

05
Журн

Том 40, Номер 2

ISSN 0044-457X

Февраль 1995

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
Ю.А. Буслаев



МАИК НАУКА

УДК 541.183

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В АДсорбционных СЛОЯХ
КРЕМНЕЗЕМОВ С ПРИВИТЫМИ ГРУППАМИ АМИНОФосФОНОВЫХ
И АМИНОДИФосФОНОВЫХ КИСЛОТ

© 1995 г. Ю. В. Холин*, В. Н. Зайцев**, Г. Н. Зайцева***, Л. С. Василик**, С. А. Мерный*

*Харьковский государственный университет

**Киевский университет им. Тараса Шевченко

***Институт сорбции и проблем эндоэкологии АН Украины, Киев

Поступила в редакцию 14.05.93 г.

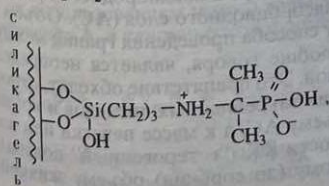
Методом количественного физико-химического анализа изучены равновесия в адсорбционных слоях кремнеземов с привитыми группами аминорифосфоновой и аминорифосфоновых кислот. Определены стехиометрический состав и константы устойчивости закрепленных комплексов ряда s-, d- и f-элементов, сделаны выводы о влиянии свойств сорбентов и условий комплексообразования на параметры равновесий. Даны рекомендации по практическому использованию комплексообразующих химически модифицированных кремнеземов.

Фосфоновые и дифосфоновые кислоты и их азотсодержащие производные способны образовывать прочные комплексные соединения с ионами многих металлов и обладают биологической активностью, вызванной их способностью регулировать обмен кальция в организме [1 - 4]. Можно полагать, что кремнеземы с ковалентно закрепленными группами аминорифосфоновой (АФК) и аминорифосфоновой (АДФК) кислот будут эффективны как сорбенты для выделения и концентрирования ионов s-, d- и f-металлов, а также как ионитер-ионные фазы для ионной хроматографии. Однако выбору оптимальных условий использования сорбентов препятствует отсутствие информации о том, как закрепление на поверхности меняет комплексообразующие свойства лигандов. Цель настоящей работы - исследовать состав и устойчивость комплексов ионов металлов с аминорифосфоновой, N(цианэтил)аминорифосфоновой и аминорифосфоновыми кислотами, привитыми на поверхность кремнезема. Для решения поставленной задачи привлечен метод количественного физико-химического анализа (КФХА) [5].

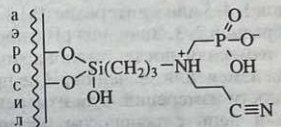
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были:

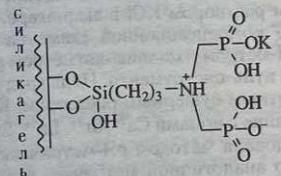
образец 1, SiO₂-H₂R:



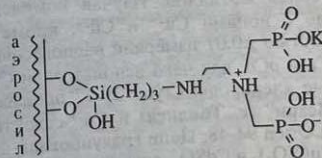
образец 2, SiO₂-H₂R:



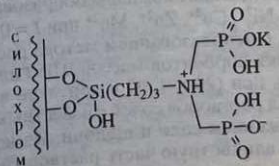
образец 3, SiO₂-KH₃L:



образец 4, SiO₂-KH₃L:



образец 5, SiO₂-KH₃L:



