

фазы при нагревании СОГ вплоть до температур образования ортониобатов РЗЭ LnNbO_4 (1020—1070 К). Из этого следует, что атомы РЗЭ, координированные через аквогидроксостомостики, равномерно распределены вдоль полимерных цепей и фиксированы системой прочных Н-связей.

Указанные особенности строения отличают бинарные СОГ РЗЭ и ниобия, относящиеся к группе СОГ типа гомополимерных аквогидроксокомплексов с частичным химическим взаимодействием между компонентами через гетерооксостомостики, от полимерных аквогидроксокомплексов типа твердых растворов, например СОГ хрома (III), железа (III) и ниобия [6, 8] и фаз без химического взаимодействия, например СОГ сурьмы (III) и титана [9].

1. Сыч А. М., Голуб А. М. Ниобаты и танталаты трехвалентных элементов.— Успехи химии, 1977, 44, № 3, с. 417—444.
2. Механизм образования метаниобатов РЗЭ из совместноосажденных гидроксидов / А. М. Сыч, Т. В. Новик, Л. А. Еременко, В. Д. Кушков.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 8, с. 794—798.
3. Сыч А. М., Новик Т. В., Еременко Л. А. Механизм образования ортониобатов РЗЭ цериевой группы из совместноосажденных гидроксидов.— Неорган. материалы, 1977, 13, № 11, с. 2046—2051.
4. Габуда С. П., Ржавин А. Ф. Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках.— Новосибирск: Наука, 1978.— 159 с.
5. Пицюга В. Г., Мохосоев М. В., Пожарская Л. А. Протонный магнитный резонанс в гидратах молибдатов и вольфраматов.— Новосибирск: Наука. 1981.— 142 с.
6. Механизм образования ниобатов железа (III) из продуктов совместного осаждения / А. М. Сыч, Р. В. Максакова, А. М. Калининченко, В. Д. Кушков.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 10, с. 1056—1062.
7. О диссоциации координированной воды в твердых телах / В. Н. Макадун, Р. Я. Мельникова, В. В. Печковский, М. А. Афанасьев.— Докл. АН СССР, 1973, 213, № 2, с. 353—355.
8. Сыч А. М., Максакова Р. В., Кушков В. Д. Образование ниобатов хрома из продуктов совместного осаждения их гидроксидов.— Журн. неорган. химии, 1976, 23, № 9, с. 2383—2389.
9. Сыч А. М., Титов Ю. А. Взаимодействие совместноосажденных гидроксидов стибия и титана.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 11, с. 1144—1146.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
6 июня 1982 г.

УДК 541.183.5

СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ Na- И Cu-ФОРМАМИ ХЕЛАТНЫХ КАТИОНИТОВ ХКА-2

Н. В. Гороховатская, И. Д. Атаманенко, Н. Б. Короленко,
В. Г. Синявский, Р. А. Корниенко, О. Д. Куриленко

Для разделения и концентрирования катионов *d*- и *f*-металлов перспективно применение ионитов, ионогенные группы которых не только ионизируют, но и являются носителями неподделенных электронных пар. К таким ионитам относится и монофункциональная иминодиуксусная смола ХКА-2, полученная методом полимераналогичных превращений [1]. Гидратация подобных соединений изучена недостаточно.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия Na- и Cu-форм гелевого и макропористого монофункционального полиамфолита ХКА-2 с парами воды. Для получения Na- и Cu-формы использовали Н-форму катионита, которую в первом случае обрабатывали раствором NaOH, во втором — 0,1 н. раствором CuCl_2 в аммиачно-ацетатном буфере при pH 4,8, а затем промывали дистиллированной водой. Изотермы сорбции снимали на вакуумной сорбционной установке с весами Мак-Бэна — Бакра при температуре 293 К по методике, описанной в [2]. Температура предварительного вакуумирования составляла 373 К. Значения удельной поверхности *S* исследуемых гелевых

(ХКА-2-4) и макропористых (ХКА-2 (30/100)) образцов, найденных по методике [3], статической обменной емкости (СОЕ) и вычисленного на ее основании эквивалентного веса элементарного звена [4] приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции и десорбции паров воды исследуемыми образцами, которые имеют форму, характерную для полимолекулярной адсорбции. Десорбционные кривые во всех случаях

