

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ФОСФОРНОКИСЛЫХ КАТИОНИТОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С КАТИОНАМИ ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ

© 2020 г. Б. К. Радионов<sup>а</sup>, Ю. А. Лейкин<sup>б</sup>, А. Л. Смирнов<sup>а</sup>, И. А. Свирский<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: svirskill.171993@gmail.com

Поступила в редакцию 26.08.2019 г.

После доработки 26.08.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

С привлечением теоретического анализа проведена интерпретация колебательных спектров фосфорнокислых катионитов, выполненная на основе модельного расчета активных фрагментов ионов и их комплексных форм с катионами металлов. Варьирование типа заместителя у атома фосфора в комплексе при спектроскопических исследованиях позволило выявить характерные особенности сорбции рассеянных элементов и определить наиболее вероятные координационные структуры формирующихся комплексов в ряду фосфорсодержащих сорбентов на полистирольной основе.

**Ключевые слова:** колебательные спектры, фосфорнокислые катиониты, сорбция рассеянных элементов

**DOI:** 10.31857/S0044453720070249

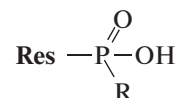
Фосфиновокислотные катиониты, как и фосфоновокислотные, представляют практический и теоретический интерес как сорбенты с высокой комплексообразующей способностью и специфичностью сорбции поливалентных металлов [1]. В первом приближении о характере координационного взаимодействия ионов индия(III) и галлия(III) с функциональными группами ионитов данного класса можно судить на основании результатов ИК-спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования служили катиониты с фенилфосфовыми и фенилфосфиновыми центрами, последние в фосфиновом остатке содержат алкильные и алкоксильные радикалы, в том числе с гидроксильными группами. Образцы катионитов в H- и Na-формах предельно насыщали катионами индия и галлия из сернокислых растворов их солей с равновесным значением кислотности в интервале  $10^{-3}$ – $0.5$  N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, степень заполнения катионитов составляла 40–80% от полной обменной емкости. ИК-спектры образцов в виде суспензий в вазелиновом масле регистрировались на спектрофотометре в волновой области 4000–400 см<sup>-1</sup>. На рис. 1 представлен