где H_2R – привитые группы АФК, KH_2L – привитые на поверхность монокальциевые соли АДФК. Химически модифицированные кремнеземы синтезированы методом поверхностной сборки [6] В.Н. Зайцевым. В качестве кремнеземных матриц использованы непористый аэросил А-200 (удельная поверхность $S = 200 \text{ м}^2/\text{г}$, образцы 2, 4), силикагель СГ-60 ($S = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, образцы 1, 3), крупнопористый силихром С-120 ($S = 120 \text{ м}^2/\text{г}$, образец 5). Концентрации закрепленных групп, определенные с погрешностью до 5% по данным постадийного элементного анализа (Н, N, Р) (сервисная служба Лондонского городского университета, исполнитель А. Стонис) и рН-метрического титрования сильными кислотой и щелочью, составили соответственно 0.24 (образцы 1, 2), 0.56 (образец 3), 0.45 (образец 4), 0.25 ммоль/г (образец 5). Протолитические свойства образцов исследованы методом рН-метрического титрования навесок сорбентов массой $g = 0.100 \text{ г}$ растворами соляной кислоты или гидроксида натрия при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ и объеме раствора $v = 30 \text{ мл}$. В растворах добавками КСI поддерживали постоянную ионную силу $I: 0.1 \text{ моль/л}$ в случае образцов 1, 4, 5 или в интервале $(0.1 - 3) \text{ моль/л}$ в случае образцов 2, 3. Значения рН с погрешностью ± 0.01 измеряли после установления равновесия, когда изменения значений рН не превышали погрешности измерений. Для измерения ЭДС использовали цепь с переносом, включавшую H^+ -селективный электрод ЭСЛ 43-07, электрод сравнения ЭВЛ-ИМЗ и мостик, заполненный насыщенный раствором КСI в агар-агаре. ЭДС измеряли по компенсационной схеме на приборе Ф4372 с рН-метром – милливольтметром рН-673.М в качестве нуль-инструмента. Цепь градуировали по стандартным буферным растворам. Комплексообразование с ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Pb^{2+} исследовали методом рН-метрического титрования по аналогичной методике, вводя в систему дополнительно известные количества вещества солей металлов. Изучая комплексообразование с ионами Cu^{2+} и Cd^{2+} , кроме рН с погрешностью ± 0.07 измеряли равновесные значения pCu и pCd , для чего использовали Cu^{2+} -селективные электроды Срутлр 29-17 производства НПО “Исари” (г. Тбилиси) и Cd^{2+} -селективный электрод Ог10п 94-48. Цепи градуировали по растворам $Cu(NO_3)_2$ и $CdSO_4$, содержавшим те же количества электролитов, что и исследуемые растворы. Исследование комплексообразования с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} при $I = 0.1 \text{ моль/л}$ проводили с использованием метода распределения. Навески сорбентов массой 0.050 или 0.100 г находились при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в контакте в течение 4 сут с 30 мл растворов солей с известным начальным содержанием соли и щелочи. Измеряли рН, после чего аликвотную часть раствора переводили

ли в мерную колбу, добавляли определенное количество этанольного раствора моновалентной соли 4-(2-пиридил-азо)резорцина (ПАР), доводили до метки раствором CH_3COONa с концентрацией 0.1 моль/л и измеряли на приборе КФК-3 при длине волны 510 нм (Cu, Co, Ni, Mn) или 530 нм (Zn) светопоглощение полученного раствора относительно солей металлов. Относительная погрешность определения равновесных концентраций металлов в растворах не превышала 5%. Концентрации солей в исходных растворах определяли комплексометрически [7]. В работе использованы реактивы квалификации “х. ч.”, “ч. д. а.”, дважды перегнанная вода, ПАР фирмы Reanal (ВНР).

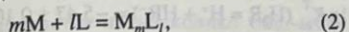
ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТОДОМ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Результаты измерений представляют собой зависимости состав-свойство

$$x = f(t(H), t(M), t(L), g, v, I), \quad (1)$$

где x – измеряемое свойство равновесной системы (рН, рМ или равновесная концентрация ионов металлов [М]), t – общие (аналитические) концентрации реагентов, известные по условиям приготовления, Н – ионы водорода, М – сорбируемые ионы металла, L – закрепленные функциональные группы (заряды реагентов опущены), g – навеска сорбента, v – объем раствора, f – некоторая (а priori неизвестная) функция. Для определения методом КФХА состава и устойчивости закрепленных комплексов следует 1) задать на основе представлений о специфике взаимодействий на поверхности комплексообразующих кремнеземов (КК) вид функции f ; 2) определить параметры модели (стехиометрические индексы в формулах и константы устойчивости продуктов реакций), позволяющие в пределах погрешности измерений аппроксимировать зависимость (1). В настоящей работе из арсенала моделей, предложенных для описания равновесий на поверхности КК [8 - 11], использовали одну – модель химических реакций [10]. В этой модели адсорбционную систему считают состоящей из трех фаз: внутреннего объема адсорбента, гомогенного жидкого раствора и неоднородного приповерхностного адсорбционного слоя (АС). Объем АС зависит от способа проведения границ между фазами и, вообще говоря, является неопределенной величиной. Это препятствие обходят, относя концентрации закрепленных лигандов и комплексов не к объему АС, а к массе навески или площади поверхности КК (“гетерогенный” подход) или к начальному (до сорбции) объему жидкой фазы