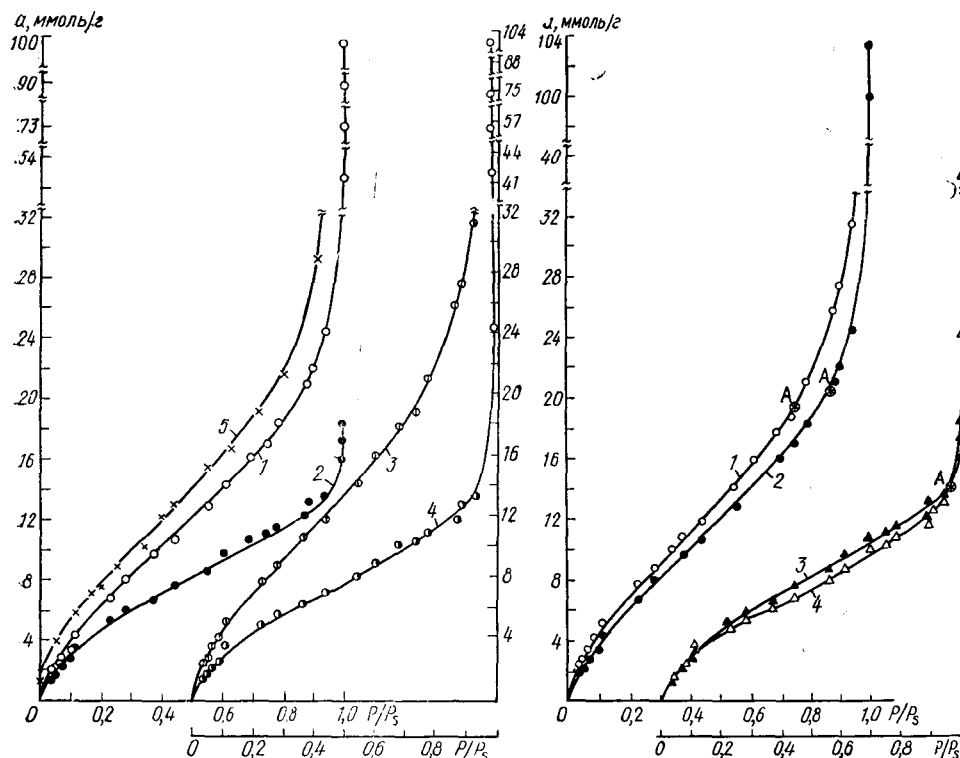


Рис. 1. Изотермы сорбции (1—4) — десорбции (5) паров воды хелатными катионитами: 1, 5 — ХКА-2-4 Na-форма; 2 — ХКА-2-4 Si-форма; 3 — ХКА-2(30/100) Na-форма; 4 — ХКА-2(30/100) Si-форма.

Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды хелатными катионитами: 1 — ХКА-2(30/100) Na-форма; 2 — ХКА-2-4 Na-форма; 3 — ХКА-2-4 Si-форма; 4 — ХКА-2(30/100) Si-форма.

аналогичны, поэтому на рис. 1 приведены результаты измерений лишь для Na-формы гелевой смолы ХКА-2-4. Изотермы сорбции образуют anomalously расширенные гистерезисные петли во всей области относительных давлений. Из приведенных кривых видно, что Na-форма как гелевого, так и макропористого хелатного катионита обладает значительно большей поглотительной способностью по отношению к парам воды, чем Si-форма. Различие в величинах сорбции растет с увеличением давления паров воды в системе и достигает максимального значения при давлении насыщения. Характерно, что для макропористого катионита почти во всей области относительных давлений наблюдается большее различие в величинах сорбции между Na- и Si-формами, чем в случае гелевого. На рис. 1 помимо изотерм сорбции Na- и Si-формами ХКА-2 приведены также полученные ранее изотермы сорбции паров воды H-формой ХКА-2-4 и ХКА-2(30/100). В зависимости от ионной формы поглотительная способность гелевых и макропористых хелатных катионитов по отношению к парам воды изменяется следующим образом: Na-ф. \gg H-ф. $>$ Si-ф., что связано с химическими свойствами противоионов и функциональной группы хелатной смолы.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции паров воды макропористым ХКА-2(30/100) и гелевым ХКА-2-4 катионитами в Na- и Si-

формах. Видно, что во всей области относительных давлений Na-форма макропористой смолы сорбирует больше воды по сравнению с гелевой. В случае Си-формы величина сорбции на гелевой и макропористой смолах практически одинакова. Таким образом, влияние природы каркаса смолы (см. табл. 1) на ее сорбционные свойства по отношению к парам воды проявляется только в случае Na-формы.

