

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.726.3+66.093.4

### ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРАТАЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИАМФОЛИТОВ И ИХ СЕЛЕКТИВНОСТЬ К КАТИОНАМ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II)

© 2022 г. Л. П. Бондарева<sup>1, \*</sup>, Ю. С. Перегудов<sup>1</sup>, А. А. Гапеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,  
проспект Революции, 19, Воронеж, 394036 Россия

\*e-mail: larbon@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Получены характеристики гидратации иминокарбоксильного и аминоксидного ионообменников в медной и никелевой формах и сопоставлены с селективностью полиамфолитов к катионам. Установлено, что обмен обоих катионов сопровождается перестройкой первой гидратной оболочки сорбентов: увеличением количества воды в аминоксидном ионообменнике и уменьшением в иминокарбоксильном. Образование ионно-координационных связей между функциональными группами ионообменников и противоионами уменьшает общее количество растворителя в сорбенте. Преимущество использования натриевой формы для сорбции катионов проявляется в малых величинах энергии Гиббса межфазного переноса воды, снижении общего количества гидратной воды и увеличении энергии гидратации полиамфолитов при переходе к форме извлекаемого катиона.

DOI: 10.31857/S0044185622010053

#### ВВЕДЕНИЕ

При выборе сорбента для решения практических задач выделения, разделения, концентрирования компонентов и тонкой очистки сред от нежелательных примесей проблема селективности остается ключевой. При сорбционных взаимодействиях на полярных материалах, в первую очередь ионообменниках, растворитель участвует как во внешнем и внутреннем переносе компонентов, так и непосредственно в образовании связей между активным центром сорбента и удерживаемым веществом, поэтому для прогнозирования эффективности процессов выделения целевых компонентов из водных растворов необходимо знать не только их сорбционные характеристики, но и количество и форму поглощенной сорбентом воды.

В общем виде известно, что величина селективности ионообменника к извлекаемому иону является функцией среднего количества воды, приходящегося на одну активную группу [1]. Выявление зависимости между селективностью сорбентов, применяемых в водных средах, и характеристиками их гидратации, а также учет изменения характеристик гидратации при переходе от одной ионной формы к другой позволит облегчить задачу выбора сорбента для решения различных задач.

Уникальные свойства комплексообразующих ионообменников, в частности аминоксидных и иминокарбоксильных, позволяют применять их в различных отраслях промышленности для решения широкого круга задач очистки различных смесей, выделения и извлечения целевых компонентов из растворов различного состава.

Сравнение термодинамических и количественных характеристик гидратации иминоксидного и аминоксидного ионообменников в медной и никелевой формах, в том числе энергии Гиббса межфазного переноса растворителя при обмене ионов, и установление зависимости между энергией гидратации и селективностью полиамфолитов стали целью настоящего исследования.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В многочисленных работах, посвященных исследованию гидратации ионообменных материалов, приводится описание межмолекулярных взаимодействий в ионите, энергетические и кинетические характеристики гидратации или набухания полимера в конкретных ионных формах [2–6]. Однако распределение воды в ионообменниках, изменение их гидратации при ионном обмене катионов переходных металлов в литературе

представлены мало, что не позволяет в полной мере использовать особенности межчастичных взаимодействий для прогнозирования селективного выделения ионов из водных растворов.

При изменении ионной формы сорбента происходит перераспределение воды в фазе ионного обмена и изменение характеристик гидратации ионообменника. Селективность ионного обмена непосредственно связана с энергией гидратации ионообменника [1, 7], поэтому представляет значительный интерес не только информация о физико-химическом состоянии воды в ионообменных материалах, содержащих катионы металлов, но изменения гидратации, происходящие при переходе из рабочей ионной формы в форму сорбированного иона.

Селективность и проницаемость макропористых ионообменников зависит от их набухаемости. Оценка влияния изменения гидратации на селективность проводилась с применением двух подходов. В первом случае определялись термодинамические характеристики полного набухания ионных форм сорбентов, во втором – количественные характеристики распределения энергетически неоднородной воды в ионообменниках.