"гомогенный" подход [12]. При условиях, когда для всех экспериментальных точек неизменно отклонение g/v , оба подхода равноценны [10]. Мы пользовались "гомогенным" подходом, так как в этом случае размерность констант устойчивости закрепленных комплексов (β) совпадает с размерностью β низкомолекулярных аналогов в растворах. Модель химических реакций не учитывает в явном виде неоднородность АС. Специфика взаимодействий в АС может проявляться в аномальном стехиометрическом составе и (или) константах устойчивости закрепленных комплексов. Таким образом, структуру модели химических реакций определяют: 1) уравнение, связывающее величину измеряемого свойства с равновесным составом, 2) уравнения материального баланса и 3) уравнения закона действия масс (ЗДМ). Последние для реакций



где малые буквы – стехиометрические коэффициенты и индексы, принимают вид:

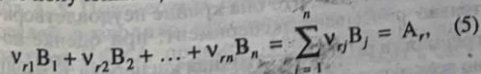
$$[M_m L_l] = \beta_m [M]^m [L]^l, \quad (3)$$

где β_m – концентрационная (или смешанная, если измерена не концентрация, а активность одного из реагентов) константа устойчивости, величины в квадратных скобках – равновесные концентрации. Использование концентрационных, а не термодинамических констант считается допустимым, поскольку в растворе поддерживается высокая и постоянная ионная сила.

При параметрической идентификации модели наиболее сложный этап – определение стехиометрического состава продуктов реакций. Мы воспользовались "методом коррекции концентраций преобладающих компонентов" [13, 14]. Пусть измеряется логарифм равновесной концентрации одного из реагентов A_r , при испытании пробной модели равновесий выявлена область плохой аппроксимации с невязками

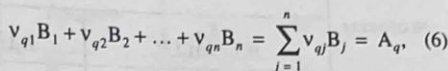
$$\Delta = \lg[A_r]_{\text{модель}} - \lg[A_r]_{\text{эсп}}, \quad (4)$$

значимо превосходящими уровень экспериментальных погрешностей. В этой области преобладающие компоненты (частицы с наибольшими концентрациями, ПК) – V_1, V_2, \dots, V_n , где значение l равно количеству реагентов в системе за вычетом количества происходящих реакций. Выбор преобладающих компонентов однозначен [14]. С их использованием можно записать реакцию получения A_r в канонической форме:



где v_{qj} – стехиометрические коэффициенты. Показано [8, 14], что к резкому уменьшению невязки

зона Δ приведет пополнение модели такой реакцией



для которой знак суммы

$$Q = \sum_{j=1}^n v_{qj} v_{qj} / [B_j] \quad (7)$$

совпадает со знаком исправляемых невязок. При заданном стехиометрическом составе продуктов реакций неизвестные константы устойчивости рассчитывали нелинейным методом наименьших квадратов, минимизируя остаточную дисперсию

$$s_0^2 = \frac{1}{N-V} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2, \quad (8)$$

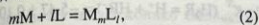
где N – количество точек зависимости состав-свойство, V – количество рассчитываемых параметров, k – номер экспериментальной точки, w_k – статистический вес k -го измерения, рассчитываемый согласно принятой модели погрешностей измерений [15]. Модель равновесий признают адекватной, если отсутствуют невязки Δ , превышающие уровень экспериментальных погрешностей, а остаточная дисперсия является величиной порядка единицы [14]. В работе для расчета параметров равновесий пользовались программой CLINP 1.0 [16]. В ходе расчетов выявляли по методике [14] и отбрасывали из модели реагенты, не представленные в системе и не влияющие на качество аппроксимации зависимости (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Протолитические свойства закрепленных кислот. Учет в моделях одних только реакций диссоциации закрепленных кислот недостаточен, чтобы аппроксимировать измеренные величины pH в пределах их погрешностей. Используя описанный выше метод, мы нашли, что адекватное описание эксперимента достигается, если в моделях равновесий учесть помимо диссоциации закрепленных групп их гомосопряжение. В результате получено: для АФК при $I = 0.1$ моль/л: образец 1: $\lg K_{a1} (H_2R = H^+ + HR^-) = -6.69 \pm 0.04$; $\lg K_{\Gamma} (H_2R + HR^- = (HR)_2H^-) = 3.15 \pm 0.10, s_0^2 = 1.7$; образец 2*: $\lg K_{a1} (H_2R = H^+ + HR^-) = -5.41 \pm 0.04$; $\lg K_{\Gamma} (H_2R + HR^- = (HR)_2H^-) = 3.98 \pm 0.05, s_0^2 = 0.8$. Параметры равновесий, рассчитанные для

* Ранее выполненными исследованиями установлено, что в условиях эксперимента закрепленная на поверхности нитрильная группировка не гидролизует и не протонируется [17].

