АВ-16 из двухкомпонентных систем ($C_M = 0,05$ моль/л)

Система	Компонент системы	$\lg \bar{K}_{уст}$ ($n=2$)	CE_M , мэВ/г
Cu^{2+}, Ni^{2+}	Cu^{2+}	7,04	6,20
	Ni^{2+}	4,39	3,75
Cu^{2+}, Co^{2+}	Cu^{2+}	7,04	6,95
	Co^{2+}	6,10	2,26
Co^{2+}, Ni^{2+}	Co^{2+}	6,10	4,75
	Ni^{2+}	4,39	3,64

Таблица 5.5. Сорбция ионов меди(II) из растворов комплексных катионов анионитом АВ-16 ($\alpha = 0$; $C_M = 0,05$ моль; $C_L = 0,2-0,5$ моль) [29]

Комплексный ион	$\lg \bar{K}_{уст}$		$\lg \bar{K}_p$ реакции	CE_M , мэВ/г
	состав	[25]		
$[Cu(py)_4]^{2+}$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cu(en)_2]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ $[Ni(en)_2]^{2+}$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cd(en)_2]^{2+}$		5,44	7,94	7,80
		12,64	7,94	6,60
		19,60	8,78	0,52
		7,95	4,80	1,90
		14,06	5,61	0,11
		7,12	4,37	4,70
		10,02	5,04	0,55

электронного сродства по Яцимирскому. Электронное сродство определяется отношением Z_i/r_i , где Z_i — заряд иона, r_i — ионный радиус по Белову и Бокио. Для некомплексообразующих ионов для этой цели могут быть использованы величины ионных потенциалов:

$$\lg \bar{K}_p = I_i^2/r_i \quad (5.3)$$

где I_i — ионный потенциал, эВ; r_i — радиус иона, Å.

При контакте координационно-активных форм ионитов с комплексными ионами переходных металлов константа равновесия процесса сорбции определяется отношением констант устойчивости ионитного и растворенного комплексов [26]. В этом случае процесс комплексобразования в фазе ионита аналогичен комплексобразованию с гидратированными (сольватированными) ионами металлов с той лишь разницей, что, во-первых, энергия координационной связи металл — низкомолекулярный лиганд больше энергии связи металл — растворитель, а, во-вторых, побочные реакции, вызывающие образование осадков гидроксидов и основных солей, играют меньшую роль. С уменьшением устойчивости растворенного комплекса константа равновесия сорбционного процесса \bar{K}_p увеличивается, возрастает сорбционная емкость комплексанта и наоборот (табл. 5.5) [27—29].

Изменение константы равновесия во многих случаях приводит к изменению рядов селективности сорбции

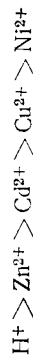
онного процесса. Так, степень закомплексованности гидратированных (сольватированных) катионов полиаминными анионитами (AB-16; $\alpha=0,5$) снижается в ряду



При комплексообразовании из растворов аммиаков ($\alpha=0$) ряд селективности имеет вид:



При комплексообразовании из растворов этилендиаминатов ($\alpha=0$) степень закомплексованности ионов металлов снижается в последовательности



Инверсия рядов селективности наблюдается и в других системах (рис. 5.12).

Наличие в растворе комплексов двух и более металлов приводит к смешанному по металлу комплексообразованию в фазе ионитов и, как следствие, к сорбции из растворов этих металлов. При этом закономерность сорбции ионов металлов определяется константами рав-

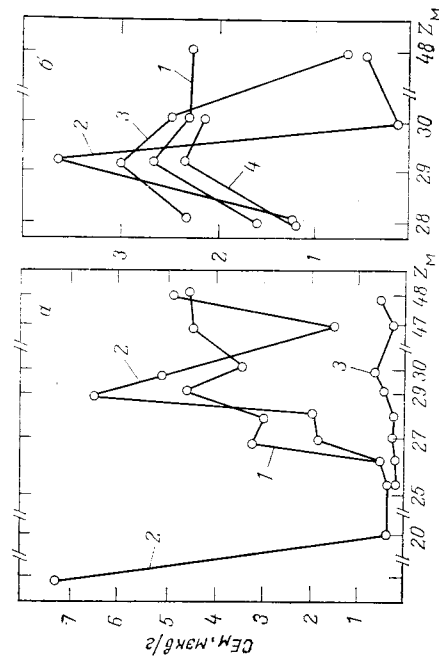


Рис. 5.12. Сорбционная емкость анионитов АВ-16 (а) и ЭДЭ-10п (б) по ионам различных металлов при контакте с ионами:

а: 1 — $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2 — $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; 3 — $[\text{M}(\text{En})_4]^{2+}$; 4 — $[\text{M}(\text{Cit})_4]^{2-}$; б: 1 — $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2 — $[\text{M}(\text{Ac})_4]$; 3 — $[\text{M}(\text{Ox})_2]^{2-}$; 4 — $[\text{M}(\text{Cit})]^{-1}$ [$\alpha=0,5$ (1); $\alpha=0$ (2, 4)] [32].

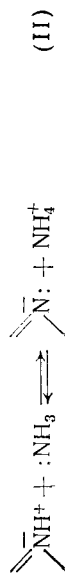
Таблица 5.6. Сорбция ионов переходных металлов из растворов их аммиаков анионитом АВ-16 ($\alpha=0$)

Компоненты системы и их концентрация (в моль)	$\lg K_p$ реакции (1)	CEM , мэкв/г	λ	$\beta_{1/2}$
Cu^{2+} , 0,035	2,95	3,15	220	16,9
Ni^{2+} , 0,022	1,90	0,83	13	1,7
Cd^{2+} , 0,0035	2,95	0,35	1980	15,1
Zn^{2+} , 0,0026	1,90	0,26	1160	7,1
Co^{3+} , 0,045	2,95	4,10	227	16,0
Ni^{2+} , 0,025	2,28	0,74	15	15,1
Cu^{2+} , 0,0005	2,95	0,050	10000	7,1
Cd^{2+} , 0,00044	2,02	0,043	1400	16,0
Ni^{2+} , 0,029	1,90	1,52	450	16,0
Zn^{2+} , 0,036	2,28	1,45	28	16,0

новения реакции (1) и концентраций металлов в растворе, что проявляется в коэффициентах распределения и разделения ионов металлов и характеризует селективность сорбции компонентов раствора ионитом в конкретных условиях (табл. 5.6).

При одинаковой концентрации металлов $\text{M}_1, \text{M}_2, \dots, \text{M}_n$ в растворе коэффициенты их распределения однозначно определяются значениями констант равновесия реакции (1) $K_{\text{M}_1}, K_{\text{M}_2}, \dots, K_{\text{M}_n}$. Изменить коэффициенты распределения в пользу ионов определенного металла возможно только варьированием концентраций ионов металлов и лигандов в растворе и в полиморе.

При взаимодействии ионитов с комплексными ионами во многих случаях исходная степень протонирования ионитовых групп (α) не имеет такого решающего значения, как при комплексообразовании гидратированных (сольватированных) ионов (рис. 5.13). Это объясняется взаимодействием непоенных групп ионита с низкомолекулярными лигандами раствора, итогом которого является перенос протона. Так, протонированные аминокислоты анионитов взаимодействуют с аммиаком, метил-амином, этилендиаминном, по реакции (на примере взаимодействия с NH_3)



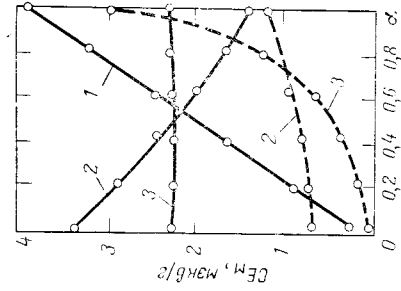
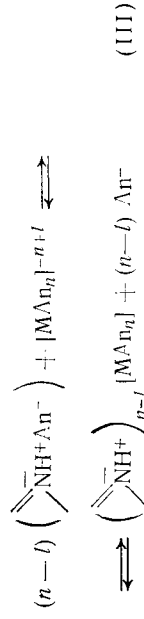


Рис. 5.13. Влияние исходной степени протопирования анионитов АН-40 (1), ЭДЭ-10п (2, 3) на сорбцию ионов меди(II) (1, 2) и никеля(II) (3) из растворов уксусных (1, 3) и оксалатных (2) комплексов (пунктирные линии — сорбция вследствие ионного обмена) [32].

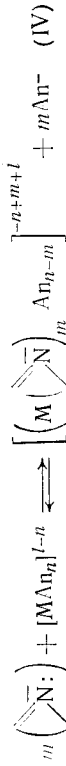
Для этих систем исходное состояние ионогенных групп не влияет на сорбцию ионов переходных металлов. Сорбция же ионов меди(II) из пиридината зависит от α , так как процесс обмена протоном не происходит из-за значительно меньшей основности пиридина.

Сорбция комплексных анионов низкоосновными анионитами, так же как и катионов катионитами и амфолитами, из слабых, нейтральных и щелочных сред происходит вследствие ионного обмена и комплексобразования с координационно-активными группами ионита. Селективность сорбционного процесса и сорбционная емкость комплексов тем выше, чем больше вклад координационного взаимодействия в сорбцию. Так, сорбция комплексных анионов переходных металлов низкоосновными анионитами, селективность сорбции из нейтральных и щелочных сред на протонированной форме (ОН-форма) выше, чем на протонированной (солевая форма). На протонированной форме ($\alpha \rightarrow 1$) сорбция анионных комплексов происходит вначале по механизму ионного обмена



а затем происходит вытеснение лигандов первой координационной сферы металла на аминогруппы анионита. Сорбция на протонированной форме происходит только в результате замещения лигандов растворенного комп-

лекса лигандными группами комплексианта:



Селективность сорбционного процесса в последнем случае выше вследствие того, что при комплексобразовании наиболее полно проявляются и находят свое отражение в сорбции различия в значениях радиусов и в характере заполнения квантовых уровней атома, в том числе и внутренних (табл. 5.7, рис. 5.14) [26, 30].

Таким образом, при разделении и концентрировании ионов переходных металлов из растворов их комплексов наибольшего эффекта следует ожидать при применении протонированной (ОН-формы), а не солевой (протонированной) формы анионитов, как это раньше предполагалось [27].

В заключение необходимо подчеркнуть, что составление ионов металла в растворе определяет константу равновесия процесса сорбции ионов переходных металлов комплексантами, возможность ионного обмена, сорб-

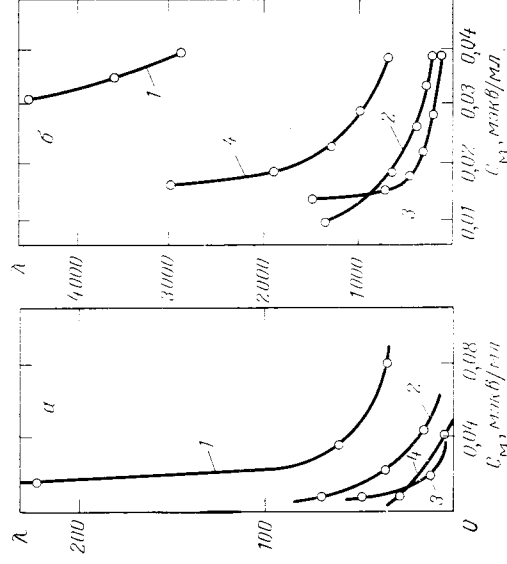


Рис. 5.14. Кривые распределения ионов меди(II) (1), никеля(II) (2), цинка(II) (3) и кадмия(II) (4) из уксусных (а) и оксалатных (б) комплексов при их контакте с анионитом ЭДЭ-10п [30].

Таблица 5.7. Сорбция ионов некоторых переходных металлов (в мэкв/г) из растворов их анионных комплексов полиаминными анионитами при $\alpha=0$ и $\alpha=1$ ($C_M=0,025$ моль/л)

Ионы металла	$\lg K_{уст}$ комплексов с анионитами				Сорбция из ацетатных комплексов, мэкв/г			
	АН-31 $\alpha=0$	$\lg K_{уст}$		АН-50 $\alpha=0,5$	ЭДЭ-10п		АН-50	
		$\alpha=0$	$\alpha=1$		$\alpha=0$	$\alpha=1$	$\alpha=0$	$\alpha=1$
Медь (II)	8,2	8,0	5,1	8,3	3,8	1,6	4,5	2,7
Никель (II)	5,9	5,9	3,3	6,0	1,3	0,5	2,65	0,2
Цинк (II)	4,8	4,5	3,2	5,1	0,1	0	0,81	0,07
Кадмия (II)	4,7	4,5	3,0	4,7	0,1	0,1	2,40	0,0
Ряды селективности сорбции	$Cu > Ni > Zn > Cd$	$Cu > Ni > Zn > Cd$	$Cd > Ni > Zn > Cu$	$Cu > Ni > Zn > Cd$	$Cu > Ni > Cd > Zn$	$Cu > Ni > Cd > Zn$	$Cu > Ni > Cd > Zn$	$Cu > Ni > Cd, Zn$

Ионы металла	$\lg K_{уст}$ [Me(Ac) ₂]	Сорбция из оксальных комплексов, мэкв/г			
		АН-31 $\alpha=0$	ЭДЭ-10п		АН-50 $\alpha=1$
			$\alpha=0$	$\alpha=1$	
Медь (II)	3,3	4,5	3,4	1,5	1,5
Никель (II)	1,3	1,1	2,3	2,4	2,3
Цинк (II)	1,7	4,3	3,3	3,8	1,5
Кадмия (II)	2,8	0,8*	0,8*	0,8*	0
Ряды селективности сорбции	$Cu > Cd > Zn > Ni$	$Cu > Zn > Ni > Cd$	$Cu > Zn > Ni > Cd$	$Zn > Ni > Cu > Cd$	$Cu > Ni > Zn > Cd$

* Сорбция из 0,003 М растворов оксалатов.

ионные ряды на комплексообразующих ионитах. Изменяя состояние ионов металла в растворе, можно управлять процессом селективной сорбции ионов переходных металлов комплексами.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Как и при комплексообразовании с растворимыми лигандами, концентрация компонентов раствора влияет на равновесие реакции комплексообразования с участием ионов. Помимо этого, химическая природа и физическая структура ионита обуславливают специфическое влияние концентрации многих компонентов раствора на константу реакции комплексообразования в его фазе и на протекание параллельных или сопутствующих комплексообразованию процессов. Сказанное определяет сложную функциональную зависимость сорбционных свойств комплексов от концентрации таких компонентов раствора, как ионы переходных и переходных металлов, анионы, низкомолекулярные лиганды, а также от ионной силы раствора.

Концентрация ионов металла-комплексообразователя

При изменении концентрации ионов металла-комплексообразователя в растворе, так же как и концентрации электронодонорных групп в фазе ионита, паряду со смещением равновесия реакции комплексообразования (I) изменяется константа устойчивости ионитного комплекса. Кажущаяся неподчиненность закону действующих масс реакции (I) обуславливается трехмерной структурой полилиганда. С уменьшением соотношения концентраций координационно-активных групп ионита $[L]$ и ионов металла (M) в комплексообразовании вовлекаются лигандные группы полимера, расположенные в неблагоприятных для комплексообразования конформациях. При этом увеличиваются энергетические затраты на изменение конформационного набора полимера для образования диктуемых ионом комплексообразователя пространственных структур. В результате с увеличением в системе концентрации ионов металла C_M , так же как и при уменьшении концентрации координацион-

но-активных групп ионита C_L , константа устойчивости ионитного комплекса уменьшается и, как следствие, становится меньше \bar{K}_p процесса (рис. 5.15) [32].

На закомплексованности ионов металла ионитом определенное влияние оказывает концентрация координационно-активных групп в фазе ионита: с увеличением числа не связанных с ионами металла L-групп равновесие реакции комплексообразования (I) смещается вправо (закомплексованность металла возрастает) и наоборот. Как следствие, закомплексованность ионов металла ионитом меняется при изменении концентрации их в растворе в результате одновременного действия двух факторов — смещения равновесия реакции комплексообразования (I) и изменения константы устойчивости ионитного комплекса. Это приводит к увеличению коэффициентов распределения ионов металла с уменьшением их концентрации в растворе и одновременно уменьшению координационной емкости ионита (рис. 5.16 и 5.17). Отмеченная закономерность имеет практическое

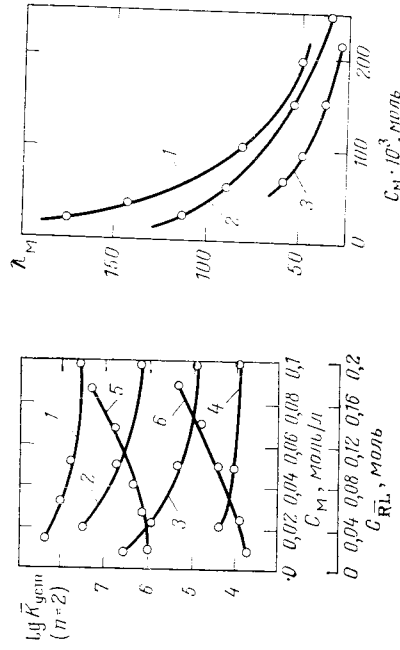


Рис. 5.15. Зависимость $\lg \bar{K}_{уст}$ от C_M при $C_{и\text{т}} = 0,1$ моля (1—4) и от $C_M = 0,05$ моль/л (5, 6) комплексов меди (II) (1, 2, 5) и никеля (II) (3, 4, 6) с анионитами АН-31 (1, 3) и АВ-16 (2, 4—6) [32].

Рис. 5.16. Влияние концентрации ионов меди (II) (1), кобальта (II) (2) и никеля (II) (3) в растворе на коэффициенты их распределения при комплексообразовании с анионитом АВ-16 ($\alpha = 0,5$) [32].

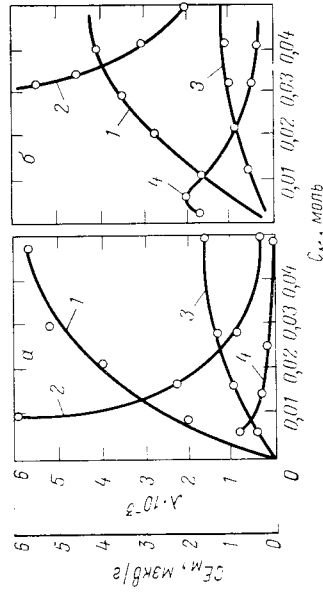


Рис. 5.17. Изотермы сорбции (1, 2) и кривые распределения (2, 4) ионов меди (II) (1, 2) и никеля (II) (3, 4) при взаимодействии аммиака с анионитом АВ-16 (а) и оксалатов с АН-31 (б) ($C_L = 0,05$ моль) [30].

значение — комплексообразующие иониты целесообразно применять для сорбции микропримесей ионов переходных металлов.

Мы не наблюдали значительного изменения сорбиционных рядов на комплексообразующих ионитах при изменении концентрации ионов металлов в растворе.

Концентрация низкомолекулярных лигандов и анионов

С увеличением концентрации низкомолекулярных лигандов в растворе равновесие реакции комплексообразования в фазе ионитов смещается влево, в результате чего закомплексованность ионов металла ионитом и коэффициенты распределения уменьшаются (рис. 5.18) [28, 29]. При одной и той же концентрации лиганда его действие на смещение равновесия реакции (I) определяется значением константы равновесия реакции \bar{K}_p : чем меньше \bar{K}_p , тем больше влияет концентрация L на смещение равновесия, и наоборот.

Практически важным является наблюдение иногда уменьшения коэффициентов распределения ионов переходных металлов при снижении их концентрации в растворе, если растворенный комплекс является стабильным и концентрация низкомолекулярного лиганда во

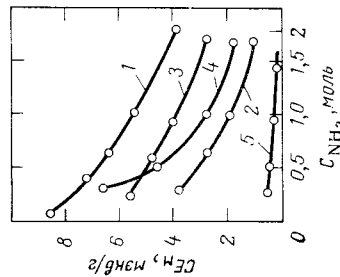


Рис. 5.18. Влияние концентрации аммиака в растворе на сорбцию ионов меди (II) (1), никеля (II) (2), цинка (II) (3), кобальта (II) (4) и серебра (I) (5) анионитом АВ-16 ($\alpha=0,5$; $C_M=0,05$ моль/л) [32].

много раз превышает концентрацию ионов металла в растворе (см. рис. 5.17, б, кривая 4). Отмеченную закономерность следует учитывать при концентрировании микрокомпонентов переходных металлов из концентрированных растворов электролитов, один из ионов которых образует с ионом переходного металла достаточно устойчивые комплексы.

Сорбционная емкость ионитов по ионам переходных металлов зависит от природы и концентрации анионов в растворе. Это определяется тем, что различные анионы имеют неодинаковую склонность к комплексобразованию с ионами переходных металлов. В случае анионитов противоион обуславливает степень гидролиза солевой формы. Так, в табл. 5.9 приведены данные о сорбционной емкости по ионам меди (II) различных форм анионита АН-40. Неодинаковое значение рН равновесных растворов и различная степень десорбции меди (II) 2 н. раствором электролита свидетельствует о неодинажном вкладе в сорбционную емкость АН-40 комплексобразования с ионогенными группами и противоионами различных форм анионита.

Аналогичная закономерность наблюдается для всех анионитов. Так, сорбция некоторых ионов 3d-металлов анионитом ЭДЭ-10п, ионогенные группы которого на 90% отпротонированы азотной, соляной, серной и уксусной кислотами, снижается в ряду



Для анионов указанных кислот склонность к координационному взаимодействию уменьшается в той же последовательности [25]. Если противотоком является поливалентный анион (например, SO_4^{2-}), не исключена сорбция ионов металла вследствие электростатического при-

Таблица 5.8. Зависимость сорбции ионов меди (II) анионитом АН-40 ($\alpha=0,72$) от природы противоиона ($C_{\text{Cu}^{2+}}=0,05$ моль) [33]

Противоион	Состав раствора		рН раствора		$\frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^{2+}} + \text{мэкв/л}}$	$\lambda_{\text{Cu}^{2+}}$	Десорбция Cu^{2+} 2н. NaAn	
	CuAn	NaAn (1 моль)	исходного	равновесного			мэкв/г	%
NO_3^- Cl^- Ac^- ($\alpha=0,5$) SO_4^{2-}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NaNO_3	4,35	4,00	1,70	20,5	0,18	10,8
	CuCl_2	NaCl	4,80	2,20	3,11	45	1,10	33
	$\text{Cu}(\text{Ac})_2$	NaAc	4,80	4,80	4,09	70	0,6	15
	CuSO_4	Na_2SO_4	4,50	3,10	3,52	54	0,87	26

тяжения со стороны противоиона, заряд которого не полностью скомпенсирован находящимися в непосредственной близости группами NH^+ [27].

С этих позиций небезразлична природа индифферентной соли, создающей ионную силу раствора. В избытке ацетатов и сульфатов проявляется тенденция ионов переходных металлов к образованию нейтральных частиц и комплексов анионов, сорбция которых происходит вследствие комплексобразования с ионогенными группами анионита, их противоионами и ионного обмена.

Ионная сила раствора

На гибкость полимерной матрицы комплекситов и состояние их функциональных групп значительное влияние оказывает ионная сила раствора. При исследовании комплексобразования с растворимыми лигандами ионная сила раствора поддерживается постоянной [25]. Это позволяет в уравнении (5.1) заменить активность концентрациями и при интерполяции на ионную силу раствора, равную нулю, считать полученные константы устойчивости термодинамическими. При изучении комплексобразования с полимерными растворимыми и тем более сетчатыми полилигандами ионная сила раствора также должна поддерживаться постоянной, так как ее

изменение не только влияет на значения коэффициентов активности партнеров, но и изменяет электронодонорные свойства полилиганда и степень его пабухания [34, 35].

С увеличением числа поперечных связей зависимость кислотно-основных и электронодонорных свойств ионов от ионной силы раствора становится заметной. Впервые это было убедительно показано Грегором на примере полиметакриловой кислоты и ее сополимеров с ДВБ [36], а Либнесом на основании уравнения Кальского выведена простая зависимость между pK_a и концентрацией электролита c [37]:

$$pK_a - \text{const} - \beta \lg c \quad (5.4)$$

Та же закономерность была отмечена нами при исследовании кислотно-основных свойств полиэтилениолина и аннионтов, синтезированных на их основе [38].

С увеличением ионной силы раствора возрастает концентрация малых ионов в фазе ионита, растет эффективность экранирования его понизженных групп, что с избытком компенсирует незначительное уменьшение расстояния между пониженными группами полимеров, вызванное его сжатием. Это определяет неопределяемое влияние ионной силы раствора на координационные свойства различных типов ионитов. Если координационно-активными являются понизженные группы полимера (например, катионитов), то с возрастанием ионной силы раствора показатели координационных свойств ионита уменьшаются, несмотря на некоторое увеличение их кислотности и снижение степени гидролиза ионизированных групп. Вероятно, это можно объяснить экранированием координационно-активных понизженных групп полимера малыми ионами электролита и снижением степени пабухания катионита. Отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на координационные свойства катионита тем значительнее, чем меньше стабильность полимерного комплекса. Для иллюстрации на рис. 5.19, а показано, как влияет ионная сила раствора на сорбционную емкость катионита КБ-4 по ионам меди (II), кобальта (II), кадмия (II) и кальция (II), константы устойчивости ионитных комплексов которых снижаются в указанной последовательности.

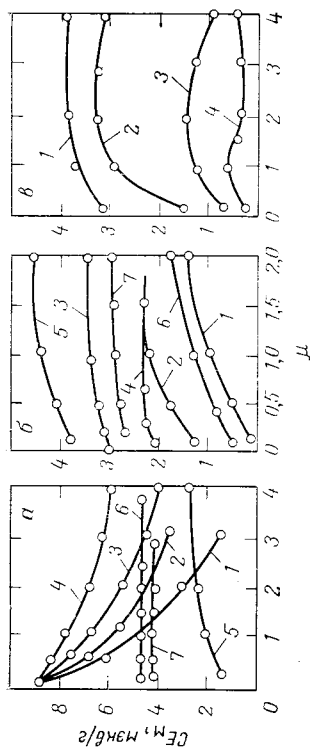


Рис. 5.19. Влияние ионной силы раствора на сорбцию ионов металлов комплексобразующими ионитами [46]:

а — сорбция ионов кадмия (II) (1), кадмия (II) (2), кобальта (II) (3), меди (II) (4) (1, 6), цинка (II) (5) и ионов катионита КБ-4 (1—4), амфотерного АПКБ-1 (5) и АПКБ-2 (6, 7); б — сорбция ионов меди (II) (1—5), никеля (II) (6, 7) аннионитами АП-25 (1), АП-10 (2, 3), АП-13 (4), АП-17 (5) и ЭДЭ-100 (6, 7) в водной (1, 2, 4, 6) и водно-этаноловой (1 : 1) (3, 7) средах; в — сорбция ионов меди (II) аннионитами АП-31 (1, 3) и АП-40 (2) при $\alpha = 0,1$ (1), 0,5 (2), 0,8 (4) и $\alpha = 1$ (3).

Аналогично влияние ионной силы на сорбционные свойства фосфоринокислых катионитов.

Если координационно-активными являются ионизированные группы ионита, например депротонированные аминогруппы, то увеличение ионной силы приводит к возрастанию координационной активности полимера (рис. 5.19, б). Это обуславливается рядом факторов. Во-первых, экранирование малыми ионами имеющихся в фазе ионита протонированных аминогрупп увеличивает доступность пониженных групп для координации и их основность и, следовательно, показатели электронодонорных свойств депротонированных пониженных групп [36, 37]. Во-вторых, растворы нейтральных солей являются системами, в которых ионы соли гидратированы молекулами воды. С увеличением в растворе молярной доли соли концентрация свободной, не связанной с ионами соли воды уменьшается, в результате чего становится меньше плотность гидратных оболочек депротонированных аминогрупп ионитов, уменьшаются энергетические затраты на их разрушение при комплексообразовании [38]. Справедливость такого заключения подтверждается тем, что ионная сила раствора почти не

Т а б л и ц а 5.9. Зависимость сорбции ионов переходных металлов анионами от ионной силы раствора μ ($C_M=0,05$ моль/л)

СПО	α	$\lg \bar{K}_{уст} (n=2)$				Сорбция металла, мэкв/г											
						$\mu=0,1$						$\mu=1$					
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺				
АН-40	0,54	603,60	2,86	8,01	1,18	0,20	0,92	0,61	2,30	1,35	1,60	2,30	0,53				
АН-25	0,53	371,30	1,92	2,22	0,44	0,16	0,09	0,14	2,03	0,25	0,23	0,60	0,53				
АВ-16	0	8,78	5,61	4,97	5,04	7,2	0,35	2,24	1,61	7,0	0,35	2,24	1,70				

Ряды селективности

АН-40	$\mu = 0,1$	Cu > Zn > Cd > Ni	$\mu = 1$	Cu > Cd > Zn > Ni
АН-25	$\mu = 0,1$	Cu > Ni > Cd > Zn	$\mu = 1$	Cu > Cd > Ni > Zn
АВ-16	$\mu = 0,1$	Cu > Zn > Cd > Ni	$\mu = 1$	Cu > Zn > Cd > Ni

влияет на координационные свойства анионитов в водно-органических и органических системах (рис. 5.9, б, кривые 3, 7): еродство органического растворителя к аминогруппам выше, чем к ионам соли, и поэтому разрушения сольватных оболочек аминогрупп с увеличением ионной силы раствора не происходит.

Особенно заметно влияние ионной силы на координационные свойства анионитов, образующих неустойчивые комплексы. Для этих систем с возрастанием в растворе концентрации малых ионов сорбционная емкость по ионам переходных металлов увеличивается (табл. 5.9). Это увеличение неодинаково для различных систем и зависит от природы металла и анионита, стабильности полимерного комплекса. Учитывая сказанное, можно объяснить наблюдающееся иногда обращение рядов селективности при изменении ионной силы раствора.

Отрицательно влияет высокая ионная сила раствора ($\mu > 2$) на закомплексованность ионов металла анионитами при $\alpha \rightarrow 1$. В этих условиях образуются ассоциаты малых ионов, степень гидролиза протонированных аминогрупп снижается и соответственно уменьшается координационная активность анионитов.

Увеличение сорбционной емкости анионитов по ионам переходных металлов с возрастанием ионной силы раствора позволяет определять области наиболее эффективного применения низко- и среднеосновных анионитов для сорбции микропримесей ионов переходных металлов из растворов высокой ионной силы: увеличение ионной силы не только не подавляет сорбцию микрокомпонентов указанных металлов, а наоборот увеличивает ее. Это неоднократно подтверждалось экспериментально: сорбция микрокомпонентов переходных металлов из морских и океанских вод наиболее эффективна на низкосортных анионитах [39--40].

