

**МАКАРОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ИОНИТ - ВОДА**

Специальность 02.00.04 - физическая химия  
(химические науки)

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории термохимии Научно-исследовательского института химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

**Научные руководители:**

доктор химических наук,  
гл. научный сотрудник  
Крылов Евгений Алексеевич  
доктор химических наук,  
профессор  
Карякин Николай Владимирович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук,  
профессор  
Егорочкин Алексей Николаевич  
доктор химических наук,  
профессор  
Михаленко Михаил Григорьевич

**Ведущая организация:**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

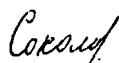
Защита состоится «27» февраля 2004 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете по адресу:

603600, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Соколова Т.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность **проблемы**. Важное значение для теории и практики ионного обмена имеют физико-химические характеристики ионов и взаимодействия их с водой, так как именно в водной среде преимущественно и протекают ионообменные процессы. Этим определяется актуальность развизаемого направления.

Однако до сих пор практически отсутствуют корректные данные о термодинамике гидратации анионообменных ионов - анионитов. Мало изучены также вопросы влияния вида и концентрации ионогенных групп и обменных ионов, содержания сшивающего агента и воды на фазовый состав и физическое состояние систем органический ионит - вода на термодинамические функции процесса гидратации ионов. Этим вопросам и посвящена настоящая работа.

На основе результатов работы получено четкое представление о фазовом составе систем ионит - вода, о закономерностях гидратации ионов в зависимости от вида и концентрации ионогенных групп ионов, вида и концентрации обменных ионов, содержания сшивающего агента, о физическом состоянии систем ионит - вода в зависимости от указанных факторов. Это дало возможность впервые получить достоверные величины термодинамических характеристик процесса гидратации ионов.

Работа выполнялась в соответствии с хозяйственными договорами с ЗАО «МИБАС» (г. Н. Новгород) и научно-технической программой Министерства образования Российской Федерации «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники».

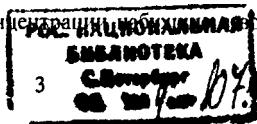
Цель работы состояла в выявлении общих закономерностей поведения систем органический ионит (анионит, катионит) - вода в зависимости от вида и концентрации ионогенных групп и обменных ионов, содержания сшивающего агента; определении закономерностей влияния указанных факторов на фазовый состав и физическое состояние систем ионит-вода; получении корректных величин термодинамических характеристик процесса гидратации органических ионов.

### Научная новизна работы

Определено равновесное содержание воды в различных формах катионитов (соли щелочных, щелочноземельных и 3d - элементов сульфокатионита КРС и карбоксильного катионита Биокарб-А) и анионита АВ-17-8ч (производные хлора, брома и йода) в интервале температур 270-333 К; определены их температуры стеклования.

Впервые получены и проанализированы восемь диаграмм физических состояний систем ионит - вода.

Установлено, что независимо от химической природы ионита, вида ионогенных групп, типа обменных ионов и их концентрации в водной среде иониты являются



двухфазными системами, включающими фазу гидратированного ионита и фазу «свободной» воды.

Впервые вычислены и проанализированы стандартные термодинамические функции (энтальпия, энтропия и функция Гиббса) при 298,15 К процессов гидратации ряда форм ионитов с учетом содержания в них только гидратационной воды.

### **Практическая значимость работы**

Данные о гидратации ионитов, фазовом составе и физическом состоянии набухших в воде ионитов использованы ЗАО «МиБАС» (г. Н. Новгород) при разработке ионообменных технологий утилизации промышленных отходов с получением микроэлементсодержащих биологически активных соединений на ионитной основе.

Полученные в работе значения теплоемкости ионитов, давления пара воды над системами ионит - вода, температур стеклования гидратированных ионитов могут быть использованы в технологических расчетах разнообразных процессов с участием ионитов. Экспериментальный материал и установленные закономерности могут быть включены в справочные издания и учебные пособия по физической химии ионитов, по физико-химическому анализу растворов полиэлектролитов.

**Вклад автора в разработку проблемы** состоит в выполнении экспериментальной работы, в систематизации и анализе экспериментального материала, теоретической обработке и обобщении результатов.

### **Основные результаты и положения, выносимые на защиту**

1. Обоснование и экспериментальные подтверждения важного для теории и практики ионообменных процессов положения о том, что равновесно набухший в воде органический ионит представляет собой двухфазную систему, в которой гидратированный ионит в стеклообразном или высокоэластическом состоянии (одна фаза) находится в равновесии с кристаллической или жидкой «свободной» водой (другая фаза).
2. Теоретически обоснованный и экспериментально подтвержденный метод расчета термодинамических характеристик гидратации органических ионитов, учитывающих содержание в них только гидратационной воды, и, следовательно, относящихся, в отличие имеющихся в литературе данных, только к фазе гидратированного ионита.
3. Установленные закономерности гидратации органических ионитов в зависимости от их солевой формы, содержания сшивающего агента, температуры.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались на международных, всероссийских и региональных конференциях: Третьей Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (Пенза, 2001 г.), Четвертой Международной научно-практической

конференции «Экология и жизнь» (Пенза, 2001 г.), Четвертой Всероссийской научно-практической конференции «Инновации в машиностроении» (Пенза, 2001 г.), Четвертой Международной научно-практической конференции «Экология и жизнь» (Пенза, 2001 г.), Четвертой Международной технической конференции «Пища, экология, человек» (Москва, 2001 г.), Четвертой конференции молодых ученых-химиков (Н.Новгород, 2001 г.), Шестой Нижегородской сессии молодых ученых (Н.Новгород, 2001 г.), Четырнадцатой Международной конференции по термодинамике (г. Санкт-Петербург 2002 г.), Второй Всероссийской научной конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2002 г.), Восьмой Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры - 2002» (Москва - Черноголовка, 2002 г.), Отчетной конференции «Химия и химические продукты» за 2002 г. (Москва, 2003 г.), Шестнадцатой Международной научно-технической конференции «Реактив 2002» (Москва, 2003 г.).