Таблица 1

Удельная поверхность, статическая обменная емкость и эквивалент Na- и Си-форм ХКА-2-4 и ХКА-2(30/100)

Образец	Ионная форма	S, м ² /г	СОЕ, мг-экв/г	Эквивалентный вес, г-экв
ХКА-2-4	Na-форма	0,19	4,64 *	215,5
	Си-форма	1,14	3,15 **	317,5
ХКА-2(30/100)	Na-форма	32,21	3,84 *	260,4
	Си-форма	57,00	2,60 **	384,6

* Статическая обменная емкость по HCl; ** статическая обменная емкость при pH 4,75.

Таблица 2

Поглощение паров воды при P/P_s , соответствующем точке перегиба кривой, и максимальное поглощение при давлении насыщения Na- и Си-формами гелевого и макропористого катионитов ХКА-2

Ионная форма	Время поглощения, сут	Количество поглощенной воды			
		в точке А		$P/P_s=1$	
		a , мм/г	a , $\frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{г} \cdot \text{экв}}$	a , мм/г	a , $\frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{г} \cdot \text{экв}}$
ХКА-2-4					
Na-форма	1	24,5	5,3	52,7	11,36
	2	—	—	73,2	15,77
	3	—	—	89,9	19,37
	6	—	—	99,8	21,50
Си-форма	1	13,4	4,2	15,8	5,03
	2	—	—	17,0	5,41
	3	—	—	18,2	5,78
ХКА-2(30/100)					
Na-форма	1	18,8	4,9	57,0	14,8
	2	—	—	75,0	19,5
	3	—	—	88,0	23,0
	6	—	—	103,3	27,0
Си-форма	1	12,0	4,2	24,4	9,37
	2	—	—	34,9	13,40
	3	—	—	38,8	14,90
	6	—	—	38,8	14,90

Известно, что сорбция полярного вещества на ионообменных смолах происходит на ионогенных группах. Поэтому представляет интерес рассмотреть величину сорбции, относящуюся не только к грамму, но и к г-эквиваленту элементарного звена сорбента. В табл. 2 приведены величины поглощения паров воды Na- и Си-формами макропористого и гелевого катионита при давлении, соответствующем точке второго перегиба на изотерме (точка A), и давлении насыщения. Из приведенных данных видна различная поглотительная способность Na- и Си-

форм как гелевой, так и макропористой смолы при давлении насыщения. В то время как количество воды, поглощенной Na-формой, увеличивается во времени, в случае Си-формы оно либо практически остается постоянным (ХКА-2-4), либо увеличивается не столь значительно. Наблюдающаяся при давлении насыщения разница в количестве поглощенной воды гелевым и макропористым катионитом в случае Си-формы значительно больше, чем в случае Na-формы.

Таблица 3

Объемное набухание, коэффициент набухания K_n , удельный объем набухшего ионита $V_{уд}$ и изменение объема ΔV в процессе набухания для смол ХКА-2

Ионная форма	Набухание, %	K_n	$V_{уд}$	$\Delta V/г$	$\Delta V/мг-экв$
ХКА-2-4					
Н-форма	22,8	1,23	2,5	0,47	—
Na-форма	81,8	1,82	2,5	1,12	0,24
Си-форма	44,4	1,44	2,3	0,71	0,23
ХКА-2(30/100)					
Na-форма	77,8	1,78	3,5	1,55	0,40
Н-форма	38,5	1,38	2,2	0,62	0,19
Си-форма	31,3	1,31	2,2	0,53	0,20

Монофункциональная иминодиуксусная смола при солеобразовании с ионами щелочных и щелочноземельных металлов ведет себя подобно низкомолекулярным иминодиуксусным кислотам [5]. Поскольку ион Na^+ имеет заполненные *sp*-орбитали, то при образовании Na-формы ХКА-2 возникает преимущественно ионная связь его с карбоксильными группами. Последнее обстоятельство приводит к тому, что Na-форма в результате диссоциации ионогенных групп при определенном P/P_s может поглощать пары воды вследствие гидратации образующихся ионов. Это приводит к значительному росту величины сорбции в отличие от Н- и Си-форм. Аналогичное явление наблюдалось при сорбции паров воды Na-формой КБ-4 [6].