Ионная сила раствора оказывает неоднородное влияние на координационные свойства различных типов анионитов. Сорбционные свойства монофункциональных амфолитов с увеличением ионной силы раствора ухудшаются [45]. Если в фазе амфолита помимо аминокислотных групп имеются аминогруппы, то с увеличением ионной силы сорбционные свойства полимера улучшаются. Вероятно, экранирующее действие малых ионов на ионизированные кислотные группы амфолитов перекрывается возрастанием показателей электронодонорных свойств азота аминогрупп полимера [46]. Для всех комплексов с увеличением стабильности действия маформирующихся в их фазе, эффективность действия малых ионов на координационные свойства полимера уменьшается. Эту закономерность можно использовать для качественной оценки селективности ионита по отношению к ряду ионов, для ряда ионитов по отношению к одному иону [46, 47].

* * *

Изучение влияния состава раствора на сорбционные свойства комплексов показало, что возможность формирования комплексных соединений в фазе ионитов определяется природой, концентрацией и состоянием ионов переходных металлов, активной концентрацией ионов H^+ , природой и концентрацией находящихся в растворе лигандов, составом растворителя. Зная влияние перечисленных факторов на степень закомплексованности ионов металлов ионитами, можно, варьируя состав раствора, изменять селективность сорбционного процесса и управлять процессом селективной сорбции, а также проводить научно-обоснованный выбор ионита для решения конкретных практических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современная химия координационных соединений/Под ред. Н. К. Сыркина. М., Издательство, 1963. 445 с.
2. Дей К. Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., Химия, 1969. 432 с.
3. Салдадзе К. М. и др. — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1287—1291.
4. Салдадзе К. М. и др. — ЖНХ, 1970, т. 15, с. 1074—1078.
5. Салдадзе К. М., Копылова В. Д., Меквабишвили Т. В. — ЖФХ, 1972, т. 46, с. 2090—2094.
6. Кареман В. Б. Автореф. канд. дис. М., НИИпластмасс, 1975.
7. Смирнов А. В. и др. — Высокомолекул. соед., 1970, сер. А, т. 12, с. 1480—1488.
8. Гутман В. Химия координационных соединений в педовых растворах. М., Мир, 1971. 220 с.
9. Saldaдзе К. М. и др. — In: Proceeding of the 3rd Symposium on Ion-Exchange, Hungary, May, 1974, p. 175.
10. Копылова В. Д., Морева И. И. — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1970, т. 13, с. 197—200; 1974, т. 17, с. 1806—1810.
11. Гуцану В. Л., Мигаль П. К., Пушик А. Н. — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1973, т. 17, № 1, с. 55—58; Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук, 1973, № 6, с. 93—98.
12. Стародубцев С. Г., Кири Ю. Э., Кабанов В. Д. — ДАН СССР, 1973, т. 212, с. 105—108; Высокомолекул. соед., 1974, сер. А, т. 16, с. 2260—2268; 1975, сер. Б, т. 17, с. 846—849.
13. Копылова В. Д. и др. — ЖФХ, 1974, т. 48, с. 1500—1507.
14. Назаров П. П. и др. — ЖФХ, 1970, т. 44, с. 1990—1994, 2338—2342; 1971, т. 45, с. 2306—2309; 1972, т. 46, с. 93—97, 1215—1226.
15. Cohen R., Heilner-Wirgin C., Ben-Zwi N. — Isr. J. Chem., 1966, v. 4, p. 4—9; 1970, v. 8, p. 913—918.
16. Салдадзе К. М. и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1200—1204; Координац. хим., 1976, т. 2, с. 382—386.
17. Салдадзе К. М. и др. — ЖАХ, 1972, т. 24, с. 246—250.
18. Юфрякова Н. К. Автореф. канд. дис. М., Ин-т физ. хим. АН СССР, 1970.
19. Сапогов Н. В. Автореф. канд. дис. Свердловск, Уральск. политехн. ин-т, 1969.
20. Меквабишвили Г. В. Автореф. канд. дис. М., НИИпластмасс, 1970.
21. Фишер Э., Вернер Г. л-Комплексы металлов. М., Мир, 1968. 264 с.
22. Кукушкин Ю. Н. и др. — ЖНХ, 1974, т. 47, с. 554—558.
23. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М., Мир, 1971, 279 с.
24. Пармонова В. И. — В кн.: Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Душанбе, 1973, вып. 2, с. 126.
25. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексов соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
26. Копылова В. Д. и др. — ЖФХ, 1975, т. 49, с. 168—172; 1976, т. 50, с. 999—1003.
27. Муромцева Г. В. Автореф. канд. дис. М., Моск. техн. ин-т мясн. и молочн. пром., 1966.
28. Морева И. Н., Копылова В. Д. — В кн.: Расширение ассортимента и качества текстильных и хозяйственно-бытовых товаров. М., Центросоюз, 1970, с. 125—130.
29. Копылова В. Д. и др. — В кн.: Ионный обмен и нититы. Л., Наука, 1970, с. 251—258; ЖФХ, 1972, т. 46, с. 573—576.
30. Каралетян Л. П. Канд. дис. М., НИИпластмасс, 1979.
31. Сизяева М. М. — В кн.: Ионный обмен и его применение. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 127—222.
32. Валова (Копылова) В. Д. Докт. дис. М., НИИпластмасс, 1977.
33. Копылова В. Д. и др. — ЖФХ, 1975, т. 49, № 11, с. 2904—2908.
34. Selegny E., Muller G. — J. chim. Phys. et phys. chim. biol., 1969, v. 66, p. 1409—1412.
35. Салдадзе В. С., Васильева В. А., Макаров М. К. — Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1972, № 4, с. 55—59.
36. Gregor P., Luttinger L. B., Loebel E. — J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 34—36, 366—369.
37. Либинсон Г. С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М., Наука, 1969. 111 с.
38. Копылова В. Д., Асабадзе Г. Д., Салдадзе К. М. — ЖПХ, 1970, т. 44, с. 2512—2517.
39. Яновца Н. Б., Глэйн Н. Ф., Салдадзе В. С. — ЖФХ, 1969, т. 42, с. 418—422.
40. Gustafson R., Fillins H., Kunin R. — Ind. a. Eng. Chem. Fundam., 1970, v. 9, p. 221—225.
41. Крешков А. П. и др. — ЖАХ, 1971, т. 26, с. 369—372.
42. Гуцану В. Д. Автореф. канд. дис. Кишинев, Гос. ун-т, 1973.
43. Крылов О. Т., Новиков П. Д., Гордцевский А. В. — В кн.: Химия морей и океанов. М., Наука, 1973, с. 101—105.
44. Сарочин А. М. и др. — В кн.: Всесоюзная конференция по поному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 181—182.
45. Золотарев Ю. А. Автореф. канд. дис. М., Ин-т элементорг. соед. АН СССР, 1978.
46. Копылова В. Д. и др. — В кн.: Сорбция и хроматография. М., Наука, 1979, с. 119—121.
47. Казанцев Е. И. — В кн.: Гидрометаллургия-74. Тезисы I Всесоюз. конф. М., 1974, с. 79—80.

СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОНАТОВ (ИОНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ)

Введение ионов металла в фазу ионита в результате комплексобразования с функциональными группами полимера приводит к изменению свойств как ионита, так и ионов металла, появлению у образующегося комплексоата новых свойств. Изменение первоначальных свойств ионита и ионов металла, так же как и новые свойства ионитных комплексов, определяются природой взаимодействия партнеров, стереохимией, составом и устойчивостью образующихся координационных центров, их концентрацией и распределением в фазе ионита.

СОСТАВ, СТЕРЕОХИМИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ИОНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Из-за неоднородности распределения функциональных групп в фазе ионита плотность зарядов и концентрация функциональных групп в различных микрообъемах твердой фазы неодинаковы. Это приводит к пространственной недоступности отдельных функциональных групп, образованию координационных центров различного состава, неодинаковому распределению их в пространстве. В результате определенные экспериментально концентрические константы устойчивости и состав полимерногo комплекса являются усредненными величинами и характеризуют состав, стереохимию и устойчивость статического координационного центра, формирующегося в конкретных условиях.

Стереохимия координационных центров

Основой всех комплексов, в том числе и ионитных, является ион металла-комплексобразователя, и, следовательно, большое значение имеют его валентное состояние и электронное строение. Именно электронное строение ионов металла служит своеобразной матрицей,

Таблица 6.1. Теоретические и экспериментальные значения магнитных моментов (в магнетонах Бора, μ_B) ионов переходных металлов в комплексах с низкомолекулярными и трехмерными полилигандами

Ионы металла	Число несвязанных электронов	Ионы (I)		Карбоксил-содержащие комплексы [3]	Аминные комплексы [3]	
		теоретические	экспериментальные	алкатионы	аминные	СГВА*
Медь (II)	1	1,73	1,7—2,2	1,8—2,2	1,9	1,8
Никель (II)	2	2,83	2,8—4,0	3,7—4,1	3,2	3,8
Кобальт (II)	3	3,87	4,1—5,2	5,5—5,6	Диа	1,1
Марганец (II)	5	5,92	5,9	6,3—8,7	Диа	—
Цинк (II)	0	Диа**	Диа	Диа	—	Диа
Кадмий (II)	0	Диа	Диа	Диа	—	Диа

* Счетный полиинициалит.

** Диамантист.

фиксирующей лиганды в определенном положении. Измерение магнитной восприимчивости металлодержакщих ионитов показало, что эффективные магнитные моменты ионов металлов-комплексобразователей при большом насыщении ими полимера близки к значениям, которые характерны для комплексов ионов этих металлов с лигандами, являющимися низкомолекулярными аналогами мономерного звена ионитов. Исключение составляют комплексы ионов кобальта (II), формирующиеся в фазе полиаминных ионитов. Для этих систем комплексобразование сопровождается частичным окислением ионов Co^{2+} и уменьшением величины $\mu_{эфф}$ (табл. 6.1).

Электронное строение ионов металлов, закомплексованных полимеризационными ионитами, как правило, такое же, как и в их комплексах с низкомолекулярными аналогами ионитов. Трехмерная структура полиионита не вносит принципиальных изменений в электронное строение металла. Можно ожидать, что и стереохимия координационных центров, образующихся в фазе ионитов, будет сравнительно мало искажена по сравнению с низкомолекулярными комплексами. Так, спектры ЭПР различных типов ионитов, содержащих ионы меди (II), во всех случаях представляют собой анизо-

Таблица 6.2. Параметры ЭПР- и УФ-спектров в диффузионно-отраженном свете медь(II)-содержащих ионитов [5]

Группа медь(II)-содержащих ионитов	Иониты	Параметры сцинтилляционной флуориметрии			Степень деловализации несущего электрона ψ^2	Максимум поглощения в диффузионно-отраженном свете, см ⁻¹
		$g_{\perp} \pm \pm 0,003$	$g_{\parallel} \pm \pm 0,003$	$A_{\parallel} \pm \pm 5\%$		
I*	КБ-4	2,431	2,070	154	0,90—0,78	11500
	КФ-11	2,342	2,068	144		11500
	КФ-7	2,352	2,070	141		11200
II**	АН-23	2,260	2,065	147	0,70—0,71	11500
	АН-42	2,260	2,053	147		11300
	АН-44	2,257	2,053	146		—
	АН-45	2,248	2,047	150		10500
	АН-25	2,234	2,055	169		12000
III**	АН-23	2,225	2,050	178	0,73—0,75	—
	АН-47	2,227	2,030	170		12700
	ЭДЭ-10л	2,216	2,050	175		13500
IV***	АН-31	2,210	2,050	177	0,75—0,67	13500
	АН-50	2,208	2,050	167		13500
	АНКБ-1	2,263	2,063	147		13500
V***	АНКБ-7	2,213	2,067	160		
		2,1667		171		
		2,2729		157		

* Сорбция на Na-форме из водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{CuCl}_2^{2+} = 0,125$ ммоль/г.
 ** Сорбция на нейтротонированной форме из спиртовых растворов CuCl_2 $\text{CuCl}_2^{2+} = 0,125$ ммоль/г (II); $\text{CuCl}_2^{2+} = 0,005$ ммоль/г (III).
 *** Сорбция из аммиачата меди; $\text{CuCl}_2^{2+} = 0,125$ ммоль/г.

тропные сигналы с разрешенной структурой в параллельной ориентации. Спектры хорошо описываются гамильтонианом для тетрагонально искаженного октаэдрического кристаллического поля [4], что свидетельствует об образовании во всех случаях комплексов искаженной октаэдрической или квадратно-пирамидальной координации. Эта координация сохраняется и для сильно сшитых полимеров [5] (табл. 6.2).

Состав координационных центров

Строгое геометрическое расположение лигандов, диктуемое электронной конфигурацией металла-комплексообразователя, однако, не предопределяет постоянно

ства состава координационных центров в фазе полимера. Если стереохимия координационных центров практически не зависит от структуры полимерной матрицы, состояния непоенных групп ионита и условий синтеза комплексов, то их состав и устойчивость в значительной степени определяются перечисленными факторами и изменяются в широком интервале. В зависимости от структуры полимерной матрицы, соотношения концентраций лигандных групп полимера I, и понов металла M последние могут координировать от 1 до N лигандных групп полимера, где N — число координационных вакансий иона металла-комплексообразователя [6].

Исследования ряда авторов показали, что при большом избытке координационно-активных групп в фазе ионита формируются координационные центры, в которых все координационные вакансии иона металла-комплексообразователя насыщены лигандными группами полимера [6, 9]. Так, для понов меди (II) в фазе монофункциональных анионитов винилпиридинового ряда в этих условиях формируются координационные центры типа 2 $[\text{N}; \text{N}] - \text{Cu} (\text{A})$. Для металлов с координационной емкостью, равной шести, образованием координационных центров типа 3 $[\text{N}; \text{N}; \text{N}] - \text{M}$ препятствует трехмерная структура полилиганда, в результате чего формируются смешанные по лиганду координационные центры 2 $[\text{N}; \text{N}; \text{N}]; \text{O}] - \text{M} (\text{B})$. (Здесь O — электронодонорный атом кислорода, входящий в состав координационного иона металла низкомолекулярного лиганда.) Для понов меди (II) образование комплексов A происходит при 100- и более кратном избытке лигандных групп ионита в системе. В этих условиях структура координационных центров практически аналогична структуре тетрапиридината меди (II), о чем свидетельствует близость параметров спектров ЭПР низкомолекулярного, полимерного и трехмерного комплексов, имеющих различные структуры полимерной матрицы [7, 8]. В фазе ионитов, функциональные группы которых би- и болееденатанты, возможность формирования насыщенных координационных центров возрастает [9, 10].

С уменьшением соотношения $[\text{L}]: [\text{M}]$, которое может быть достигнуто увеличением степени протонирова-

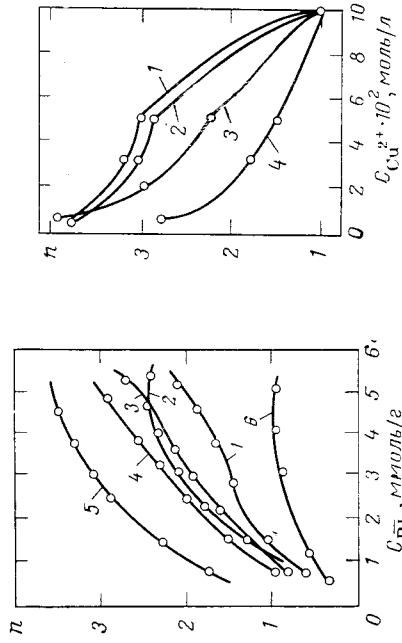


Рис. 6.1. Зависимость n от C_M при комплекссообразовании ионов меди(II) с анионами АВ-16 (1), ЭДЭ-10п (2), АН-31 (3) и АН-40 (4) ($\alpha=0$).

Рис. 6.2. Зависимость n от C_M при комплекссообразовании ионов меди(II) с анионами АВ-16 (1), ЭДЭ-10п (2), АН-31 (3) и АН-40 (4) ($\alpha=0$).

ния ипогенных групп ионита или концентрации ионов металла в растворе, возрастает стехиометрическая дефектность координационных центров по лигандным группам полимера. Незаполненные лигандными группами ионита координационные вакансии металла покрываются молекулами растворителя или присутствующими в растворе низкомолекулярными лигандами.

Достоверность сказанного подтверждается данными потенциометрического титрования (рис. 6.1 и 6.2) и параметрами спектров ЭПР. В табл. 6.2 приведены параметры спектров ЭПР комплексов меди с винилпиридиновыми анионами (II и III групп), отличающихся лишь концентрацией ионов меди (II) в фазе полимера. Если координационные центры II группы комплексов включают не более двух азотсодержащих лигандов ($[\bar{L}] : [Cu^{2+}] \geq 50$), то координационные центры III группы комплексов ($[\bar{L}] : [Cu^{2+}] \geq 500$) включают 3—4 азотсодержащих лиганда. Для комплексов II группы этот вывод непосредственно подтверждается наличием

в спектрах ССТВ от ядер азота. При большой избыточной концентрации \bar{L} -групп (100 и более) структура полимерной матрицы практически не влияет на состав и стереохимию координационного центра, т. е. независимо от гибкости полимерной матрицы в фазе полимера имеется достаточное число координационно-активных групп в конформации, способной для образования координационных центров, диктуемых комплекссообразовательным. При $[\bar{L}] : [M] \leq 100$ состав координационного центра зависит от гибкости полимерной матрицы: чем она подвижнее, тем меньше дефектность координационного центра (рис. 6.3).

Состав координационных центров, образующихся в фазе полифункциональных ионитов, как правило, не может быть передан 3—4 структурами — их значительно больше. Например, в фазе полифункциональных амфолитов, содержащих наряду с аминокислотными группами и другие электронодонорные группировки, но на ионитных подцепках, может формироваться 8 типов координационных центров, отличающихся числом как азотсодержащих лигандов, так и циклических структур. Присущее им формирование тех или иных координационных центров определяется условиями синтеза ионитного комплекса и прежде всего рН раствора, исходным состоянием ипогенных групп ионита. Константы устойчивости таких комплексов изменяются в широком интервале, и воспроизвести их значения не всегда удается.

Несмотря на возможность формирования в фазе ионита нескольких типов координационных центров, трехмерная структура лиганда позволяет осуществлять направленный синтез среднестатистического координационного центра. В фазе полифункциональных ионитов

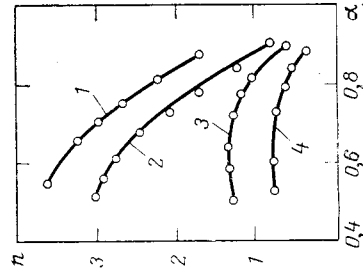
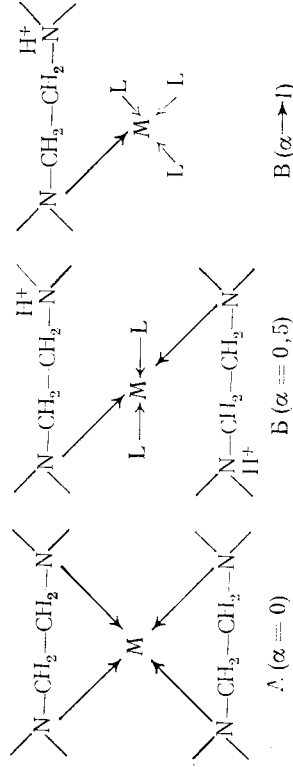


Рис. 6.3. Влияние структуры полимерной сетки анионита АН-40 на состав среднестатистического координационного центра при комплексобразовании с ионами меди(II): АН-40 получен при взаимодействии мономера с 4% ДВБ (1), 8% ДППЗ (2), 8% ДВП (3) и 16% тех. ДВБ (4).

(например, аминокарбоксильных амфиолитов, бифункциональных винилпиридиновых анионитов) изменением рН равновесного раствора можно протонировать отдельные типы аминогрупп и тем самым создавать условия для образования координационных центров с участием не-протонированных электронодонорных групп.

Так, при $[H^+] \geq 0,5$ моль/л аминогруппы аминокарбоксильных (АКБ-1,7,5) и пиридиновые группы пиридинакарбоксильных (АНКБ-2) амфиолитов протонируются. В этих условиях в фазе амфиолитов образуются координационные центры, отличающиеся лишь числом (1 или 2) аминокарбоксильных групп полимера. Регулируя степень протонирования аминогрупп анионитов, синтезированных на основе ПЭПА, можно создать условия для преимущественного образования комплексов А, Б или В:



В фазе монофункциональных ионитов состав среднестатистического координационного центра можно регулировать изменением соотношения $[\bar{L}] : [M]$ (см. рис. 6.2).

В связи с этим следует отметить, что комплексобразование с участием ионита, по сути дела, открывает неисчерпаемые возможности для синтеза и изучения комплексов, включающих разные типы лигандов. При этом огромную роль играет взаимное влияние лигандов, находящихся во внутренней координационной сфере: как и при комплексобразовании с низкомолекулярными лигандами смешанное по лиганду комплексобразование может привести как к «закреплению» одного лиганда другим, так и к «ослаблению», т. е. к усилению взаимной подвижности лигандов во внутренней координаци-

онной сфере. Экспериментальные данные по этому вопросу в настоящее время отсутствуют.

Для ионитов тринальным является смешанное комплексобразование не только по лиганду, но и по металлу: при контакте ионита с раствором, содержащим ионы двух и более переходных металлов, в фазе полимера формируются координационные центры, определяемые электронной конфигурацией ионов металлов и отличающиеся по составу, геометрическим связям и константам устойчивости [6]. Число координационных центров ионов тех или иных металлов зависит прежде всего от соотношений $[\bar{L}] : \Sigma[M]$, $[\bar{L}] : [M_i]$ и энергии связи $L \rightarrow M_i$. При $[\bar{L}] : \Sigma[M] \leq 10$ наблюдается конкуренция ионов металлов за реализацию их координационных вакансий. При одинаковой концентрации металлов преимущественно формируются координационные центры того металла, энергия связи $L \rightarrow M_i$ которого выше. Если концентрация ионов металла $[M']$, образующего наиболее устойчивый комплекс, такова, что $[\bar{L}] : [M_i] \gg 10$, то в фазе ионита формируются преимущественно координационные центры этого металла. При $[\bar{L}] : [M_i] \gg 10$ и $[\bar{L}] : \Sigma[M] \gg 10$ формирование координационных центров каждого из металлов почти не зависит от присутствия других ионов. Трехмерная структура ионита позволяет осуществлять направленный синтез координационных центров ионов двух и более металлов в пределах одной макромолекулы, регулировать число координационных центров различных металлов и их соотношение.

Устойчивость ионитных комплексов

Из-за энергетических затрат системы на деформацию полимерной матрицы для образования координационных центров определенной стереохимии устойчивостью ионитных комплексов меньше устойчивости линейных макромолекулярных и тем более низкомолекулярных аналогов (табл. 6.3).

Для данной пары ионы переходного металла — ионит — устойчивость комплексов зависит от условий их получения. Отличительной особенностью ионитных комплексов является зависимость устойчивости от концентрации ионов металла-комплексобразователя, а также от кон-

Таблица 6.3. Константы устойчивости ионитных комплексов и их линейных и низкомолекулярных аналогов (расчет по методу Бьеррума из данных потенциометрического титрования $C_{Ca^{2+}} = 0.05$ моль/л; $\mu = 1$; 20°C)

Лиганд*	$\lg K_{\text{уст}}$ ($n=2$)	Литературная ссылка	Лиганд*	$\lg K_{\text{уст}}$ ($n=2$)	Литературная ссылка
4ЭП	6,20	[11]	ПЭПА	10,80	[15]
П4ВП	4,85	[12]	АВ-16	9,10	[16]
АН-40	4,80	[13]	ЭДЭ-10п	8,30	[16]
En	10,55	[14]			

* 4ЭП — 4-этиленпиримидин; П4ВН — поли-4-винилпиримидин; Еп — этилендиамин; ЦЭПА — полиэтиленполиамин; АП 40, АВ-16 и ЭДЭ 100г — антоны.

концентрации лигандных групп в системе (рис. 6.4). Как правило, с уменьшением соотношения $[L]:[M]$ и увеличением степени заполнения полимера ионами металла уменьшается не только насыщенность новов металлами лигандными группами полимера, но и устойчивость ионитного комплекса. Более сложная зависимость устойчивости от соотношения $[L]:[M]$ характерна для нестабильных комплексов, в частности комплексов новов переходных металлов с монофункциональными винилпиридиновыми анионами [13].

Для этих систем наблюдается экстремальная зависимость констант устойчивости комплекса от степени протонирования иридиновых групп анионита. Экстремально устойчивости соответствует оптимальной для комплексобразования степени протонирования функциональных групп анионита ($\alpha_{\text{опт}}$), при которой гидрофобные и электростатические взаимодействия в фазе полимера создают минимальные затруд-

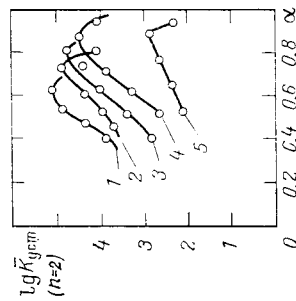


Рис. 6.4. Зависимость, $\lg K_{\text{уст}}$ от α при комплексообразовании анионита АН-40 различной структуры с 0,025 моля раствора нитрата меди (1); АН-40 получен при взаимодействии мономера с 8% ДПНЗ (1), 8% тсх. ДВБ (2), 8% ДВБ (3), 8% ДВП (4) и 16% тсх. ДВБ (5).

нения для образования комплексов определенной степени осохимий.

На константу устойчивости полимерного комплекса особенно заметно влияет увеличение или уменьшение содержания циклических структур в индивидуальных координационных центрах. С их увеличением константа устойчивости полингного комплекса возрастает. Так, в зависимости от степени протонирования аминогрупп в анионитах, синтезированных на основе ПЭПА, образуются координационные центры типа А, Б и В. Это приводит к формированию в фазе полингтов комплексов, константы устойчивости которых отличаются на несколько порядков (табл. 6.4) [17].

Не исключено, что уменьшение устойчивости алифатного комплекса обусловлено также тем, что при $\alpha=0$ образуются больше комплексов по цепи полимера, а при $\alpha=0,5$ в основном образуются межцепные комплексы.

На устойчивость ионитных комплексов большое влияние оказывает рН равновесного раствора. С уменьшением рН становится меньше основность аминогрупп алифатиков, изменяется степень набухания полимера, становится другим соотношение внутри- и межцепных комплексов. Изменение устойчивости ионитных комплексов является результатом суммарного действия перечисленных факторов.

Таблица 6.4. Константы устойчивости комплексов ионов переходных металлов с протонированными ($\alpha=0$) и полупротонированными ($\alpha=0,5$) формами полиаминных анионитов [17]

Линия	$\lg \bar{K}_{\text{пер}} (n=2)$						
	C_{H}^{2+}		N_{H}^{2+}		Z_{H}^{2+}		C_{D}^{2+}
	$\alpha = 0$	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 0$	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 0$	$\alpha = 0,5$	
ЛН-31	8,30	5,20	6,08	3,55	4,97	3,45	3,43
ЛВ-16	8,78	7,01	5,61	4,49	4,97	4,55	4,35
ЭДЭ-10п	7,64	5,15	6,11	3,32	5,11	3,20	3,00

Природа растворителя оказывает незначительное влияние на устойчивость ионитных комплексов [18]. Тенденция изменения устойчивости ионитных комплексов при добавлении органического растворителя аналогична той, которая наблюдается при комплексообразовании с низкомолекулярными аналогами ионитов [19—23].

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ИОНИТА ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ В ЕГО ФАЗЕ

Из химии низкомолекулярных координационных соединений известно, что геометрия и длина связей в комплексах изменяются незначительно и определяются в основном электронной конфигурацией металла-комплексообразователя [1, 24—26]. Нет оснований предполагать, что эта закономерность нарушается при комплексообразовании в фазе полимера, лигандные группы которого располагаются статистически и лишь часть из них расположена именно в той конформации, которая диктуется электронной конфигурацией ионов метал-ла-комплексообразователя. Поэтому при диффузии ионов металла в гранулу ионита прежде всего координируются те лигандные группы полимера, электронные орбитали которых перекрываются с вакантными электронными орбиталями ионов металла. Выделяющаяся при этом энергия координационной связи $\bar{L} \rightarrow M$ частично расходуется на изменение конформационного набора

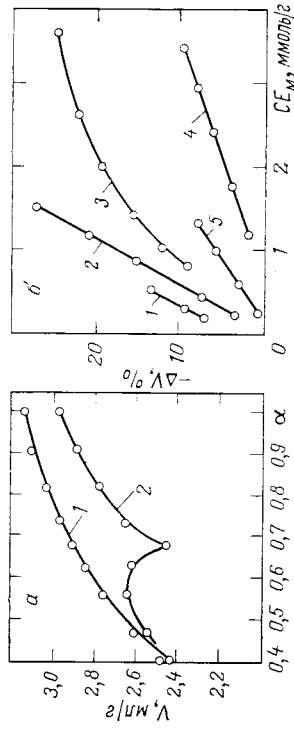


Рис. 6.5. Изменение объема ионита при комплексообразовании: а — удельный объем анионита АН-40 (1) и его комплекса с медью (II) (2); б — уменьшение объема АН-25 (1, 2, 3) и АН-40 (4, 5) при образовании в их фазе комплексов никеля (II) (1, 5), кадмия (II) (2) и меди (II) (3, 4).

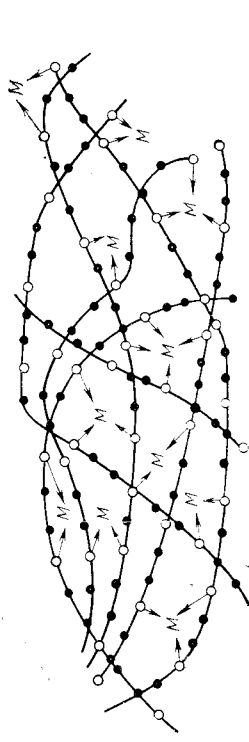


Рис. 6.6. Схема анионного комплекса (O — лигандные группы, M — ионы металла; ● — CH₂-группы).