В основе первого подхода лежит идея, подробно описанная в работе [7]. Процесс полного ионного обмена  $A^+$  на  $B^{z+}$  рассматривается как аддитивная сумма независимых процессов: изменения гидратации при переходе от начального к конечному состоянию сорбента и собственно изменения формы ионообменника. Соответственно энергии Гиббса ионного обмена ( $\Delta_{ad}G$ ) можно представить в виде суммы двух энергий: полного ионного обмена катионов  $A^+$  на  $B^{z+}$  ( $\Delta_{ic}G$ ) и межфазного переноса растворителя при обмене ионов ( $\Delta_wG$ ):

$$\Delta_{ad}G = \Delta_wG + \Delta_{ic}G.$$

Если принять состояние предельно набухших ионообменников в моноформах за стандартное, то получаем выражение для расчета энергии Гиббса межфазного переноса воды:

$$\Delta_wG^\circ = \frac{1}{2}\Delta_hG_{RB}^\circ + \Delta_hG_A^\circ - \Delta_hG_{RA}^\circ - \frac{1}{2}\Delta_hG_B^\circ,$$

где  $\Delta_hG_{RB}^\circ$ ,  $\Delta_hG_{RA}^\circ$  – стандартная интегральная энергия Гиббса гидратации ионообменника в форме ионов  $B^{z+}$  и  $A^+$ ;  $\Delta_hG_A^\circ$ ,  $\Delta_hG_B^\circ$  – стандартная энергия Гиббса гидратации ионов  $B^{z+}$  и  $A^+$  в водном растворе.

Во основе второго подхода лежит представление о том, что природа гидрофильной полимерной матрицы и противоиона приводит к энергетической неоднородности растворителя в ионообменнике. Можно выделить три вида гидратной воды, различающихся типами связи с полимером

и принимающих участие в межчастичных сорбат-сорбент взаимодействиях: воду ближней гидратации – структурно-связанную и сорбционно-связанную; средней гидратации – капиллярную; дальней гидратации – свободную воду [8].

Набухание ионообменников до равновесия и распределения энергетически неоднородной воды в сорбентах обусловлено наличием в гидрофобной матрице полимера ионогенных групп и подвижных ионов  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Образование заряда на полимерных цепях ионообменника в натриевой форме увеличивает осмотическое давление в грануле полимера, вызывает взаимное отталкивание полимерных цепей, что благоприятствует набуханию. Двухзарядные катионы являются дополнительными центрами поглощения воды, однако координация ионами металла нескольких лигандных групп приводит к образованию дополнительных связей между цепями полимера [9], что может снижать степень набухания полимера в медной и никелевой формах. Глобулярная структура протонированного ионообменника, образующаяся за счет водородных связей, может препятствовать гидратации полиамфолита. Конечный эффект определяется относительным вкладом всех влияющих факторов и приводит к изменению селективности ионообменника к извлекаемому иону.

Характер изменения полного набухания ионообменника и распределения энергетически неравноценной воды при переходе от одной ионной формы к другой расширит представление природы селективности и позволит эффективнее использовать бифункциональные ионообменники.

## МЕТОДИКА

Объектами исследования являлись два хелатообразующих полиамфолита с макропористой полистирольной матрицей, сшитой дивинилбензолом, предназначенные для извлечения из водных растворов катионов тяжелых металлов: Purolite S930 с иминодиацетатными функциональными группами и Purolite S950 с аминофосфоновыми функциональными группами. Элементарные реакционные звенья полиамфолитов приведены в работах [7, 10]. Согласно паспортными данными массовая доля воды в рабочей (натриевой) форме ионообменника Purolite S930 составляет 45–50%, а Purolite S950 – 60–65%; полная обменная емкость Purolite S930 составляет 1.8 моль/дм<sup>3</sup>, Purolite S950 – 1.3 моль/дм<sup>3</sup>.

Кондиционирование ионообменника и получение моноформ: протонированной, натриевой, медной и никелевой проводили по стандартным методикам в динамических условиях [10].

В работе исследовали образцы полиамфолитов с различным содержанием растворителя: набух-

**Таблица 1.** Равновесные характеристики гидратации полиамфолитов при 298 К

Равновесная характеристика	Ионообменник и ионная форма							
	Purolite S950				Purolite S930			
	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
$n^*$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	8.09	4.53	6.67	6.47	11.74	8.87	10.78	9.61
$x^*$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	8.52	5.39	7.17	7.11	12.18	7.67	9.66	9.75
$-\Delta_{\text{h}}H$ , Дж/г	1012	823	954	853	1524	1278	1424	1281
$\Delta_{\text{dh}}H$ , Дж/г	1038	880	995	905	1590	1320	1491	1316
$-\Delta_{\text{h}}G^{\circ}$ , кДж/г	20.7	10.5	11.1	15.3	56.4	25.3	35.7	33.9

\*  $n$  – количество поглощенной воды,  $x$  – количество выделившейся воды.