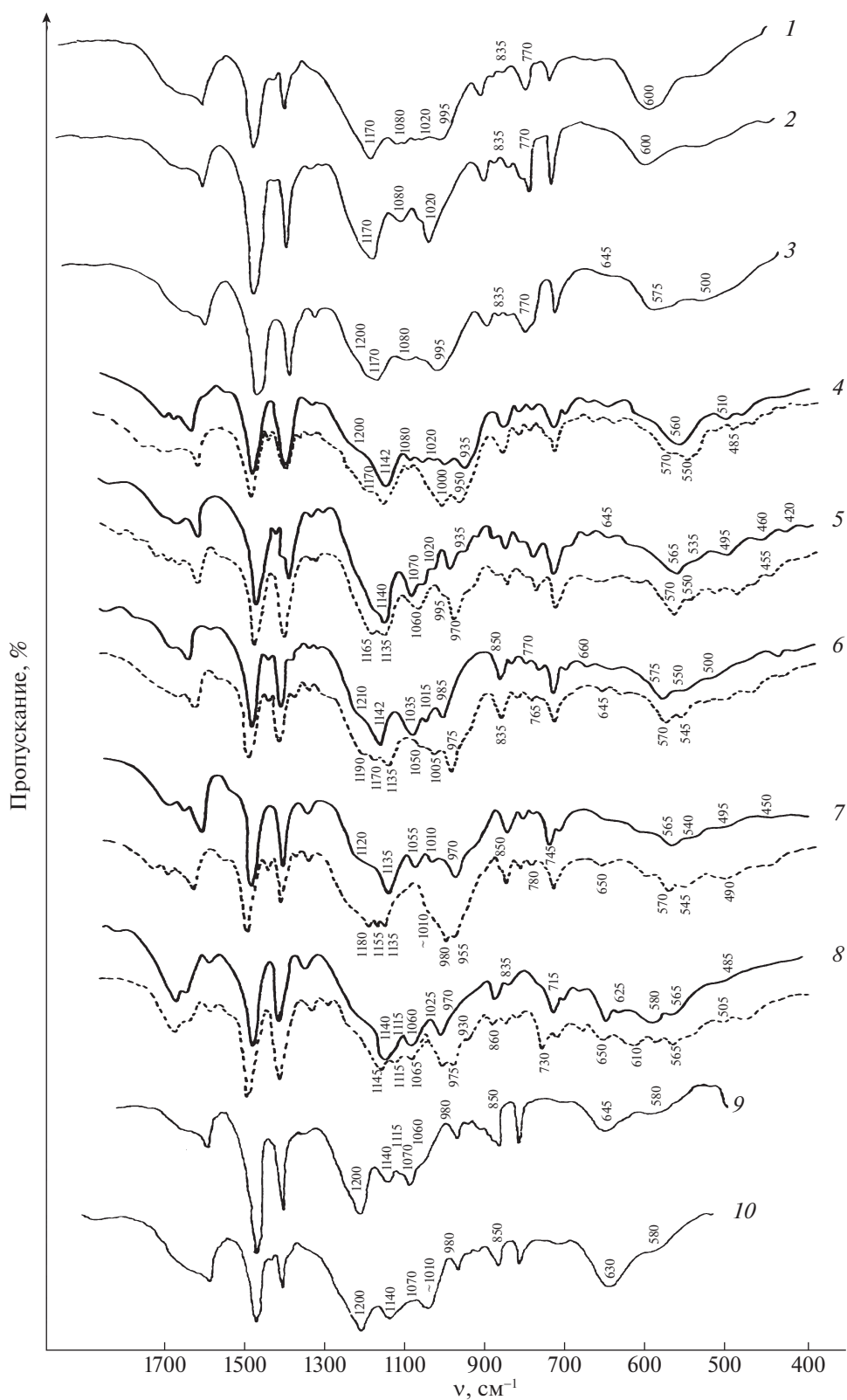
диапазон 1800–400 см<sup>-1</sup>, поскольку в дальней области спектры подобны.

В основу интерпретации ИК-спектров исследуемых катионитов положен расчет фосфиновокислотного ионогенного фрагмента



(Res – полистирольная матрица, R = H, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>–CH(OH)–CH<sub>2</sub>OH) аналогичный модельному расчету, ранее выполненному в валентно-силовом поле по той же программе, что и для близкой по строению фосфоновокислотной группировки [2]. Модель является в значительной степени упрощенной, так как в ходе вычисления фенильный радикал Res и алкильный или алкоксильный заместитель R заменен утяжеленными массами атома углерода.

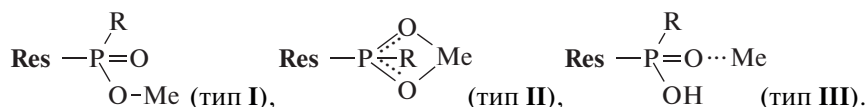
Общая цель расчета – приближенная оценка изменений, возникающих в колебательных спектрах полистирольных фосфиновокислотных катионитов типа КФ-11, КФП-12 (R = OH), вызванных заменой одной кислотной группы алифатическим радикалом и нарушением характера водородных связей в резинате. Эти результаты должны также выявить на этапе изучения ком-



**Рис. 1.** ИК-спектры катионитов с фосфоновыми и фосфиновыми группами, насыщенных ионами Ga(III), In(III) и Cu(II); 1 – СМФ Ga-форма; 2 – СФ-3 Ga-форма; 3 – КФ-11 Ga-форма; 4 – СМФ ( $R'=\text{OCH}_3$ ) In-форма; 5 – СФМ ( $R'=\text{CH}_2\text{OH}$ ) In-форма; 6 – СФГ In-форма; 7 – КФ-11 ( $R=\text{OH}$ ) In-форма; 8 – СФ-3 ( $R=\text{H}$ ) In-форма; 9 – СФ 3 Cu-форма; 10 – СМФ Cu-форма.