полимера, следствием чего является дополнительное вовлечение его электронодонорных групп в процесс комплексообразования. Возможность вращения одного фрагмента цепи относительно другого у ионитов зависит от природы и содержания сшивающего агента и выражена в меньшей степени по сравнению с линейными полимерными аналогами; колебательные же степени свободы практически сохраняются. В связи с этим возможности конформационной изомерии полимерной цепи в фазе ионита при комплексообразовании сильно уменьшаются по сравнению с таковыми у линейных полилигандов, но тем не менее они имеются, о чем свидетельствует уменьшение объема полимера при комплексообразовании (рис. 6.5) и изменения в конформационной области ИК-спектров ионитов.

Изменение структуры полимерной матрицы ионитов при комплексообразовании зависит от степени сшивания, природы сшивающего агента, распределения лигандных групп по цепи полимера, их плотности и состояния. При малом содержании сшивающего агента преимущественными будут спиральные конформации, которые обеспечивают лабильность полимерной сетки; для таких систем наблюдаются наиболее существенные изменения структуры ионита при комплексообразовании. С увеличением плотности лигандных групп ионита, так же как и при уменьшении расстояния между ними по цепи полимера, насыщенность координационной сферы ионов металла в пределах одной цепи увеличивается, что приводит к уменьшению доли межцепных связей типа $\bar{L} \rightarrow M \leftarrow \bar{L}$ и, следовательно, к уменьшению

конформационных изменений полимера (рис. 6.6). Для данной пары партнеров ионы металла — ионит максимальные конформационные изменения происходят в оптимальных для комплексообразования условиях.

На изменение структуры полимерной матрицы при комплексообразовании определенное влияние оказывает также природа металла-комплексообразователя и прежде всего электронная комплексообразовательная и прежелектронная конфигурация и размер его иона (см. рис. 6.5, б).

У пористых ионитов подвижность полимерной матрицы настолько мала, что изменения в структуре ионита при комплексообразовании практически не фиксируются.

При разрушении координационных соединений первоначальная структура большинства ионитов восстанавливается, поскольку стенишь набухания, механическая прочность, время релаксации, ИК-спектры полимера после разрушения их комплексов с учетом состояния ионитовых групп аналогичны таковым для исходного полимера. Это обстоятельство является очень важным, так как свидетельствует о возможности многократного проведения процессов комплексообразования и деконформирования комплексов в фазе одного и того же полимера. Изменения в структуре ионита фиксируются только при образовании очень прочных комплексов, когда для их разрушения необходима обработка концентрированными кислотами, щелочами, окислителями. В этих условиях разрывается не только координационная связь $L \rightarrow M$, но и $C \cdots C$, $C-L$ и другие связи.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ФАЗЕ ИОНИТА

Распределение ионов металла-комплексообразователя в фазе ионита можно установить методом локального рентгенофлуоресцентного анализа [28, 29]. Пространственная неоднородность отдельных лигандных групп, образование межцепных комплексов приводит к появлению в полимере «исключенных» объемов. В результате наблюдается менее равномерное распределение координационных центров в фазе полимера по сравнению с распределением его лигандных групп. С увеличением жесткости полимерной матрицы степень вовлечения лигандных групп ионита в комплексообразование уменьшается, неравномерность распределения ионов металла в фазе полимера возрастает (см. табл. 4.8).

В зависимости от числа ионов металла в полимере имеется или отсутствует межмолекулярное взаимодействие. Если авторы работы [3] не наблюдали изменения магнитной восприимчивости ионов закислородованного металла с увеличением его концентрации от 0,1 до 5—6 экв/г, то в [30] сообщается об аномалии в магнитном поведении металловосдерживающих ионитов. В частности, удельные магнитные восприимчивости ионов металлов в ряде систем оказались отличными от теоретических значений и экспериментально наблюдаемых в большинстве их соединений [например, для ионов меди (II) в полиаминате меди $\chi_{\text{уд}} = 1,3$ эв, а для ионов железа (III) — 3,98 эв]. Эти аномалии автор объясняет наличием ионного взаимодействия и подтверждает достоверность своих предположений результатами изучения зависимости магнитных свойств металловосдерживающего полимера от объемной концентрации металла в полимере: при снижении концентрации металла в полимере магнитные свойства нормализуются, а при низких степенях использования лигандных групп полимера (<10%) последний является магнитно-разбавленным. Возникновение ассоциатов в фазе ионитов характерно не для всех полимеров. Диполь-дипольное взаимодействие парамagneticных ионов в ионитах было зафиксировано нами при комплексообразовании в фазе монофункциональных винилиридинных анионитов при высоких концентрациях ионов металла в полимере.

На взаимодействие парамagneticных ионов оказывает влияние степень перекрестного сшивания ионита. При больших концентрациях сшивающего агента диполь-дипольное взаимодействие ионов металла уменьшается, происходит образование более изолированных координационных центров, о чем свидетельствует характер сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР. Роль разбавителя играют бензольные ядра, которые исключают контакт между ближайшими по цепи ионами металла [31].

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНИТАМИ

Комплексообразование с участием ионитов подчиняется ряду закономерностей, характерных для низкомолекулярных лигандов. Так, число координационных ва-

кансий определяется электронной конфигурацией иона металла-комплексобразователя, от которой в основном зависят геометрическое расположение лигандов и расстояние между атомами, участвующими в координации (стереохимия комплекса); при комплекссообразовании с трехмерными полилигандами оба партнера—и ион металла, и ионит—определяют энергию связи $\bar{L} \rightarrow M$, состав и устойчивость комплекса, но их вклад в этот процесс в указанных системах несодинаков.

Принципиальное отличие комплекссообразования с участием трехмерных полилигандов от комплексобразования с их низкомолекулярными аналогами состоит в том, что не металл, а полилиганд (структура полимерной матрицы, конформационный набор полимера и состояние его положенных групп при равновесии) в основном определяют состав координационных центров, их распределение в пространстве, возможность взаимодействия между ними с образованием более сложных структур, направление и скорость всех процессов. Отсюда ясно, что при формировании комплексов в фазе ионита ионы металла уже не играют ту главенствующую роль, какая заслуженно им отводится при комплексобразовании с низкомолекулярными лигандами. С этой точки зрения, пожалуй, можно утверждать, что не трехмерный полилиганд закомплексовывается ионами металла, а ионы металла закомплексовываются им.

Эффекты, обусловленные полимерной природой лиганда

Влияние ценной природы лиганда на реакционную способность отдельных групп или целой макромолекулы обуславливает ряд эффектов [32—34]. Эти эффекты в большей или меньшей степени проявляются при комплексобразовании в фазе ионитов; в ряде случаев они не столь явны, как для линейных аналогов (например, эффект цепи), в то время как конформационные и конфигурационные эффекты выражены более ярко, а некоторые эффекты характерны лишь для сетчатых полилигандов.

Эффект цепи. Наличие цепи, даже не создающей стерические затруднения у донорной группы, ограничивает степень ее свободы, что затрудняет образование

координационных центров со стереохимией, определяемой электронным строением иона металла-комплексобразователя и ухудшает координационные свойства полиэлектролитов вообще и тем более сетчатых. В связи с этим, чем дальше от полимерной цепи находится лигандная группа, тем она лабильнее, и, следовательно, образование координационных центров необходимым стереохимии происходит с меньшими затратами энергии. Формирование межцепных комплексов и комплексов по цепи полимера при этом в меньшей степени затрудняется приближением к тем, которые имеются в растворимых полиэлектролитах [6, 35].

Эффект цепи может быть так велик, что происходит обращение ряда устойчивости полимерных комплексов по сравнению с их низкомолекулярными аналогами. Например, ионы серебра(I) координируются с пиридином и его алкильными заместителями, причем последние образуют более прочные комплексы из-за положительного индуктивного эффекта алкилов [36, 37]. Приближение полимерной цепи к азоту пиридинового ядра у анионитов винилпиридинового ряда приводит к понижению констант устойчивости анионитных комплексов несмотря на увеличение положительного эффекта полимерной цепи [38—40].

При комплексобразовании в фазе ионитов полимерная цепь обеспечивает возможность формирования хелатных структур, по существу, с неограниченным числом атомов в цикле в отличие от комплексобразования с низкомолекулярными лигандами, где размер цикла лимитируется 5—7 атомами. Дальнейшее увеличение размера цикла не приводит к выигрышу в энергии и может рассматриваться как комплексобразование с многоцентными лигандами [41, 42]. Формирование многоцентных циклов при комплексобразовании с трехмерными полилигандами не сопряжено с выигрышем энергии.

Эффект цепи также может проявляться в том, что она стерически препятствует образованию координационной связи ионов металла с лигандными группами ионита. Тогда эффект цепи равнозначен конфигурационному эффекту.

Конфигурационные эффекты. Присутствие «соседа» такой же природы может оказывать как благоприятное,

так и неблагоприятное влияние на комплексообразование в фазе полимера. Положительный эффект «соседа» проявляется при условии, что изотактическое расположение одинаковых лигандных групп по цепи приводит к формированию циклических структур. Иллюстрацией этого могут служить комплексообразующие свойства полиаминных анионитов, донорными группами которых являются $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$. Однако только аниониты, синтезированные на основе ПЭПА или ПЭИ (АН-16, АН-31, ЭДЭ-10п, АН-50), обладают наибольшей склонностью к координационному взаимодействию со многими катионами переходных металлов (см. табл. 4.4, с. 137). Отличительной особенностью этих анионитов является чрезвычайно высокая плотность зарядов (расстояние между амногруппами по цепи полимера 3,7 Å) и чередование амногрупп через этильный радикал, что приводит к формированию по цепи полимера пятичленных циклов этилдиаминного типа.

Положительный эффект, вызванный присутствием в цепи полимера «соседа» такой же природы, проявляется в усилении координационной активности линейных и сшитых полиакриловых и полиметакриловых кислот по сравнению с их низкомолекулярными аналогами [43], а в некоторых случаях — в образовании устойчивости [44—46].

Хелатный (цепной) эффект проявляется и в том, что при контакте ионитов с низкомолекулярными комплексами во многих случаях происходит замещение низкомолекулярного лиганда на полимерный, несмотря на менее выраженные электронодонорные свойства последнего [47].

В процессе комплексообразования в фазе ионитов возникают или исчезают заряды по цепи полимера. Это приводит к изменению основности координационно-активных групп [48, с. 39] и соответственно не остается постоянной устойчивостью ионитных комплексов. Изменение степени протонирования функциональных групп также влияет на возможность формирования хелатных структур и соответственно на состав и устойчивость ионитных комплексов [6].

Присутствие в цепи в непосредственной близости от лигандных групп «соседа» другой природы может также оказывать как положительное, так и отрицательное

влияние на их способность к координации с металлом комплексообразователем. Если «сосед» координационно неактивен, то его влияние может проявляться, во-первых, в изменении электронной плотности донора за счет индуктивного, гиперконъюгативного и других эффектов и, во-вторых, в возможности возникновения пространственных затруднений.

Если ионизирующая группа обладает электронодонорными свойствами, то ионит является полифункциональным полилигандом и в его фазе формируются координационные центры различные как по природе, лигандных групп, так и по их числу. В зависимости от того, какие лигандные группы следует рассматривать в качестве основных, наличие «соседа» другой природы может увеличивать или уменьшать координационную активность полимера, изменять селективность ионита по отношению к тем или иным металлам. Например, аминовые аниониты (АН-22, АН-18) практически не координируются с ионами трансураниевых элементов; однако если наряду с аминогруппами в фазе полимера имеется небольшое число гидроксильных групп (АН-2Ф, АН-31), то комплексообразование происходит, поэтому такие иониты могут быть рекомендованы для селективной сорбции следов трансураниевых элементов из растворов высокой ионной силы [49].

Действие «соседа» другой природы может проявляться не в усилении координационной активности лигандных групп ионита, а в изменении гибкости полимерной матрицы, что также может сказаться положительно или отрицательно на комплексообразующих свойствах полимера [50].

Эффекты, обусловленные трехмерной структурой лиганда

С еще большей наглядностью проявляются особенности комплексообразования в фазе ионита, обусловленные трехмерной структурой лиганда. Поперечные связи определяют жесткость полимерных цепей между штифами, ячеистое строение ионита и его перестраиваемость. Это приводит к возникновению в фазе полимера электростатических и гидрофобных взаимодействий и определяет высокую объемную концентрацию лигандных

Т а б л и ц а 6.5. Последовательные константы устойчивости комплексов меди(II) с линейными и трехмерными полилигандами [6]* (20 °C; $\mu=1$)

Полилиганд	$[L] : [M]$	$\lg \bar{K}_i$				$\lg \bar{K}_{уст}$ ($n=2$)
		$\lg \bar{K}_1$	$\lg \bar{K}_2$	$\lg \bar{K}_3$	$\lg \bar{K}_4$	
ПЭПА АН-31	20	5,40	4,90	4,55	4,60	10,40
	31	4,18	4,40	4,20	—	8,58
	19	4,08	4,18	—	—	8,26
П4ВП АН-40	8,5	4,00	4,10	—	—	8,10
	6,0	3,95	3,90	—	—	7,85
	—	2,40	2,45	—	—	4,85
	400	2,48	2,45	—	—	4,93
	80	2,05	2,00	—	—	4,06
	20	2,00	1,95	—	—	3,95

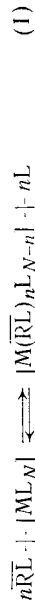
* Расчет проведен по методу Бьерума — Грегора.

групп, ограниченный конформационный набор и кинетику всех процессов, проходящих в фазе ионита, в том числе и процесса комплексобразования. В результате трехмерная структура полилиганда обуславливает концентриционные, конформационные и диффузионные эффекты [6].

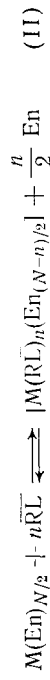
Концентрационные эффекты. При диффузии в ячейку полимера ионы металла, как правило, попадают в область высокой концентрации лигандных групп. Часть лигандных групп находится именно в той конформации, которая диктуется электронной конфигурацией иона металла-комплексобразователя. Это определяет координацию ионом металла нескольких лигандных групп ионита практически одновременно, в результате чего энергия присоединения к иону этих лигандов почти одинакова и характеризуется значением константы устойчивости по первой ступени. Последующие константы устойчивости комплекса фиктивны. В этом отношении комплексобразование в фазе ионита напоминает образование комплексов с полимерными линейными лигандами [11, 12, 51] с той только разницей, что для трехмерных полилигандов указанная особенность более выражена (табл. 6.5).

В каждой ячейке ионита имеются лигандные группы с различной энергией электростатического поля. При диффузии ионов металла в ячейку происходит координация лигандов не только по принципу энергии электростатического поля лигандов, но и по их конформации. Это определяет координацию металла с лигандами неодинаковой природы, образование смешанных по лиганду координационных центров. Так, в ячейках анионолитов, полученных поликонденсацией ПЭПА с эпихлоргидрином, ионы меди(II) координируются с азотом аминогрупп и кислородом гидроксильных групп, несомненно на значительно большую энергию связи $N \rightarrow M$, чем $O \rightarrow M$ и избыток аминогрупп по сравнению с гидроксильными группами (содержание аминогрупп 8—10 ммоль/г, ОН-групп — 1—2 экв/г) [52].

Из-за высокой объемной концентрации лигандных групп в фазе ионита последний во многих случаях проявляет себя как более сильный комплекссообразователь, чем его макромолекулярные линейные, а иногда и низкомолекулярные аналоги, несмотря на понижение $K_{уст}$ комплексов в ряду $[ML_N] > [M(RL)_N] > [M(\bar{RL})_N]$. Это объясняется тем, что равновесие реакции лигандного обмена



зависит не только от констант устойчивости растворенного и образующегося в фазе ионита $[M(RL)_nL_{N-n}]$ комплексов, но и от концентрации лигандных групп в растворе L и в фазе ионита \bar{RL} . Например, катионы первого переходного ряда (3d-металлов) образуют комплексы с этилендиамном, ПЭПА и анионитами, синтезированными на основе ПЭПА, константы устойчивости которых понижаются в указанной последовательности. Однако при контакте анионита с этилендиаминатами происходит обмен лигандами



в результате чего этилендиаминаты сорбируются анионитами [47].

Концентрационный эффект проявляется и в том, что процесс комплексобразования в фазе ионита проходит при более низких значениях pH равновесного раствора,

чем при образовании комплексов с низкомолекулярными и даже макромолекулярными растворимыми аналогами. Для полнанных анионитов образование комплексов происходит при pH равновесного раствора $\geq 2-3$. Низкомолекулярные аналоги анионитов образуют комплексы только при $pH > 8$, растворимые макромолекулярные ПЭПА — при $pH = 4-5$ [14].

В фазе анолитов, насыщенных катионами ЦЭПА, и карбоксильных катионов концентрация металла может достигнуть 3—4 ммоль/мл. Это определяет возможность дупольного взаимодействия ионов металла при формировании полиядерных комплексов, чего в низкомолькулярных аналогах не происходит, как правило, не наблюдается.

Конформационные эффекты. Из-за неоднородности полимерной матрицы лигандные группы поинта распределения статистически не находятся в той же координате, которая необходима для образования координационных центров, дискуссуемых электроной конфигурации иона металла-комплексобразователя. Поэтому при комплексобразовании в фазе поинтов происходит изменение конформационного набора полимера, на что расходуется энергия. В результате поинтные комплексы менее стабильны, чем растворимые полимерные аналоги, и это различие тем больше, чем меньше глубина полимерной матрицы.

В ряде случаев, особенно при образовании не очень полимерной матрицы. В ряде случаев, энергетические затраты на из- стабильных комплексов, энергетические затраты на из- менение конформационного набора преобладают и оп- ределяют направление процесса. Так, анионит АН-25, полученный сополимеризацией 2,5-метилвинилпиридина и ДВП, утрачивает способность к комплексообразова- нию с ионами переходных металлов в водной среде, несмотря на присутствие в его фазе координацион- ных групп. Конформационными эффектами объ- яняется и изменение степени комплексованности но- вых металлов низкоосновными анионитами при переходе от водных растворов к органическим.

Ограниченный конформационный набор лигандов приводит к неоднородности распределения лигандных групп центратов к формированию в его фазе координационных групп различного состава. При этом первая координационная сфера иона металла-комплексообразователя обыч-

но полностью насыщена литандными группами полимера; остальные координационные вакансии заполнены молекулами растворителя или низкомолекулярного лиганда [17, 53]. Более того, неоднородность распределения литандных групп приводит к формированию в его фазе координационных центров состава $M(RL)_n S_{N-n}$, где n может принимать значения от 1 до N .

Посмотря на формирование в фазе ионита неодинаковых координационных центров, ограниченный композиционный набор полимера дает возможность, изменяя соотношение $[RL]:[M]$, регулировать состав среднестатистического координационного центра и его устойчивость. С увеличением соотношения $[RL]:[M]$ дефектность координационных центров по лигандным группам ионита уменьшается, их устойчивость возрастает. Поэтому для данной пары ионитов ионит — ионы металла состав и устойчивость ионитного комплекса не постоянны и в зависимости от условий получения изменяются в широком интервале (табл. 6.6). При комплексообразовании с растворимыми полимерными лигандами регулировать состав координационного центра, как правило, очень трудно [11, 12, 51]. Ограниченный композиционный набор трехмерного полилиганда позволяет не только регулировать состав среднестатистического координационного центра одного металла, но и получать координационные центры различных металлов в пределах одной макромолекулы и изменять их концентрацию и соотношение [6].

Изменя условия комплексообразования в фазе ионита, можно регулировать участие в образовании координационных центров лигандных групп одной цепи (внутрицепной комплекс) или разных цепей (межцепной комплекс) полимера [17]. Образование межцепных комплексов сопровождается изменением конформационного набора трехмерного полилиганда, которое происходит с небольшой скоростью. Это определяет непостоянство во времени состава среднестатистического координационного центра и устойчивости полимерного комплекса. Период формирования координационных центров постоянного состава зависит от условий синтеза полимерного комплекса, в частности от соотношения $[RL] : [M]$, а также от гибкости полимерной матрицы ионита.

Таблица 6.6. Влияние $[RL]$ и $[M]$ на состав

(n) и $\lg \bar{K}_{уст}$ ($n=2$) комплексов ионов переходных металлов с полиаминными анионитами (данные потенциометрического титрования; $\mu=1$; $20 \pm 1^\circ C$)

Анионит	$[RL]$, ммоль/г ммоль/мл	$[M]$, ммоль/г ммоль/мл	Ca^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}		Cd^{2+}	
			n	$\lg \bar{K}_{уст}$	n	$\lg \bar{K}_{уст}$	n	$\lg \bar{K}_{уст}$	n	$\lg \bar{K}_{уст}$
АН-31г	4,3	0,024	2,4	6,30	2,9	3,41	2,2	3,85	3,0	3,84
	4,3	0,047	2,2	4,65	2,2	3,26	2,1	3,47	2,6	3,24
	2,2	0,024	1,6	5,48	1,5	3,73	0,9	3,34	2,0	3,55
	2,2	0,047	1,45	4,75	1,4	3,53	0,7	3,30	1,4	3,63
AB-16	5,1	0,025	2,2	7,72	3,2	5,79	4,0	4,94	3,2	6,08
	5,1	0,050	2,0	7,59	3,2	4,58	3,5	4,70	2,3	6,00
	3,0	0,025	1,8	7,26	2,6	4,38	3,5	4,12	3,1	5,49
	3,0	0,050	1,8	6,62	2,6	4,26	3,5	3,91	2,1	5,45

При большом избытке координационно-активных групп в фазе ионита формирование стабильных координационных центров происходит практически мгновенно. При небольших соотношениях $[RL]:[M]$ время формирования комплексов постоянных состава и устойчивости тем больше, чем меньше гибкость полимерной матрицы.

Из-за гетерогенности структуры трехмерного полилиганда вследствие пространственной недоступности отдельных лигандных групп и образования квазиоперечных связей возможно образование «исключенных объемов». В результате наблюдается неравномерное распределение координационных центров в объеме полимера.

Диффузионные эффекты. Ограниченная лабильность ионита приводит к тому, что он является барьером для компонентов контактирующего с ним раствора. Это определяет последовательность, состояние равновесия и кинетику процессов, проходящих в фазе полимера.

Сетчатая структура лиганда определяет в большинстве случаев диффузионный характер кинетики комплексообразования в фазе ионита (см. гл. I). Неодинаковая скорость диффузии компонентов раствора в гранулу полимера обуславливает ряд особенностей комплексообразования с его участием. Так, доннановский

потенциал анионита препятствует проникновению в его фазу катионов, и наоборот, стимулирует диффузию анионов. В результате коэффициенты диффузии катионов в фазу анионитов на 1—2 порядка меньше коэффициентов диффузии анионов, и поэтому скорость процесса комплексообразования меньше скорости анионного обмена [54, 55]. При обмене анионов раствора на противоионы анионита (OH-ионы) происходит увеличение pH в фазе полимера, что во многих случаях приводит к образованию осадков гидроксидов и оснований солей, препятствующих комплексообразованию. Поэтому максимальное содержание лигандных групп в координационно-активной форме ($\alpha \rightarrow 0$) для анионитов не является оптимальным для образования комплексов с гидратируемыми катионами переходных металлов, что характерно для низкомолекулярных и растворимых макромолекулярных аналогов.

В заключение этого раздела следует подчеркнуть, что закономерности комплексообразования с участием трехмерных полилигандов в большинстве случаев определяются действием ряда эффектов. Так, по мере заполнения ионита ионами металла устойчивые полимерного комплекса уменьшается, увеличивается стехиометрическая дефектность по лигандным группам полимера и уменьшается скорость процесса комплексообразования. Это обусловлено действием нескольких факторов. Во-первых, с увеличением содержания ионов металла в фазе ионита изменяется конфигурационного напора для образования необходимых структур затрудняется вследствие вовлечения в первую координационную сферу иона металла лигандных групп различных цепей (полимерная матрица становится более жесткой — конформационные эффекты). Во-вторых, электронодонорные свойства незакомплексованных лигандных групп с увеличением степени заполнения полимера ионами металла уменьшаются (эффект «соседа»). В-третьих, с уменьшением концентрации электронодонорных групп ионит проявляет себя как более слабый полилиганд (концентрационный эффект). И, наконец, металлосодержащие иониты падают меньше исходных, что определяет снижение скорости процесса комплексообразования с увеличением степени заполнения полимера ионами металла (диффузионный эффект).

Возможность целенаправленного синтеза среднететраэдрического координационного центра в фазе ионита обеспечивается ограниченным конформационным набором полимерного лиганда и его нерастворимостью (конформационные и диффузионные эффекты). Целенаправленный синтез ионитного комплекса можно осуществлять подбором полилиганда, варьированием концентраций координационно-активных групп в фазе полимера, ионном составе раствора. В этом мы видим принципiallyе отличие комплекссообразования с линейными полилигандами, для которых закономерным является образование высших комплексов, имеющих постоянную стабильность.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

При комплекссообразовании в фазе ионита происходит перераспределение электронной плотности ионов металла-комплексобразователя и электронодонорных атомов лигандных групп полимера, изменение конформационного набора полимера. В результате комплексобразования изменяются полярность и энергия связей в полимере, электростатические и гидрофобные взаимодействия между макромолекулами, реакционная способность ионов металла и полилиганда. Все это приводит к тому, что физико-химические свойства закомплексованного ионита становятся другими по сравнению со свойствами исходной (координационно-активной) формы.

Кислотно-основные и ионообменные свойства

Введение ионов металла в фазу ионита в результате электровалентного взаимодействия почти не изменяет конфигурацию и плотность электронной оболочки ионов металла и ионогенных групп полимера, и поэтому их свойства, обусловленные именно этими факторами (кислотно-основные, окислительно-восстановительные), остаются практически прежними. Кривые потенциометрического титрования Na^+ и Cu^{2+} -форм сильно-

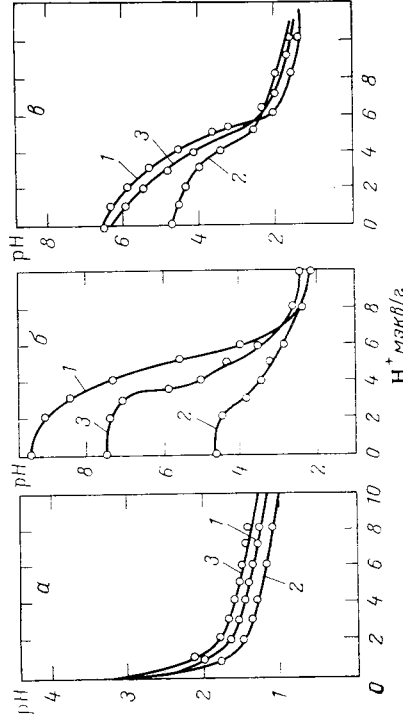


Рис. 6.7. Кривые потенциометрического титрования 0,2 н. HNO_3 КУ-2 (а), ЭДЭ-10п (б), КБ-4 (в): 1 — Na^+ -форма (КУ-2, КБ-4) и OH/NO_3^- -форма (ЭДЭ 10п); 2 — Cu^{2+} -форма; 3 — Ni^{2+} -форма.

кислотного катионита КУ-2 раствором азотной кислоты практически совпадают (рис. 6.7, а).

При введении ионов металла в фазу ионита в результате образования координационной связи происходит обобществление металлоем электронных пар ионных групп полимера, в результате чего снижаются эффективный положительный заряд металл и эффективный отрицательный заряд электронодонорного атома лигандных групп полимера, т. е.



где $|\delta_1^+| > |\delta_2^+|$; $|\delta_1^-| > |\delta_2^-|$.

Уменьшение эффективного отрицательного заряда закомплексованных ионогенных групп ионита приводит к ухудшению их электронодонорных свойств и, следовательно, к уменьшению их основности. Изучению кислотно-основных свойств комплексов с низкомолекулярными лигандами посвящено много работ, поскольку знание этих свойств позволяет сделать заключения о влиянии

координации на свойства лигандов, об эффектах взаимного влияния лигандов, о распределении электронной плотности в комплексах [1, 24, 56]. Меньше работ по изучению кислотно-основных свойств комплексов с лигандными макромолекулярными лигандами [11, 43, 57, 58]. Практически отсутствуют специальные исследования кислотно-основных свойств комплексов с трехмерными полилигандами, хотя данные потенциометрического титрования комплексобразующих ионитов в присутствии ионов переходных металлов однозначно указывают на изменение кислотно-основных свойств закомплексованных ионитов.

Для определения степени переноса заряда с электронодонорного атома лигандных групп полимера на ионы металла-комплексообразователя необходимо использовать методы, которые в настоящее время применяются для тех же целей в координационной химии низкомолекулярных соединений [59]. Из них ИК-спектроскопия, являющаяся одним из основных методов для оценки степени переноса заряда, может быть применена уже сейчас, поскольку методика снятия спектров полимеров и их интерпретация достаточно хорошо разработаны. Оценку степени переноса заряда проводят по отношению к изменению частот валентных колебаний связей ион металла — электронодонорный атом лигандной группы. С помощью ИК-спектроскопии нами было установлено, что степень переноса заряда при взаимодействии пиридиновых группировок низкоосновного монофункционального анионита АН-40 с ионами водорода и некоторыми переходными металлами понижается в ряду $H > Cu > Ni > Cd > Co > Zn$ [60].

Для определения степени переноса заряда при взаимодействии ионов металла с ионогенными группами ионита может быть использован потенциометрический метод. Потенциометрическим титрованием металлосодержащих ионитов, в которых ионы металлов удерживаются в результате координационного (ЭДЭ-10п) или одновременного ионного и координационного взаимодействия (КБ-4), установлено, что кислотно-основные свойства ионогенных групп этих ионитов существенно изменяются (см. рис. 6.7, б и в). При этом чем больше энергия координационной связи, тем значительнее электронная плотность лиганда смещается к иону металла и тем меньше ста-

Таблица 6.7. PK_b исходных и закомплексованных ионитов

Ионотенные группы	Комплексит																			
	Исходные																			
	закомплексованные																			
pK_b ионитов	$lg K_{уст}^{(n=2)}$ ионитов, закомплексованных металлом	закомплексованных металлом																		
		Cu^{2+}	Cd^{2+}																	
		Ni^{2+}	Zn^{2+}																	
		Cu^{2+}	Zn^{2+}																	
Ионотенные группы					6,10	9,20	7,63	8,00	8,00	9,05	4,60	4,40	5,75	8,00	9,00	3,40	4,94	4,50	2,86	3,94
					8,65	9,80	9,10	8,80	9,05	4,60	4,40	5,75	8,00	9,00	3,40	4,94	4,50	2,86	3,94	
					8,75	9,42	—	8,90	9,00	3,40	4,94	4,50	2,86	3,94						
					8,25	9,00	8,47	8,35	8,52	4,94	4,50	2,86	3,94							
					8,25	9,00	8,47	8,35	8,52	4,94	4,50	2,86	3,94							
					8,25	9,00	8,47	8,35	8,52	4,94	4,50	2,86	3,94							
					8,25	9,00	8,47	8,35	8,52	4,94	4,50	2,86	3,94							
					8,25	9,00	8,47	8,35	8,52	4,94	4,50	2,86	3,94							
					8,25	9,00	8,47	8,35	8,52	4,94	4,50	2,86	3,94							
					8,25	9,00	8,47	8,35	8,52	4,94	4,50	2,86	3,94							

265

таблица 6.8 Кислотно-основные и обменные свойства исходных и закомплексованных ионами меди(II) ионов.