**Публикации.** Основные результаты исследования отражены в 16 научных работах, включая 4 статьи в «Журнале Физической химии» и 12 тезисов докладов.

#### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, приложений; содержит 126 страниц, включая 49 рисунков и 53 таблицы.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении к диссертации отражены актуальность работы, цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

#### **Глава I. Данные литературы о термодинамике гидратации ионитов**

В данном разделе представлена систематизация и критический анализ имеющегося в литературе материала о термодинамических характеристиках процесса гидратации органических ионитов, о фазовом и физическом состоянии набухших в воде ионитов, о влиянии на гидратацию, фазовое и физическое состояние ионитов вида и концентрации ионогенных групп и обменных ионов, содержания сшивающего агента и воды, о методах расчета термодинамических функций процесса гидратации и ионного обмена. В результате сделан вывод об отсутствии четкого понимания того, что с термодинамической точки зрения представляет собой система ионит-вода, о практическом отсутствии корректных величин термодинамических характеристик процесса гидратации ионитов и ионного обмена с их участием.

### Аппаратура и методы измерений

Для определения термодинамических характеристик систем ионит - вода применяли калориметрию - измерение их теплоемкости в области 60-330 К, а в ряде случаев от 12 К, измерение энтальпий плавления предварительно закристаллизованной «свободной» воды в ионите. Для этого использовали универсальную теплофизическую установку. Погрешность измерения теплоемкости в области 12-80 К составляла не более 1 %, а в области 60-330 К не более 0,5%.

Давление пара над системами ионит - вода определяли тензимертрическим вариантом статического метода с погрешностью не хуже 5 Па.

### Объекты исследования

Использованные в работе иониты, представлены в табл. 1. Это сильноосновной анионит АВ-17-8ч, представляющий собой аминированный триметиламином сополимер стирола с дивинилбензолом (ДВБ), сильнокислотный сульфокислый катионит КРС-8п - сульфированный сополимер стирола с ДВБ, слабокислотный карбоксильный катионит Биокарб-А - сополимер полиакриловой кислоты с диметакрилатом ЭТИЛЕНТЛИКОЛЯ (ДЭГ). При этом были исследованы различные формы указанных ионитов (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> - формы для анионита АВ-17; Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Ba<sup>+</sup>, Mn<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup> - формы для катионитов).

Образцы ионитов тщательно очищались от возможных примесей мономеров и ионов.

Таблица 1. Характеристика изученных ионитов

Ионит	Состав матрицы	Ионогенные группы	ПОЕ x 10 <sup>-3</sup> ,* кг-экв/кг
АВ-17-8ч	аминированный триметиламином сополимер стирола с 8 мас. % ДВБ	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	3,9
КРС-8п	сульфированный сополимер стирола с 8 мас. % п-дивинилбензола	-SO <sub>3</sub> H	5,1
Биокарб-А	сополимер полиакриловой кислоты с 6 мас.% диметакрилата этиленгликоля	-COOH	12,7

\* ПОЕ - полная обменная емкость ионита

Солевые формы катионитов получали динамическим методом путем обработки водородной или натриевой формы катионитов водными растворами солей соответствующих металлов. Галогенидные формы анионита АВ-17-8ч получали динамическим методом, пропуская через него 0,5 N (по галогенид - ионам) водный раствор соответствующих солей. При этом были приняты все меры для предотвращения гидролиза. Суммарное содержание воды в образцах ионитов, определяли гравиметрически путем

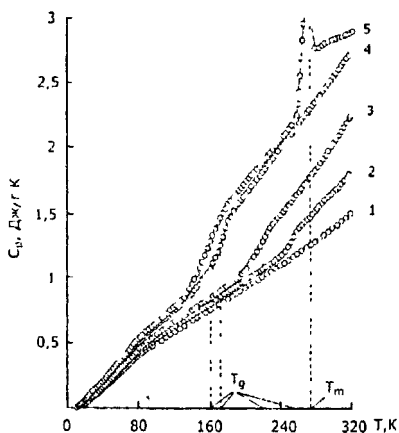
высушивания их в вакууме при  $370 \pm 5$  К (в случае анионита - при  $320 \pm 5$ К). Образцы ионитов с различным содержанием воды готовили путем выдерживания их безводных образцов в эксикаторе с водой, причем процесс прерывали на различных стадиях.

### Глава 3. Термодинамика систем ионит-вода

Данный раздел состоит из трех частей и включает результаты эксперимента и их обсуждение.

**3.1. Равновесное содержание гидратационной и «свободной» воды в органических ионитах.** С целью определения фазового состава набухших в воде ионитов использовали два метода разграничения гидратационной и "свободной" воды в них: 1) по калориметрически найденному количеству "свободной" воды в набухших ионитах; 2) по концентрационной зависимости активности воды в ионитах, установленной из данных о давлении ее пара над системой ионит - вода.

Первый из этих методов основан на калориметрическом определении энтальпии плавления ( $\Delta_m H^0$ ) массы кристаллов "свободной" воды, образующихся в набухших ионитах ниже 273 К (рис. 1).



**Рис.1.** Температурная зависимость теплоемкости гидратированных образцов С1-формы АВ-17-8ч, содержащих: 1 - 0; 2-6,3; 3-10; 4-19,0; 5-36,1 мас.% воды

По отношению полученной величины ( $\Delta_m H^0$ ) к удельной энтальпии плавления воды определяли массу "свободной" воды в образце. По разности масс всей воды в ионите и закристаллизовавшейся части ее определяли количество некристаллизующейся (гидратационной) воды в ионите при температуре 273 К. В табл. 2 в качестве

примера приведены результаты определения равновесного количества гидратационной воды в анионите АВ-17-8ч.