плексообразования корректность переноса соответствующих выводов о природе взаимодействия рассеянных элементов при смене фосфоновокислотной группы [3] на фосфиновокислотную. Силовое поле модельного фрагмента варьировалось до удовлетворительного совпадения расчетных и экспериментальных частот.

Так как в указанных условиях сорбционного насыщения предполагается протекание сорбции с участием различных атомов активных центров и вероятностью формирования двух типов полимерных комплексов: ионного типа, образованного за счет кислотных гидроксидов в ходе ионообменного замещения протонов (тип I), и координационно-ионного (“хелатного”), реализуемого путем взаимодействия по кислотному и фосфорильному кислородам (тип II), то в основу этого расчета положены обе модели, которые отражают наиболее реальные типы координации целевых ионов металлов с ионогенными группами катионитов. В отличие от предыдущих исследований координационный вариант взаимодействия (тип III) из-за малой возможности её существования при данном уровне кислотности к анализу не привлекался. Рассматривалась половина симметричного комплекса, принимая во внимание [4]



Полосы поглощения колебаний фенильного кольца **Res** и валентные колебания  $\text{CH}_2$ -групп не приведены. Ошибка расчета по приближенной модели составляет в этой области спектра  $\nu = 20\text{--}50\text{ см}^{-1}$ , что можно считать удовлетворительным результатом на первом этапе изучения характера изменений в фосфорильной системе при взаимодействии с ионами металлов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из сопоставления волновых чисел максимумов поглощения колебаний катионитов с фосфовыми и фосфиновой группой (табл. 1) следует, что все колебания фосфорной составляющей перемещаются с деформационными и неплоскими колебаниями гидроксильных групп, а положение характеристических частот существенно зависит от природы и геометрии фосфо-центра. Главным образом расхождение форм колебаний основных частот проявляется в различии интенсивностей соответствующих полос поглощения. При этом в ИК-спектрах катионитов в области деформационных колебаний  $\text{C-S}$ ,  $\text{C-P}$ ,  $\text{P-O}$ -связей ( $\sim 700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) имеется сильный фон поглощения связанный с наличием большого числа во-

дородных связей между фосфорсодержащими и гидроксильными группами. Состав соединений ионов металлов(III) с мономерной формой этилфосфоновой кислотой ( $\text{Me}^{(III)} : \text{ЭФК} = 1 : 2$ ), а влияние 2–4 молекул воды, координированных с катионом металла, как и ранее [3], учитывалось в значениях силовых констант связей и деформации межсвязевых углов. Геометрические параметры и силовые постоянные взяты из сходных молекул фрагментов катионитов [2, 5] и некоторых известных комплексов [6]. Силовые постоянные для рассматриваемых моделей выбраны с учетом симметрии и соотношений химического характера. Так, например, значения силовых констант связей различаются:  $\text{P}=\text{O} \text{ (I)} \gg \text{P}=\text{O} \text{ (III)} > \text{P}\cdots\text{O} \text{ (II)}; \text{P}\cdots\text{(II)} > \text{PO}^- \text{ (I)} > \text{PO} \text{ (III)}; \text{PO} \text{ (I)} \approx \text{PO} \text{ (III)} < \text{PO} \text{ (II)}$ , и кроме того,  $\text{MeO} \text{ (I)} \approx \text{MeO} \text{ (III)} < \text{MeO} \text{ (II)}$  [7]. Силовые константы углов выбраны с учетом тех же закономерностей, принято, что  $K_{\text{OH}}^{\delta} \text{ (III)} > K_{\text{OH}}^{\delta} \text{ (I)} \gg K_{\text{OH}}^{\delta} \text{ (II)}$ . Силовые постоянные растяжения связи “ $\text{Me-O}$ ” для ионов  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  равны соответственно:  $2.5 \times 10^6$  и  $1.85 \times 10^6\text{ см}^{-2}$ . Последующая вариация силовых постоянных до удовлетворительного совпадения расчетных частот с экспериментальными проводилась в рамках вышеприведенных различий:

дородных связей между фосфорсодержащими и гидроксильными группами.