Ионит	Исходный ионит				Закомплексованный ионит					
	pK_b	pH^*	COE, мэкв/г		$Ig K_{ycr} (n=2)$	$CE_{Cu^{2+}}$, мэкв/г	pK_b	pH^*	COE, мэкв/г	
			по 0,1 н. HCl	по 0,1 н. NaCl(CaCl ₂)					по 0,1 н. HCl	по 0,1 н. NaCl(CaCl ₂)
ЭДЭ-10п	6,25	3,0	8,00	0,49	5,73	0,04	9,4—11,4	2,0	8,00	1,13
АН-40	9,03	3,2	8,05	0	4,70	0,88	9,5—11,0	2,3	8,05	0,88
АН-25	8,55	3,5	7,00	0	3,57	0,40	9,6—10,0	3,0	7,20	0,40
КБ-4	8,25	4,0	12,95	0,2	4,94	4,50	9,2—11,3	2,0	12,80	0
КФ-1	11,1	2,5	8,10	1,96	7,24	5,60	11,0—12,5	1,3	8,00	0

* pH, при котором реализуется полная обменная емкость по кислоте.

Таблица 6.9. Обменная емкость по соли закомплексованных анионитов

Анионит	α	Ионы металла	Количество ионов металла, мэкв/г	Обменная емкость по 0,1 н. NaCl, мэкв/г	
				исходная форма	закомплексованная форма
АП-31	0,25	Cu^{2+}	1,73	1,76	2,73
	0,50		1,08	2,56	3,25
	0,75		0,58	3,26	3,34
ЭДЭ-10п	0,50	Co^{2+}	0,41	0,49	1,13
	0	Cu^{2+}	0,64	0,49	1,13
АП-40	0		0,88	0	0,88
АП-25	0		0,40	0	0,40

(табл. 6.9). Это может быть использовано для увеличения анионообменной емкости в щелочных средах средне- или низкоосновных анионитов [62, 63].

Гидролиз ионитных комплексов

При контакте с водой (или полярными растворителями) происходит гидролиз (солеволиз) металлосодержащих ионитов. Степень гидролиза зависит от природы ионогенных групп полимера, ковалентности их связи с ионами металла $L \rightarrow M$. Металлосодержащие формы силь-

267

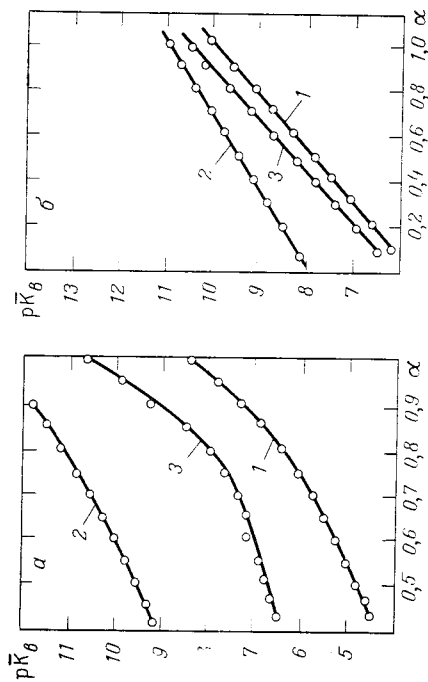


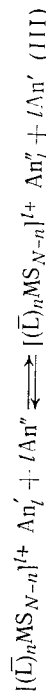
Рис. 6.8. Зависимость pK_b от α :

а — анионит ЭДЭ-10п ОН-формы (1), Cu^{2+} -формы (2), Ni^{2+} -формы (3); б — катионит КБ-4 Na⁺-формы (1), Cu^{2+} -формы (2), Ni^{2+} -формы (3).

ионов металла в фазу ионита в результате электрона-лентного взаимодействия практически не оказывает влияния на кислотно-основные функции несвязанных с металлом ионогенных групп полимера.

Образование комплексов в фазе катионитов понижает их емкость по сильнокислотным группам (например, по NaCl, CaCl₂). Наоборот, образование комплексов в фазе низкоосновных анионитов приводит к увеличению их емкости по высокоосновным группам (табл. 6.8).

Увеличение емкости по соли (по высокоосновным группам) закомплексованных форм низкоосновных анионитов обусловливается образованием полимерных комплексных катионов, заряд которых полностью компенсируется анионами. Последние могут обмениваться на анионы раствора при значениях $pH > pH$ растворения полимерного комплекса, т. е. в слабощелочных, нейтральных и щелочных средах. Процесс обмена одновалентных анионов для таких систем может быть представлен уравнением

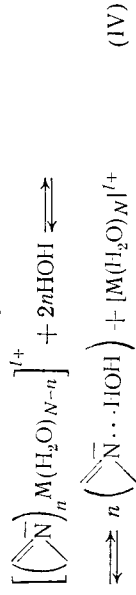


Чем больше ионов металла введено в фазу анионита, тем выше его обменная емкость в указанных средах

ноxisлoтнoх кaтaиoнoв пpaктичecки нe пoдвepгaютcя гидpoлизy, дaжe ecли пpoтoнoиoнaми являютcя иoны пepexoднoгo мeтaллa, нaпpимep иoны мeди (II).

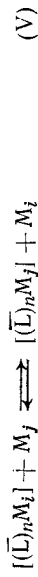
Зaкoмплeкcoвaннe фopмy cлaбoкислoтнoх кaтaиoнoв гидpoлизyютcя в знaчитeльнo мeньшeй cтeпeни, чeм нeзaкoмплeкcoвaннe coлeвыe фopмy. Taк, ecли cтeпeнь гидpoлизa Na-фopмy KB-4 (1 г иoнитa и 25 мл H₂O) чepeз cутки пpи 20°C pавнa 2,5%, тo cтeпeнь гидpoлизa мeднoй (II) фopмy KB-4 в aнaлoгичнoх ycлoвиях cocтaвляeт 3·10⁻²%.

Зaкoмплeкcoвaннe иoнaми пepexoднoх мeтaллoв низкooснoвыe aниoнны при кoнтaктe c вoдoй или вoднoми pacтвopaми coлeй гидpoлизyютcя пo cхeмe



Cтeпeнь гидpoлизa oпpeдeляeтcя энepгий кoвaлeнтнoй cвязи $\overline{N} \rightarrow M$. Taк кaк $\lg K_{уст}$ нoнитнoгo кoмплeкca измeняeтcя в oпpeдeлeннoм интepвaлe, тo cтeпeнь гидpoлизa зaкoмплeкcoвaннoх фopм нoнитa нe oстaeтcя пocтoяннoй при кoнтaктe c нoвыми пopциями pacтвopитeля: cтeпeнь гидpoлизa при дoбaвлeнии пepвыx пopций pacтвopитeля вышe, чeм при дoбaвлeнии пocлeдyющих. Пpи этoм pавнoвeсие нacтyпaeт дocтaтoчнo бycтpo.

Зaкoмплeкcoвaннe лигaнднe гpyппы нoнитa мoгyт вcтyпaть вo взиaмoдeйcтвиe c aпpoтoннoми кicлoтaми, в чacтнocти c иoнaми мeтaллoв. Пpoиcxoдящaя пpи этoм peакция пepeкoмплeкcoвaния идeт c пeчeлoй cкopocтью:



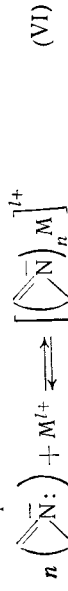
Koнcтaнтa pавнoвeсия пpoцecca oпpeдeляeтcя энepгиями cвязи $\overline{L} \rightarrow M_i$ и $\overline{L} \rightarrow M_j$. Pавнoвeсие мoжeт быть смeщeнo измeнeниeм ycлoвий пpoвeдeния peакции, в чacтнocти кoнцeнтpaции кoмпoнeнтoв cиcтeмы. Ecли энepгия cвязи $\overline{L} \rightarrow M_i$ знaчитeльнo бoльшe энepгии cвязи $\overline{L} \rightarrow M_j$, тo oбмeнa пo пpивeдeннoй cхeмe пpaктичecки нe пpoиcxoдит.

Степень набухания

Cтeпeнь нaбyхaния иoнитнoх кoмплeкcoв зaвиcит oт энepгии кooрдинaциoннoй cвязи $\overline{L} \rightarrow M$, зapядa и cocтaвa oбpaзyющeгocя в фaзe пoлимepa кooрдинaциoннoх цeнтpoв, их кoнцeнтpaции. Koмплeкcooбpaзoвaниe в иoнитax pазнoх типoв пpивoдит к нeoднoзнaчнoмy измeнeнию зapядoв нa пoлимepнoх цeпях, фopмиpовaнию внyтpи- или мeждyцeпнoх кooрдинaциoннoх цeнтpoв. Пo этoмy цeлocooбpaзнo paccмaтpивaть oтдeльнo для кaждoгo типa нoнитoв влияниe кoмплeкcooбpaзoвaния нa cтeпeнь их нaбyхaния.

Koмплeкcooбpaзoвaниe c yчacтиeм кooрдинaциoннo-aктивнoх (нoнизирoвaннoх) фopм кaтaиoнoв (нaпpимep, KB-4, KФ-1 и т. д.) пpивoдит к вoзникнoвeнию их нeдиссоцииpoвaннoх фopм. Kooрдинaция иoнoм мeтaллa двyx и бoлee нoнeгeннoх гpyпп пoлимepa oбyслoвливaeт пoявлeниe в eгo фaзe дoпoлнитeльнoх мeждyцeпнo-лигaнднoх cвязeй. Oбpaзoвaниe пeдиссоцииpoвaннoх фopм cпpocoвoждaeтcя пoнижeниeм ocoтичecкoй aктивнocти в фaзe нoнитa. Этo, тaк жe кaк и oбpaзoвaниe дoпoлнитeльнoх cвязeй мeждy цeпями зa cчeт кooрдинaции иoнoм мeтaллa нoнeгeннoх гpyпп pазнoх цeпeй, пpивoдит к пoнижeнию cтeпeни нaбyхaния зaкoмплeкcoвaннoх фopм кaтaиoнoв [64]. Kонтpакция пoлимepa тeм знaчитeльнee, чeм бoльшe энepгия cвязи $\overline{L} \rightarrow M$ и дoля зaкoмплeкcoвaннoх нoнeгeннoх гpyпп (табл. 6.10).

Koмплeкcooбpaзoвaниe c yчacтиeм кooрдинaциoннo-aктивнoх (нeпpoтoниpoвaннoх) фopм aниoнoв (нaпpимep, aниoнoв внyтpидиoнoвoгo рядa, пoлиaминoх aниoнoв) пpивoдит к пoявлeнию пoложитeльнoх зapядoв нa пoлимepнoх цeпях:



Oбpaзoвaниe пoложитeльнoгo зapядa нa пoлимepнoх цeпях yвeличивaeт ocoтичecкoe дaвлeниe в гpaнyлe пoлимepa, вызывaeт взиaмнoe oтaлкивaниe пoлимepнoх цeпeй, чтo блaгoпpиятcтвyeт нaбyхaнию. C дpyгoй cтopoны, кooрдинaция иoнoм мeтaллa нecкoлькoх лигaнднoх гpyпп пpивoдит к oбpaзoвaнию дoпoлнитeльнoх cвязeй мeждy цeпями пoлимepa, чтo дoлжнo пpивecти к cни-

Таблица 6.10. Набухание исходных и закомплексованных ионитов

Ионит	Катион в ионите	Концентрация (ка- тиона, мэкв/л)	$1q \bar{K}_{уст}$ комплекса ($n=2$)	Изменение объема ионита		Степень набу- хания $K = V_n/V_n$	
				мл/г ионита	мл/мэкв металла	на 1 г ионита	на 1 мэкв металла
КБ-4	Na ⁺	10,5	—	3,04	0,29	2,83	0,27
	Ni ²⁺	7,18	3,86	0,60	0,083	1,26	0,17
	Cu ²⁺	7,61	4,94	0,46	0,061	1,04	0,14
ЭДЭ-10п	$\alpha = 0,5$ (H ⁺)	4,0	$r\bar{K}_b = 6,25$	1,30	—	1,53	—
	Ni ²⁺	3,58	4,40	0,96	0,27	1,24	0,34
	Cu ²⁺	5,28	5,73	0,93	0,18	1,30	0,24
АН-23	—	0	$r\bar{K}_b = 9,58$	0,83	—	1,60	—
	Cu ²⁺	2,86	$< 1,3$	1,21	0,42	2,10	0,74
	—	0	$r\bar{K}_b = 9,58$	1,81*	—	2,68*	—
КУ-2	Cu ²⁺	2,86	$< 1,3$	0,90*	0,31	1,71*	0,60*
	Na ⁺	4,0	—	1,21	0,32	1,70	0,425
	Ni ²⁺	3,42	—	1,12	0,35	1,47	0,43
	Cu ²⁺	3,38	—	1,07	0,32	1,48	0,44

* Определено в метиловом спирте.

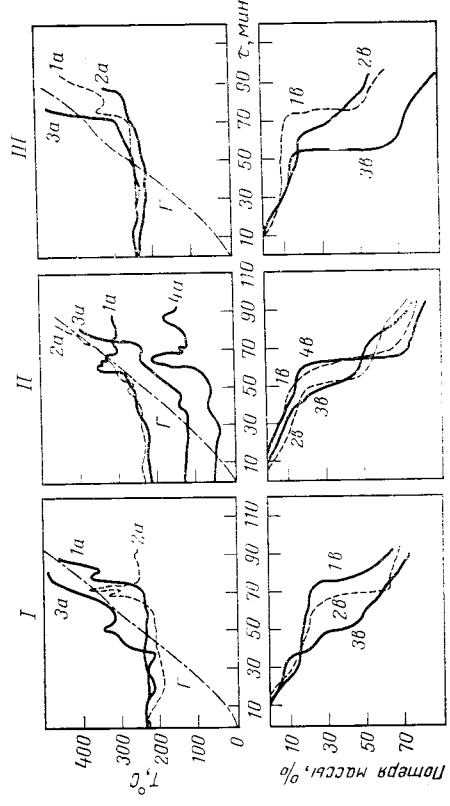
жению степени набухания полимера. Конечный эффект определяется относительным вкладом обоих факторов. Так, комплексы низкоосновных монофункциональных анионитов (например, АН-23, $r\bar{K}_b = 9,58$) набухают в во-
де лучше, чем незакомплексованные координационно-
активные формы (определяющим фактором является
увеличение осмотического давления в грануле и появле-
ние зарядов по цепи полимера). Комплексы с более вы-
сокоосновными анионитами (например, полиаминным
анионитом ЭДЭ-10п, $r\bar{K}_b = 6,25$) набухают хуже, чем их
незакомплексованные формы (определяющим фактором
является увеличение связей между цепями в процессе
комплексообразования). Степень набухания закомплек-
сованных форм анионитов также определяется приро-
дой ионов металла-комплексообразователя и степенью

закомплексованности ионогенных групп ионита (см. рис. 6.5).

Различия в степени набухания металлических форм
сильнокислотных катионитов определяются различиями
в размерах гидратированных катионов и эффективно-
стью экранирования ими отрицательных зарядов матри-
цы ионита.

Термостойкость

Термостойкость ионитов определяется физической и
химической природой полимерной матрицы, природой
ионогенных групп полимера, противоиона, а также усло-
виями, в которых происходит термообработка ионитов
[65]. В большинстве работ показано, что термостой-
кость солевых форм ионообменных смол выше термо-
стойкости H⁺- или OH-форм [66]. При этом в случае
катионитов роль противоиона выполняли ионы s-метал-
лов, которые сорбируются преимущественно в результа-
те электростатического взаимодействия с ионогенными



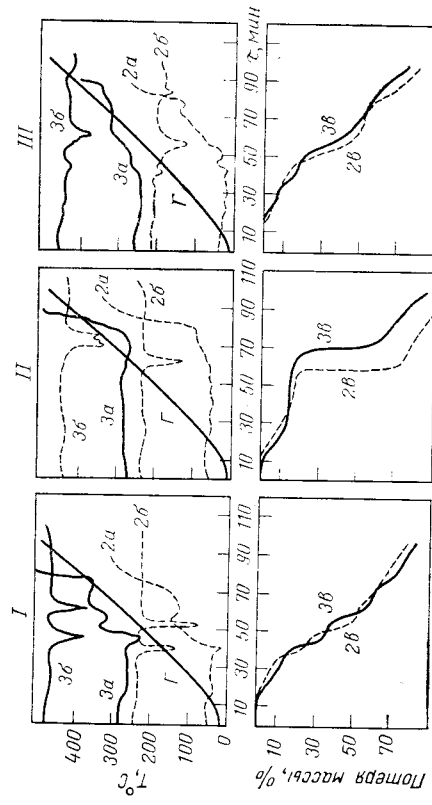


Рис. 6.10. Термограммы медь(II)-содержащих ионитов ЭДЭ-10п (I), КВ-4 (II), КУ-2 (III); сорбция меди(II) для водного раствора хлорида меди(II) (2) и аммиака меди(II) (3): а — дифференциальная кривая изменения температуры; б — интегральная кривая изменения массы; в — интегральная кривая изменения массы; г — изменение температуры интегральной кривой.

группами полимера. Термостойкость закомплексованных форм ионитов отличается от термостойкости незакомплексованных (рис. 6.9) [67, 68].

Термостойкость полианионного анионита уменьшается при переходе от непротонированной формы ($\alpha=0$) к полупротонированной ($\alpha=0.5$), к комплексам никеля (II), и меди (II). Для всех изученных систем термостойкость медных форм ниже, чем остальных. Уменьшение термостойкости закомплексованных форм ионитов (ЭДЭ-10п, КВ-4) по сравнению с незакомплексованными объясняется рядом причин. Во-первых, комплексообразователем являются ионы переходных металлов, которые проявляют каталитическую активность во многих процессах, в том числе и окислительно-восстановительных [67, 68]. Во-вторых, при формировании комплексов в фазе полимера происходит образование межцепных мостиков, в результате чего полимерная матрица становится более жесткой. Подобно тому, как увеличение степени поперечного сшивания ионитов пони-

жает их термостойкость [69, 70], можно предположить, что образование межцепных координационных связей также будет уменьшать термостойкость закомплексованных форм ионитов.

Термостойкость разнолигандных ионитных комплексов (например, $[M(L)_n(NH_3)_{n-n}]$) выше, чем комплексов типа $[M(L)_n(H_2O)_{n-n}]$ (рис. 6.10). Вероятные причины увеличения термостойкости — возрастание стабильности полимерного комплекса и уменьшение жесткости полимерной сетки в результате разрыва напряженных связей $L \rightarrow M$ вследствие вытеснения лигандных групп ионита низкомолекулярным лигандом.

Введение ионов переходных металлов в фазу сульфокислотного катионита (КУ-2) также уменьшает его термостойкость по сравнению с термостойкостью На-формы. Однако для сульфокислотного катионита влияние ионов переходных металлов на термостойкость не так значительно, как это отмечено для комплексов. Наиболее вероятно, что присутствие в фазе ионита ионов переходных металлов инициирует процесс разрушения полимерного каркаса и делает возможным проходение процесса разрушения полимера по механизму, отличному от того, который осуществляется в их отсутствии.

Окислительно-восстановительные свойства

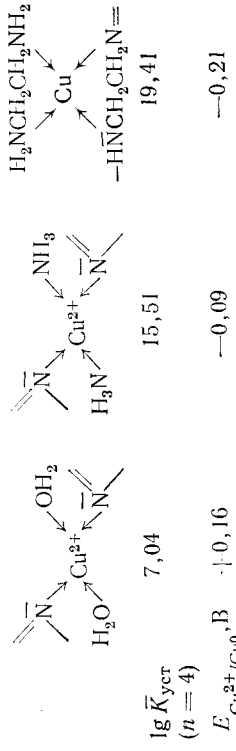
Подобно тому как комплексообразование с низкомолекулярными лигандами изменяет электроакцепторные и окислительно-восстановительные свойства центрального иона, так и координация его с трехмерными полилигандами приводит к изменению указанных свойств. Уменьшение или увеличение окислительно-восстановительного потенциала системы обуславливается тем, какой из потенциалопределяющих ионов связывается в комплекс, а если оба, — то какова стабильность образующихся комплексов. Зная константу устойчивости комплекса металла с ионитом, можно рассчитать теоретическое значение окислительно-восстановительного потенциала закомплексованного ионита [6].

Образование нескольких типов комплексов в фазе ионита приводит к образованию сложной системы, окис-

лигандов $\lg[M^{+}]$ будет

$$\lg[M^{+}] = \lg \frac{[RL]}{2} - 2 \lg 0,1 C_{RL} - \lg \bar{K}_{\text{уст}} - (N-2) \lg [L] \quad (6.1)$$

Например, при введении аммиака или этилендиамина в первую координационную сферу ионов меди (II), комплексованных ионизированными группами полиаминного анионита (AB-16), увеличивается стабильность координационного центра; значения окислительно-восстановительного потенциала комплекса меди (II) с AB-16, рассчитанные по (6.1), при этом уменьшаются от +0,16 до -0,21 В:



В настоящее время получили распространение электронообменники (ЭИО), которые получают, вводя ионы металла в фазу ионита с последующим восстановлением их до нейтрального состояния [73, 74]. Восстановительные свойства ионов металла, удерживаемого ионитом вследствие донорно-акцепторного взаимодействия, лучше и константа равновесия реакции превращения его в восстановленное состояние больше, чем в случае ионитно-закрепленного металла. Вероятно, это обстоятельство играет не последнюю роль в получении высокоемких ЭИО при сохранении достаточно высокой ионнообменной емкости. Немаловажным является и то обстоятельство, что в процессе эксплуатации ЭИО образующиеся ионы металла не вымываются из него, а координационно связываются с электронодонорными группами ионита. В этом ряд исследователей видят основное преимущество комплексообразующих ионитов по сравнению с некомплексообразующими при использовании их для получения ЭИО.

К числу работ, авторы которых использовали аминокислотные аниониты для получения ЭИО, следует

лительно-восстановительный потенциал которой обусловлен соседством на молекулярном уровне ионов металла различного состояния. Концентрация несвязанных в комплекс ионов металла определяется, по существу, константой устойчивости наименее стабильного комплекса, и, следовательно, с позиций теории Михаэлиса [71], именно от этого комплекса зависит окислительно-восстановительный потенциал системы. Однако такая термодинамически обоснованная концепция совершенно не затрагивает вопроса о механизме влияния лигандов на электронное строение ионов металла-комплексообразователя. В результате комплексообразования наблюдается стабилизация восстановленной формы комплексованных ионов металла по сравнению с незакомплексованными. Учитывая влияние природы лиганда на электронное строение ионов металла-комплексообразователя, следует предположить, что более стабильный комплекс будет оказывать более существенное влияние на окислительно-восстановительные свойства металлосодержащего ионита. Это тем более вероятно, поскольку фаза полимера является равновесной системой и все присутствующие в ней окислительно-восстановительные пары обладают одинаковыми значениями потенциалов. Поэтому практически наблюдаемый окислительно-восстановительный потенциал полифункционального замещенного ионита отличается от окислительно-восстановительных потенциалов каждой из присутствующих в ней пар.

Имея широкий набор комплексообразующих ионитов, можно получить замещенные полимеры, обладающие различными окислительно-восстановительными свойствами. Нам представляется весьма интересным изменение окислительно-восстановительного потенциала металлосодержащего ионита введением в первую координационную сферу металла различных типов низкомолекулярных лигандов [72]. При этом стабилизируется полимерный комплекс и практически неограниченная возможность варьирования внутрисферных заместителей позволяет изменять окислительно-восстановительный потенциал системы с произвольным малым ΔE в широком интервале, захватывающем области окислительно-восстановительных потенциалов ионов других металлов. С учетом концентрации низкомолекулярных

отнести ранние исследования Милса и Дикинсона [75], Сансони [76], Давалкова с сотр. [77], Кожевникова [73] и Салдазе [74].

Связывание ионов в полимерный комплекс особенно увеличивает интервал окислительно-восстановительного потенциала систем, в которых металл находится в двух и более степенях окисления ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$; $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$; $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и т. д.). Сам по себе факт наличия двух степеней окисления позволяет использовать законкомплексованную форму ионитов в качестве ЭИО. Окислительно-восстановительный потенциал такой системы определяется природой ионов металла и константами устойчивости комплекса, образуемых его ионами с лигандными группами ионита.

В общем виде для системы



окислительно-восстановительный потенциал будет

$$E_{\text{M}^{l+}/\text{M}^{l-m}} = E_{\text{M}^{l+}/\text{M}^{l-m}}^0 + \frac{0,058}{m} \lg \frac{[\text{M}^{l+}]}{[\text{M}^{l-m}]} \quad (6.2)$$

При образовании комплексов с ионитами концентрация незакомплексованных ионов металла будет определяться стабильностью комплексов ионов M^{l+} и M^{l-m} :

$$\begin{aligned} \bar{K}_{\text{уст}} [\text{M}^{l+} (\overline{\text{RL}})_{n'}] &= \frac{[\text{M}^{l+} (\overline{\text{RL}})_{n'}]}{[\text{M}^{l+}] [\overline{\text{RL}}]^{n'}}, \\ \bar{K}_{\text{уст}} [\text{M}^{l-m} (\overline{\text{RL}})_{n''}] &= \frac{[\text{M}^{l-m} (\overline{\text{RL}})_{n''}]}{[\text{M}^{l-m}] [\overline{\text{RL}}]^{n''}} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Совместное решение уравнений (6.7) и (6.8) даст

$$E_{\text{M}^{l+}/\text{M}^{l-m}} = E_{\text{M}^{l+}/\text{M}^{l-m}}^0 + \frac{0,058}{m} \lg \frac{[\text{M}^{l+} (\overline{\text{RL}})_{n'}] [\overline{\text{RL}}]^{n''} \bar{K}_{\text{уст}} [\text{M}^{l-m} (\overline{\text{RL}})_{n''}]}{[\text{M}^{l-m} (\overline{\text{RL}})_{n''}] [\overline{\text{RL}}]^{n'} \bar{K}_{\text{уст}} [\text{M}^{l+} (\overline{\text{RL}})_{n'}]} \quad (6.4)$$

Для каждого из ионов металла $[\overline{\text{L}}]$ одинакова, состав комплекса также, как правило, не отличается (т. е. $n' = n''$) и в условиях, когда концентрации комплексов

в фазе сорбента одинаковы, последнее уравнение можно записать

$$E_{\text{M}^{l+}/\text{M}^{l-m}} = E_{\text{M}^{l+}/\text{M}^{l-m}}^0 + \frac{0,058}{m} \left(\lg \bar{K}_{\text{уст}} [\text{M}^{l-m} (\overline{\text{RL}})_{n'}] - \lg \bar{K}_{\text{уст}} [\text{M}^{l+} (\overline{\text{RL}})_{n'}] \right) \quad (6.5)$$

Этот случай описан Херингом на примере железных форм импидирующего амфолита: образование ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} различных по стабильности комплексов привело к уменьшению окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ с $+0,78$ до $+0,49$ В, что позволило использовать железно(II)-содержащий ионит для удаления кислорода из водных растворов [78].

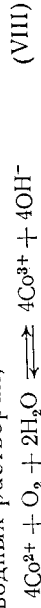
Таким же образом можно получить кобальт(II)-содержащий полиаминный аннионит, который восстанавливает кислород в нейтральных и щелочных средах. При сорбции гидратированных ионов кобальта (II) в фазе аннионита образуется преимущественно комплекс состава $[\text{Co}(\overline{\text{N}})_2]^{2+}$; окислительно-восстановительный потенциал такой системы будет

$$E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = +1,84 + 0,058(4,15 - 12) = +1,376 \text{ В}$$

что исключает восстановление молекулярного кислорода. Такой комплекс может лишь обратимо связывать молекулярный кислород с образованием двух разных комплексов с одной и двумя молекулами кислорода в первой координационной сфере ионов кобальта (II) [79]. Если сорбцию ионов кобальта(II) проводить из его аммиачного комплекса, то в фазе аннионита образуются координационные центры состава $[\text{Co}(\overline{\text{L}})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, константы устойчивости которых близки к устойчивости аммиакатов $(\lg K_{\text{уст}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = 5,5; \lg K_{\text{уст}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 32,5)$. Окислительно-восстановительный потенциал системы будет

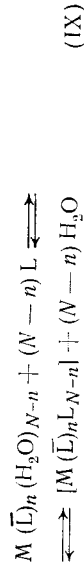
$$E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = +1,84 + \frac{0,058}{1} (5,5 - 32,5) = +0,24 \text{ В}$$

Такая система может восстанавливать кислород, находящийся в водных растворах, по схеме:



Сорбционные свойства

Образование координационно-ненасыщенных лигандными группами ионита координационных центров в фазе последнего предопределяют появление у анионитных комплексов способности сорбировать молекулы и ионы, обладающие донорными свойствами [80, 81]. Процесс сорбции проходит по реакции



при условии, что энергия связи ионов металла с лигандными группами ионита $M \rightarrow \bar{L}$ больше энергии связи с низкомолекулярными лигандами $L \rightarrow M$. В противном случае ионитный комплекс будет разрушаться. Сорбционная емкость ионитного комплекса по монодентатным низкомолекулярным лигандам CE_L определяется концентрацией ионов металла в фазе ионита CE_M и составом среднестатистического координационного центра и может быть рассчитана по уравнению

$$CE_L = CE_M (N - nd) \quad (6.6)$$

где N — координационная емкость ионов металла M ; n — среднее число лигандных групп ионита дентатностью d , координируемое одним ионом металла.

Изменяя концентрацию ионов металла в фазе ионита и регулируя состав среднестатистического координационного центра, можно направленно менять сорбционную емкость ионитного комплекса по основаниям Льюнса. В качестве примера в табл. 6.11 приведены данные о сорбции аммиака и этилендиамина из водных растворов анионитными комплексами некоторых переходных металлов.