Сорбция ионов переходных металлов в слабокислых, нейтральных и щелочных средах большинством амфолитов происходит с участием координационной связи. Ионы Cu^{2+} с монофункциональной иминодиуксусной смолой ХКА-2 образуют комплексы состава 1:1 аналогично тому, как это имеет место в растворе иминодиуксусной кислоты [5]. Известно, что иминодиуксусная группа при комплексообразовании по типу 1:1 занимает 3 координационных места центрального атома. Поэтому из шести координационных мест иона Cu^{2+} вакантными остаются только три. Таким образом, если поглощенная катионитом вода входит в координационную сферу ионов Cu^{2+} , она может занять лишь три вакантных места. В результате этого поглотительная способность Си-формы по отношению к парам воды оказывается более низкой по сравнению с Na-формой. Кроме того, меньшая величина сорбции Си-формой особенно при давлении насыщения (см. рис. 1, 2 и табл. 2), где происходит образование полимолекулярных гидратных слоев [7], вызвана тем, что закомплексованный ионит в результате возникновения дополнительных координационных связей имеет структуру, отличную от исходного полимера и от солевой формы с противоионами щелочных металлов.

В табл. 3 представлены экспериментально найденные значения объемного набухания, а также величины, связанные с изменением объема смолы в процессе набухания, методика определения которых приведена в [8], для Н-, Na-, Си-форм катионитов ХКА-2-4 и ХКА-2(30/100), предварительно высушенных до постоянного веса при 378 К.

Эти данные свидетельствуют об увеличении жесткости каркаса Си- и Н-форм ХКА-2 по сравнению с Na-формой, связанной в первом случае с образованием комплекса в фазе смолы, во втором — с образованием, по-видимому, внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Изменение густоты сетки ионообменника при комплексообразовании у гелевого катионита проявляется, очевидно, больше, чем у макропористого, что следует из величин поглощения паров воды Си-формой катионита при давлении насыщения (см. табл. 2) и изменения величин удельных поверхностей при переходе от Na- к Си-формам (см. табл. 1).

Десорбционные кривые (см. рис. 1), несовпадающие во всей области относительных давлений с сорбционными, характерны для набухающих ионообменных материалов [9]. Аномальный характер гистерезиса обусловлен появлением новых сорбционных центров в процессе набухания, а также остаточной деформацией каркаса полимеров.

Изотермы, характеризующие полимолекулярный характер сорбции, удовлетворительно описываются уравнением БЭТ [10]. Хотя применение этого уравнения в случае набухающих сорбентов носит формальный характер, оно может быть использовано для качественного описания данного процесса. Значения емкости условного монослоя, энергии его образования и константы c , вычисленные из этих графиков, близки для исследуемых катионитов, что свидетельствует об одинаковом характере взаимодействия сорбирующихся молекул и составляет $V_m = 2$ г·моль/г·экв, $\Delta\epsilon = 1250-1350$ кал/моль, $c = 9-10$. Видно, что при сорбции воды в момент образования условного монослоя на г-эквивалент элементарного звена смолы приходится по 2 молекулы воды.

Полученные сорбционные данные были использованы для приближенной оценки величины гидратации ионов Na^+ и Cu^{2+} в фазе катионитов аналогично тому, как были определены числа сольватации H^+ -ионов [11]. Из рис. 1 и величин, приведенных в табл. 2, видно, что перед началом капиллярной конденсации на г-эквивалент элементарного звена хелатного катионита ХКА-2 в Na- и Си-формах приходится соответственно ~ 5 и 4 г·моля воды. Если по аналогии с сульфокатионитами [12—14] считать, что фиксированная ионогенная группа удерживает одну молекулу воды, то на гидратацию ионов Na^+ и Cu^{2+} в фазе катионита ХКА-2 приходится соответственно 4 и 3 молекулы воды. Число гидратации иона Na^+ близко к величине, полученной для этого же иона в фазе сульфостирольных и карбоксильных катионитов [15].

Таким образом, из сорбционных измерений следует, что поглотительная способность катионитов ХКА-2-4 и ХКА-2(30/100) по отношению к парам воды зависит от природы противоиона. Влияние структуры полимерного каркаса (увеличение сорбции на макропористом образце) в большей степени проявляется для Na-формы катионитов и в значительно меньшей степени, лишь при давлении насыщения, для Си-формы, что связано с образованием хелатного комплекса с ионами меди. Уменьшение поглотительной способности Си-формы катионитов по сравнению с Na-формой к парам воды может служить косвенным доказательством образования хелатного комплекса, в результате чего только три молекулы воды входят в координационную сферу ионов Cu^{2+} . Подтверждением этому может являться значение числа гидратации, равное 3, для ионов Cu^{2+} в фазе смолы.