Таблица 2. Экспериментальные данные о равновесном количестве гидратационной воды в разных формах анионита АВ-17-8ч (8 мас.% ДВВ), 273К

Солевая форма ионита	Масса образца, кг·10 <sup>3</sup>	Суммарная масса воды в образце, кг·10 <sup>3</sup>	Энтальпия плавления кристаллов воды в опытах ( $\Delta_m H^0$ ), кДж		Масса кристаллов воды, кг·10 <sup>3</sup>	Равновесное количество гидратационной воды в образце, кг·10 <sup>3</sup>
СI	6,2599	2,0930	0,362	0,366±0,004	1,097±0,012	0,996±0,011
			0,366			
			0,370			
	6,1117	3,2445	0,850	0,853±0,003	2,558±0,009	0,686±0,002
			0,854			
			0,855			
Br	5,3560	1,9460	0,429	0,430±0,004	1,292±0,012	0,654±0,007
			0,430			
			0,434			
	5,7231	3,1310	0,875	0,878±0,004	2,633±0,012	0,497±0,002
			0,877			
			0,882			
I	6,7241	2,1110	0,452	0,457±0,005	1,373±0,015	0,738±0,008
			0,460			
			0,462			
	6,7250	3,9830	1,178	1,182±0,007	3,544±0,020	0,439±0,002
			1,179			
			1,189			

В табл. 3 представлены равновесные содержания гидратационной воды для всех изученных в работе объектов.

Второй метод определения равновесного содержания гидратационной воды основан на определении концентрационной зависимости активности воды в ее смесях с ионитом, рассчитанной из данных о давлении пара над системой ионит-вода.

Примеры полученных экспериментальных изотерм концентрационной зависимости активности воды в системах ионит-вода приведены на рис. 2,3.

Установлено, что изотермы имеют S-образную форму, причем каждая из них для 298, 313 и 333 К в области значений активности воды приблизительно от 0,3 до 0,7 практически прямолинейна, с небольшим углом наклона к абсциссе, соответствующим относительно большому росту активности при небольшом увеличении содержания воды в ионите.



Таблица 3. Содержание гидратационной воды ( $n_2$ ) в равновесно набухших ионитах (кг-моль  $H_2O$ /услов. кг-экв. ионита) и температуры их стеклования ( $T_g$ )<sup>4)</sup>

Форма	$n_2$ <sup>1)</sup> , 273 К	$T_g$ , К	$n_2$ <sup>2)</sup> ,		
			270 К	298 К	333 К
<b>Катионит КРС (8 мас.% ДВБ)</b>					
$H^{+3)}$	3,9	150	4,0	4,0	3,9
$Li^+$	4,7	160	4,9	4,8	4,7
$Na^{+3)}$	4,6	160	4,8	4,7	4,6
$K^+$	4,2	160	4,2	4,2	4,1
$Cs^+$	4,1	160	4,3	4,2	4,0
$Mg^{++}$	3,8	180	4,1	4,2	3,9
$Ca^{++}$	3,8	180	3,8	3,9	3,7
$Ba^{++}$	3,7	180	3,7	3,8	3,7
$Mn^{++}$	3,9	185	-	-	-
$Co^{++}$	3,9	185	-	-	-
$Zn^{++}$	3,6	185	3,8	3,7	3,6
$Cu^{++}$	3,6	185	3,8	3,7	3,6
<b>Катионит КРС (20 мас.% ДВБ)</b>					
$Li^+$	4,6	180	4,8	4,8	4,6
<b>Катионит Биокарб-А (6 мас.% ДЭГ)</b>					
$H^{+3)}$	2,8	170	2,8	2,8	2,7
$Li^+$	7,0	220	7,0	7,0	6,9
$Na^+$	7,0	220	7,1	7,1	6,9
$K^+$	6,2	210	6,3	6,3	6,2
$Mg^+$	5,6	225	-	-	-
$Ca^{++}$	5,5	215	5,6	5,6	5,5
$Ba^{++}$	5,5	215	-	-	-
$Mn^{++}$	5,8	220	-	-	-
$Co^{++}$	5,8	220	-	-	-
$Zn^{++}$	3,8	190	3,9	3,9	3,7
$Cu^{++}$	3,6	180	-	3,7	-
<b>Катионит Биокарб-А (24 мас.% ДЭГ)</b>					
$Li^+$	6,9	230	6,9	6,9	6,8
<b>Анионит АВ-17ч (8 мас.% ДВБ)</b>					
					323 К
$Cl^-$	3,4	160	3,6	3,6	3,5
$Br^-$	3,2	160	3,4	3,4	3,2
$I^-$	3,1	165	3,2	3,2	3,2

<sup>1)</sup> По calorиметрически найденному количеству «свободной» воды в ионите

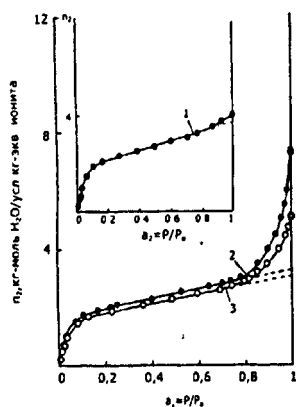
<sup>2)</sup> По концентрационной зависимости активности воды в ионите

<sup>3)</sup> Данные литературы

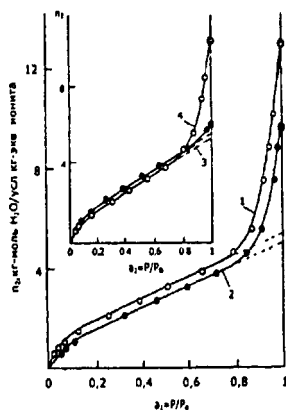
<sup>4)</sup> За услов. кг-эквивалент ионита принята масса его в килограммах, содержащая 1 кг-экв. ионогенных групп.

При значениях активности воды больше 0,7 изотермы выпуклы относительно правой ординаты и отвечают сравнительно малому росту активности при большом увеличении содержания воды в ионите (рис. 2, кривые 2,3; рис. 3, кривые 1,2,4).