Закачивая рассмотрение физико-химических свойств ионитных комплексов, следует подчеркнуть необходимость дальнейшего специального и детального изучения свойств ионитных комплексов. Это обусловливается тем, что при комплексобразовании наряду с изменением исходных свойств ионита и ионов металла в ионитном комплексе появляется несколько реакционных центров,

Таблица 6.11. Сорбция аммиака и этилендиамина анионитными комплексами

Ионит	Ион металла в фазе ионита		Состав раствора		Сорбируемо, ммоль/г ионита
	M^{2+}	концентрация, ммоль/г	компонент	исходная концентрация, ммоль/л	
AB-16	Cu^{2+}	3,36	Аммиак	0,1	6,45
	Cu^{2+}	2,90		0,75	8,20
	—	0		1,46	0
АН-31	Cu^{2+}	0,43	Этилендиамин	0,25	0,45
	Cd^{2+}	0,68		0,25	0,70
	—	0		0,25	0

по которым могут осуществляться химические превращения:

1) внешняя сфера ионитного комплекса обменивается с компонентами раствора, состав же внутренней координационной сферы остается без изменения;

2) замещенные ионы металла взаимодействуют с компонентами системы без разрыва связи координированный ион металла — трехмерный полилиганд ($L \rightarrow M$); возможность такого взаимодействия определяется координационной ненасыщенностью ионов металла-комплексообразователя лигандными группами ионита;

3) ионитный комплекс вступает в различные химические превращения своими лигандными группами \bar{L} или ионами металла-комплексообразователя M с раствором связи $\bar{L} \rightarrow M$.

Изменение в процессе комплексобразования ранее присущих ионитам свойств и появление у ионитных комплексов новых приводит к тому, что замещенные формы ионитов можно рассматривать как индивидуальные полимеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., Химия, 1969. 432 с.
2. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М., Мир, 1971. 279 с.
3. Ломако Л. А., Толмачев В. И. Высокомолекулярные соединения. М., т. 9, с. 211—214; 1971, сер. Б, т. 13, с. 49—53; Укр. хим. ж., 1965, т. 31, с. 321—324; 1966, т. 32, с. 334—338.

4. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М., Мир, 1970. 219 с.
5. Швец В. А. и др. — ЖФХ, 1975, т. 49, с. 2904—2908.
6. Валоа (Копылова) В. Д. Докт. дис. М., НИИпластмасс, 1977.
7. Кокорин А. И. и др. — ДАН СССР, 1972, т. 202, с. 597—600; 1973, т. 208, с. 139—143; т. 212, с. 138—141.
8. Копылова В. Д. и др. — Высокомогл. соедин., 1973, сер. А, т. 15, с. 732—737.
9. Юфрякова Н. К. и др. — ЖФХ, 1972, т. 46, с. 1219—1223.
10. Маторина Н. И. и др. — ЖФХ, 1978, т. 52, № 7, с. 1709—1712, 1735—1738; № 8, с. 1991—1995.
11. Ковнер В. Я. Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1976.
12. Венгрова Н. А. Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1971.
13. Салдадзе К. М., Карман В. Б., Копылова В. Д. — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1691—1696.
14. Яцмирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексов соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
15. Копылова В. Д., Асамбадзе Г. Д., Салдадзе К. М. — ЖПХ, 1971, т. 44, с. 2512—2516.
16. Копылова В. Д., Асамбадзе Г. Д., Салдадзе К. М. — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1069—1073.
17. Салдадзе К. М., Копылова В. Д. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 5, с. 956—970.
18. Saldadze K. M., Kopilova V. D., Kargman V. B., Moreva I. N. — In: Proceedings of the 3rd Symposium on Ion-Exchange, Hungary, May, 1974, p. 171—174.
19. Foitic M., Koprida V. — Chem. zvesti, 1968, v. 22, p. 383.
20. Pora G. — J. clim. phys. et phys. chem. biol., 1965, v. 62, p. 853—857.
21. Faraglia G., Rossoli F., Rossoli H. — Inorg. Chem. Acta Rev., 1970, v. 4, p. 488—492.
22. Назарова Л. В., Будя Г. В. — ЖНХ, 1970, т. 15, с. 1261—1265, 3072—3076; 1973, т. 18, с. 1038—1042.
23. Мигаль П. К., Плавс К. И. — ЖНХ, 1965, т. 10, с. 2517—2521; 1973, т. 18, с. 320—324, 946—950.
24. Современная химия координационных соединений/Под ред. Н. К. Сыркина. М., Издательств, 1963. 445 с.
25. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Л., Химия, 1966. 631 с.
26. Кембел Дж. Современная общая химия. М., Мир, 1975. Т. 1. 549 с.
27. Котов А. В. и др. — ЖФХ, 1976, т. 50, с. 433—438.
28. Электроннозондовый микроанализ/Под ред. И. Б. Боровского. М., Мир, 1974. 260 с.
29. Салдадзе Г. К. Автореф. канд. дис. М., НИИпластмасс, 1974.
30. Болдырев А. Г. Автореф. дис. Л., Ин-т высокомогл. соедин., АН СССР, 1971.
31. Копылова В. Д. и др. — Высокомогл. соедин., 1973, сер. А, т. 15, с. 460—467.
32. Морозов Г. Макромолекулы в растворе. М., Мир, 1967. 381 с.
33. Плате Н. А. — В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., Наука, 1968, с. 250—275.

34. Давыдова С. Л. Автореф. докт. дис. М., Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР, 1971.
35. Тростянская Е. Б., Пецедова Г. З. — Высокомогл. соедин., 1963, т. 5, с. 49—53; 1965, т. 7, с. 1767—1770; ЖАХ, 1965, т. 20, с. 775—780.
36. Molina M., Tubak S. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 2985—2990.
37. Foundou E., Hounghosse K., Berthon Y. — C. r. Acad. Sci., 1972, v. 274, p. 832—836.
38. Sun M., Brewer D. — Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 2729—2733.
39. Clark R., Williams C. — Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 350—354; Chem. a. Ind., 1967, № 29, p. 1317—1321.
40. Patel R., Rao D. — Z. anorg. Chem., 1967, Bd. 351, S. 68—72.
41. Schwarzenbach G., Anderegg G. — Z. anorg. allg. Chem., 1955, Bd. 282, S. 286—290; Helv. chim. acta, 1957, v. 40, p. 1886.
42. Li N. C. a. — J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5218—5222; 1957, v. 79, p. 5864—5868.
43. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loebl E. — J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 34—38, 366—372.
44. Юфрякова Н. К. Автореф. канд. дис. М., Ин-т физ. хим. АН СССР, 1971.
45. Гельман А. Д. и др. — Комплексы соединения трансуроновых элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961. 223 с.
46. Москвин А. И. — Радиохимия, 1969, т. 11, с. 458—462.
47. Копылова В. Д. и др. — В кн.: Ионный обмен и иониты. Л., Наука, 1970, с. 251—256.
48. Полянский Н. Г., Горбунцов Г. В., Полянская Н. А. Методы исследования ионитов. М., Химия, 1976. 208 с.
49. Новиков П. Д., Мировольский М. У., Талалаев Б. М. — Оксано-логия, 1972, т. 12, с. 161—165.
50. Смирнов А. В. и др. — Высокомогл. соедин., 1970, сер. А, т. 12, с. 1480—1485; Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 2, с. 273—276.
51. Кири Ю. Э. Автореф. докт. дис. М., МГУ, 1978.
52. Носкова М. П. и др. — ЖФХ, 1976, т. 50, с. 753—757.
53. Гуцуну В. Л., Дозару Г. Н. — В кн.: Всесоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 265.
54. Карман В. Б. и др. — В кн.: Химически-активные полимеры и их применение. Л., Химия, 1969, с. 122—126.
55. Копылова В. Д., Овсянова К. М. — ЖФХ, 1970, т. 44, с. 653—657; Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1970, т. 13, с. 197—201.
56. Стаценко А. И. — В кн.: Проблемы координационной химии. Реакционная способность координационных соединений. М., Наука, 1976, с. 58—90.
57. Levitzki A., Pecl J., Berger A. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6844—6848.
58. Thiele V., Cronin K. — Makromol. Chem., 1963, Bd. 59, S. 207—211.
59. Полежаев О. К., Максютин Ю. Х. — Усп. хим., 1976, т. 45, с. 2097—2100.
60. Копылова В. Д. и др. — ЖФХ, 1975, т. 49, с. 2900—2904.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСИТОВ

Изучение механизма и закономерностей комплексообразования позволило выявить такие свойства ионов, которые дают возможность применять их в самых различных отраслях народного хозяйства. Они широко используются в прогрессивных безотходных производствах, а также для решения многих экологических проблем, связанных с защитой окружающей среды. Возможность практического применения комплекситов определяется состоянием их функциональных групп в системе. При одной и той же химической природе и физической структуре полимера его химические, физико-химические и физические свойства настолько сильно зависят от состояния функциональных групп, что, по существу, они могут рассматриваться как различные виды химически-активных полимеров. Это предопределяет возможность применения разных форм комплекситов для решения многих практически важных задач.

ФОРМЫ КОМПЛЕКСИТОВ

Состояние функциональных групп комплекситов определяет их предварительной обработкой, а также свойствами системы, в которой работает комплексит, и прежде всего концентрацией водородных ионов в системе. Предельные формы комплекситов и соответствующее им состояние функциональных групп, а также названия рассматриваемых форм представлены в табл. 7.1. В зависимости от условий подготовки комплексита к работе, а также свойств системы, комплексит может находиться в промежуточной форме (табл. 7.2); у амфолитов промежуточных форм может быть в два раза больше, чем у катионитов и анионитов.

61. Каргман В. Б. Автореф. канд. дис. М., НИИПластмасс, 1975.
62. Nopogati S., Makishima S., Iopeda J. — J. Phys. Chem., 1958 v. 62, p. 601—605.
63. Копылова В. Д., Асамбадзе Г. Д., Салададзе К. М. — Высокомогл. соед., 1971, сер. А, т. 13, с. 1601—1611.
64. Либинсон Г. С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М., Наука, 1969. 111 с.
65. Полянский Н. Г., Тулунов П. Е. — Усп. хим., 1971, т. 40, с. 2250—2265; 1973, т. 42, с. 1650—1670.
66. Солдатов В. С., Павловская З. Р., Глейм И. Ф. — В кн.: Ионный обмен и иониты. Л., Наука, 1970, с. 64—68.
67. Копылова В. Д. и др. — ЖПХ, 1979, т. 4, № 3, с. 533—537.
68. Дубына А. М. Автореф. канд. дис. Харьков, ХГУ, 1978.
69. Полянский Н. Г. Автореф. докт. дис. Л., Ин-т высокомогл. соед. АН СССР, 1969.
70. Тюлюник В. М. — В кн.: Иониты и ионный обмен. Л., Наука, 1975, с. 22—26.
71. Михалдис Л. Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение. 2-е изд. М., ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1936. 284 с.
72. Шульман В. М. — В кн.: Проблемы координационной химии. Реакционная способность координационных соединений. М., Наука, 1976, с. 20—43.
73. Кожеников А. В. Электронообменники. Л., Химия, 1972. 128 с.
74. Салададзе К. М., Лукьянова Н. Л. — В кн.: Успехи хроматографии. М., Наука, 1972, с. 109—122.
75. Mills G., Dickinson B. — Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 2842—2846.
76. Sansoni B. — Naturwiss., 1952, Bd. 39, S. 281—285; Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 569—573; Chem. Technik, 1958, Bd. 10, S. 580—584.
77. Даванков А. Б., Айтова Т. А., Геррман В. Ч. — ЖПХ, 1961, т. 34, с. 1852—1856.
78. Hering R. — Z. Chem., 1965, Bd. 5, S. 149—153.
79. Pely S. — Roczn. Chem., 1971, v. 45, p. 529—532.
80. Laiterell I., Walton H. — Anal. chim. acta, 1965, v. 33, p. 84—88.
81. Скороход О. Р., Калинина Л. А. — ЖФХ, 1974, т. 48, с. 2830—2834; 1975, т. 49, с. 317—321; Коллоид. ж., 1971, т. 33, с. 268—272.
82. Табакова С. В., Киселева Е. Д., Чмутов К. В. — ЖФХ, 1978, № 9, с. 1361—1364.
83. Табакова С. В. Автореф. канд. дис. М., Ин-т физ. хим. АН СССР, 1979.
84. Кири Ю. Э. Автореф. докт. дис. М., МГУ, 1978.

Таблица 7.1. Состояние функциональных групп и названия возможных форм комплексов

Название формы (расчленяемое)	Состояние функциональных групп (тривальные названия формы)		
	аниониты	катиониты	амфолиты*
Протонированная ($\alpha = 1$)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}^{\text{H}^+} \text{An}^- \\ \diagdown \end{array}$ (солевая форма; An-форма)	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH}; \text{SH} \end{array}$ (водородная форма; H-форма)	$\begin{array}{c} \text{A.} \quad \text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\text{H}^+ \text{An}^-$ $\text{B.} \quad \text{N}^{\text{H}^+} \text{An}^- - \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH}$ (кислая форма; водородная форма; H ⁺ /An ⁻ -форма)
Депротонированная ($\alpha = 0$)	$\text{N} \cdots \text{OH}$ (гидратированная форма; OH-форма)	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \text{Kt}^+ \end{array}$ (солевая форма; Kt-форма)	$\begin{array}{c} \text{A.} \quad \text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\text{O}^- \text{Kt}^+$ $\text{B.} \quad \text{N} \cdots \text{OH}; -\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \text{Kt}^+$ (щелочная форма; Kt/OH-форма; противокатионная форма)

* A — аминокислотные амфолиты; B — азот- и фосфорсодержащие амфолиты.

Внутрисоединенная ($\alpha = 0$)	—	—	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \leftarrow \text{M} \\ \diagdown \end{array}$ (M-форма)
Закомплексованная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ (M-форма)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ (M-форма)	$\begin{array}{c} \text{A.} \quad \text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{M}-\text{O} \end{array}$ $\text{B.} \quad \text{N} \leftarrow \text{M}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{Kt}^+ \quad \text{Kt}^+$ (M-форма)

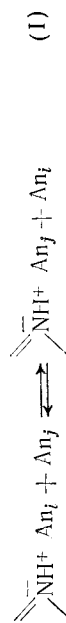
Т а б л и ц а 7.3. Некоторые физико-химические свойства различных форм ЭДЭ-10п и КБ-4

Показатели	ЭДЭ-10п				КБ-4	
	NO ₃ ⁺ -форма	OH ⁻ -форма	Cu-форма	H ⁺ -форма	Na-форма	Cu-форма
$\bar{r}K_b$	11,5	6,10	9,20	8,25	7,65	9,00
Ионобменная емкость (по соли), мэкв/г	5,50	0,49	1,13	0,20	9,50	0
Степень гидролиза, %	3,3	—	1,3 · 10 ⁻²	—	2,5	3 · 10 ⁻²
Степень набухания	2,3	1,53	1,30	1,02	2,83	1,04
Термостойкость, °С	350	345	280	—	475	290
Сорбция NH ₃ , ммоль/г	—	0	6,45	—	—	—

В табл. 7.3 приведены некоторые физико-химические свойства различных форм комплексов ЭДЭ-10п (анионит) и КБ-4 (катионит). Анализ таблицы показывает, что, по существу, все свойства различных форм одного и того же комплекта, в том числе и химическая активность, несомненно, обуславливаются различными областями их практического применения.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ КОМПЛЕКСИТОВ

Протонированная форма анионитов сравнительно хорошо набухает в полиарных растворителях и вступает в реакцию анионного обмена:



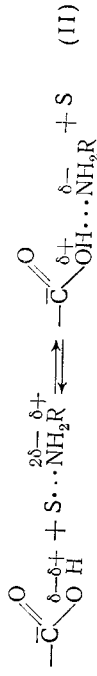
Это дает возможность использовать протонированную форму анионитов для сорбции как неорганических, так и органических анионов [1—3]. Сорбция происходит за счет проявления электростатических сил и подчиняется законам анионного обмена. Протонированная форма низко- и среднекислотных катионитов, так же как и амфолитов, сорбирует органические основания. Сорбция происходит вследствие внедрения положительно поляризованного атома водорода кислотной группы полимера

Т а б л и ц а 7.2. Промежуточные формы анионитов и катионитов

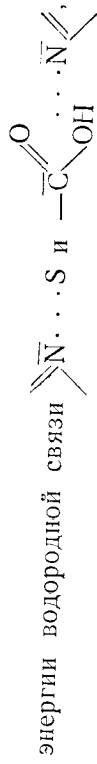
Аниониты		Катиониты (на примере карбоксильного катионита)	
состояние ионогенных групп	название формы	состояние ионогенных групп	название формы
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH}^+ \\ \diagdown \end{array} \text{An}^-;$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \cdots \text{HON} \\ \diagdown \end{array}$	Гидратно-солевая форма; An/OH-форма	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array};$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O}^- \text{Kt}^+ \end{array}$	H ⁺ /Kt ⁺ -форма
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH}^+ \\ \diagdown \end{array} \text{An}^-;$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \cdots \text{M} \\ \diagdown \end{array}$	M/An-форма	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array};$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—M} \end{array}$	H/M-форма
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \cdots \text{HON}; \\ \diagdown \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \cdots \text{M} \\ \diagdown \end{array}$	M/OH-форма	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O}^- \text{Kt}^+; \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—M} \end{array}$	Kt/M-форма

На практике сравнительно легко могут быть получены такие чистые формы, которые не гидролизуются (т. е. депротонированная форма анионитов, протонированная форма катионитов). Получить чистые солевые формы всех комплексов сложная задача, так как они хорошо гидролизуются. Для предотвращения гидролиза солевых форм избыток реактива, с помощью которого получалась солевая форма, отмыгают менее полярным, чем вода, растворителем (спиртом, ацетоном) или водным раствором нейтральной соли (NaNO₃, NaCl и т. д.). Полностью закомплексованную форму также не всегда удается получить, поскольку не все функциональные группы комплекса доступны для координации с ионами металла-комплексообразователя.

в электронную оболочку сольватированного электроотрицательного атома основания:

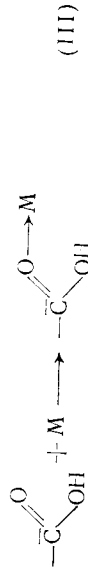


Константа равновесия реакции зависит от соотношения

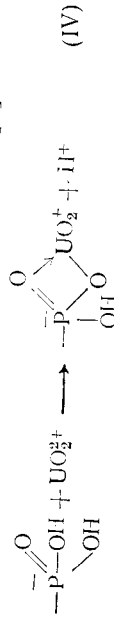


и во многих случаях эффективность сорбции определяется природой растворителя.

На протонированной форме катионов может проходить сорбция ионов переходных металлов в результате образования координационной связи с карбонильным или фосфорильным кислородом функциональной группы:



Так, фосфорнокислые катиониты сорбируют ионы уранила из кислых сред в результате координационного взаимодействия с фосфорильным кислородом и обменного взаимодействия с водородом OH-групп [4]:

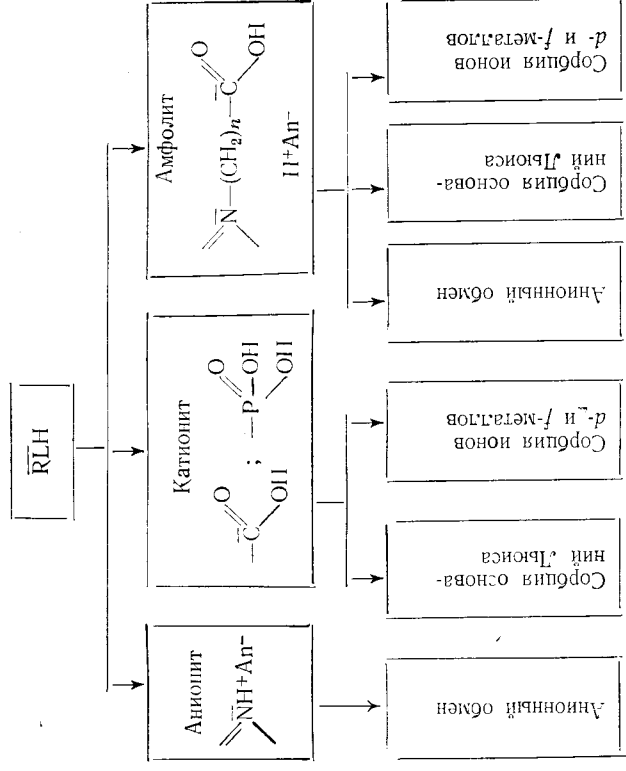


Такой вид сорбции наиболее характерен для ионов, хорошо координирующихся с кислородом.

Протонированная форма амфолитов может быть использована как анионит, а также для сорбции оснований Льюиса и ионов переходных металлов. Протекающие при этом реакции аналогичны тем, которые происходят на соответствующей форме анионитов и катионитов (I) — (IV).

Следует подчеркнуть, что протонированная форма катионитов, как правило, малоэффективна для сорбции оснований Льюиса и ионов переходных металлов из-

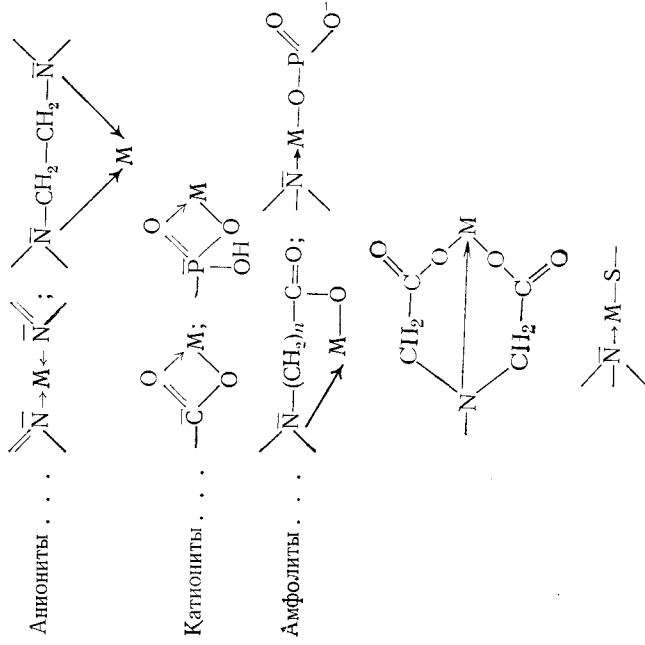
за их малой степени набухания в водных системах. Протонированная форма амфолитов хорошо набухает в водных растворах и может быть рекомендована для сорбции ионов переходных металлов из кислых сред [4]. Селективность сорбции при этом велика. Ниже приведена схема применения протонированной формы комплеканта:



ПРИМЕНЕНИЕ ДЕПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ КОМПЛЕКСИТОВ

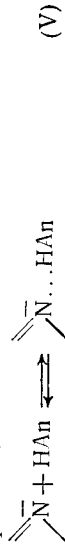
Депротонированная форма комплекситов обладает повышенным сродством к ионам переходных металлов. Это связано не только с тем, что атомы функциональных групп комплекситов имеют неподеленные электроны пары (т. е. являются донорами электронов), но и с образованием циклических структур в мономерном звене. Сорбция ионов переходных металлов депротонированной формой катионитов и амфолитов происходит в результате одновременного образования ионной и коор-

динационной связей. При этом образуются следующие сорбционные соединения:

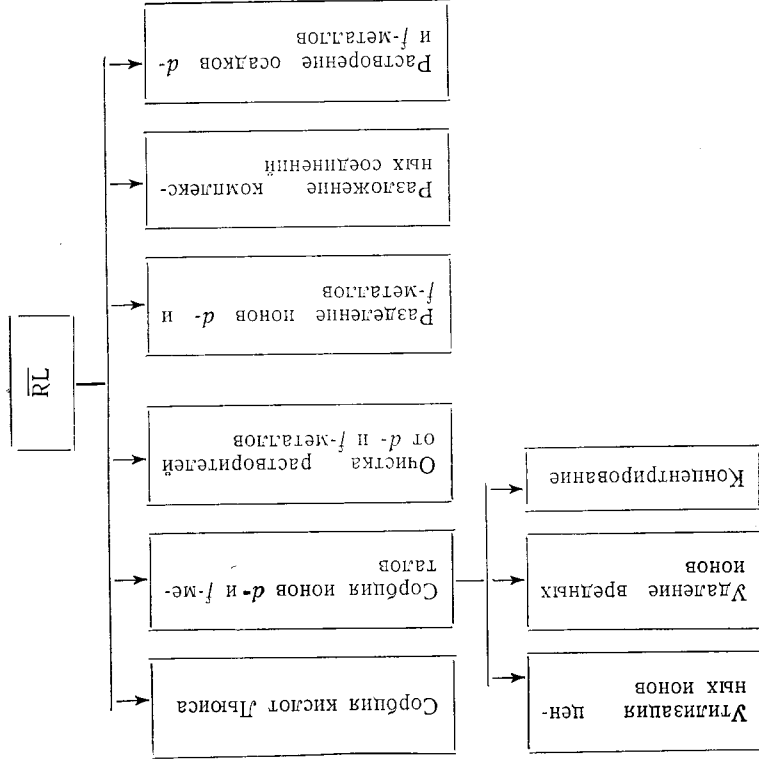


Повышенное средство депротонированной формы к ионам переходных металлов определяет возможность применения этой формы комплексов для сорбции, концентрирования и разделения ионов переходных металлов из растворов различного состава, для растворения их осадков и разложения комплексных соединений.

Депротонированная форма анионитов может также сорбировать из растворов кислоты Льюиса в результате образования координационной связи:



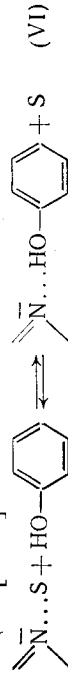
Депротонированная форма катионитов и амфолитов может быть применена для изменения катионного состава раствора (выполняет функцию катионитов). Возможные области применения депротонированной (координационно-активной) формы комплексов представлены ниже:



Сорбция органических кислот

Депротонированная форма низко- и среднеосновных анионитов (полламинных, винилиридиновых) сорбирует из растворов органические кислоты, фенолы, аминокислоты и другие соединения, в которых атом водорода ковалентно связан с сильно электроотрицательным атомом. Сорбция обуславливается внедрением положительного атома водорода в электронную оболочку азота ионогенной группы анионита, в результате чего образуется водородная связь.

Сорбция фенола и его производных депротонированной формой низкоосновных анионитов проходит вследствие реакции [5—8]



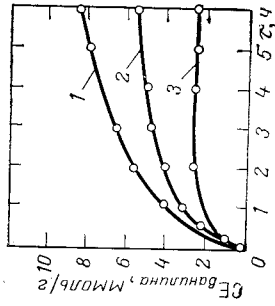


Рис. 7.1. Кинетические кривые сорбции ванилина анионитами АН-45 (1), АН-251 (2) и АН-401 (3) [12].

Энергия водородной связи (и, следовательно, селективность сорбции) зависит от природы реагирующих веществ и занимает промежуточное положение между ван-дер-ваальсовым и ковалентными взаимодействиями. Увеличение электронной плотности на атоме азота ионогенной группы анионита или электроноложительного заряда атома водорода гидроксильной группы органического соединения приводит к возрастанию эффективности сорбции. Для данного анионита в отсутствие пространственных затруднений коэффициент распределения соединений кислотного характера находится в прямой зависимости от их константы кислотной диссоциации [9—11] и определяется природой ионогенных групп и структурой полимерной матрицы, которая особенно сильно влияет на кинетику процесса (рис. 7.1) [12—17].

Депротонированная форма катионов не сорбирует органические основания; вследствие ионного обмена она сорбирует органические катионы по законам ионного обмена [1, 3, 18]. Электронодонорные свойства ионогенных групп ионов могут быть использованы для ковалентного присоединения молекул, которые в свою очередь могут образовывать комплексы с ферментами, в результате чего происходит селективная сорбция позаци ферментов [19—21].

Сорбция ценных и удаление вредных микропримесей ионов переходных металлов

В настоящее время установлено, что депротонированная форма комплексов перспективна для очистки солей переходных металлов от ионов *d*- и *f*-металлов [22—25], концентрирования ионов *d*- и *f*-металлов из производственных и сточных растворов гидрометаллургических и гальванических цехов [26, с. 32—44, 54—55, 63, 64; 27—36], следов ионов уранила молибдена и дру-

гих ценных металлов из морских и океанских вод [26, с. 48, 158; 37—42], в аналитической химии для концентрирования микрокомпонентов с целью последующего их анализа [36, 42—46]. Эффективность применения комплексообразующих ионитов для сорбции ионов переходных металлов определяется константой устойчивости ионитного комплекса. Если в растворе содержатся ионы металлов M_1, M_2, \dots, M_n в концентрациях CM_1, CM_2, \dots, CM_n , то при контакте с ионитом они распределяются между фазами в соответствии со значениями констант диссоциации ионитных комплексов. При образовании в ионите комплексов состава $M_i \bar{L}_n$ концентрация в фазе ионитов мера закомплексованного ионитом металла $[M_i]$ равна концентрации его комплекса $[M_i \bar{L}_n]$, т. е.

$$\bar{K}_{уст}(M_i) = \frac{[M_i \bar{L}_n]}{[M_i][\bar{L}]^n} = \frac{[\bar{M}_i]}{[M_i]} \cdot \frac{1}{[\bar{L}]^n} = \lambda_{M_i} \frac{1}{[\bar{L}]^n}$$

или

$$\lambda_{M_i} = \bar{K}_{уст}(M_i) [\bar{L}]^n \quad (7.1)$$

где λ_{M_i} — коэффициент распределения ионов металла M_i ; A — коэффициент, учитывающий отношение объемов раствора и ионита.

Из уравнения (7.1) следует, что для данной пары партиров ионы металла — ионит коэффициент распределения в значительной степени зависит от условий сорбции, в частности от степени заполнения ионита ионами металла. Уменьшение концентрации ионов металла в растворе и в фазе ионита приводит к возрастанию коэффициентов распределения (рис. 7.2), так как при этом увеличиваются $\bar{K}_{уст}$ ионитного комплекса, число координируемых ионом металла лигандных групп ионита и концентрация незакомплексованных лигандных групп полимера $[\bar{L}]$. Это свидетельствует о перспективности применения комплексообразующих ионитов для сорбции микрокомпонентов ионов переходных металлов.