Результаты модельного расчета указывают на заметную близость частот колебательных спектров и форм колебаний  $\text{P=O}$ - и  $\text{P-O(H)}$ -групп у катионитов с фосфово-(КФП-12,  $\text{R} = \text{OH}$ ) и фосфиновокислотными (СМФ,  $\text{R} = \text{OCH}_3$ ) центрами (табл. 1 и 2). Различие в форме и симметрии колебаний наблюдается в области  $1110\text{--}900\text{ см}^{-1}$ . Здесь проявляется разница в интенсивности соответствующих полос поглощения и общем характере спектрального контура. Волновая область  $2000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  во всех случаях трудно интерпретируема вследствие общего широкого поглощения  $\text{OH}$ -групп и молекул вод.

Учитывая близость частот полос поглощения колебательных спектров и форм колебаний фосфово-кислотной и фосфиновокислотных групп, выводы о природе взаимодействия индия с последними сделан по аналогии с соответствующими изменениями в ИК-спектрах катионита КФП-12 и его комплексных форм [3]. Для фосфово-кислотных катионитов ( $\text{R} = \text{OH}$ ) различие между колебательными спектрами ионной формы комплекса (тип I) и “хелатной” структурой

**Таблица 1.** Волновые числа максимумов полос поглощения колебаний фосфоновых и фосфиновой групп катионитов КФП-12, КФ-11 и СМФ ( $\text{см}^{-1}$ )

Эксперимент		Расчет	Отнесение	Эксперимент	Расчет	Отнесение
КФП-12	КФ-11			СМФ (R-PO(OH)R')		
1	2	3	4	5	6	7
	3040 3010	3011	колебания СН-групп бензольного кольца	3040 сл. 3010 сл.	—	колебания СН-групп бензольного кольца
2990 ср. 2860 ср. 2830 пл.	2990 ср. 2879 ср.	2992 2873 2840	Q СН(CH <sub>2</sub> )	2980 ш.ср. 2830 ш.ср.	—	колебания СН <sub>2</sub> -, СН <sub>3</sub> -групп
2880 ср.ш. 2600 ср.ш.	2730 сл. 2660 сл.	2740				
1446 с.	1520 сл. 1465 ср.	1448	$\alpha$ СН <sub>2</sub> (НСН)	1605 1485	1602 1500 1477	колебания бензольного кольца
1376 сл.	1375 ср.	1366	$\varphi$ СН <sub>2</sub> (ССН)	1420 1345	1413 1352	
1315 сл. 1260 ш.ср. 1220 ш.ср. —	1310 сл. 1240 ш.ср. —	1317 1257 1240 1235	QCC, CP + $\psi$ СН <sub>2</sub> (ССН) $\delta_{as}$ (ОН) $\delta_s$ (ОН) $\chi$ СН <sub>2</sub> (ССН)	1310 $\sim$ 1220 пл. — —	1298 1230 — —	
1165 ш.с. 1130 ш.с. $\sim$ 1100 пл. —	1180 с. 1155 с. 1135	1177 1144 1098 1096	Q P=O с Н-связью + $\delta$ ОН Q CC, P=O, CP	$\sim$ 1170 ш.пл. 1135 с.о. $\sim$ 1035 пл.	1162 1152	Q CC, CR(P=O) Q P=O с Н-связью
$\sim$ 1050 пл. 1005 о.с. —	$\sim$ 1080 с. $\sim$ 1015 пл. 980 с.	1042 1015 1003				
950 о.с. 845 ср.ш.	955 с. 770 сл.	926 846	Q <sub>as</sub> PO(H) + $\rho_{as}$ , ОН $\psi$ СН <sub>2</sub> (ССН) + $\chi$ (P=O)	950 с. 835 ср.	936 862	QPO(H) + $\rho$ ОН QCP, $\gamma$ (CPO)
785 сл. 715 ср.	835 ср. 707	794 —	Q CP, $\gamma$ ССР, CPO колебания замещенного бензольного кольца	800 сл. 775	776 —	QCR', $\gamma$ (POR') $\delta$ СН,СC
640 сл.	650 сл.	622	$\delta$ СН <sub>2</sub> (ССC, ССН)	657 635	—	$\delta$ СН <sub>2</sub> , СН <sub>3</sub> алифатические группы ионита
575 сл. 515 сл. 475 сл. 425 сл.	572 ср. 545 ср. $\sim$ 495 пл. 443 ш.сл.	552 507 481 410	$\gamma$ (CPO, ССР, OPO) $\rho_{as}$ ОН + $\chi$ P=O $\gamma$ OPO, CPO $\gamma$ CPO, OPO, ССР	570 пл. 550 ср.ш. 485 сл. 420	567 518 474 416	$\gamma$ (OPO, POR') $\rho$ ОН + $\chi$ P=O $\gamma$ CPO, POR' $\gamma$ CPO, POP