Аналогичные изотермы при 270 К (рис. 2, кривая 1; рис. 3, кривая 3) практически линейны в интервале активности воды 0,3-0,9 и мало отклоняются от соответствующих экстраполяционных прямых до  $a_2 = P/P_0 = 1$ . Причем количества воды в ионитах, отвечающие значениям, полученным путем экстраполяции к  $a_2 = 1$ , совпадают с соответствующими данными о содержании гидратационной воды, найденными по разности суммарного количества воды, введенного в ионит, и количества "свободной" воды в нем, определенного калориметрически по ее энтальпии плавления (табл.3).



**Рис.2** Активность воды ( $a_2$ ) в её смесях с Vg-формой анионита АВ-17-8с: 1-270 К, 2-298 К, 3-323 К



**Рис.3** Активность воды ( $a_2$ ) в её смесях с Li-формой катионита КРС- 8п: 1-298 К, 2-333 К, 3-270 К, 4-333 К

Итак, экстраполяция прямолинейных участков изотерм к значению активности воды равному единице, приводит к равносному содержанию гидратационной воды в ионите, а точки пересечения экспериментальных изотерм с правой ординатой указывают на равновесное суммарное количество воды в соответствующем ионите при данной температуре.

При вычете из суммарного количества воды в ионите равновесного содержания гидратационной воды, определенного экстраполяцией прямолинейного участка изотерм, находили равновесное содержание «свободной» воды в ионите при данной температуре (табл. 4).

Таблица 4. Зависимость равновесного содержания (кг-моль H<sub>2</sub>O/услов. кг-экв. ионита) «свободной» воды в ряде форм изученных ионитов от температуры и содержания сшивающего агента

Форма ионита	270 К	298 К	333 К
<b>Катионит КРС (8 мас.% ДВБ)</b>			
Li <sup>+</sup>	0,6	8,1	4,8
K <sup>+</sup>	0,5	7,9	4,6
Cs <sup>+</sup>	0,5	7,9	4,6
Mg <sup>++</sup>	0,7	7,7	4,9
Ca <sup>++</sup>	0,4	7,6	4,6
Co <sup>++</sup>	0,5	9,0	5,4
Zn <sup>++</sup>	0,5	8,6	5,2
Cu <sup>++</sup>	0,4	8,5	5,1
<b>Катионит КРС (20 мас.% ДВБ)</b>			
Li <sup>+</sup>	0,4	6,3	3,6
<b>Катионит Биокарб-А (6 мас.% ДЭГ)</b>			
Li <sup>+</sup>	0,7	14,2	8,5
Na <sup>++</sup>	0,6	14,0	8,5
Ca <sup>++</sup>	0,8	3,9	2,1
Zn <sup>++</sup>	0,7	1,9	1,0
<b>Биокарб-А (24 мас.% ДВБ)</b>			
Li <sup>+</sup>	0,3	9,8	5,8
<b>Анионит АВ-17 (8 мас.% ДВБ)</b>			
			323 К
Cl <sup>-</sup>	0,4	5,2	2,7
Br <sup>-</sup>	0,6	3,8	1,7
I <sup>-</sup>	0,5	2,0	1,7

Из табл. 3 следует, что в интервале 270-333 К равновесное количество гидратационной воды в изученных солевых формах ионитов слабо зависит от температуры и степени сшивки их (уменьшается на 3-5%), тогда как содержание "свободной" воды существенно уменьшается с ростом температуры (табл.4) и степени сшивки.

Отметим также (табл.3), что в водородной форме наиболее сильно гидратирован сульфокатионит КРС-8п, в меньшей степени - карбоксильный катионит Биокарб-А. Это связано с различием природы и степени диссоциации ионогенных групп указанных катионитов (сульфогруппы диссоциированы практически нацело, карбоксильные - слабо).

В случае щелочных форм, как сильнокислотного катионита КРС-8п, так и слабокислотного катионита Биокарб-А равновесное содержание гидратационной воды в них изменяется в следующем направлении: Li-форма  $\geq$  Na-форма  $>$  K-форма  $\geq$  Cs-форма, что коррелирует с известным рядом лиофильности ионов щелочных металлов. В случае щелочноземельных форм катионитов аналогичная зависимость наблюдается в направлении: Mg-форма  $\geq$  Ca-форма  $\geq$  Ba-форма, а в случае форм 3d-элементов равновесное содержание гидратационной воды уменьшается в ряду Co-форма  $\geq$  Mn-форма  $>$  Zn-форма  $\geq$  Si-форма. Равновесное же количество гидратационной воды в

галогенидных формах анионита АВ-17-8ч линейно уменьшается с увеличением ионного радиуса галогенид-иона ( $r$ ) в ряду  $Cl > Br > I$  ( $n_2 = 5,07 \cdot 9,12 \cdot r$ , где  $r = 0,167; 0,182$  и  $0,216$  нм для  $Cl^-, Br^-$  и  $I^-$  соответственно).