шие до равновесия, воздушно-сухие (содержание воды около 10%) и дегидратированные (содержание воды не более 1%). Набухшие образцы сорбента готовили изопиестическим методом или нахождением непосредственно в воде в течение не менее 7 сут, воздушно-сухие формы полимеров получали выдерживанием набухших образцов на воздухе до постоянной массы, а дегидратированные – высушиванием в вакуум-сушилке при 343 К в течение 60 мин.

В работе использовали изопиестический и калориметрический методы, а также метод термического анализа.

Изотермы сорбции воды получали выдерживанием исследуемых образцов в изолированных сосудах над растворами при 298 К, активность воды в сосудах создавалась насыщенными растворами солей и изменялась от 0.111 до 0.980. Изопиестическое равновесие для разных ионных форм сорбента устанавливалось в течение 7–25 дней. Критерием достижения равновесия служило постоянство массы образца, количество поглощенной воды определяли гравиметрическим методом [2]. Погрешность определения количества поглощенной воды не превышала 3.5%.

По изопиестическим данным рассчитывали изменение интегральной энергии Гиббса набухания ( $\Delta_{\text{h}}G$ ) от дегидратированного состояния ионообменника до равновесного с водяным паром, соответствующим возрастающей активности ( $a_w$ ), по уравнению [7, 10]:

$$\Delta_{\text{h}}G = nRT \ln a_w - RT \int_0^{a_w} n d \ln a_w.$$

Для этого изопиесты разбивали на участки, интерполировали каждый участок, суммировали интерполяционные уравнения и проводили интегрирование. Погрешность определения энергии гидратации не превышала 5%.

Дегидратацию воздушно-сухих и набухших полиамфолитов в различных формах проводили

методом термического анализа [11] на приборе “Derivatograph-C” при скорости нагревания 10 К/мин. Погрешность определения количества выделившейся воды не превышала 2%. Одновременно с термогравиметрической кривой получали и кривую дифференциального термического анализа. Энтальпию дегидратации ионообменника ( $\Delta_{\text{dh}}H$ ) рассчитывали с учетом вклада энтальпии испарения воды ( $\Delta_{\text{ev}}H$ ) в измеряемую экспериментально энтальпию ( $\Delta_{\text{ex}}H$ ) из сорбента при нагревании:  $\Delta_{\text{dh}}H = \Delta_{\text{ex}}H - \Delta_{\text{ev}}H$ . Погрешность определения энтальпии дегидратации не превышала 2%.

Энтальпию гидратации ионообменников определяли на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой [10, 12]. Погрешность определения энтальпии гидратации не превышала 1%. Различия между величинами энтальпий гидратации и дегидратации ионообменников составляют 3–14% для различных ионных форм.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотермы сорбции паров воды иминодиацетатным – Purolite S930 – и аминофосфоновым – Purolite S950 – ионообменниками, приведенные в работах [7, 10], имеют S-образный вид, что предполагает изменение характера поглощения растворителя с ростом степени набухания. Суммарное количество поглощенной воды сорбентами ( $n$ , моль H<sub>2</sub>O/моль ФГ) в различных ионных формах приведено в табл. 1.

Наибольшее количество поглощенной воды наблюдается в Na<sup>+</sup>-форме ионообменников. Насыщенные противоионами меди(II) и никеля(II) сорбенты поглощают молекулы растворителя менее интенсивно по сравнению с натриевой формой. Водородная форма содержит наименьшее количество воды. Необходимо отметить, что количество воды, приходящимся на один моль функциональных групп, выше для иминокарбок-

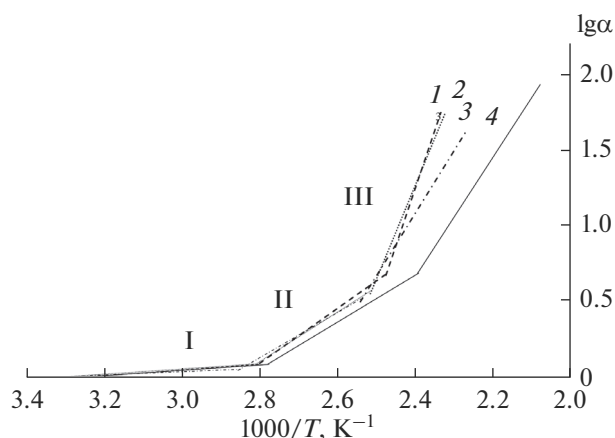


Рис. 1. Зависимости  $lg\alpha$  от  $1/T$  для ионообменника Purolite S930 в натриевой (1), никелевой (2), медной (3) и протонированной (4) формах.