Примечание: Обозначение колебаний принято в соответствии с [8].

(тип II) состоит прежде всего в более “сжатом” интервале частот колебаний P=O- и PO<sup>-</sup>-связей фосфоновой группы модели II ( $\Delta\nu = 1111-1047 = 64 \text{ см}^{-1}$ ) по отношению к модели I ( $\Delta\nu = 1128-1020 = 108 \text{ см}^{-1}$ ), а также более интенсивной полосе поглощения валентных симметричных коле-

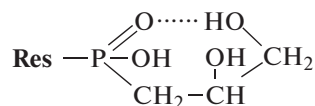
баний P $\cdots$ O-связей ( $1047 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с асимметричными ( $1111 \text{ см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах ионной формы (I) следует ожидать более интенсивных полос валентных P=O-, PO<sup>-</sup>-колебаний ( $1128-1020 \text{ см}^{-1}$ ), чем полос P-O(H) колебаний ( $\nu \sim 960 \text{ см}^{-1}$ ), сильно уширяющихся

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные частоты комплексов  $Me_nRes_{2n} \cdot mH_2O$  ( $cm^{-1}$ )

Эксперимент	Расчет, модель (I)	Отнесение	Эксперимент	Расчет, модель (II)	Отнесение
2985 с.	2989	$Q$ $CH_2, CH_3$	2985 с.	2989	$Q$ $CH_2, CH_3$
2926 с.	2936		2926 с.	2936	
2850 ср.	2919		2850 ср.	2919	
	2875			2875	
2740 сл.	2650	$Q$ $OH$ с $H$ -связью	2740 сл.	2650	$Q$ $OH$ с $H$ -связью
2630 сл.					
1640 ср.	—	$Q$ $H_2O$	1640		$Q$ $H_2O$
1620 ср.					
1465 ср.	1467	$\chi$ $CH_2, CH_3(HCH)$	1465 ср.	1467	$\chi$ $CH_2, CH_3(HCH)$
1380 ср.	1413	$\phi$ $CH_2, CH_3(CCH)$	1385 ср.	1413	$\phi$ $CH_2, CH_3(CCH)$
1320 сл.	1324	$\chi$ $CH_3(HCH, CCH)$	1285 сл.	1314	$\chi$ $CH_3(HCH, CCH)$
1255 ш.ср.	1247	$\delta$ $OH + \phi$ $CH_2$	1230 ср.	1234	$\delta$ $OH + \phi$ $CH_2$
~1155 пл.	1175	$\chi$ $CH_2 + Q$ $CC$	1135 с.	1136	$Q$ $CC, PO(H) + \phi$ $CH_2$
1130 с.	1138	$Q$ $P=O, PO^-$	1115 с.	1127	$Q_{asP...O, CP} + \phi$ $CH_2, CH_3$
1110 пл.	1123	$Q$ $P=O$	1070 пл.	1070	$\psi$ $CH, Q$ $CC$
1070 с.	1053	$Q$ $PO^-, CP, CC$	1025 с.	1037	$Q_sP...O$
1020 ср.	1020	$Q$ $CC, PO^-$	~990 пл.	—	$\rho$ $OH$
1005 ср.					
950 с.ш.	964	$Q$ $PO(H)$	950 с.	948	$Q$ $PO(H), CP$
~910 пл.	—	$\phi$ $CH_2$	870 сл.	873	$Q$ $CP + \psi$ $CH_2$
847 ср.	832		847 сл.		
765 сл.	755	$Q$ $CP$	767 сл.	774	$\psi$ $CH_2, CH_3 + Q$ $CP$
735 сл.	—		735 сл.		
520 ш. сл.	527	$Q$ $Me-O + \rho$ $OH$	525 сл.	508	$\psi$ $CH_2 + Q$ $Me-O$
485 ср.	482	$\gamma$ ( $CPO, POM, OPO$ )	465 сл.	465	$Q_{as}Me-O + \gamma$ $POM, OPO$
425 сл.	417	$\gamma$ ( $OPO, POM$ )	425	413	$\gamma$ $CPO + \chi$ $PO, CC$