Равновесное количество гидратационной воды в одних и тех же солевых формах полностью диссоциированных в воде карбоксильного и сульфоксильного катионитов отличается приблизительно на 2 кг-моля на услов. кг-экв. катионита (табл. 3), что обусловлено разной степенью гидратации карбоксильных и сульфоксильных фиксированных анионов. Ранее Глюкауфом и Киттом по результатам изучения изотерм и энтальпий сорбции воды сульфополистирольными катионитами сделано заключение, что 1 кг-экв. фиксированного сульфоксильного аниона гидратируется приблизительно одним кг-молем воды. Сумма этой величины (1 кг-моль воды) и приведенного выше значения (2 кг-моль воды) приводит к равновесному количеству воды, гидратирующей фиксированный карбоксильный анион, равному 3 кг-моля воды, что отвечает соответствующему предположению В.С. Солдатова и близко к равновесному количеству воды, гидратирующей условный кг-экв. карбоксильного катионита Биокарб-А в водородной форме при 273 К (табл. 3). Из данных для Н-формы КРС-8п, которая полностью диссоциирована, полагая, что 1 кг-экв. сульфоксильных анионов гидратирован одним кг-молем воды, получили, что 1 кг-ион  $H^+$  гидратирован ( $3,9 - 1,0 = 2,9$ ) 2,9 кг-молями воды. Эта величина близка к числу гидратации  $H^+ = 2,5$ , определенному методом ЯМР для водного раствора  $HCl$ . Из данных для Na-формы Биокарб-А и КРС-8п получили, что количество воды, гидратирующей 1 кг-ион  $Na^+$ , в первом случае составило - 3,9, а во втором - 3,6 кг-моля, что также близко к числу гидратации ионов натрия (3,5), определенному методом ЯМР для водного раствора соответствующей соли (табл.5). Из данных для Mg-формы КРС-8п видно, что равновесное количество гидратационной воды в Mg-форме указанного катионита составляет 3,8 кг-моля на услов. кг-экв. ионита. Так как за услов. кг-экв. ионита принята масса его в килограммах, содержащая один килограмм - эквивалент обменного катиона, то это учитывалось при оценке чисел гидратации 1 кг-иона двухвалентного катиона. Поэтому, количество воды, гидратирующей 1 кг-ион  $Mg^{++}$  составило ( $3,8 \cdot 2 = 5,6$ ) 5,6 кг-моля.

Таким образом, числа гидратации катионов можно оценивать по данным о равновесном количестве гидратационной воды в соответствующей форме ионита (табл. 5). Этот вывод представляется важным, поскольку имеющиеся в литературе значения чисел гидратации ионов, определенные разными методами, сильно различаются.

**Таблица 5.** Числа гидратации ряда катионов

Ион	По равновесному количеству гидратационной воды			ЯМР <sup>1)</sup>	по электропроводности <sup>2)</sup>
	в сульфоксильном ионите КРС	в карбоксильном ионите Биокарб-А	усредненная величина		
H <sup>+</sup>	2,9	-	-	2,5	-
Li <sup>+</sup>	3,7	4,0	3,8	3,0	3,5-7
Na <sup>+</sup>	3,6	3,9	3,8	3,5	2-4
K <sup>+</sup>	3,2	3,2	3,2	3,0	-
Cs <sup>+</sup>	3,1	-	-	3,0	-
Mg <sup>++</sup>	5,6	-	-	6,0	10,5-13,0
Ca <sup>++</sup>	5,5	-	-	5,6	-
Ba <sup>++</sup>	5,4	-	-	-	-

- Данные литературы

Следует еще раз отметить, что данный метод оценки чисел гидратации ионов, применим только к практически полностью диссоциирующим в воде формам ионитов.

**3.2. Фазовый состав и физическое состояние органических ионитов.** Кроме плавления воды, на графиках температурной зависимости теплоемкости ионит - вода (рис. 1) наблюдали аномальный подъем, обусловленный расстеклованием гидратированного ионита. Температуры стеклования (T<sub>g</sub>) изученных солевых форм ионитов при равновесном содержании гидратационной воды в них приведены в табл. 3.

Полученные нами экспериментальные данные о температурной зависимости теплоемкости систем ионит-вода четко показали общность поведения как анионита, так и изученных катионитов, а именно, повышение температуры и содержания гидратационной воды - два фактора, ведущие к переходу ионитов из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При этом влияние воды на T<sub>g</sub> ионитов обусловлено ее растворимостью в них, т.е. гидратацией их ионогенных групп и обменных ионов. Поэтому эффект понижения T<sub>g</sub> ионита продолжается только до достижения равновесного содержания гидратационной воды, что может служить еще одним методом оценки равновесного содержания гидратационной воды в ионитах (по минимальной T<sub>g</sub> систем ионит-вода). Из табл. 3 видно, что набухшие в воде галогенидные формы анионита АВ-17-8ч мало отличаются по температуре стеклования.

В то же время, сильнокислотный сульфоксильный катионит в форме двухвалентных металлов имеет температуру стеклования выше, чем в водородной и щелочных формах. Это объясняется тем, что указанные двухвалентные катионы образуют

связи с ионогенными (сульфокислыми) группами соседних полимерных цепей и тем самым дополнительно сшивают их, что приводит к увеличению температуры стеклования ионита. Последнее подтверждается тем, что увеличение содержания сшивающего агента в ионитах, например в КРС-8п (дивинилбензола), Биокарб-А (диметакрилата этиленгликоля), приводит к повышению температуры стеклования их.

В целом то же наблюдается и для карбоксильных катионитов. Исключение представляют собой щелочные формы их. Причиной этого является различие степени диссоциации в воде водородной и щелочных форм карбоксильных катионитов, что приводит при замещении в карбоксильных группах ионов водорода на ионы щелочных металлов к значительному увеличению степени диссоциации ионогенных групп ионита и, соответственно, к увеличению жесткости полимерной сетки ионита. С этим связан значительный рост температуры стеклования ионита (рис. 4, кривая 2) в сравнительно узком интервале эквивалентной доли щелочного металла в ионите (от 0,4 до 0,7)

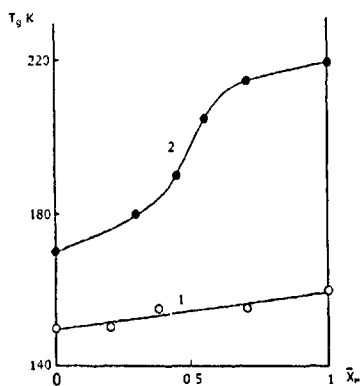


Рис.4. Зависимость температуры стеклования ионитов ( $T_g$ ) от степени замещения водорода ионогенных групп щелочными металлами ( $X_{Met}$ ): 1 - КРС-8п,  $H^+ - Na^+$ ; 2 - Биокарб-А,  $H^+ - Na^+$