сильного ионообменника. Оба сорбента имеют одинаковую полимерную матрицу, однако полная обменная емкость Purolite S930 выше, чем Purolite S950, что увеличивает удельную гидрофильность сорбента. Фосфорнокислым ионообменникам ассоциация  $-PO_3H_2$  за счет образования водородных связей свойственна в меньшей степени, чем карбоксильным. Введение противоиона в матрицу Purolite S950 приводит к разрушению межчастичных связей в меньшей степени, чем в Purolite S930.

На основе изопиестических данных рассчитаны значения энергии гидратации, приведенные в работах [7, 10]. Энергии Гиббса при предельном насыщении полиамфолитов водой ( $\Delta_h G^\circ$ , кДж/г) представлены в табл. 1. Различия в величине  $\Delta_h G^\circ$  взаимодействия молекул воды с полиамфолитом могут быть обусловлены либо разницей в энтальпии сорбции воды сорбентом, либо изменениями в его структуре, отражающимися в величине энтропии. Набухание полимеров протекает в две стадии: сольватация полимера или связывание молекул растворителя определенными группами макромолекулы и диффузионная стадия. Первая стадия является экзотермическим процессом, а вторая стадия протекает без теплового эффекта, но с увеличением энтропии системы [8]. Энергия набухания на первой стадии определяется энтальпийной составляющей, а на второй стадии — энтропийной. Увеличение  $-\Delta_h G^\circ$  обусловлено поглощением воды ближней гидратации, а вода дальней гидратации сорбируется при постоянном значении энергии ( $\Delta_h G^\circ$ ).

Значения энтальпии гидратации ( $\Delta_h H$ , Дж/г), как и энергий Гиббса, определяются не только спецификой взаимодействия молекул воды с подвижными ионами, но и с функциональными группами полиамфолита. Энтальпии дегидрата-

ции ионообменников ( $\Delta_{dh} H$ , Дж/г), рассчитанные по данным дифференциального термического анализа, также приведены в табл. 1.

Максимальное значение экзотермического теплового эффекта сопровождает гидратацию натриевой формы ионообменника, а минимальное — водородной. Энтальпия набухания медной формы несколько выше, чем никелевой.

Молекулы воды, находящиеся в фазе ионообменника, участвуют в образовании различных связей, в частности водородных с функциональными группами полимера и протонами, координационных с катионами металлов, диполь-дипольных между собой, поэтому гидратная вода неоднородна и условно распределяется на воду ближней, средней и дальней гидратации. Поскольку при набухании тепловой эффект сопровождается поглощением связанной воды, сделано предположение, что никелевой и медной формами ионообменника сорбируется наибольшее количество воды, удерживаемой активными центрами.

Для подтверждения данного предположения с использованием метода термического анализа определены количества различных видов гидратной воды ионообменника в натриевой, медной, никелевой и протонированной формах. Дегидратация происходит в интервале температур 298–430 К и проявляется в виде горизонтального участка на термогравиметрической кривой, пика на дифференциальной термогравиметрической кривой и эндотермического эффекта на кривой дифференциального термического анализа.

По термогравиметрическим кривым набухших образцов рассчитана зависимость степени превращения  $\alpha$  (отношение изменения массы образца при данной температуре к общему изменению массы в конце процесса) от температуры и построены функции  $lg\alpha = f(1/T)$  (рис. 1) [2, 10], состоящие из трех линейных участков (I, II и III). Первый участок соответствует удалению растворителя дальней гидратации. На втором участке выделяются среднесвязанные молекулы воды, расположенные вблизи противоионов и функциональных групп. Третий участок соответствует выделению молекул воды ближней гидратации, связанных с иминодиацетатными группами и ионами  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  по ион-дипольному типу.

В табл. 2 приведены количественные характеристики энергетически неравноценной воды в полиамфолите Purolite S930. Массовая доля воды ближней гидратации одинакова для медной и протонированной форм, минимальна для никелевой, вода средней гидратации преобладает в никелевой форме, а доля воды дальней гидратации максимальна в протонированной форме и минимальна в никелевой.