1. А. с. 522193 (СССР). Способ получения ионита / В. Г. Синявский, Р. А. Корниенко, Р. Д. Чишева и др. — Опубл. в Б. И., 1976, № 27.
2. Некряч Е. Ф., Гороховатская Н. В., Куриленко О. Д. Сорбция водяного пара катионитами с одновалентными противоионами. — В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975, вып. 7, с. 7—12.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — 447 с.
4. Гельферих Ф. Иониты. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962. — 490 с.
5. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. — М.: Мир, 1971. — 279 с.

6. Гидратация слабокислотного катионита КБ-4 / Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская, Л. П. Аврамчук, О. Д. Куриленко. — Укр. хим. журн., 1968, 34, № 12, с. 1245—1250.
7. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. — Киев: Наук. думка, 1981. — 206 с.
8. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты. — М.: Химия, 1980. — 335 с.
9. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 351 с.
10. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. — М.: Изд-во иностр. лит., 1948. — Т. 1. 781 с.
11. Гороховатская Н. В., Куриленко О. Д. Взаимодействие алифатических спиртов с водородной формой сульфокатионитов. — Укр. хим. журн., 1978, 44, № 6, с. 630—633.
12. Glueckauf E., Kitt G. P. A theoretical treatment of cation exchangers. III. The hydration of cations in polystyrene sulfonates. — Proc. Roy. Soc. A, 1955, 228, N 1174, p. 322—341.
13. Сорбция водяных паров и теплоты смачивания сульфостирольного катионита КУ-2 / Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская, Л. П. Аврамчук, О. Д. Куриленко. — В кн.: Иониты и ионный обмен. М.: Наука, 1965, с. 40—46.
14. Сорбционно-термохимическое исследование гидратации макропористого катионита КУ-23 / Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская, З. А. Самченко, О. Д. Куриленко. — Укр. хим. журн., 1972, 38, № 6, с. 581—586.
15. Некряч Е. Ф., Самченко З. А., Куриленко О. Д. Теплоты смачивания и гидрофильность сильнокислотного катионита КУ-5. — Там же, 1971, 37, № 9, с. 910—915.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
8 декабря 1981 г.

УДК 541.572+541.6

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ДОДЕКАНОЛА МЕТОДОМ ЯМР

А. Г. Братунец, Н. М. Соболева, А. А. Баран, М. Д. Цапко

Изучение закономерностей и механизма гидратации алкиловых эфиров полиэтиленгликоля представляет значительный научный и практический интерес в связи с возрастающим применением неионогенных ПАВ в различных отраслях народного хозяйства, в частности для создания устойчивых водных дисперсий гидрофобных веществ [1, 2]. Дифильные молекулы ПАВ, адсорбируясь на гидрофобной поверхности, существенно гидрофилизуют частицы дисперсной фазы, что и приводит к возникновению нового фактора стабилизации — структурной составляющей расклинивающего давления [3]. В литературе имеются данные о гидратации неионогенных ПАВ лишь в сильноразбавленных растворах, и до настоящего времени нет единого мнения об изменении числа гидратации в зависимости от температуры [4].

Настоящая работа посвящена изучению состояния воды и межмолекулярных взаимодействий в концентрированных водных растворах оксиэтилированных полиэтиленгликолей $C_{12}H_{25}(-CH_2-CH_2-O)_{56}OH$ методом ЯМР высокого разрешения. Были измерены химические сдвиги $\delta\nu$ и ширина линий поглощения $\Delta\nu$ молекул H_2O в зависимости от соотношения компонентов в смеси ПАВ — вода. Это соотношение в дальнейшем будет выражаться числом молекул воды (n), приходящихся на одну оксиэтиленовую группу (ОЭ) поверхностно-активного вещества. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре РЯ-2310 с частотой 60 МГц при 20, 40 и 60°. Образцы с заданной влажностью готовили растворением определенных навесок воздушно-сухого полимера в бидистиллированной дегазированной воде с последующим выдерживанием в течение 7 сут при комнатной температуре в запаянных пробирках, поскольку равновесие в изучаемых системах устанавливается медленно и для получения хорошей воспроизводимости результатов необходимо длительное выстаивание образцов.

В спектрах изученных растворов регистрируются отдельно полосы поглощения протонов групп CH_3 (концевая группа гидрофобной части