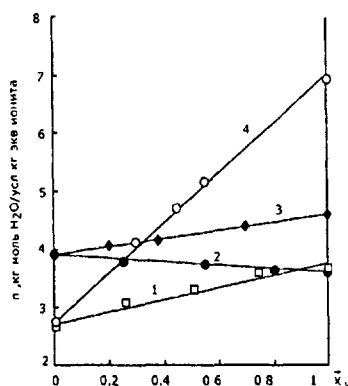


Рис.5. Зависимость равновесного содержания гидратационной воды от степени замещения ионов водорода на ионы щелочного и 3d-элементов в сульфокислом и карбоксильном катионитах: 1- Биокарб-А,  $H^+ - Zn^{++}$ ; 2 - КРС-8п,  $H^+ - Zn^{++}$ ; 3 - КРС-8п,  $H^+ - Na^+$ ; 4- Биокарб-А,  $H^+ - Na^+$

Такой картины не наблюдается для сульфокислого катионита КРС-8п: температура стеклования КРС-8п с увеличением содержания щелочного металла в ионите меняется практически монотонно. Это и понятно, так как водородная и щелочные формы сульфокатионитов диссоциированы практически нацело. Аналогичная картина наблюдается как в сульфокислом, так и в карбоксильных катионитах для случая

замещения ионов водорода на ионы щелочноземельных и переходных металлов. Таким образом, зависимость температуры стеклования изученных катеонитов от степени замещения ионов водорода на ионы щелочных, щелочноземельных и 3d-элементов в случае перехода от сильнодиссоциирующих в воде форм катионита к сильнодиссоциирующим или от слабодиссоциирующих к слабодиссоциирующим формам имеет линейный характер, а в случае перехода от слабодиссоциирующих к сильнодиссоциирующим (и наоборот) - нелинейный характер.

В то же время, необходимо отметить, что зависимость равновесного содержания гидратационной воды от степени замещения ионов водорода ионами щелочных, щелочноземельных и 3d-элементов (рис.5) в изученных ионитах имеет схожий, а именно, линейный характер. Это указывает на то, что гидратация ионитов определяется природой ионогенных групп и обменных ионов.

Из изложенного материала также ясно, что набухший в воде анионит АВ-17-8ч представляет собой двухфазную систему. Это позволяет сделать заключение о том, что ранее установленная закономерность для катеонитов, является общей для органических ионитов в целом, а именно, независимо от химической природы ионита, вида ионогенных групп, вида обменных ионов и их концентрации в ионите набухшие в воде иониты являются двухфазными системами, состоящими из фазы гидратированного ионита и фазы «свободной» воды, что очень хорошо видно из представленных в работе восьми диаграмм физических состояний изученных систем ионит - вода. В качестве примера на рис. 6-8 приведены три такие диаграммы.

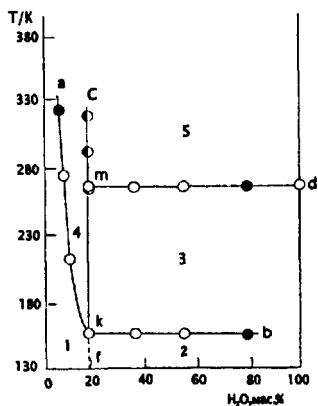


Рис 6. Диаграмма физических состояний системы Cl-форма анионита АВ-17-8ч - вода, ○ - калориметрические данные, ◐ - по данным о давлении пара. ● - данные ДГА

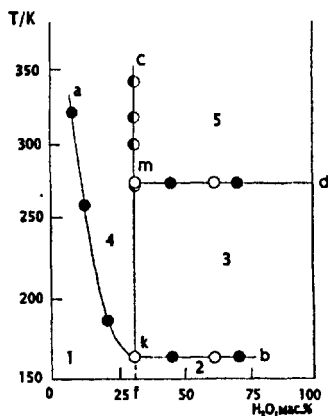


Рис 7. Диаграмма физических состояний системы Na-форма катионита КРС-8п - вода ○ - калориметрические данные ◐ - по данным о давлении пара. ● - данные ДГА

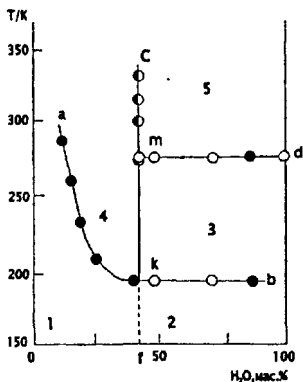


Рис. 8. Диаграмма физических состояний системы: цинковая форма катионита Биокарб-А - вода%:  
 ○ - calorиметрические данные, ● - по данным о давлении пара. ● - данные ДТА

На диаграммах кривая «akb» описывает зависимость температуры стеклования ионита ( $T_g$ ) от концентрации воды в нем. Линия «md» разделяет концентрационно-температурные области, в которых «свободная» вода ионитов находится в жидком (область 5) и кристаллическом (области 2 и 3) состояниях. Линия «cmkf» отделяет однофазные области (1, 4) системы - гидратированного ионита соответственно в стеклообразном (1) и высокоэластическом (4) состояниях, от двухфазных областей - смесей гидратированного ионита соответственно в стеклообразном (2) и высокоэластическом (3, 5) состояниях с кристаллической (2, 3) и жидкой (5) «свободной» водой.