**Таблица 2.** Количественные характеристики энергетически неравноценной воды в ионообменнике Purolite S930

Форма ионообменника	Степень дегидратации	Интервал температуры ступеней дегидратации $T$ , К	Количество выделившейся воды, $x$ , моль $H_2O$ /моль ФГ	Массовая доля воды, выделившейся на каждой ступени, %
$Na^+$	I	303–343	1.69	14.0
	II	343–393	7.20	59.0
	III	393–436	3.29	27.0
$Cu^{2+}$	I	294–343	1.27	13.0
	II	343–393	5.86	61.0
	III	393–447	2.53	26.0
$Ni^{2+}$	I	293–333	0.87	9.0
	II	333–403	7.28	74.5
	III	403–441	1.63	16.5
$H^+$	I	296–343	1.17	15.5
	II	343–373	4.39	58.0
	III	373–406	2.11	26.5

Количественные характеристики энергетически неравноценной воды в полиамфолите Purolite S950 и их описание приведены в работах [10, 11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оба изучаемых полиамфолита применяются для сорбции катионов переходных металлов, поскольку их функциональные группы не только ионизируются, но и являются носителями неподеленных электронных пар. Сорбция ионов переходных металлов этими ионообменниками происходит в результате одновременного образования ионной и координационной связей [9, 13]. У ионизированных (например, натриевых) форм карбоксильных и фосфорнокислых ионообменников происходит перераспределение электронной плотности и образование равноценных атомов кислорода, которые взаимодействуют с ионами переходных металлов вследствие реализации полярной ковалентной связи с образованием симметричных четырехчленных циклов. Если функциональные группы ионообменников не ионизированы (протонированная форма), то сорбция катионов металлов происходит вследствие образования только координационной связи иона металла с карбонильным или фосфорильным кислородом. Однако необходимо учитывать, что полиамфолиты имеют самую высокую селективность именно к катионам водорода.

Слабокислотный иминокарбоксильный ионообменник Purolite S930 предлагается производителем для выделения катионов меди(II). Среднекислотный ионообменник с аминофосфоновыми группами Purolite S950 также обладает более вы-

сокой селективностью к катионам меди(II), чем к катионам никеля(II) [14, 15].

В работе установлены количественные характеристики изменения общей гидратации и распределения энергетически неравноценной воды при переходе от исходной (натриевой или водородной) формы полиамфолитов к форме сорбированного иона (медной или никелевой), представленные в табл. 3.

Определено, что наибольшие изменения происходят в области средней гидратации. При обмене катионов натрия на катионы меди(II) или никеля(II) выделяется около 2 моль воды на аминофосфоновом полиамфолите и около 1.5 моль на иминокарбоксильном, что, вероятно, обусловлено преимущественной ролью среднесвязанной воды в ионно-координационном взаимодействии между противоионами и функциональными группами сорбентов.

Как ожидалось наиболее существенные различия в изменении гидратации установлены для полиамфолитов различной природы. Слабокислотный ионообменник Purolite S930 имеет существенно большие значения изменения энергии гидратации  $\Delta_h G^\circ$  и энергии Гиббса межфазного переноса воды  $\Delta_w G^\circ$ , чем среднекислотный ионообменник Purolite S950. Аминофосфоновый ионообменник с одной стороны образует более прочные ионитные комплексы с катионами переходных металлов, а с другой стороны проявляет большую гидрофильность, чем иминокарбоксильный ионообменник. Повышенная селективность ионообменника Purolite S950 к катионам переходных металлов проявляется в увеличении количества воды ближней гидратации при образовании комплексов с катионами меди(II) и ни-

**Таблица 3.** Характеристики изменения общей гидратации и распределения энергетически неравноценной воды при изменении ионных форм полиамфолитов при 298 К

Изменение характеристики гидратации	Изменение ионной формы			
	Na <sup>+</sup> → Cu <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> → Ni <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup> → Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup> → Ni <sup>2+</sup>
Purolite S950				
$\Delta\Delta_h G^\circ$ , кДж/г	9.6	5.4	-0.6	-4.8
$-\Delta_w G^\circ$ , кДж/г	547.7	543.4	921.5	917.2
$\Delta n$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	-1.42	-1.62	+2.14	+1.94
$\Delta x$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	-1.35	-1.41	+1.78	+1.72
$\Delta x_I$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	-0.48	-0.87	+1.24	+0.85
$\Delta x_{II}$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	-1.80	-1.88	+0.24	+0.16
$\Delta x_{III}$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	+0.75	+1.16	+0.91	+1.32
Purolite S930				
$\Delta\Delta_h G^\circ$ , кДж/г	20.7	22.5	-10.4	-8.6
$-\Delta_w G^\circ$ , кДж/г	774.5	764.3	1330.9	1320.7
$\Delta n$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	-0.96	-2.13	+1.91	+0.74
$\Delta x$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	-2.52	-2.43	+1.99	+2.08
$\Delta x_I$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	-0.42	-0.82	+0.10	-0.30
$\Delta x_{II}$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	-1.34	-1.66	+1.47	+2.59
$\Delta x_{III}$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ФГ	-0.76	-0.58	+0.42	-0.48