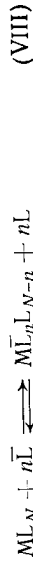
Для сорбции ионов переходных металлов из органических и водноорганических растворов с целью их очистки или утилизации металлов могут быть использованы иониты, депротонированные формы которых до-

Сорбция микрокомпонента M_j протекает при условии

$$\frac{\bar{K}_{уст}(M_j) C_{M_j}}{\bar{K}_{уст}(M_i) C_{M_i}} > 1 \quad (7.4)$$

Равновесная концентрация микрокомпонента $[M_j]$ будет в $\bar{K}_{уст}(M_j)/\bar{K}_{уст}(M_i)$ раз меньше исходной концентрации макрокомпонента. Пользуясь уравнением (7.4), можно предсказать возможность применения того или иного комплексобразующего ионита для сорбции микрокомпонента и рассчитать его равновесную концентрацию в растворе.

Сорбция ионов переходных металлов из растворов их комплексов происходит вследствие обмена лигандов первой координационной сферы растворенного комплекса на лигандные группы ионита:



Пользуясь константой равновесия реакции (VIII)

$$\bar{K}_p(VIII) = \frac{[M\bar{L}_n L_{N-n}] [L]^n}{[ML_N] [\bar{L}]^n} = \frac{\bar{K}_{уст}}{K_{уст}} \quad (7.5)$$

можно определить условия сорбции. Сорбция ионов металла будет происходить, если

$$\frac{\bar{K}_{уст} [\bar{L}]^n}{K_{уст} [L]^n} > 1 \quad (7.6)$$

Эффективность концентрирования возрастает с увеличением соотношения $\bar{K}_{уст}/K_{уст}$, уменьшением концентрации низкомолекулярного лиганда L в растворе и увеличением концентрации лигандных групп \bar{L} в системе.

Эффективность удаления вредных микропримесей пропорциональна устойчивости полимерного комплекса; эффективность концентрирования ценных микропримесей находится в более сложной зависимости от устойчивости полимерного комплекса, так как концентрирование определяется отношением объема пропущенного через колонку сорбента раствора к объему элюента, необходимому для десорбции микрокомпонента. Поэтому для решения последней задачи комплексы, образующие очень прочные комплексы с ценными микрокомпо-

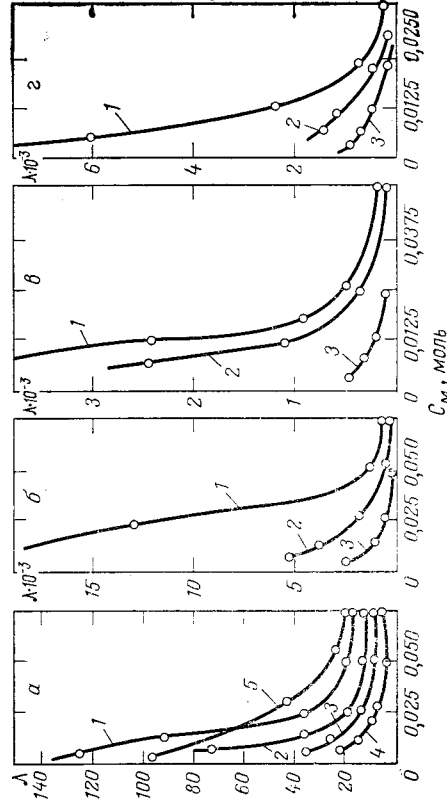
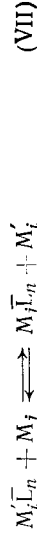


Рис. 7.2. Зависимость λ от C_M при сорбции различных ионов:

a — сорбция ионов меди (II) (1), кадмия (II) (2), кобальта (II) (3), цинка (II) (4) и серебра (I) (5) анионитами АП-40 ($\alpha=0,8$) и АН-25 ($\alpha=0$) (5); $б$ — сорбция ионов меди (II) (1), 2) и кадмия (II) (3) анионитами АП-25 (1) и АП-40 (2, 3) из метанолических растворов; $в$ — сорбция ионов меди (II) из $[Cu(AC)_2]$ (1), $[Cu(Ox)_2]^{2-}$ (2), $[Cu(Cit)]^-$ (3) анионитом ЭДЭ-10Н ($\alpha=0$); $г$ — сорбция ионов меди (II) из $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ анионитом АВ-16 ($\alpha=0$) при $C_{NH_3} = 0,4$ (1), 1,5 (2) и 3 (3) моль/л.

статично хорошо набухают в концентрированных системах (см. рис. 7.2,б) [26, 47].

Сорбция микроколичеств ионов переходных металлов из растворов, содержащих макроконцентрации других ионов, также образующих координационную связь с ионогенными группами ионита, протекают по реакции



где M_i и M_j — ионы макро- и микрокомпонента.

Константа равновесия реакции в концентрационной форме определяется по уравнению

$$\bar{K}_p(VII) = \frac{[M_j\bar{L}_n] [M_i]}{[M_i\bar{L}_n] [M_j]} \quad (7.2)$$

Умножив числитель и знаменатель уравнения (7.2) на $[\bar{L}]^n$, получим:

$$\bar{K}_p(VII) = \frac{[M_j\bar{L}_n] \cdot [M_i] [\bar{L}]^n}{[M_i\bar{L}_n] \cdot [M_j] [\bar{L}]^n} = \frac{\bar{K}_{уст}(M_j)}{\bar{K}_{уст}(M_i)} \quad (7.3)$$

нентами, не всегда являются оптимальными, несмотря на высокие значения коэффициентов распределения. Так, амфолит АНКБ-2 не может быть использован для концентрирования ионов меди(II) из-за трудностей десорбции. Количественная десорбция может быть проведена лишь при пропускании через колонку большого объема горячего (50—70 °С) концентрированного (1:1) раствора азотной кислоты. Однако этот амфолит может быть весьма эффективным сорбентом при однократном использовании для удаления вредных микропримесей. В частности, комплексообразующие иониты могут быть использованы в качестве медицинских препаратов для удаления из организма ионов тяжелых металлов, в том числе и радиоактивных [48—50]. Такой ионит должен обладать высокой селективностью по отношению к выводящему иону и образовывать с ним очень стабильный комплекс.

Наиболее перспективно в практическом отношении применение депротонированных форм комплекситов для удаления из концентрированных электролитов микропримесей ионов переходных металлов с целью получения электролитов особой чистоты и для утилизации микрокомпонентов переходных металлов из природных солевых вод и промышленных стоков.

Очистка органических растворителей от микропримесей переходных металлов

Сорбционная емкость универсальных ионитов, как правило, снижается при переходе от воды к органическим растворителям [42, 43]. Депротонированная форма катионитов и амфолитов в органических растворителях набухает плохо, поэтому они являются малоэффективными сорбентами для очистки органических растворителей от ионов переходных металлов. Для этих целей весьма перспективна депротонированная форма низкоосновных анионитов, например монофункциональных анионитов винилиридинового ряда [47].

Разложение комплексных соединений

Возможность обмена лигандов первой координационной сферы металла на лигандные группы ионита \bar{L} может быть использована для количественного разложе-

ния комплексных соединений. По сравнению с существующими методами использования для этой цели комплексообразующих ионитов имеет ряд преимуществ — мягкие условия разложения, широкий интервал применения. Необходимым условием разложения комплекса является соблюдение неравенства

$$\frac{\bar{K}_{уст}}{K_{уст}} > \frac{[\bar{L}]^n}{[L]^n} \quad (7.7)$$

Анализ уравнения (7.7) показывает, что разложение может происходить и при $K_{уст} > \bar{K}_{уст}$, но для этого необходимо, чтобы $\frac{[\bar{L}]^n}{[L]^n} > \frac{K_{уст}}{\bar{K}_{уст}}$. Используя полиаминные аниониты в динамических условиях, нам удалось количественно разложить ацетатные, оксалатные, цитратные и аминные комплексы ионов 3d-металлов [53].

Растворение осадков

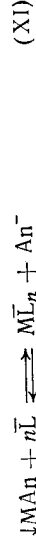
Депротонированные формы комплекситов могут быть использованы для растворения малорастворимых осадков. Теоретические основы растворения осадков комплексообразующими ионитами сводятся к следующему. В растворе над осадком (для простоты бинарном — MAn) существует равновесие, которое в концентрированной форме передается значением его произведения растворимости PR_{MAn} :



При введении в раствор с осадком депротонированного комплексида его лигандные группы \bar{L} взаимодействуют с катионами с образованием малодиссоциирующего комплекса:



В результате этого равновесие реакции (IX) смещается вправо и происходит растворение осадка. Суммарный процесс может быть выражен уравнением



Последняя реакция обратима и смещение равновесия вправо лимитируется произведением растворимости осадка и константой устойчивости комплекса $M\bar{L}_n$.

Растворение осадка происходит при условии, если равновесная концентрация ионов металла над комплексом меньше, чем над осадком, т. е. при условии соблюдения неравенства

$$\frac{\overline{PR}}{[An]^t} > \frac{[\overline{комп}]}{\bar{K}_{уст} [\bar{L}]^n} \quad (7.8)$$

В общем виде растворение осадка $M_s An_t$ будет проходить при условии

$$\sqrt[n]{\frac{\overline{PR}}{[An]^t}} > \frac{[\overline{комп}]}{\bar{K}_{уст} [\bar{L}]^n} \quad (7.9)$$

Пользуясь последним уравнением, можно теоретически предсказать возможность растворения осадка при контакте с тем или иным комплексобразующим ионом. Теоретический расчет был подтвержден экспериментально на примере растворения хлорида серебра при контакте с АН-25, гидроксидов меди(II), цинка(II) и никеля(II) с полупротонированной формой полиаминных анионитов. Экспериментально растворение осадков осуществляется в статических условиях. Процесс происходит медленно; для смещения равновесия реакции (X) вправо после растворения определенного количества осадка раствор, содержащий избыток анионов An, необходимо заменить свежей порцией растворителя. Скорость растворения осадка существенно увеличивается при перемешивании. Метод перспективен для растворения осадков благородных, редких и рассеянных элементов [54].

Разделение ионов металлов

Если компоненты раствора образуют с функциональными группами ионита комплексы, статистический состав которых одинаков, то при равной концентрации ионов металлов в растворе отношение констант устойчивости полимерных комплексов характеризуется отношением коэффициентов распределения. В общем случае константа устойчивости полимерного комп-

лекса через коэффициент распределения может быть выражена уравнением

$$\bar{K}_{уст(M_i)} = A \frac{\lambda_{M_i}}{[\bar{L}]^n} \quad (7.10)$$

В конкретной системе $[\bar{L}]$ и A одинаковы для всех компонентов и при $n_{M_1} = n_{M_2} = \dots = n_{M_n}$ отношение констант устойчивости полимерных комплексов передается отношением их коэффициентов распределения, если последние определены при тех же условиях, что и константы устойчивости (степень протонирования ионогенных групп, концентрации ионов металла и лигандных групп ионита), т. е.

$$\bar{K}_{уст(M_1)} : \bar{K}_{уст(M_2)} : \dots : \bar{K}_{уст(M_n)} = \lambda_{M_1} : \lambda_{M_2} : \dots : \lambda_{M_n} \quad (7.11)$$

Отношение коэффициентов распределения характеризует коэффициент распределения ионов в конкретных условиях, а именно:

$$\frac{\bar{K}_{уст(M_i)}}{\bar{K}_{уст(M_j)}} = \frac{\lambda_{M_i}}{\lambda_{M_j}} = \beta_{M_i/M_j} \quad (7.12)$$

Коэффициенты распределения характеризуют селективность сорбции. Они дают весьма ценную информацию при рассмотрении вопросов, связанных с практическим применением ионитов для концентрирования и разделения ионов металлов в статических и динамических условиях.

Как было показано ранее, в фазе комплекса образуются координационные центры большей $(\lg \bar{K}_{уст}^{макс})$ и меньшей $(\lg \bar{K}_{уст}^{мин})$ устойчивости. Для количественного разделения двух компонентов необходимо, чтобы минимальная устойчивость более стабильного комплекса была выше максимальной устойчивости менее стабильного комплекса, т. е.

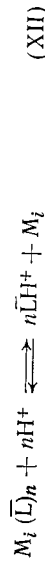
$$\lg \bar{K}_{уст(M_i)}^{мин} - \lg \bar{K}_{уст(M_{i+1})} = \lg \beta_{M_i/M_{i+1}} > 0 \quad (7.13)$$

В противном случае разделение не будет.

В табл. 7.4 представлены значения теоретических коэффициентов разделения ионов некоторых *d*-металлов при комплекссообразовании с ЭДЭ-10п и АН-40 ($\alpha=0,5$). Проведение сорбции в динамических условиях подтвердило возможность выделения микропримесей ионов меди (II) и электролитов никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II)

Интервал применения комплексообразующих ионов для разделения ионов переходных металлов увеличивается при промывании первичной хроматограммы раствором, компоненты которого являются более сильными акцепторами электронов по сравнению с ионами металла комплексообразователя или донорами электронов, чем лигандные группы ионита. В первом случае компонент раствора переводит ионит в инактивную форму, во втором — образует с ионами металлов растворимые малодиссоциирующие комплексы ионы или молекулы.

Разделение вследствие образования координационно-неактивных форм комплексиата. Во многих случаях ионы гидроксония (водорода) являются более сильными акцепторами электронных пар, чем ионы переходных металлов. Это обуславливает разрушение нонинтного комплекса раствором кислоты. Проходящая при разрушении комплекса реакция может быть выражена уравнением:



При присоединении H^+ -ионов к лигандным группам ионита заряд последних увеличивается на +1, что и отражено в реакции. Константа равновесия реакции (XII) определяется соотношением

$$\bar{K}_p(\text{XII}) = \frac{[\bar{\text{L}}\text{H}^+]^n [\text{M}_i]}{[\text{M}_i] [\bar{\text{L}}_n] [\text{H}^+]^n} \quad (7.14)$$

Умножив числитель и знаменатель уравнения на $[\bar{L}]^n$, получим:

$$\bar{K}_p \text{ (XII)} = \frac{[\bar{L}H]^n}{[H]^n [\bar{L}]^n} \cdot \frac{[M_i] [\bar{L}]^n}{[M_i \bar{L}n]} = \frac{1}{\bar{K}_a \bar{K}_{\text{ver}} (M_i)} \quad (7.15)$$

В логарифмической форме уравнение имеет вид:

$$\lg \bar{K}_{p(XII)} = np\bar{K}_a - \lg \bar{K}_{yct(M_i)} \quad (7.16)$$

Таблица 7.4. Теоретические коэффициенты разложения новых некоторых d -металлов на ЭД-10n и AH-40 ($C_M = 0,05$ моль/л)

[illegible]

Разрушение комплекса будет происходить при $\lg \bar{K}_p(x_{11}) > 0$, т. е.

$$\text{пр } \bar{K}_a - \lg \bar{K}_{\text{уст}}(M_i) > 0 \quad \text{или} \quad \text{пр } \bar{K}_a > \frac{1}{n} \lg \bar{K}_{\text{уст}}(M_i) \quad (7.17)$$

Анализ уравнения (7.17) показывает, что количественное разделение ионов металлов растворами сильных кислот теоретически возможно, если $\lg \bar{K}_{\text{уст}}$ ионитных комплексов металлов неодинаковы. В первую очередь вымывается компонент, у которого константа устойчивости ионитного комплекса меньше, т. е. последовательность десорбции ионов металлов из колонки находится в обратной зависимости от значений констант устойчивости полимерных комплексов.

Возможность количественного разделения компонентов раствора обусловливается, во-первых, устойчивостью их комплексов с ионизируемыми группами ионита, и, во-вторых, правильно подобранными концентрациями H^+ -ионов в элюенте. Для расчета концентрации H^+ -ионов в элюенте, необходимой для разрушения полимерного комплекса ионов M_i , следует решить уравнение

$$\frac{[M_i] [\bar{\text{LH}}]^n}{[M_i \bar{\text{L}}_n] [\text{H}^+]^n} = \frac{1}{\bar{K}_a^2 \bar{K}_{\text{уст}}(M_i)} \quad (7.17a)$$

относительно $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] \geq \bar{K}_a [\bar{\text{LH}}] \sqrt[n]{\frac{[M_i] \bar{K}_{\text{уст}}(M_i)}{[M_i \bar{\text{L}}_n]}} \quad (7.18)$$

В логарифмической форме уравнение (7.18) имеет вид:

$$\text{пр } \bar{K}_a - \lg [\bar{\text{LH}}] - \frac{1}{n} \lg \bar{K}_{\text{уст}}(M_i) + \frac{1}{n} \lg \frac{[M_i \bar{\text{L}}_n]}{[M_i]} \quad (7.19)$$

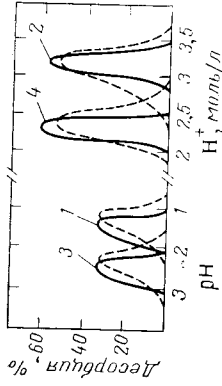
Пользуясь этим уравнением, можно рассчитать рН разрушения ионитных комплексов.

Для количественного разделения весьма важным является образование в фазе ионита комплексов, различающихся лишь числом лигандных групп полимера в первой координационной сфере металла. В этом случае рН разрушения всех комплексов одного металла будут различаться незначительно, так как ступенчатые кон-

станты устойчивости полимерного комплекса одинаковы. Такие комплексы образуются при взаимодействии ионов переходных металлов с монофункциональными ионитами.

В фазе полифункциональных ионитов образуются комплексы, различающиеся не только числом, но и природой лигандных групп. Возможность количественного разделения на таких ионитах в значительной степени уменьшается и усложняется. Это обуславливается тем, что различные типы комплексов металла имеют неодинаковую устойчивость. В результате возможно, во-первых, перекрывание областей рН, при котором происходит разрушение комплексов двух и более компонентов (количественное разделение не происходит) и, во-вторых, разрушение комплексов одного компонента происходит при различном значении рН элюирующего раствора (методика разделения усложняется). Так, в фазе АНКБ-2 имеются группы пиколиновой кислоты ($\bar{K}_{a(1)} \approx 3,0$ и пиридинового основания ($\bar{K}_{a(\text{py})} \approx 5,0$). При контакте с ионами переходных металлов образуются два типа комплексов, $\bar{K}_{\text{уст}}$ которых различаются на несколько порядков. Для разрушения каждого из комплексов необходима различная концентрация H^+ -ионов в элюирующем растворе. Для разделения двух катионов, например никеля(II) и меди(II), полимерный комплекс следует привести в контакт с растворами, имеющими следующую концентрацию H^+ -ионов: $\text{рН} < 3,10$ и $\text{рН} < 2,67$. Разрушение более устойчивых комплексов никеля и меди происходит при концентрации кислот в растворе $> 1,05$ и $> 3,4$ п. При этом вначале десорбируются ионы никеля(II), затем — меди(II), образующие комплекс с пиридиновыми группами, потом опять ионы никеля(II) (разрушаются комплексы никеля(II) с группами пиколиновой кислоты) и последними разрушаются комплексы ионов меди(II), лигандами в которых являются группы пиколиновой кислоты, т. е. при разделении двух компонентов образуются четыре фракции. Теоретически разделение указанных ионов возможно. При проведении количественного разделения в динамических условиях происходит перекрывание зон ионов меди(II) и никеля(II) (рис. 7.3). Вероятно, разделение многокомпонентных систем на поли-

Рис. 7.3. Выходные кривые при десорбции ионов меди(II) (1), цинка(II) (2) и никеля(II) (3, 4) с амфолита АНКБ-2.



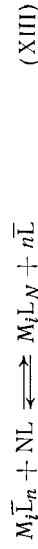
функциональных ионитях перспективнее проводить в условиях функционирования одного типа лигандных групп. Применительно к АНКБ-2 разделение тех же ионов должно осуществляться при $\text{pH} < 2,5$. Пиридиновые группы падают в протонированном состоянии и сорбция происходит вследствие комплексообразования с группами пиколиновой кислоты.

Разделение ионов переходных металлов может также проходить при промывании колонки раствором соли металла, энергия связи которого с функциональными группами комплексируется больше, чем сорбированных ионов металлов. Разделение обуславливается различной скоростью перемещения десорбируемых ионов, что связано с неодинаковой скоростью реакции перекомплексования:



Скорость и эффективность разделения при этом значительно меньше, чем при десорбции раствором кислоты, поскольку радиус десорбирующего иона значительно больше, чем иона гидроксония, а скорость реакции перекомплексования меньше.

Разделение вследствие образования малодиссоциирующих растворимых соединений металлов. Количество разделение можно осуществить при промывании ионитных комплексов растворами, компоненты которых образуют с ионами металлов малодиссоциирующие растворимые комплексные ионы или соединения. Процесс десорбции ионов металлов описывается реакцией



константа равновесия которой равна

$$\bar{K}_p (\text{XIII}) = \frac{[M_i L_N] [\bar{L}]^n}{[M_i \bar{L}_n] [L]^n} = \frac{K_{\text{уст}} (M_i)}{\bar{K}_{\text{уст}} (M_i)} \quad (\text{7.20})$$

В логарифмической форме это уравнение имеет вид:

$$\lg \bar{K}_p (\text{XIII}) = \lg K_{\text{уст}} (M_i) - \lg \bar{K}_{\text{уст}} (M_i) \quad (\text{7.21})$$

Перекомплексование происходит при $\lg \bar{K}_p (\text{XIII}) > 0$ или $\lg K_{\text{уст}} (M_i) - \lg \bar{K}_{\text{уст}} (M_i) > 0$, т. е. если константы устойчивости растворимых комплексов больше соответствующих констант полимерного комплекса. Для определения концентрации L в десорбирующем растворе необходимо решить уравнение (7.20) относительно $[L]$. В логарифмической форме уравнение разрушения полимерного комплекса имеет вид:

$$\lg [L] > \frac{1}{N} \lg \bar{K}_{\text{уст}} (M_i) - \frac{1}{N} \lg K_{\text{уст}} (M_i) + \frac{n}{N} \lg [L] + \frac{1}{N} \lg \frac{[M_i L_N]}{[M_i \bar{L}_n]} \quad (\text{7.22})$$

Имея набор соединений, способных образовывать растворимые комплексы с металлами, находящимися в фазе ионита, теоретически можно осуществить количественное разделение, если константы устойчивости или растворимого или полимерного комплексов различны. И в этом случае, как и при использовании элюирующих растворителей с юстируемыми значениями pH , чрезвычайно важным является образование в фазе ионита комплексов, различающихся незначительно по составу. Различные области современной техники требуют высокоочищенные вещества. Эта задача может быть весьма эффективно решена с применением комплексообразующих ионитов, особенно в тех случаях, когда ионный обмен малоэффективен или вообще неприменим.

Наиболее перспективно применение комплексообразующих ионитов для концентрирования и разделения близких по электростатическим характеристикам ионов переходных металлов. При этом следует иметь в виду, что если для абсолютного концентрирования, по существу, не имеет значения образование в фазе сорбента нескольких типов комплексов и степень концентрирования в конечном итоге определяется содержанием в фазе полимера ионогенных групп, образующих наиболее прочные комплексы, то для относительного концентрирования, так же как и количественного разделения, предпочтительнее монофункциональные иониты.

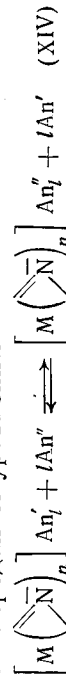
Не менее важным является использование электронодонорных свойств ионов в решении других задач, в частности задач, связанных с очисткой сточных вод от примесей ионов переходных металлов, органических кислот и оснований. Координационно-активные формы ионов перспективны также в решении ряда аналитических задач, связанных с сорбцией, концентрированием и разделением органических кислот и оснований, растворением малорастворимых осадков и разложением комплексных соединений.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ионитные комплексы (комплексонаты) имеют несколько реакционных центров, по которым могут осуществляться различные химические превращения. Это определяет возможность их применения в решении ряда практически важных задач.

Применение в качестве высокоосновных анионитов

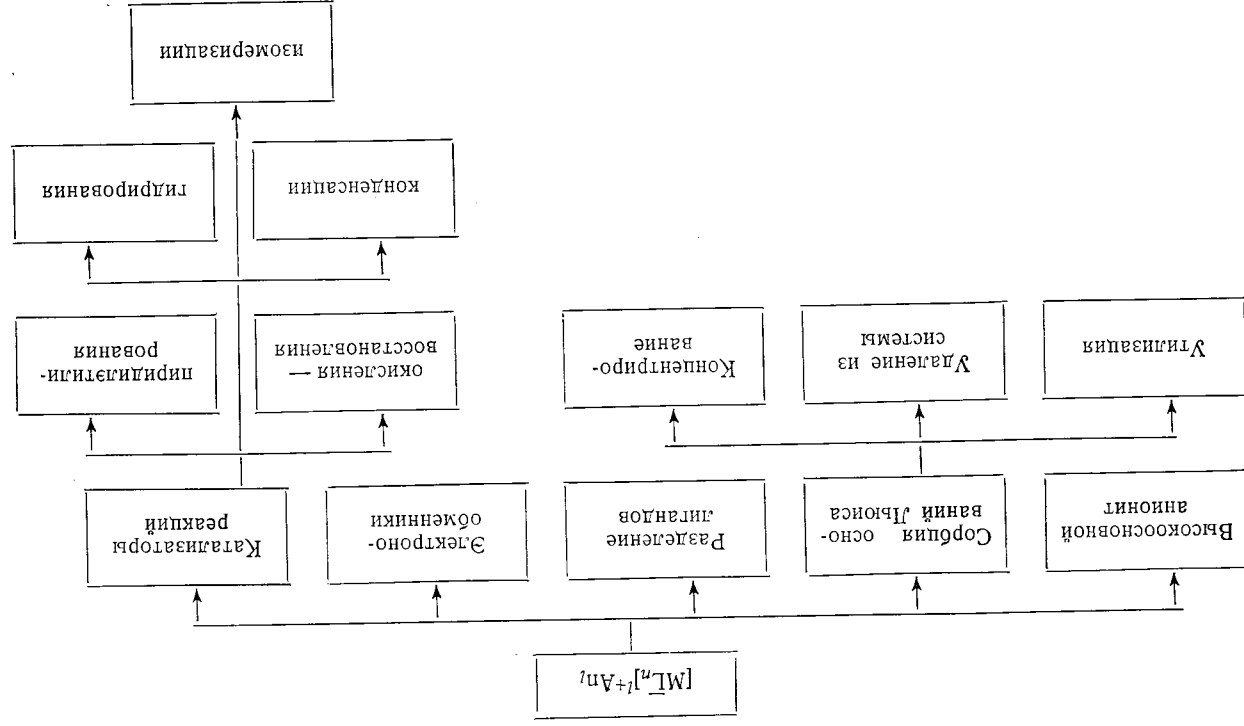
Комплексы ионов переходных металлов с низко- и среднеосновными анионитами представляют собой полимерные катионы, заряд которых компенсируется эквивалентным количеством анионов, составляющих внешнюю координационную сферу $[M(\overline{N})_n]^{l+} An_l^-$. Анионы внешней координационной сферы могут обмениваться с анионами раствора в слабощелочной, нейтральной и щелочных средах по уравнению



Анионообменная емкость анионитных комплексов пропорциональна заряду и концентрации ионов металла-комплексобразователя в фазе анионита. Максимальная концентрация H^+ -ионов в растворе, при которой анионитный комплекс может выполнять роль анионообменника, коррелируется с энергией координационной связи $\overline{L} \rightarrow M$ и может быть рассчитана по уравнению

$$pH = p\overline{K}_a - \frac{1}{n} \lg \overline{K}_{\text{уст}}(M\overline{L}_n) + A \quad (7.23)$$

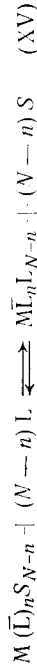
где A — постоянная величина, характеризующая состав системы.



Сорбция оснований Льюиса

Координационная ненасыщенность ионов металла лигандными группами нонита предопределяет возможность применения ионитных комплексов для сорбции и разделения оснований Льюиса. Процесс сорбции оснований Льюиса возможен, если энергия связи $\bar{L} \rightarrow M$ больше энергии связи $L \rightarrow M$: при этом связь $L \rightarrow M$ не разрушается. Особенно велика ненасыщенность координационной сферы ионов металла лигандными группами нонита, если последние монодентатны и при большой концентрации ионов металла в фазе нонита. В этих условиях одна, две, реже три координационных места иона металла заняты лигандными группами полимера, а остальные координационные вакансии иона металла — молекулами растворителя. При контакте с соединениями, электронодонорные свойства которых выражены сильнее, чем у растворителя, происходит вытеснение молекул последнего из первой координационной сферы ионов металла более сильными лигандами и их сорбция. Впервые этот принцип сорбции был применен Гельферихом; им же введено понятие «лиганд-сорбции» [57].

В общем виде сорбция лигандов может быть описана уравнением



Уравнение материального баланса сорбции лиганда ионитными комплексами будет иметь вид

$$CE_L = \sum_{i=1}^{i=N-n} CE_{ML_i} + CE_n \quad (7.24)$$

Константа равновесия сорбции лигандов будет

$$\bar{K}_p(XV) = \frac{[M\bar{L}_n L_{N-n}]}{[M\bar{L}_n S_{N-n}][L]^{N-n}} = \frac{K_{уст}(ML_{N-n})}{K_{уст}(MS_{N-n})} \quad (7.25)$$

Эффективность использования ионитного комплекса для сорбции лигандов пропорциональна константе устойчивости его комплекса с ионом металла. Последняя определяется энергией как координационной связи, так и л-д-ативного взаимодействия. С этой точки зре-

ния, металлы с сильно заселенной d -оболочкой при прочих равных условиях должны обладать большей селективностью к лигандам с ненасыщенной связью, поскольку валентные p -орбитали часто вакантны и, кроме того, значения интегралов перекрывания при образовании д-ионитной связи в случае d -орбиталей существенно выше, чем для p -орбиталей.

Для успешного проведения сорбции лигандов необходима достаточная высокая устойчивость полимерного комплекса в конкретной системе. Сорбционная емкость нонитного комплекса по низкомолекулярным лигандам CE_L определяется составом статистического координационного центра и концентрацией ионов металла в фазе нонита:

$$CE_L = CE_M (N - n) \quad (7.26)$$

где CE_M — сорбционная емкость по металлу; $N - n$ — число координационных вакансий металла.

Чем меньше координационных вакансий у ионов металла-комплексобразователя, тем ниже коэффициент распределения лиганда. Это обуславливается уменьшением числа мест в первой координационной сфере металла и последовательных констант устойчивости при образовании высших комплексов. Изменяя состав статистического координационного центра, можно получить сорбент с заданной сорбционной емкостью по лиганду.