### 3.3. Термодинамические функции гидратации органических ионитов

Исходя из указанного положения о том, что набухший в воде ионит представляет собой двухфазную систему - смесь гидратированного ионита в стеклообразном или высокоэластическом состоянии (одна фаза) с жидкой или кристаллической «свободной» водой (другая фаза), а также, основываясь на экспериментальных результатах о содержании гидратационной и «свободной» воды, в диссертации впервые получены достоверные величины стандартных термодинамических функций процесса гидратации ионитов (табл.6), рассчитанные из экспериментальных изотерм концентрационной зависимости активности воды в ионите по уравнениям:

$$\ln \frac{a_1}{N_1} = - \int_0^1 \frac{N_2}{N_1} d \ln \frac{a_2}{N_2}, \quad \Delta \mu_1^0 = RT \ln a_1, \quad \Delta \mu_2^0 = RT \ln a_2, \quad \Delta G^0 = N_1 \Delta \mu_1^0 + N_2 \Delta \mu_2^0,$$

$T \cdot \Delta S^0 = \Delta H^0 - \Delta G^0$  ( $a_1, a_2$  - активность ионита и воды в набухшем ионите;  $N_1, N_2$  - мольные доли ионита и воды;  $\mu_1^0, \mu_2^0$  - стандартные химические потенциалы ионита и воды; индексы «1» и «2» означают ионит и воду, соответственно).



Таблица 6. Термодинамические функции гидратации ряда форм ионитов, 273,15 К

Форма ионита	$n_2$ , кг-моль/услов. кг-экв. ионита	$-\Delta G^\circ \cdot 10^{-3}$	$-\Delta H^\circ \cdot 10^{-3} *$	$-\Delta S^\circ \cdot 10^{-3}$
		КДж/услов. кг-экв. ионита		
<b>Катионит КРС (8 мас. % ДВБ)</b>				
H <sup>+</sup>	4,0	19,5	25,5	6,0
Li <sup>+</sup>	4,8	21,5	28,5	7,0
Na <sup>+</sup>	4,7	21,5	28,0	6,5
K <sup>+</sup>	4,2	19,0	25,5	6,5
Cs <sup>+</sup>	4,2	19,0	25,0	6,0
Ca <sup>++</sup>	3,9	17,5	33,0	15,5
Zn <sup>++</sup>	3,7	17,0	33,5	16,5
<b>Катионит КРС (20 мас. % ДВБ)</b>				
H <sup>+</sup>	3,9	19,0	25,5	6,5
<b>Катионит Биокарб-А (6 мас.% ДЭГ)</b>				
H <sup>+</sup>	2,8	5,0	10,0	5,0
Li <sup>+</sup>	7,0	21,0	56,0	35,0
Na <sup>+</sup>	7,1	20,5	56,0	35,5
K <sup>+</sup>	6,3	17,0	49,5	32,5
Ca <sup>++</sup>	5,6	21,0	50,0	29,0
Zn <sup>++</sup>	3,9	18,0	31,5	13,5
<b>Катионит Биокарб-А (20 мас.% ДЭГ)</b>				
H <sup>+</sup>	2,7	5,0	9,5	4,5
<b>Анионит АВ-17 (8 мас.% ДВБ)</b>				
Cl <sup>-</sup>	3,6	12,5	20,0	7,5
Br <sup>-</sup>	3,4	11,5	16,0	4,5
I <sup>-</sup>	3,2	11,5	8,0	-3,5

\* Данные литературы

Следует еще раз подчеркнуть, что в данном случае термодинамические функции гидратации ионитов рассчитаны с учетом содержания в них только гидратационной воды, и, следовательно, относятся только к фазе гидратированного ионита. Это, в отличие от имеющихся в литературе данных, позволяет корректно применять уравнение Гиббса - Дюгема для расчета активности ионита по активности воды, с последующим расчетом функции Гиббса и энтропии процесса гидратации, так как уравнение Гиббса-Дюгема применимо только к однофазным системам, т.е. к растворам.

### Выводы

1. По калориметрически определенным энтальпиям плавления «свободной» воды в набухших ионитах и по изотермам концентрационной зависимости активности воды в ионитах проведено четкое разграничение равновесных количеств гидратации

онной и «свободной» воды в трех формах сильноосновного анионита АВ-17-8ч, восьми формах сильнокислотного сульфокатионита КРС-8п и девяти формах карбоксильного катионита Биокарб-А

- 2 Выявлено, что равновесное содержание гидратационной воды как в анионите АВ-17-8ч, так и в катионитах слабо зависит от температуры и от содержания сшивающего агента. При этом равновесное содержание гидратационной воды в изученных катионитах уменьшается в ряду  $Li - \text{форма} \geq Na - \text{форма} > K - \text{форма} \geq Cs - \text{форма}$ , в ряду  $Mg - \text{форма} \geq Ca - \text{форма} \geq Ba - \text{форма}$ , в ряду  $Co - \text{форма} \geq Mn - \text{форма} > Zn - \text{форма} \geq Cu - \text{форма}$ . Равновесное же содержание гидратационной воды в галогенидных формах сильноосновного анионита АВ-17-8ч линейно уменьшается в ряду  $Cl > Br > I$  с увеличением ионного радиуса.
- 3 Выявлено, что зависимость равновесного содержания гидратационной воды от степени замещения водорода ионогенных групп изученных катионитов на ионы щеточных, щелочноземельных и 3s1-элементов имеет линейный характер. Это указывает на то, что гидратация катионитов определяется природой ионогенных групп и обменных катионов.
- 4 Оценены числа гидратации ионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Ba^{++}$  по данным о равновесном содержании гидратационной воды в соответствующих формах изученных катионитов при условии полной диссоциации их в воде.
- 5 По температурной зависимости теплоемкости впервые выявлен и изучен релаксационный переход сильноосновного анионита АВ-17-8ч из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Определены температуры стеклования для трех галогенидных форм анионита.
- 6 Впервые установлено, что зависимость температуры стеклования изученных катионитов от степени замещения ионов водорода на ионы щелочных, щелочноземельных и 3d-элементов в случае перехода от сильнодиссоциирующих в воде форм катионитов к сильнодиссоциирующим или от слабодиссоциирующих к слабодиссоциирующим формам имеет линейный характер, а в случае перехода от слабодиссоциирующих к сильнодиссоциирующим - нелинейный характер.
- 7 На примере анионита АВ-17-8ч подтверждена ранее установленная для катионитов закономерность: равновесно набухшие в воде органические иониты представляют собой двухфазные системы, в которых гидратированный ионит (одна фаза) находится в равновесии с кристаллической или жидкой «свободной» водой (другая фаза).
- 8 По экспериментальным результатам впервые построены восемь диаграмм физических состояний - для трех галогенидных форм анионита АВ-17-8ч и пяти солевых форм изученных сульфокислотного (КРС-8п) и карбоксильного (Биокарб-А) катио-