келя(II) в фазе сорбента, в то время как в Purolite S930, напротив, происходит уменьшение количества воды ближней гидратации. Повышенная селективность ионов меди(II) к функциональным группам обоих полиамфолитов способствует большей упорядоченности системы ионообменник – катион металла.

Рабочей формой для извлечения катионов на полиамфолитах считается ионизированная (натриевая) форма. Установлено существенное различие в изменении гидратации полимеров при переходе от натриевой или протонированной исходной формы к медной и никелевой.

Сорбция катионов переходных металлов на ионообменниках в натриевой форме происходит не только с образованием комплексного соединения с фосфоновыми или карбоксильными группами и замыканием цикла аминогруппой, но и с уменьшением общего содержания гидратной воды: в фазе Purolite S950 примерно на 1.4 моль, а Purolite S930 – на 2.5 моль. При переходе от водородной формы к форме переходного металла происходит увеличение общего количества растворителя: в фазе Purolite S950 примерно на 1.7 моль, а Purolite S930 – на 2.0 моль.

Разнонаправленное изменение отмечено и для энергии Гиббса гидратации: при ионном обмене на натриевой форме происходит увеличение  $\Delta_h G^\circ$ , а на протонированной форме – снижение.

Значения энергии Гиббса межфазного переноса воды  $\Delta_w G^\circ$  существенно ниже при ионном обмене меди(II) и никеля(II) на протонированной форме, чем на натриевой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обмен катионов меди(II) и никеля(II) на полиамфолитах в натриевой форме сопровождается перестройкой первой гидратной оболочки функциональных групп ионообменника: увеличением количества воды в аминофосфоновом ионообменнике и уменьшение в иминокарбоксильном. Преимущество использования натриевой формы для сорбции катионов проявляется в малых величинах энергии Гиббса межфазного переноса воды, снижении общего количества гидратной воды и увеличении энергии гидратации полиамфолитов при переходе к форме извлекаемого катиона. Образование ионно-координационных связей между функциональными группами ионообменников и переходными металлами уменьшает количество растворителя.

Работа выполнена в соответствии с Координационным планом секции “Адсорбционные явления” научного совета РАН по физической химии № 20-03-460-06.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солдатов В.С.* Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 360 с.
2. *Котова Д.Л., Селеменов В.Ф.* Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 157 с.
3. *Soldatov V., Zelenkovskii V., Kosandrovich E.* // *Reactive and Functional Polymers.* 2016. V. 102. P. 147–155, 156–164.
4. *Крылов Е.А., Машин Н.И., Сироткин Н.И. и др.* // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2015. Т. 57. № 4. С. 287.
5. *Токмачев М.Г., Феропонтов Н.Б., Агапов И.О. и др.* // *Коллоидный журн.* 2018. Т. 80. № 1. С. 96.
6. *Майгурова Н.И., Рёсснер Ф., Елисеева Т.В. и др.* // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.* 2016. Т. 59. № 4. С. 73.
7. *Бондарева Л.П., Астапов А.В., Селеменов В.Ф. и др.* // *Журн. физической химии.* 2018. Т. 92. № 8. С. 1323.
8. *Вода в дисперсных системах* / Под ред. Дерягина Б.В., Чураева Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др. М.: Химия, 1989. С. 7.
9. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы) М.: Химия, 1980. 336 с.
10. *Ганеев А.А., Бондарева Л.П., Бузин М.И. и др.* // *Журн. физической химии.* 2013. Т. 87. № 5. С. 863.
11. *Ганеев А.А., Бондарева Л.П., Астапов А.В. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 4. С. 436.
12. *Григорова Е.В., Бондарева Л.П., Каданцев А.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. № 9. С. 1791.
13. *Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Давыдова Е.Г.* // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2008. Т. 8. Вып. 3. С. 994.
14. *Zainol Z., Nicol M.* // *Hydrometallurgy.* 2009. V. 96. № 4. P. 283.
15. *Kuz'min V.I., Kuz'min D.V.* // *Hydrometallurgy.* 2014. V. 141. № 1. P. 76.