вследствие “перемешивания” с не плоскостными колебаниями  $OH$ -групп. Если воспользоваться этими отличительными признаками в различии спектральных контуров комплексов **I** и **II** (а именно, для комплексов “хелатного” типа **II** наблюдается ряд узких интенсивных полос поглощения в более узком интервале частот, чем в случае комплекса **I**), то следует сгруппировать катиониты **СФ-3** ( $R = H$ ) с **КФ-11** ( $R = OH$ ) и **СФМ** ( $R = CH_2OH$ ) с **СФГ** ( $R = CH_2-CH(OH)-CH_2OH$ ) (рис. 1). При этом ИК-спектр катионита **СМФ** ( $R = OCH_3$ ), насыщенного ионами индия, представляет собой совокупность полос поглощения, характерных для этих двух групп комплексов, что позволяет сделать предположение о наличии действительно обеих форм координации индия, сосуществующих примерно в равных соотношениях в рассматриваемых условиях сорбции. Присутствие спиртовой группы в составе алкильного заместителя  $R$  фосфиновокислотного центра (**СФМ**, **СФГ**) приводит к возможности преимущественного образования хелатной фор-

мы координации ионов индия при тех же условиях насыщения металлом, на что указывает наличие ряда очень сильных полос 1140, 1070, 1020, 850, 565, 505, 460 и 420  $cm^{-1}$ . Следует отметить, что увеличение длины алкильной цепи  $R$  с  $CH_2OH$  до  $CH_2-CH(OH)-CH_2OH$  не способствует соразмерному увеличению хелатного эффекта, т.е. в катионите **СФГ**, насыщенном ионами индия, неожиданно в значительной мере также присутствует ионный тип соединения. Это обстоятельство, по-видимому, связано с образованием достаточно прочной внутримолекулярной водородной связи спиртовой группы с  $P=O$ -центром ионной системы, что затрудняет координацию иона металла с атомом фосфорильного кислорода:



Преимущественное образование ионной формы предполагается для катионитов **КФ-11** и **СФ-3**,

что подтверждается более широким интервалом проявления колебаний  $\text{P}=\text{O}$ - и  $\text{PO}^-$ -групп ( $1220\text{--}970\text{ см}^{-1}$ ).

Предварительные спектроскопические результаты расчета колебательных спектров ионитных фосфиновокислотных комплексов галлия дают основание предполагать, что доминирующей формой связывания является ионная. Дело в том, что, как показали расчеты, значения частот колебаний во всем интервале  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  достаточно близки, а колебания связей металл-кислород проявляются в области  $550\text{--}450\text{ см}^{-1}$ , сильно перемешиваясь с неплоскими колебаниями гидроксильных групп. Однако существенное различие форм колебаний основных частот проявляется в различии интенсивностей соответствующих полос поглощения. В этой связи, например, различаются полосы симметричных и ассиметричных  $\text{P}=\text{O}$ - и  $\text{P}-\text{O}(\text{H})^-$ , а также  $\text{MeO}$ -колебаний. При этом вклад колебаний групп  $\text{OH}$  приводит к уширению интенсивности полос колебаний  $\text{P}-\text{O}$ . Все это требует более детальной экспериментально-теоретической проработки полученных данных.