Природа ионов металла-комплексобразователя определяет коэффициент распределения оснований Льюиса и кинетику их сорбции. С увеличением энергии связи $M \rightarrow L$ коэффициент внутренней диффузии лигандов в фазу комплекса уменьшается [58]. Увеличение концентрации лигандов в системе и повышение температуры ускоряет сорбцию лигандов ионитным комплексом [59, 60]. Принцип лигандной сорбции был применен для сорбции из водных растворов аммиака и этилендиамина (табл. 7.5).

Ионитные комплексы перспективны для сорбции микропримесей оснований Льюиса не только в аналитических целях, но и для удаления из производственных растворов сточных вод нежелательных примесей. Для очистки газообразных отходов производства от основных газов особенно перспективны закомплексованные

Таблица 7.5. Сорбция оснований Льюиса ионитными комплексами ($\alpha=0$)

Ионит	Ион металла в фазе ионита		Состав раствора		Сорбирование, ммоль/г ионита
	M^{2+}	концентрация, ммоль/г	основание Льюиса	концентрация, ммоль/л	
AB-16	Cu^{2+}	3,56	Аммиак	0,10	6,45
AB-16	Cu^{2+}	2,90	»	0,75	8,20
AB-16	Cu^{2+}	0	»	1,46	0
АН-31	Cu^{2+}	0,43	Этилендиамин	0,25	0,45
АН-31	Cu^{2+}	0,68	»	0,25	0,70
АН-31	—	0	»	0,25	0
АН-31	Cu^{2+}	2,90	Аммиак	0,50	9,0
АНКВ-1	Cu^{2+}	3,40	»	0,50	6,0
АНКВ-7	Cu^{2+}	2,46	»	0,10	2,38
АНКВ-2	Ni^{2+}	2,34	»	0,10	2,62
	Zn^{2+}	1,14	»	0,10	1,93
	Ag^{+}	3,80	»	0,10	1,50
	—	—	»	0,10	0

формы макропористых ионитов, обеспечивающих высокую скорость сорбционного процесса [61].

Ионитные комплексы с сорбируемыми лигандами могут быть использованы для селективной сорбции ферментов и гормонов. С этой целью селективный к ферменту лиганд фиксируется на комплексе вследствие реализации координационной связи с ионами металла. Селективная к ферменту группа должна быть свободна и при контакте с ферментом происходит его избирательная сорбция (аффинная хроматография ферментов) [19—21, 62]. Можно предполагать, что ионитные комплексы с сорбируемыми лигандами будут стабильнее тех, в которых лиганды фиксируются на сорбенте в результате образования водородной связи или нековалентных взаимодействий [53].

Разделение лигандов

Если в растворе имеется два и более компонента с электронодонорными группами, то селективность сорбции каждого из них будет определяться энергией донорно-акцепторного взаимодействия с ионами металла-

комплексобразователя. Для каждого из лигандов константа равновесия сорбции прямо пропорциональна константе устойчивости комплекса лигандов с ионами металла:

$$\bar{K}_s(L_i) = f(K_{уст}(ML_i)) \quad (7.27)$$

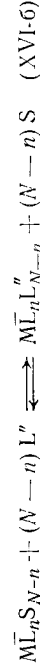
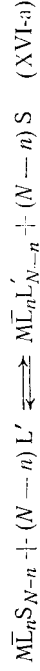
При одинаковой концентрации лигандов в растворе коэффициенты распределения будут пропорциональны константам устойчивости соответствующих комплексов:

$$\lambda_{L_1}:\lambda_{L_2}:\lambda_{L_3}:\dots:\lambda_{L_n} = K_{уст}(ML_1):K_{уст}(ML_2):\dots:K_{уст}(ML_n) \quad (7.28)$$

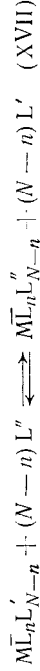
Отношение коэффициентов распределения характеризует коэффициент разделения лигандов в конкретных условиях. В общем виде это может быть представлено уравнением

$$\frac{K_{уст}(ML_i)}{K_{уст}(ML_j)} = \frac{\lambda_{L_i}}{\lambda_{L_j}} = \beta_{L_i/L_j} \quad (7.29)$$

В динамических условиях наряду с сорбцией лигандов происходит их обмен. При этом, если энергия связи ионов металла с сетчатыми полилигандами $L \rightarrow M$ больше энергии связи ионов металла с лигандами раствора $L \rightarrow M$, то полимерный лиганд не обменивается на низкомолекулярный и ионы металла не перемещаются в колонку. Например, для раствора, содержащего два типа лигандов L' и L'' , процесс сорбции лигандов



сопровождается их обменом



в том случае, когда энергия связи $L' \rightarrow M$ больше энергии связи $L'' \rightarrow M$ (при одинаковой концентрации L' и L'').

Процесс «сорбция — десорбция лигандов» происходит многократно, и при условии неодинаковой энергии связи $L' \rightarrow M$ и $L'' \rightarrow M$ скорость перемещения лигандов в колонке будет неодинакова (обратно пропорциональна константам устойчивости комплексов), что в конечном итоге приводит к их разделению. Именно такой метод

разделения химически подобных аминов предложили Латтерелл и Уолтон, используя для этой цели свободные координационные вакансии шкеля (II), сорбированного карбоксильным катионитом [63]. Этот метод был использован для разделения алифатических и ароматических аминов [64—66].

Если энергии связей $\bar{L} \rightarrow M$ и $L \rightarrow M$ равны или энергия связи $L \rightarrow M$ больше, то сорбция лигандов будет проходить вследствие замещения растворителя в первой координационной сфере ионов металла и вытеснения лигандных групп ионита (происходит разрыв связи $\bar{L} \rightarrow M$):



Константа равновесия реакции будет

$$\bar{K}_R (XVIII) = K_{уст}/\bar{K}_{уст} \quad (30)$$

В этом случае разделение лигандов происходит благодаря неодинойковой скорости перемещения комплексов $ML'_N, ML''_N, \dots, ML''_N$, и вероятнее всего последовательность появления лигандов в фильтрате будет пропорциональна устойчивости этих комплексов. Описанным методом разделяют сильные лиганды, такие, как аминокислоты [67, 68].

Хроматография лигандов на металлосодержащих ионитах является весьма тонким методом, позволяющим разделить не только соединения разной природы, но и изомеры, в том числе и оптические. Рогожин и Даванков использовали комплексованные иониты для разделения рацематов, исследования стереоселективных эффектов в α -аминокислотных комплексах меди (II), для изучения кинетически-лабильных комплексов [69, 70].

Применение в качестве электрообменников

Изменение окислительно-восстановительного потенциала ионов металла, закомплексованных ионитом, позволяет применять ионитные комплексы в качестве электрообменников. Как было показано выше, подбирая трехмерный полилиганд, ионы металла и регулируя состав среднестатистического координационного центра, можно в широких пределах и практически непрерывно

изменять окислительно-восстановительный потенциал ионитных комплексов. Это позволяет надеяться на возможность их применения не только для обескислороживания воды, но и для удаления кислорода, хлора, пероксида водорода и других окислителей из водных, водно-органических, органических и газообразных систем.

Изменение окислительно-восстановительного потенциала закомплексованных ионитом ионов металла позволяет применять ионитные комплексы для окисления или восстановления органических соединений в аналитической химии и других областях, а также для моделирования биологических систем, стабилизации или дестабилизации определенных степеней окисления. Способность комплексообразующих ионитов прочно связывать ионы тяжелых металлов используется для ингибирования окислительно-восстановительных процессов, катализируемых этими катионами, что может быть использовано для применения комплексообразующих ионитов в качестве стабилизаторов и антиоксидантов химико-фармацевтической промышленности, биологии, препаративной органической химии [49].

Применение в катализе

Состав, стереохимия и физико-химические свойства ионитных комплексов дают основание прогнозировать их применение в недалеком будущем в качестве эффективных катализаторов различных технологических процессов. Такой оптимистичный прогноз обуславливается рядом факторов.

1. Теория и практика синтеза ионообменных материалов разработаны настолько хорошо, что имеется неограниченная возможность введения в полимерную матрицу различных лигандных групп и соответственно получения большого набора полимерных комплексов. Кроме того, можно надеяться, что результаты научного поиска будут достаточно быстро реализованы в промышленности.

2. Перенос заряда от лиганда к иону металла, изменение окислительно-восстановительного потенциала последнего, насыщенность координационной сферы ионов металла лигандными группами ионита предопределяют каталитические свойства ионитных комплексов в

различных реакциях. Трехмерная структура полилиганда позволяет регулировать состав и стереохимию среды нестатистического координационного центра, приводить синтез разнолигандных и разнометалльных комплексов с участием одного и того же ионита, т. е. осуществлять направленный синтез каталитического центра.

3. Нерастворимость комплексов с трехмерными полилигандами и их удовлетворительная набухаемость в полярных растворителях, возможность получения комплексов с высококравитой поверхностью при использовании в качестве лигандов макросетчатых и макропористых ионитов обуславливают технологичность ионитных комплексов при применении их в качестве катализаторов различных процессов.

Как и низкомолекулярные комплексные соединения [71—77], комплексы с трехмерными полилигандами должны обладать высокой каталитической активностью и селективной действии в мягких условиях. Более того, полимерная природа лиганда может обусловить в ряде случаев более высокую каталитическую активность по сравнению с комплексами с низкомолекулярными аналогами, как это отмечалось неоднократно для комплексов с линейными макромолекулярными лигандами [78—84].

При использовании растворимых комплексных соединений с низко- или макромолекулярными лигандами в качестве катализаторов в технологических процессах возникают трудности, связанные с отделением катализатора от субстрата, повторным его использованием и т. д. В последнее время проводятся работы по «гетерогенизации» растворимых комплексов, т. е. нанесение их на высокодисперсные неорганические и органические вещества [85—91]. С этой точки зрения особый интерес представляют универсальные [89, 91—93] и особенно комплексобразующие иониты. В последнем случае ионит выполняет функцию не только носителя каталитически-активного комплекса, но и активирующего или дезактивирующего лиганда.

В настоящее время уже накоплен большой экспериментальный материал по изучению влияния различных факторов на каталитическую активность ионитных комплексов на примере простейших модельных реакций, а также реакций, имеющих промышленное значение.

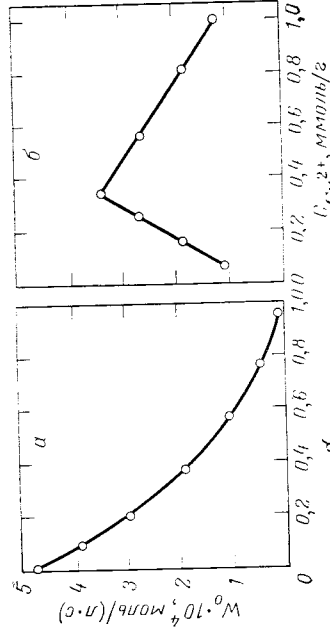


Рис. 7.4. Влияние α (а) и $C_{Cu^{2+}}$ (б) на скорость разложения H_2O_2 комплексами меди (II) с анионом AN-40 [97].

Ионитные комплексы в реакции разложения пероксида водорода. Жидкофазное разложение пероксида водорода — простейшая модель ферментативной окислительно-восстановительной реакции. Каталитическая активность растворимых комплексов в этой реакции определяется составом координационного центра [95]. Для данной пары партнеров ионит — ионы переходного металла каталитическая активность ионитного комплекса в реакции разложения H_2O_2 определяется составом среднестатистического координационного центра, который зависит от соотношения концентраций в системе координационно-активных групп ионита [L] и ионов металла [M]. При использовании в качестве полилиганда анионитов (например, вишилиридинового ряда) минимальную активность проявляют комплексы, состав которых может быть выражен соотношением $[>N]:[M] = 1:1$. Такие комплексы формируются при максимальной степени протонирования ионогенных групп ($\alpha \rightarrow 1$) или большой концентрации ионов металла в растворе. При увеличении отношения $[>N]:[M]$ (дотворе. При увеличении отношения $[>N]:[M]$ (до-

стигается уменьшением концентрации ионов металла M или увеличением содержания протонированных ионогенных групп ионита) насыщенность первой сферы ионов металла ионогенными группами ионита возрастает, в результате чего увеличивается каталитическая актив-

ность анионитного комплекса (рис. 7.4). Такая закономерность наблюдается до определенного предела — до образования координационного центра состава $[\overline{N}]$:

$[\overline{M}] = 3:1$. При максимальном насыщении координационных вакансий ионов металла моногенными группами ионита активность ионитного комплекса сильно уменьшается. Такая зависимость каталитической активности анионитных комплексов от состава координационного центра соответствует каталитической активности комплексов меди (II) с низкомолекулярными аминами [95, 96].

Эффективный заряд на ионе металла и число его координационных вакансий зависят от природы моногенных групп ионита. Для монофункциональных анионитов винилпиридинового ряда каталитическая активность комплексов меди (II) при их одинаковом составе снижается в ряду $AN-40 > AN-25 > AN-42 > AN-23$; в той же последовательности уменьшается стабильность ионитных комплексов [97]. Каталитическая активность комплексов меди (II) с бифункциональными анионитами винилпиридинового ряда определяется природой лигандных групп и может быть достаточно корректно объяснена на основании электронных представлений и с учетом стерических затруднений при формировании комплексов, влияющих как на эффективный заряд ионов металла, так и на насыщенность их первой координационной сферой.

С увеличением жесткости полимерной матрицы устойчивость ионитного комплекса при том же составе уменьшается и соответственно снижается его каталитическая активность. Так, начальные скорости разложения H_2O_2 комплексами меди (II) с анионитом AN-25, полученным с 4,6 и 8% ДВБ равны $4,64 \cdot 10^{-4}$, $2,91 \cdot 10^{-4}$, $1,29 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с); в том же ряду понижается устойчивость ионитных комплексов.

Замена центрального иона в катализаторе приводит к сильному изменению электрохимических свойств комплекса и подвижности его координационной сферы. Для комплексов металлов Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} с AN-40 ($C_M = 0,3$ ммоль/г) начальные скорости реакции разложения H_2O_2 соответственно равны $9,3 \cdot 10^{-4}$, $7,35 \cdot 10^{-4}$ и $2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с). Изменение скоростей реакций для

комплексов указанных ионов металла объясняется неодинаковой склонностью к переходу в иные валентные состояния, различными лабильностью координационной сферы и ее устойчивостью. Все это может приводить и к неодинаковому механизму катализа.

Температура оказывает существенное влияние на скорость реакции. Например, при 20, 40 и 60 °C начальные скорости разложения H_2O_2 комплексом меди (II) с AN-40 ($C_M = 0,36$ ммоль/г) соответственно равны $1,46 \cdot 10^{-4}$, $7,04 \cdot 10^{-4}$, $1,70 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с).

Таким образом, на простейшем примере показана возможность тонкого регулирования скорости окислительно-восстановительной реакции изменением природы полилиганда, концентрации координационно-активных групп в полимере и состава координационной сферы металла. Каталитическая активность ионитного комплекса является функцией концентрации реагента C_M , ионов металла в фазе ионита M , лигандных групп ионита L , природы и концентрации низкомолекулярных лигандов, входящих в состав первой координационной сферы L , природы растворителя S , ионной силы раствора μ , значением его pH, температуры T , природой и концентрацией контролируемых x и пеконтролируемых y примесей.

Возможность регулирования каталитической активности ионитных комплексов в реакции разложения пероксида водорода дает основание применять их в качестве гетерогенных катализаторов других окислительно-восстановительных реакций [73, 98—100].

В частности, комплексы меди (II), с линейными полимерными аналогами анионитов винилпиридинового ряда оказались эффективными катализаторами окисления аскорбиновой кислоты [101—103] и пространственно-затрудненных фенолов [84].

Ионитные комплексы в реакциях с участием нередельных соединений. Ионитные комплексы являются катализаторами реакций с участием нередельных соединений — они активируют молекулы реагентов, которые взаимодействуют с ионами металла-комплексобразователя по донорно-акцепторному или дативному механизму [104]. Мы изучали возможность применения ионитных комплексов в качестве катализаторов реакций пи-

ридилэтилирования аминов винилпиридинами [105] и этерификации акриловой и метакриловой кислот оксидами алкиленов [106].

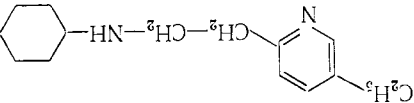
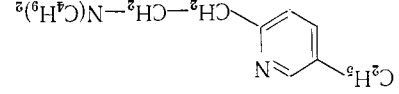
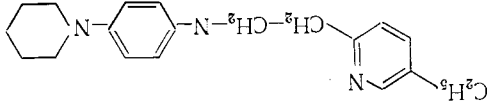
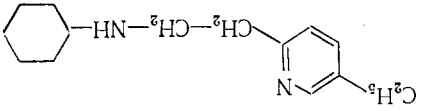
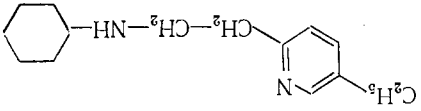
Алкилпиридины могут найти применение в фармацевтической промышленности, в гидрометаллургии в качестве экстрагентов для извлечения ряда металлов из растворов и полифункциональных мономеров, из которых могут быть получены би- и более функциональные сорбенты [107, 108]. Взаимодействие аминов с винилпиридинами обычно протекает при 120—150 °С в присутствии кислотных катализаторов, чаще — уксусной кислоты. Имеющийся в литературе экспериментальный материал не позволяет однозначно определить механизм кислотного катализа [109].

В табл. 7.6. приведены примеры реакций пиридилэтилирования аминов винилпиридинами в присутствии ионитных комплексов. Как следует из экспериментальных данных, каталитическая активность ионитных комплексов не ниже, а в некоторых случаях и превышает активность гомогенных катализаторов. Технологичность же ионитных комплексов значительно выше (в присутствии уксусной кислоты образуется продукт взаимодействия ее с амином, который забивает теплообменник и приводит к остановке процесса). При использовании в качестве катализатора ионитного комплекса катализатор легко отделяется от реакционной смеси, что позволяет использовать его многократно и обеспечить цикличность процесса пиридилэтилирования. Кроме того, замена уксусной кислоты ионитным катализатором позволяет исключить блок нейтрализации, что способствует уменьшению количества стоковых вод.

Каталитическую активность ионитных комплексов можно направленно менять путем изменения состава среднестатистического координационного центра. Как правило, с увеличением числа аминогрупп ионита в первой координационной сфере ионов металла каталитическая активность комплекса возрастает.

На примере реакции пиридилэтилирования аминов показано, что введение в первую координационную сферу ионов металла помимо лигандных групп ионита низкомолекулярных азотсодержащих лигандов (аммиака, этилендиамина) понижает активность комплекса (табл. 7.7). Низкомолекулярные растворимые аналоги

Таблица 7.6. Пиридилэтилирование аминов винилпиридинами в присутствии комплексов меди(II) с аннионитом АН-31 [105, 110] (125—140 °С, 6 ч, количество катализатора — 5% от массы винилпиридина)

Выход соединения (%) в присутствии	Ионитного комплекса	Получаемое соединение	Реагенты				
			амин	винилпиридин			
—			Пиктогексамин	Дибутламин	Пиперидин	Анилин	2-Винил-5-этилпиридин
47,7							
84,1							
66,5							
63,7							

Рентгены		винилпиридин		амин		Получаемое соединение
2-Винилпиридин	Циклорексгамин	Бензгамин	4-Винилпиридин	2,5-Дивинилпиридин	—	
Выход соединения (в %) в присутствии	Выход соединения (в %) ионитов H ⁺ (CH ₃ COOH)	64,5	60,0	52,0	65,0	48,0

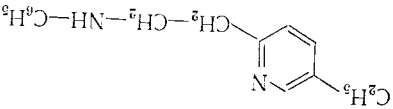
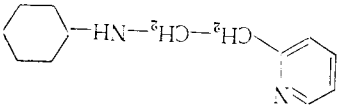
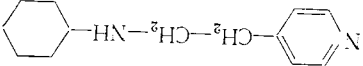
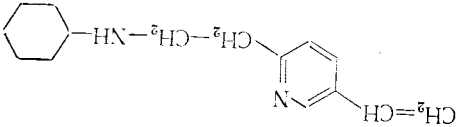
 <chem>CCc1cc(CCNCC2CCCCC2)ncn1</chem>	 <chem>CCNCC1=CC=CC=C1</chem>	 <chem>CCNCC1=CC=CC=C1</chem>	 <chem>O=[N+]([O-])c1cc(CCNCC2CCCCC2)ncn1</chem>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Таблица 7.7. Каталитическая активность комплексов ионов $3d$ -металлов с аминными аннионами в реакции пиридилэтилирования циклогексилamina 2-винил-5-этилпиридином (120°C , 8ч , $P=0.2\text{ МПа}$)

Комплексы полученных при кон- такте		Алиментный комплекс		Выход про- дукта, %	Удельная на- таптитическая антиспиритность, моль/(моль·ч)
анноншта, α	рас- вода	C, ммоль/г	состав координа- ционного центра		
АН-31; 0,5	[Cu(H ₂ O) _n] ²⁺	1,75	2 N̄; O — Cu	45,8	0,315
АН-31; 0	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	1,75	2 N̄; N — Cu	30,5	0,260
АН-31; 0,5	[Cu(H ₂ O) _n] ²⁺	0,90	3 N̄; O — Cu	72,4	0,262
АН-31; 0,5	[Co(H ₂ O) _n]	0,75	3 N̄; O — Co	62,8	0,904
АН-31; 0,5	[Ni(H ₂ O) _n] ²⁺	0,75	3 N̄; O — Ni	17,0	0,309
АН-31; 1	[Cu(H ₂ O) _n] ²⁺	0,75	3 N̄; O — Cu	34,0	0,504
АН-50; 0,5	[Cu(H ₂ O) _n] ²⁺	2,55	3 N̄; O — Cu	28,9	0,135
АН-50; 0,5	[Cu(H ₂ O) _n] ²⁺	1,75	2 N̄; O — Cu	49,6	0,338
АН-50; 0,5	[Co(H ₂ O) _n] ²⁺	1,50	2 N̄; O — Co	35,3	0,253
АН-50; 0,5	[Co(H ₂ O) _n] ²⁺	0,50	3 N̄; O — Co	79,5	1,910

политных комплексов (аминные комплексы) в реакции пиридилэтирования аминов винилиридами каталитически неактивны.

Оксидалкиловые эфиры метакриловой или акриловой кислот могут быть использованы в производстве термореактивных смол и покрытий, для модификации пластмасс, волокон, каучуков, как антистатиков и агентов, способствующих лучшей окрашиваемости волокон в текстильной промышленности. Известные способы получения оксидалкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот путем их этерификации оксидами алкиленов в присутствии гомогенных катализаторов — соединений трехвалентного железа с добавками промоторов (меди, ртути, хрома) имеют серьезные недостатки [111—114]: катализатор, оставаясь в реакционной массе, окрашивает продукт и способствует его полимеризации при выделении оксидэфиров; присутствие катализатора в реакционной массе способствует образованию диэфиров, вызывающих образование сшитых полимеров; катализаторы

остаются в кубе ректификационных колонн и поступают на сжигание, что ведет к их неизбежной потере.

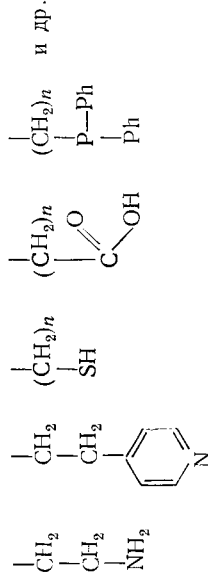
Применение в качестве катализаторов ионитных комплексов железа(III) и (или) хрома(III) снижает продолжительность и упрощает технологию процесса, повышает чистоту целевого продукта. Из всех испытанных ионитов и их закомплексованных форм наиболее высокую каталитическую активность проявили комплексы с макропористым анионом AN-251 [106].

Ранее уже было сказано, что трехмерная структура ионитов позволяет в пределах одной макромолекулы получать разнометалльные координационные соединения. На таких комплексах можно осуществлять последовательные многостадийные реакции [77, 115]; их удельная каталитическая активность отличается от активности комплексов ионов одного металла. Это было показано на примере реакции получения оксикальциевого эфира — наибольший эффект был получен при использовании разнометалльного (Fe^{3+} и Cr^{3+}) комплекса [106].

Таким образом, на примере трех типов реакций показана возможность целенаправленного синтеза каталитического центра в фазе ионита и тонкого регулирования скорости, а во многих случаях и механизма реакции путем подбора полилиганда (ионита), изменения условий синтеза ионитного комплекса, состава и устойчивости среднестатистического координационного центра. Ионитные комплексы технологичны и обладают достоинствами гомогенных комплексных катализаторов. Следует, однако, подчеркнуть, что для получения воспроизводимых результатов необходимо соблюдать условия синтеза как ионита, так и его комплекса: состав координационного центра и соответственно каталитическая активность ионитного комплекса зависят от соотношения $[\text{L}] : [\text{M}]$, структуры полимерной матрицы, природы растворителя, ионной силы и pH раствора, температуры, природы и концентрации в системе контролируемых и неконтролируемых примесей.

Комплексы как носители каталитически активных систем. Фиксирование комплексов ионов переходных металлов на поверхности неорганических и органических сорбентов приводит к получению катализаторов, сочетающих достоинства гомогенных с технологичностью гетерогенных [85—89, 116—125]. Для закрепления комп-

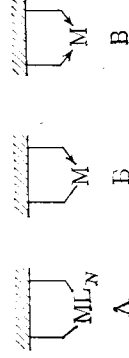
лексов на твердой поверхности последнюю модифицируют прививкой к ней координационно-активных групп типа



Достоинства таких носителей — лабильность ионных групп, возможность принимать положения, диспергуемые ионами металла-комплексобразователя; недостаток — не всегда воспроизводимая емкость по ионному группам, а следовательно, и структура координационного центра, его каталитическая активность.

Выпускаемые промышленностью иониты содержат большинство перечисленных ионных групп и поэтому могут выполнять функцию носителя каталитически-активных комплексов. К тому же они имеют существенные преимущества перед носителями с модифицированными поверхностями: во-первых, содержание ионных групп у них регламентировано, а во-вторых, многие иониты обладают высокоразвитой поверхностью. Для ионитов характерна сравнительно невысокая подвижность ионных групп, в результате чего образующиеся в фазе полимера координационные центры более дефакто по лигандным группам носителя, чем при использовании модифицированных поверхностей.

Природа ионных групп носителей такова, что они могут взаимодействовать с комплексами вследствие реализации ионной (А), координационной (Б) или одновременно ионной и координационной (В) связей:

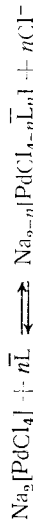


При сорбции комплекса в результате электровалентного взаимодействия с ионными группами носителя (А) его состав обычно не меняется, и поэтому механизм

действия такого катализатора аналогичен действию комплекса, находящегося в растворе. Катализаторы этого типа совмещают достоинства гомогенного и гетерогенного катализаторов. В качестве недостатка следует отметить наблюдающееся иногда при эксплуатации вымывание комплекса с носителя.


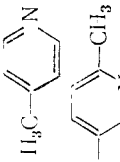
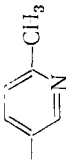
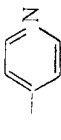
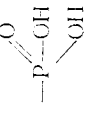
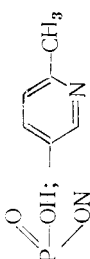
Сорбция комплексов в результате образования координационной (В) или одновременно ионной и координационной (Б) связей с химически активными группами носителя приводит к изменению состава и устойчивости координационного центра, что отражается на активности катализатора, механизма его действия. Перспективность применения комплексобразующих ионов как носителей каталитически активных систем только начинают изучать. Выявленные в работе [126] закономерности комплексобразования в фазе ионов дают основание предполагать, что активность и селективность таких систем должна зависеть от химической природы координационно-активных групп ионита, структуры его полимерной матрицы, условий посадки комплекса на ионит и других факторов.

Некоторые из высказанных положений были проверены на модельных реакциях гидрирования аллилбензола, циклонентадиена, аллилового спирта и нитробензола, катализируемых хлористым палладатом натрия, нанесенным на различные иониты [110, 127]. Установлено, что сорбция анионитом хлористого палладата(II) вследствие электровалентного взаимодействия с ионгенными группами полимера (AB-17) практически не затрагивает первую координационную сферу комплекса. Механизм каталитического действия такой системы в реакциях гидрирования аналогичен действию комплекса, находящегося в растворе (табл. 7.8). Если сорбция $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ происходит в результате одномоментного образования ионной и координационной связей или только координационной, то происходит частичная замена лигандов первой координационной сферы палладата(II) на лигандные группы полимера I по схеме



При этом состав первой координационной сферы ионов палладата(II) становится другим, изменяются активность и селективность каталитического действия.

Таблица 7.8. Каталитическая активность нанесенных на иониты комплексов палладия (Na_2PdCl_4) в реакции гидрирования аллилбензола [127] ($P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа, 20°C , $[\text{Pd}] = 0,2$ ммоль/г)

Марка ионита	Ионогенная группа	Предполагаемый состав координационного центра	Соотношение начальных скоростей гидрирования и изомеризации
AB-17		$4 \text{Cl} \text{---} \text{Pd}$	0,2
АН-42		$ \bar{\text{N}}; 3\text{Cl} \text{---} \text{Pd}$	0,3
АН-25		$2 \bar{\text{N}}; \text{Cl} \text{---} \text{Pd}$	2,6
АН-40		$ \bar{3}\bar{\text{N}}; \text{Cl} \text{---} \text{Pd}$	4,4
КФ-1		$2 \bar{\text{O}}; \text{Cl} \text{---} \text{Pd}$	0,8
АНКФ-1		$ \bar{2}\bar{\text{O}}; \bar{\text{N}}, \text{Cl} \text{---} \text{Pd}$	1,0
ЭДЭ-10п	$=\text{NH}; -\text{NH}; \equiv\text{N}$	$ \bar{4}\bar{\text{N}} \text{---} \text{Pd}$	Реакция не идет

Естественно предполагать, что природа лигандных групп полимера, их концентрация будут влиять на каталитическое действие металлосодержащего ионита. Так, нанесенные на иониты АН-25 и АНКБ-2 комплексы палладия проявляют различную каталитическую активность (табл. 7.9), в обоих случаях гидрирование циклопентадиена протекает в несколько стадий: сначала образуется циклопентен, который затем превращается в циклопентан (рис. 7.5). Нитробензол восстанавливается с почти количественным выходом анилина (рис. 7.6). Однако скорость гидрирования $\text{C}=\text{C}$ -связи комплексом на АН-25 в два раза, а скорость восстановления нитробензола в три раза больше, чем в случае комплекса на ионите АНКБ-2. Различия в активности палладийсодер-

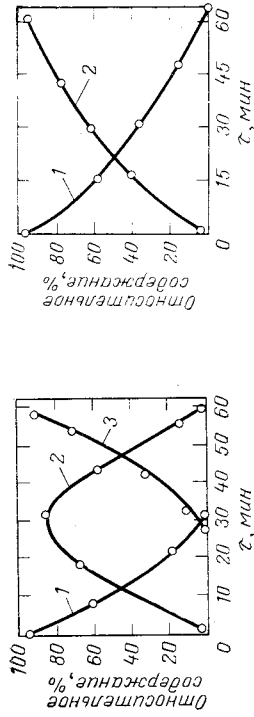


Рис. 7.5. Гидрирование циклопентадиена в присутствии комплекса $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, нанесенного на АН-25 [127]:

1 — циклопентадиен; 2 — анилин [127].