нитов, разграничивающих концентрационно-температурные области, в которых гидратированный ионит находится в стеклообразном или в высокоэластическом состоянии от смесей гидратированного ионита в стеклообразном или высокоэластическом состоянии с жидкой или кристаллической «свободной» водой

- 9 Из экспериментальных изотерм концентрационной зависимости активности воды в ионите рассчитаны термодинамические характеристики процессов гидратации трех галогенидных форм анионита АВ-17-8ч, семи солевых форм сильнокислотного и шести форм слабокислотного катионитов, учитывающих содержание в них только гидратационной воды, и, следовательно, относящихся, в отличие от имеющих в литературе данных, только к фазе гидратированного ионита

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

- 1 Крылов Е А , Рабинович И Б , Карякин Н В , Буровцева С В, Макаров Л В Термодинамика гидратации сульфополистирольного катионита КРС-8п// Журн. физ химии 2002 Г 76 №7 С 1268-1273
- 2 Крылов Е Л . Карякин Н В . Макаров А В Оценка чисел гидратации ионов по данным о равновесном содержании гидратационной воды в соответствующих ионных формах органических катионитов// Журн физ химии 2003 Т77 №12 с 2236-2239
- 3 Крылов С А . Рабинович И Б , Карякин Н В , Макаров А В Фаминская Л А Диаграммы состояний систем сшитый органический ионогенный полимер - вода // Журн физ химии 2004 Т 78 № 1 с 131-138
- 4 Крылов Е А, Карякин Н В , Макаров А В Метод определения равновесного содержания гидратационной воды в органических катионитах и их обменной емкости по отдельным ионогенным группам // Журн физ химии 2004 Т 78 № 1 с 166-168
- 5 Крылов Е А , Ягодин Б А, Косариков А Н, Фаминская Л А, Сафонов В А, Макаров А В Технология извлечения ряда ионов биогенных металлов из промышленных отходов с получением биологически активных композиций на полимерной (ионитной) основе// Сборник материалов III Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии производство и применение» Пенза 2001 с 71-72
- 6 Крылов С А , Рабинович И Б , Карякин Н В , Фаминская Л А, Буровцева С В, Макаров А В Физико-химия сшитых органических ионогенных полиэлектролитов//

- Сборник материалов III Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение». Пенза. 2001. с.73-74.
7. Крылов Е.А., Ягодин Б.А., Косариков А.Н., Фаминская Л.А., Сафонов В.А., Потапенко В.Н., Макаров А.В. Предотвращение загрязнения окружающей среды отходами гальванических производств и решение проблемы их утилизации// Сборник материалов IV Всероссийской научно-практической конференции «Инновации в машиностроении-2001». Пенза.2001 .с.71 -73.
  8. Крылов Е.А., Ягодин Б.А., Косариков А.Н., Потапенко В.Н., Макаров А.В. Пути решения региональных проблем экологии, охраны окружающей среды и здоровья человека// Сборник материалов IV Международной научно-практической конференции «Экология и жизнь». 4.1. Пенза.2001. с 111-113.
  9. Ягодин Б.А., Крылов Е.А., Косариков А.Н., Макаров А.В. Среда обитания, питание и здоровье человека// Материалы четвертой международной технической конференции «Пища, экология, человек». Москва. 2001. с.51.
  - 10.Макаров А.В. Термодинамика гидратации водородной и натриевой форм катионита КРС-8п// Четвертая конференция молодых ученых-химиков Г.Н.Новгорода: Тез.докл. Н.Новгород. 2001. С.30-31.
  - 11.Макаров А.В., Крылов Е.А. Давление пара в системе катионит КРС-8п - вода// Шестая Нижегородская сессия молодых ученых: Тез.докл. Н.Новгород. 2001.С.120-121.
  12. Крылов Е.А., Рабинович И.Б., Фаминская Л.А., Буровцева С.В., Макаров А.В. Диаграммы физических состояний композиций сшитый органический ионогенный полимер - вода // II Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров»: Тез.докл. Иваново. 2002. с.76.
  - 13.Крылов Е.А., Рабинович И.Б., Фаминская Л.А., Сафонов В.А., Буровцева С.В., Макаров А.В. Композиционные материалы на основе природного олигомера - производных лигнина// VIII Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2002»: Тез.докл. Москва-Черноголовка.2002.с.326.
  - Н.Крылов Е.А., Рабинович И.Б., Фаминская Л.А., Буровцева С.В., Карякин Н.В., Макаров А.В. Термодинамика систем сшитый ионогенный полиэлектролит - вода//

XIV Международная конференция по термодинамике Тез докл Санкт-Петербург 2002 с 176

- 15 Крылов Е А, Фаминская Л А, Сафонов В А, Буровцева С В, Ягодин Б А, Макаров А В Разработка нетрадиционного метода синтеза микроэлементсодержащих соединений - добавок в рационы питания сельскохозяйственных животных // Отчетная конференция "Химия и химические продукты" за 2002 г Тез докл Москва 2003 с 134
- 16 Крылов Е А , Фаминская Л А , Ягодин Б А , Карякин Н В , Макаров А В Разработка нетрадиционного метода синтеза микроэлементсодержащих соединений - добавок в рационы питания сельскохозяйственных животных // Материалы XVI Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» М 2003 с 96-97

Подписано в печать 21.01.04. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 35.

Нижегородский государственный технический университет.  
Типография НГТУ. 603600, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.



26824