При ИК-спектроскопическом изучении характера взаимодействия ионов меди(II) с этилфосфоновой кислотой в интервале  $\text{pH}$   $1.0\text{--}4.0$  в виде твердых осадков, выделенных при  $\text{pH} \leq 2$  и  $\text{pH} \geq 2$ , путем сравнения с теоретически рассчитанными колебательными спектрами медных комплексов хелатного и ионного типов установлено, что кислой среде имеет место образование комплексов хелатного типа, а с понижением уровня кислотности – ионного [9].

В случае фосфорсодержащих катионитов, насыщенных ионами  $\text{Cu}^{2+}$  при  $\text{pH}$  3, признаки, относимые к хелатообразованию, в большей степени можно обнаружить в спектрах катионита СМФ, чем в КФ-11. При всем этом общий тип координации ионов меди, вероятнее всего, следует трактовать как ионный.

В спектральных сигналах от сорбируемых комплексов по сравнению с водородной формой катионитов наблюдаются изменения спектрального профиля в области колебания молекул воды ( $1670\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ ), проявляющиеся в сужении этой полосы и росте ее интенсивности. Последнее обстоятельство отражает тип координации молекул воды к металлу в ионитных комплексах. Поскольку характер изменения этой полосы в спектрах одинаков, то и тип их координационного взаимодействия во всех рассматриваемых случаях, по всей видимости, весьма подобен.

Таким образом, введение в функциональный фрагмент фосфиновокислотного катионита алкильного радикала вместо кислотной группы приводит к увеличению его способности к хелатообразованию. Степень такого увеличения

определить трудно без привлечения полного теоретического анализа колебательных спектров ионогенных групп, которые позволяют дать количественную оценку изменений интенсивности полос фосфинного центра по отношению к фосфорнокислому при вариации заместителя. Такого рода исследования необходимы для достоверного установления кислотных и координационных свойств фрагментов фосфиновокислотных катионитов. Все это позволит сформулировать спектроскопические критерии определения различных типов комплексов, образованных с помощью ионных, ионнокоординационных и координационных связей.

Если толкование ИК-спектроскопических результатов форм фосфорнокислых катионитов, насыщенных ионами металлов, имеющих вакантные орбитали –  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , включая  $\text{In}^{3+}$ , по существу однозначно и не вызывает сомнений, что при этом идет хелатообразование с участием кислотной и фосфорильной групп [3, 4, 10–17], то в случае двухвалентных переходных  $d$ -элементов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) – мнения в ряде принципиальных моментов разделились. Считается, что сорбционное взаимодействие в слабокислотном катионите, происходящее в нейтральных и слабокислых растворах, обусловлено возникновением электростатических сил между диссоциированными фосфорнокислыми группами и катионом металла (II) [11, 13, 15, 17, 18], однако помимо образования соединений ионного типа допускается и наличие в них координационных связей [13, 14, 18–20]. По изменению интенсивности полос их инфракрасных спектров можно заключить, что прочность сорбционных связей, по-видимому, падает в ряду:  $\text{UO}_2^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \geq \text{Ca}^{2+} \geq \text{Na}^+$  [13]. Крайние позиции в указанной последовательности занимают ионы с более ярко выраженными координационными и ионными типами связей соответственно. К уранил-иону, по праву, расположенному в начале ряда, следует добавить ионы железа(III) и, видимо, индия(III), которые также хорошо сорбируются фосфорнокислыми катионитами и склонны к донорно-акцепторному взаимодействию. Катионы галлия(III) должны занимать (и занимают [21]) промежуточное положение, опережая все переходные элементы, за счет способности к образованию ионных связей и с немалой долей ковалентности, а более короткая ионноковалентная связь “ $\text{O}-\text{Ga}$ ”, чем у подобных ионных соединений с катионами цветных металлов, дает им определенное преимущество при сорбции из кислых сред. Сорбционное поведение алюминия на фосфорсодержащих катионитах и их спектроскопические характеристики близки к двухвалентным элементам [16]. Для катионов щелочноземельных

и особенно щелочных элементов типично “чисто” ионное присоединение к кислороду кислотного остатка [10].