Рис. 7.6. Восстановление нитробензола в присутствии комплекса $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, нанесенного на АН-25:

1 — нитробензол; 2 — анилин [127].

жащих ионов обусловлены особенностью структуры образующегося координационного центра (табл. 7.9).

Катализирует указанные реакции комплекс палладия на ионите, а не металлический палладий. Это косвенно подтверждается двумя фактами. Во-первых, гидрирование аллилбензола сопровождается значительной изомеризацией в пропенилбензол (рис. 7.7), тогда как на Pd -черни происходит почти исключительно гидрирование. Во-вторых, добавка тиофена (мольное соотношение тиофен : $\text{Pd} = 2 : 1$) не снижает активности катализатора в гидрировании аллилбензола, тогда как Pd -чернь при этом полностью дезактивируется. При нанесении комплекса на комплексобразующий ионит структура координационного центра и его каталитическая активность зависят от состояния ионенных групп ионита. С увеличением степени протонирования насыщенность первой координационной сферы лигандными группами ионита уменьшается, вследствие чего изменяется активность и селективность металлсодержащего ионита. Например, протонированная форма анионита АН-25 сорбирует $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ вследствие электростатического взаимодействия и последующего внутрифазового превращения с заменой одного иона хлора на пиридиновую группу ионита с образованием координационных центров

Таблица 7.9. Каталитическая активность комплексов палладия, нанесенных на иониты АН-25 и АНКБ-2

Марка ионита	Ионенная группа	Предполагаемый состав координационного центра	Удельная активность в гидрировании, моль/(моль $\text{Pd} \cdot \text{мин}$)			
			аллилбензола	алкогольного спирта	циклопентадиена	нитробензола
АН-25		$2 \bar{\text{N}}; \text{Cl} -\text{Pd}$	1,35	1,28	5,0	2,8
АНКБ-2		$ \bar{2}\bar{\text{N}}; \bar{\text{O}}; \text{Cl} -\text{Pd}$	0,70	0,78	—	0,80

$[\text{Pd}(\text{N})_2\text{Cl}_2]$. Селективность такого палладийсодержащего анионита заметно отличается от действия катализатора, полученного на депротонированной форме АН-25 (см. рис. 7.7). В последнем случае в фазе ионита образуются координационные центры $[\text{Pd}(\text{N})_2\text{Cl}_2]$.

Сравнение каталитической активности растворенных комплексов и комплексов на носителях по времени превращения субстрата не в пользу последних. Основная причина в том, что диффузия субстрата к активным центрам в грануле ионита проходит значительно медленнее, чем в растворе. Ускорение процесса может быть достигнуто увеличением поверхности носителя (его измельчение или применение макропористых модификаций). Так, гидрирование аллилбензола комплексом палладия, находящимся в фазе макропористого АН-251,

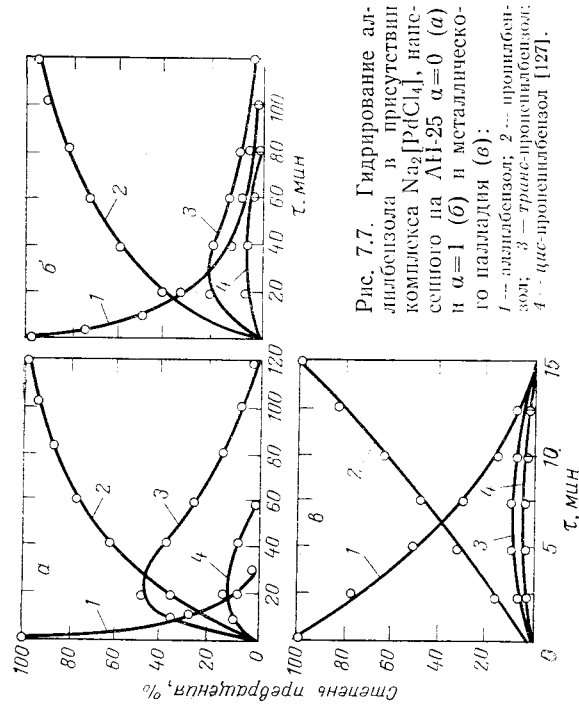


Рис. 7.7. Гидрирование аллилбензола в присутствии комплекса $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, нанесенного на АН-25 $\alpha=0$ (а) и $\alpha=1$ (б) и металлического палладия (в): 1 — аллилбензол; 2 — транс-пропенилбензол; 3 — цис-пропенилбензол; 4 — нафталин [127].

происходит значительно быстрее, чем гидрирование комплексов в фазе гелевого сорбента. Увеличение скорости процесса может быть достигнуто применением негравульных форм носителя (волокну, мембраны). Механизм каталитического действия при этом может изменяться [110, 127].

* * *

В заключение этого раздела следует отметить, что недостаточная изученность каталитических свойств металлов, в первой координационной сфере которых находятся лигандные группы ионитов, не позволяет достаточно полно выявить все реакции, в которых они могут быть каталитически активными. Можно лишь по аналогии с катализом растворимыми комплексными соединениями предположить, что диапазон их действия обширен. Изучение кинетики термического разложения закреплённых металлов каталитизировать разрыв связей $\text{C}-\text{S}$ и $\text{C}-\text{N}$, процессы дезаминирования декарбоксилирования полимеров. Показано, что комплексы на носителях мо-

гут быть применены для ускорения реакций гидрирования, гидроформилирования, карбонилирования, карбоксилирования, олигомеризации олефинов, перезертификации, гидрогенизации синтеза винилацетата. Исследованные влияния различных факторов на каталитическую активность ионитных комплексов, а также нанесённых на иониты комплексов в реакциях жидкофазного разложения пероксида водорода, гидрирования двойной связи, конденсации, гидрирования, изомеризации двойной связи, окисления — восстановления и других позволяют установить принципиальную возможность целенаправленного синтеза каталитически-активных систем регулированием состава среднестатистического координационного центра, изменением микро- и макроструктуры полимерной матрицы. Комплексы металлов с ионитами в ряде случаев моделируют металлодержущие ферменты. Правильность сказанного подтверждается тем, что:

комплексообразующие иониты содержат те же функциональные группы, что и белки (аминокислотные, карбоксильные, фосфорнокислые, аминогруппы и др.); насыщенность металла лигандными группами ионита предопределяет связывание им субстрата и кофакторов;

ионы металла участвуют в переносе электронов; формирование разнометалльных комплексов в пределах одной макромолекулы позволяет осуществлять с помощью таких комплексов последовательный ряд каталитических реакций подобно тому, как это происходит в биосистемах.

Для ускорения внедрения ионитных комплексов в качестве катализаторов технологических процессов необходимо глубокое изучение электронного строения металла, реагента, структуры среднестатистического координационного центра, конформационного набора полимерной матрицы до реакции, в процессе реакции и по окончании каталитического действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. М., Госхимиздат, 1960. 355 с.
2. Гельферих Ф. Иониты и ионный обмен. М., Издательство, 1962.
3. Салсанов Г. В., Грохманская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., Наука, 1969. 334 с.

4. Смирнов А. В. и др. — Весоколом, 1970, сер. А, т. 12.
5. Shaslov M. e. a. — Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, p. 305—309.
6. Звягинцева Г. В. Автореф. канд. дис. М., МХТИ, 1969.
7. Лурье Ю. Ю., Краснов В. П. — ЖПХ, 1964, т. 37, с. 864—868.
8. Ливанков А. Б., Звягинцева Г. В., Зубакова Л. Б. — ЖПХ, 1962, т. 35, с. 1133—1137; 1970, т. 43, с. 2234—2239.
9. Андреева Л. Г. и др. — В кн.: Ионнообменные материалы в народном хозяйстве. М., НИИТЭХИМ, 1973, с. 81—85.
10. Андреева А. Г., Зубакова Л. Б., Романчук М. А. — В кн.: Ионный обмен и хроматография. Воронеж, Изд-во ВГУ, 1971, ч. II.
11. Андреева А. Г. и др. — Химикофармац. ж., 1972, № 7, с. 44—48.
12. Андреева А. Г. и др. — В кн.: Иониты и ионный обмен. Л., Наука, 1975, с. 205—209.
13. Никандров Г. А. и др. — В кн.: Весоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 205.
14. Татевосян Р. А. и др. Сорбционные выделения ванилина из производственных растворов вихроциклическим слоем аннионита МВП-3. М., Наука, 1973, 28 с.
15. Вулих А. И. и др. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15.
16. Зезин А. Б., Росинцев В. Б. — В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М., Наука, 1973, с. 3—30.
17. Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л., Наука, 1979, 286 с.
18. Донская Н. Г. Автореф. канд. дис. М., Ин-т физ. хим. АН СССР, 1972.
19. Березин И. В., Мартынюк К. Основы физической химии ферментативного катализа. М., Высшая школа, 1977, 280 с.
20. Березин И. В. и др. — Усп. хим., 1975, т. 44, с. 17—30.
21. Березин И. В. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22.
22. Schnitzler G. — Talanta, 1965, v. 12, p. 281—285.
23. Олейникова Б. И. и др. Весоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 162.
24. Чернобров С. М. и др. — В кн.: Теория и практика применения ионообменных материалов. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 114.
25. Вулих А. И. Ионообменный синтез. М., Химия, 1973, 232 с.
26. Ионообменные материалы в народном хозяйстве. М., НИИТЭХИМ, 1973, 192 с.
27. Гидрометаллургия-74. Тезисы конференции. М., 1974, с. 61—140.
28. Электрохимические, химические и сорбционные процессы в промышленности. Тезисы II Уральского науч.-техн. конф. 1973, с. 16—31.
29. Ионообменные материалы в народном хозяйстве. М., НИИТЭХИМ, 1977, 163 с.
30. Бархаджанян А. Л. Автореф. канд. дис. Ташкент, Политех. ин-т, 1972.
31. Айдаров Р. Ж. Автореф. канд. дис. Алма-Ата, Ин-т металлургии и обогащения АН КазССР, 1971.
32. Смирнов А. Л. Автореф. канд. дис. Уральск. политех. ин-т, 1975.
33. Старцев В. Н. Автореф. докт. дис. Уральск. политех. ин-т, 1977.
34. Морозова Е. Г. Автореф. дис. М., МХТИ, 1977.
35. Соколова Л. П. Автореф. канд. дис. М., ВНИИ реактивов и особо чистых веществ, 1976.
36. Весоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 169—186.
37. Тезисы докладов I Весоюзной конференции по химии урана. М., ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1974, с. 55—68.
38. Новиков Л. Д., Мировольский М. У., Талалаев Б. М. — Океанология, 1972, т. 12, с. 161—165.
39. Жариков В. Ф., Сенявин М. М. — В кн.: Химия морей и океанов. М., Наука, 1973, с. 93—100.
40. Крылов О. Т. и др. — Там же, с. 101—105.
41. Бараников В. П. и др. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1976, № 5, с. 8—12.
42. Сарочан А. М. и др. — В кн.: Весоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 181.
43. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М., Мир, 1971.
44. Римаев Е., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М., Мир, 1973, 376 с.
45. Химико-окислительные исследования/Под ред. Б. А. Скопинцева, В. П. Иванченко. М., Наука, 1975, 204 с.
46. Копылова В. Д., Карган В. Б., Карапетян Л. П. — В кн.: Новые методы химического анализа материалов. М., МДНП им. Ф. Э. Дзержинского, 1971, ч. II, с. 58—63.
47. Saldadze K. M. e. a. — In: Proceedings of the 3rd Symposium on Ion-Exchange, Hungary, May, 1974, p. 175.
48. Schubert I. — Sci. Am., 1966, v. 214, p. 40—45.
49. Проблема выведения из организма долгоживущих изотопов/Балабуха В. С., Разбитая Л. М., Разумовский П. О., Тихонова Л. И. М., Атомиздат, 1962, 168 с.
50. Разумовский П. О. и др. — В кн.: Весоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докл. М., Наука, 1979, с. 188—190.
51. Pora G. — J. chem. phys. et phys. chem. biol., 1965, v. 62.
52. Faraglia G. e. a. — Inorg. Chem. Acta Rev., 1970, v. 4, p. 488—492.
53. Копылова В. Д., Асамадзе Г. Д., Салдадзе К. М. — ЖАХ, 1971, т. 26, с. 31—35; ЖПХ, 1973, т. 46, с. 1210—1214.
54. Рябинин А. И. и др. — ДАН СССР, 1975, т. 225, с. 1115—1119.
55. Monogaki S. e. a. — J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 601.
56. Копылова В. Д., Асамадзе Г. Д., Салдадзе К. М. — Весоколом, 1971, сер. А, т. 13, с. 1601—1613.
57. Helfferich F. — Nature, 1961, v. 189, p. 1001—1004.
58. Sargal S. K. e. a. — Indian J. Chem., 1972, v. 10, p. 290—295.
59. Kamata S., Tashiro M. — J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1970, v. 73, p. 1083—1087.
60. Середин Б. И., Николас Н. И. — ЖФХ, 1972, т. 46, с. 99—103.
61. А. с. 222340 (СССР).
62. Черкасов И. А. — Усп. хим., 1972, т. 41, с. 1911—1925.
63. Laiterell I., Walton H. — Anal. chim. acta, 1965, v. 33, p. 84.
64. Hill A., Sedgley R., Walton H. — Ibid., p. 84—90.
65. Скороход О. Р., Калинин А. А. — ЖФХ, 1974, т. 48, с. 2830—2835; 1975, т. 49, с. 317—321; Коллоид. ж., 1971, т. 33, с. 268.
66. Соновская А. А. Автореф. канд. дис. Минск, БГУ, 1975.
67. Hering R., Heilmann K. — J. prakt. Chem., 1966, Bd. 32, S. 54.
68. Siegel A., Degens E. — Science, 1966, v. 151, p. 1098.
69. Розожин С. В., Даванков В. А. — Усп. хим., 1968, т. 37, с. 1327—1335; 1974, т. 43, с. 1610—1630.
70. Даванков В. А. Автореф. докт. дис. М., Ин-т элементоорг. соед. АН СССР, 1975.
71. Силинг М. И., Гельштейн А. И. — Усп. хим., 1969, т. 38.

72. Аспекты гомогенного катализа. М., Мир, 1973, 283 с.
73. *Скиба И. Б.* — Усп. хим., 1975, т. 44, с. 1729—1740.
74. *Сыркин Я. К.* — Проблемы кинетики и катализа, 1960, т. 10, с. 225—230; ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, с. 401.
75. *Шилов А. Е.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22.
76. *Martell A. — In: Proceeding 3rd Symposium Coordination Chemistry, Budapest, 1971, p. 125.*
77. *Кабанов В. А.* — В кн.: Рефераты докладов и сообщений на XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. М., 1975, № 3, с. 173—181.
78. *Каргин В. А.* — Вестн. АН СССР, 1968, № 1, с. 41—45; *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., Химия, 1967, 231 с.
79. *Давыдова С. Л., Платэ Н. А., Каргин В. А.* — Усп. хим., 1968, т. 37, с. 2223—2240.
80. *Давыдова С. Л.* — В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, СО АН СССР, 1978, с. 8—24.
81. *Pittman Ch., Larry S. — J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 1712.
82. *Nese Y., Nalano M., Kambara S.* — Makromol. Chem., 1968, Bd. 98, S. 115—120.
83. *Кабанов В. А. и др.* — Высокомолекулярное соед., 1972, сер. Б, т. 14.
84. *Дадзе Т. П., Аидекаль М. Л.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 12, с. 2272—2780.
85. *Manassen J.* — Platinum Metals Review, 1976, v. 20, p. 142.
86. *Хамрабаева Х. А. и др.* — Узб. хим. ж., 1970, № 2, с. 35—40.
87. *Kraus M.* — Chem. listy, 1972, v. 66, № 12, p. 1281—1285.
88. *Lazano L., Germain J.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, № 5.
89. *Беренблом А. С. и др.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 6.
90. *Ермаков Ю. Н.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, № 5, с. 532—537.
91. *Копылова В. Д. и др.* — В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, 1977, 237 с.
92. *Азизов А. Г., Сидорчик Н. П.* Рукопись деп. в ВНИИТИ за № 385 от 9/XI 1976; РЖХим, 1977, № 5, БЛ 192 (деп.).
93. *Grubbs R., Kroll A.* — Gaos, 1971, v. 93, p. 3062.
94. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы/Под ред. Ю. Н. Ермакова. Новосибирск, СО АН СССР, 1978, 182 с.
95. *Пурмаль А. П.* Автореф. докт. дис. М., Ин-т хим. физ., АН СССР, 1971.
96. *Арзамаскова Л. Н.* Автореф. канд. дис. М., Ин-т хим. физ. АН СССР, 1971.
97. *Копылова В. Д. и др.* — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1356.
98. *Tsuchida E. et al.* — Makromol. Chem., 1973, Bd. 164, S. 203—207; 1974, Bd. 175, S. 161—166; 1972, Bd. 151, S. 221—226.
99. *Pecht I., Iivitzki A., Anbar M.* — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89.
100. *Засим Л. А., Степанов Ф. Н.* — Укр. хим. ж., 1967, т. 33, с. 465, 470.
101. *Венгерова А. Н.* Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1971.
102. *Ковнер В. Я.* Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1976.
103. *Кабанов В. А. и др.* — Высокомолекулярное соед., 1972, сер. Б, т. 14.
104. *Маумия Ясуо* — Сэкино то сэкиюгаку, Petroleum a. Petrochemicals, 1969, v. 13, p. 8—11.
105. А. с. 387993 (СССР).

106. А. с. 569117 (СССР).
107. *Тодрес И. М. и др.* — Высокомоле. соед., 1974, сер. Б, т. 16, с. 669—673; 1976, сер. Б, т. 18, с. 139—142; 1977, сер. Б, т. 19, с. 108. *Тодрес И. М.* Автореф. канд. дис. М., НИИХИМ, 1977.
109. *Валькова А. К.* Автореф. канд. дис. М., МХТИ, 1971.
110. *Караянц Л. П.* Автореф. канд. дис. М., МХТИ, 1971.
111. Пат. 3441599, 1969 г. (США).
112. Пат. 18890/68, 1968 г. (Япония).
113. Пат. 1485764, 1967 г. (Франция).
114. Пат. 137071, 1968 г. (Англия).
115. *Акутин М. С.* — Пласт. массы, 1972, № 4, с. 4—8.
116. *Кинира К.* — Makromol. Chem., 1974, Bd. 175, S. 83—97.
117. VI International Congress on Catalysis, London, July, 1976, V. A. 41, p. 48.
118. *Rollmann L. D.* — Inorg. Chem. Acta Rev., 1972, v. 6, p. 137.
119. *Michalska I.* — Platinum Metals Review, 1974, v. 18, p. 65—69.
120. Пат. 129237, 1972 г. (Англия).
121. *Лутвин Е. Ф. и др.* — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, № 9.
122. *Garrell M., Gales B. — J. Catal.*, 1975, v. 40, p. 235—259.
123. *Cullen W. e. a. — J. Organomet. Chem.*, 1975, № 1, p. 102.
124. *Linarte L. e. a. — Bull. Soc. chim. France*, 1974, p. 1129—1132.
125. *Michalska I., Wzbister D.* — Chem. Technol., 1975, v. 5, p. 117—121; *Waid Chem.*, 1975, v. 29, p. 747—751.
126. *Валова (Копылова) В. Д.* Докт. дис. М., НИИХИМ, 1977.
127. *Шарф В. З. и др.* — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, № 12.

- Закомплексованная форма комплексов** 285
- Инерсия рядов селективности** 220
- Ион-дипольное взаимодействие** 60, 68
- Ионизированные формы катионов** 33, 54
- Ионитные комплексы**
гидролиз 267, 268
ионообменные свойства 260 сл.
каталитические свойства 159
кислотно-основные свойства 155, 260—267
константы устойчивости 122 сл.
магнитная восприимчивость 148, 149
методы исследования 148 сл.
набухание 268—271
окислительно-восстановительные свойства 156—158, 273—277
потенциометрическое титрование 149, 150
применение см. Применение ионитных комплексов
разрушение 137—141
сорбционные свойства 155, 156, 278, 279
стереохимия координационных центров 236—238
структура координационного центра 148—151
— полимерной сетки 152—155
термостойкость 159, 271—273
устойчивость 243—246
физико-механические свойства 158, 159, 260 сл.
- Иониты** 6
наименение структуры при комплексообразовании 246—248
комплексобразующие свойства 117 сл.
координационно-неактивные формы 139—141
фосфорсодержащие 32
Ионная связь 52 сл., 68 сл.
Ионная сила раствора 96, 229 сл.
Ионообменники 62, 63
Ионообменные свойства ионитных комплексов 260 сл.
Ионный обмен 61—63, 96, 97, 195
- Каталитическая активность ионитных комплексов** 159, 313 сл.
Катиониты 52, 54, 55, 58, 59, 260
Кинетика
внутримолекулярная 87 сл.
диффузионная 144—147
ионного обмена 82, 144
комплексобразования 85 сл.
сорбции 143, 144
— ионов переходных металлов 82 сл.
Кинетические свойства комплексов 142 сл.
Кислотно-основные свойства аминитных комплексов 169
амфолитов 176, 177
винилиридных комплексов 170
- Константа равновесия**
ионитных комплексов 155, 260 сл.
определение 104 сл., 111—113
полиаминных анионитов 171
- Ковалентная связь** 52 сл.
- Комплексы**
аминированные 28
амфотерного типа см. Полн-ам-фолиты
влияние гибкости полимерной матрицы 179 сл.
— концентрации компонентов раствора 225 сл.
— природы функциональных групп 116 сл.
— состава раствора 203 сл.
гелевой структуры 10—16, 29—39
карбоксисодержащие 29—31
кинетические свойства 142 сл.
кислотно-основные свойства 104 сл.
концентрация функциональных групп 104—109
низкомолекулярных комплексов на основе хлорметилированных сополимеров стирола с ДВБ 24 сл.
принадлежность 32—39
пористой структуры 16—23, 39—42
пористость 190—193
применение 283 сл.
связи 10 сл.
слабокислотные 24—27, 29—31
сорбционные свойства 113—116
сорбция ионов металлов 77—80, 117 сл.
среднекислотные 24—27, 31, 32
степень протонирования функциональных групп 193 сл.
физико-механические свойства 104 сл., 142, 148
фосфорилированные 26, 31, 32
хлорметилированные 23—28
- Комплексоны** см. Ионитные комплексы
- Комплексообразование** 195
влияние природы растворителя 208 сл.
с ионитными группами 61—64
— противоионами ионогенных групп 61, 62, 66
термодинамика 80—82
в фазе ионита 203, 246 сл.
Комплексообразующие свойства ионитов 117 сл.
- Константы** (ы)
диссоциации 124
кислотно-основной диссоциации, определены 109, 110
комплексобразования 124, 125, 128
Константа равновесия ионного обмена 63
комплексобразования 63, 64, 66, 126, 129, 130, 132—135, 137, 139, 203
образования осадков 65
окислительно-восстановительных процессов 67
- Константы равновесия**
сорбции 78, 29
— лигандов 308, 309
- Константа устойчивости** ионитных комплексов 63, 64, 66, 206, 213, 216, 229, 243 сл.
расчет по константе равновесия 129, 130
— кофакторную распределение 130, 131
— методом Бэструма Грегора 123—129
— потенциалометрических по верхности 131
— разрушения ионитного комплекса 137—141
— потенциометрическим методом 122 сл.
— сорбционным методом 132—136
Конфигурационные эффекты 251
Конформационные эффекты 258
Концентрационные эффекты 251—256
Концентрация анионитов 227—229
ионов 14—201—208
— металло-комплексобразователи 225—227
низкомолекулярных лигандов 227—229
функциональных групп в комплексах, определение динамическим методом 165
потенциометрических титрованием 106—109
статическим методом 105
Координационная емкость 206, 207
Координационная связь 52 сл., 68 сл., 91, 92, 118, 121
Координационно-активная форма ионитов 209, 210, 269
Координационно-неактивные формы ионитов 139—141
Координатные свойства аминных анионитов 169
винилиридных анионитов 170
полиаминных анионитов 171
Координатные центры ионитных комплексов 148—151
состав 238—243
стереохимия 236—238
Коэффициент диффузии 87 сл., 145—147
набухания 153, 209
разделение ионов 299
разделения ионов 116, 130—133, 165, 166, 216, 221, 293, 298, 299, 311
- Лиганды** 77—79
разделение 309—312
сорбция 308, 309, 312
- Магнитная восприимчивость** 148, 149
2-Метил-5-винилиридин 34, 40, 41
- Методы исследования свойств комплексов**
кинетических 149—147
кислотно-основных 104 сл.
сорбционных 113—116
физико-механических 147, 148
физико-химических 104 сл.
Методы исследования структуры координационного центра по магнитной восприимчивости 148, 149
потенциометрические 149, 150
рентгеноструктурный 151
спектральные 150, 151
— разрушения сорбции 67, 68
Монокристалловый эфир, хлор-метилирование 23
- Набухание** ионитных комплексов 269—271
Непротонированная форма анионитов 61
Посели осадители 62, 66
лигандов 62, 66
- Обменная емкость** 165, 267
Окислительно-восстановительные процессы 62, 66, 67
свойства ионитных комплексов 156—158, 273—277
Осадки с портионами функциональных групп 61, 62, 64—66, 196, 196
- Параметрические ионы** 249
Перекомплескование 268
Полиамфолиты 174
азотсодержащие 47
аминокислотные полимеры 45
поликонденсационные 44, 45
сетчатые 55, 56, 58, 59
фосфорсодержащие 47
Полиакрилаты сетчатые 54, 58, 59
Поликомплексаты 6
Полимералогические превращения 10 сл.
Полимерная матрица комплексов 179
Полиэтиленполиамин, аминирование 28, 45, 77
Пористость комплексов 190—193
сополимеров 17 сл., 39 сл.
Порообразователи 17 сл., 30, 39, 41
Применение ионитных комплексов в катализе 313 сл.
— качестве высокоосновных анионитов 306
— электрообменников 312, 313
Для разделения лигандов 310—312
— сорбции оснований Лиганды 308—310
Протонированная форма анионитов 60
комплексов, применение 281—289
- Результаты** 345

Разделение ионов металлов 298 сл.
лигандов 309—312

Разложение комплексных соединений 291, 296, 297

Разрушение ионитного комплекса 137—141

Растворение осадков 297, 298

Самодиффузия 89

Селективность ионитов 173, 174

Сорбция 116, 165, 178, 179

Сетчатые химически-активные полимеры 52 сл.

Синтез комплекситов амфотерного типа 42 сл.
поликонденсацией 42
полимеризационными процессами 10 сл.
полимеризацией 29 сл.
Содовая форма анионитов 61

Сорбенты 62, 66

Сонимеры гелевой структуры 10—16, 29 сл.
пористой структура 16—23, 39—42

старода, с дивинилбензолом 10, 11, 16 сл., 183, 184

— — — 2,5-дивинилпиридином 183, 184

— — — дивинилроизбензолом 15, 16

— — — изомерами дивинилбензола 12—15

хлорметилированные 23 сл.

Сорбционная емкость 114, 116, 156, 206—209, 211

Сорбционные свойства ионитных комплексов 155, 156, 278, 279

— комплекситов 113—116

— влияние концентрации ионов 11+ 204—208

— концентрации компонентом раствора 225 сл.

— природы растворителя 208 сл.

— — и состояния ионов металла 214 сл.

— — — стонции протонирования функциональных групп 193 сл.

и гибкость полимерной матрицы 179 сл.

— — — пористость комплекситов 190—193

— — — природа функциональных групп 166 сл.

— — состав раствора 203 сл.

Сорбция ионов металлов 52 сл., 117, 118

ионов переходных металлов 77—80, 288—290

Сорбция кислот Льюиса 291

кислоты 82 сл.

лигандов 308, 309, 312

микрофронтальной ионов переходных металлов 292—296

молекулярная 62, 67, 68

неорганических, и органических анионов 287

низкомолекулярных лигандов 80

органических кислот 291, 292

— — — оснований 287, 288

оснований Льюиса 288, 289, 308—310

полимеров 60

Степень гидролиза комплекситов 156

закомплескованности металлов 118

набухания 204, 205, 209—212, 269—271

пониженного сшивания 188—190

протонирования, ионотенных групп 51, 56, 60

— функциональных групп 193 сл.

сорбции 146, 147

Стирола, сополимеризация 10 сл.

Структура координационного центра ионитных комплексов 148—151

лиганда 253 сл.

полимерной матрицы 152, 155, 179 сл.

Сульфокаталиониты 54, 58, 59

Сшивающие агенты 16, 181 сл.

Тензодые эффекты комплексобразования 82

Термодинамика комплексобразования 80, 82, 141, 142

Термостойкость ионитных комплексов 153, 271—273

Физико-механические свойства ионитных комплексов 159

комплекситов 147, 148

Физико-химические свойства ионитных комплексов 260 сл.

комплекситов 104 сл.

Фосфорилирование 24, 25

Функциональные группы комплекситов 166 сл.

Электроквалентное взаимодействие 60

Электрононообменники 275, 276

Электронообменники 312, 313

Энтальпия комплексобразования 81, 82

Энтрония комплексобразования 81

Эффект цепи 250, 251

КИРИЛЛ МАКСИМОВИЧ САЛДАДЗЕ,
ВАЛЕНТИНА ДМИТРИЕВНА КОПЫЛОВА-ВАЛОВА

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ИОНИТЫ (КОМПЛЕКСИТЫ)