Так или иначе, но природа селективности фосфорсодержащих катионитов предопределяется способностью ионов металла к реализации ионнокоординационных или ионных связей. Многочarged катионы, валентные орбитали которых способны к электронному заполнению, сорбционно-активны в кислых и сильноокислых растворах именно за счет хелатообразования с фосфорнокислыми группами катионита. Усиление электронодонорной возможности фосфорильной системы путем введения соответствующих заместителей в реакционный центр ведет к увеличению сорбционно-избирательных свойств фосфиновокислотных катионитов по отношению к рассеянным элементам. А ионы с преимущественно электровалентным типом взаимодействия поглощаются катионитами в слабоокислых растворах только в условиях диссоциации фосфорнокислых групп и поэтому мало состоятельны в конкурентном противостоянии с катионами индия(II) и даже галлия(III).

Выявленные закономерности влияния природы заместителя фосфиновых групп позволяют регулировать электронодонорные свойства активных фрагментов катионитов и прогнозировать сорбционные показатели поглощения рассеянных элементов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радионов Б.К., Лейкин Ю.А., Смирнов А.Л., Свицкий И.М. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 595.
2. Носкова М.П., Радионов Б.К., Казанцев Е.И., Слабкая Л.Д. // Там же. 1980. Т. 54. № 10. С. 2504.
3. Носкова М.П., Радионов Б.К., Васянина Н.С. и др. // Там же. 1983. Т. 57. № 3. С. 707.
4. Носкова М.П., Ильичев С.А., Казанцев Е.И. и др. // Там же. 1983. Т. 57. № 12. С. 2986.
5. Носкова М.П., Кондратов О.И., Мустафин Д.И. // Журн. прикл. спектроскопия. 1977. Т. 26. № 5. С. 941.
6. Грибов Л.А., Золотов Ю.А., Носкова М.П. // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. № 3. С. 448.
7. Современная химия координационных соединений / Под ред. Льюиса Дж., Уилкинса Р. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 62.
8. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. С. 560.
9. Носкова М.П., Бойко Э.Т., Копылова В.Д., Каргман В.Б. Изучении характера взаимодействия ионов меди(II) с этилфосфоновой кислотой методом колебательной спектроскопии / Рукоп. депонирована ОНИИТЭХим. Черкассы. 05.02.88. № 136-хп 88.
10. Парамонова В.И., Никитина Г.П., Акопов Г.А. // Радиохимия. 1968. Т. 10. № 6. С. 638.
11. Чувелева Э.А., Юфрякова Н.К., Назаров П.П., Чмутов К.В. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 1. С. 93.
12. Чемерисова А.М., Константинов В.А., Смирнов Н.Н. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 8. С. 1872.
13. Салдадзе К.М., Копылова В.Д., Меквабишвили Т.В., Мачхошвили Р.И. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1200.
14. Носкова М.П., Бойко Э.Т., Копылова В.Д., Жукова Т.А. // Там же. 1982. Т. 56. № 7. С. 1787–1790.
15. Топалова О.В., Ганяев В.П., Пахолков В.С., Пимнева Л.А. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 6. С. 1421–1424.
16. Кочерова Е.К., Поротникова Т.П., Деревянкин В.А., Дариенко Е.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. № 1. С. 119.
17. Ермоленко И.Н., Гусев С.С., Люблинер И.П. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 10. С. 2302–2306.
18. Бойко Э.Т., Копылова В.Д., Салдадзе К.М., Носкова М.П. // Теория и практика сорбционных процессов. ВГУ. Воронеж, 1985. № 17. С. 26.
19. Колосова И.Ф., Тарасова Т.И., Лейкин Ю.А. и др. // Координац. химия. 1982. Т. 8. № 9. С. 1193.
20. Колосова И.Ф., Тарасова Т.И., Лейкин Ю.А. и др. // Там же. 1982. Т. 8. № 11. С. 1502.
21. Marhol M., Beranová H., Cheng K.L. // J. Radioanalyt. Chem. 1974. V. 21. № 1. P. 177.