гомогенный" подход [12]. При условиях, когда экспериментальных точек неизменно отклоняются от теоретической кривой, оба подхода равноценны [10]. Мы использовали "гомогенный" подход, так как в этом случае размерность констант устойчивости закрепленных комплексов (β) совпадает с размерностью β низкомолекулярных аналогов в растворах. Модель химических реакций не учитывает в явном виде неоднородность АС. Специфические взаимодействия в АС может проявляться в равновесии в определенном стехиометрическом составе и (или) в равновесии устойчивости закрепленных комплексов. Таким образом, структуру модели химических реакций определяют: 1) уравнение, связывающее величину измеряемого свойства с равновесным составом, 2) уравнения материального баланса и 3) уравнения закона действия масс (ЗДМ). Последние для реакций



где m, n, l – малые буквы – стехиометрические коэффициенты в индексы, принимают вид:

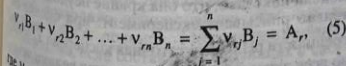
$$[M_nL_l] = \beta_m [M]^m [L]^l, \quad (3)$$

где β_m – концентрационная (или смешанная, если измерена не концентрация, а активность одного из реагентов) константа устойчивости, величины в квадратных скобках – равновесные концентрации. Использование концентрационных, а не термодинамических констант считается допустимым, поскольку в растворе поддерживается высокая и постоянная ионная сила.

При параметрической идентификации модели наиболее сложный этап – определение стехиометрического состава продуктов реакции. Мы воспользовались "методом коррекции концентраций преобладающих компонентов" [13, 14]. Пусть измеряется логарифм равновесной концентрации одного из реагентов A_r , при испытании пробной модели равновесий выявлена область плохой аппроксимации с невязками

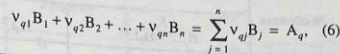
$$\Delta = \lg[A_r]_{\text{модель}} - \lg[A_r]_{\text{эксп}}, \quad (4)$$

значимо превосходящими уровень экспериментальных погрешностей. В этой области преобладающие компоненты (частицы с наибольшими концентрациями, ПК) – B_1, B_2, \dots, B_n , где значение n равно количеству реагентов в системе за вычетом количества происходящих реакций. Выбор преобладающих компонентов однозначен [14]. С их использованием можно записать реакцию получения A_r в канонической форме:



где v_j – стехиометрические коэффициенты. Показано [8, 14], что к резкому уменьшению невяз-

зок Δ приведет пополнение модели такой реакцией



для которой знак суммы

$$Q = \sum_{j=1}^n v_{qj} v_{qj} / [B_j] \quad (7)$$

совпадает со знаком исправляемых невязок. При заданном стехиометрическом составе продуктов реакции неизвестные константы устойчивости рассчитывали нелинейным методом наименьших квадратов, минимизируя остаточную дисперсию

$$s_0^2 = \frac{1}{N-V} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2, \quad (8)$$

где N – количество точек зависимости состава, V – количество рассчитываемых параметров, k – номер экспериментальной точки, w_k – статистический вес k -го измерения, рассчитываемый согласно принятой модели погрешностей измерений [15]. Модель равновесий признают адекватной, если отсутствуют невязки Δ , превышающие уровень экспериментальных погрешностей, а остаточная дисперсия является величиной порядка единицы [14]. В работе для расчета параметров равновесий пользовались программой CLINP 1.0 [16]. В ходе расчетов выявляли по методике [14] и отбрасывали из модели реагенты, не представленные в системе и не влияющие на качество аппроксимации зависимости (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Протолитические свойства закрепленных кислот. Учет в моделях одних только реакций диссоциации закрепленных кислот недостаточен, чтобы аппроксимировать измеренные величины pH в пределах их погрешностей. Используя описанный выше метод, мы нашли, что адекватное описание эксперимента достигается, если в моделях равновесий учесть помимо диссоциации закрепленных групп их гомосопряжение. В результате получено: для АФК при $I = 0.1$ моль/л: образец 1: $\lg K_{a1}(H_2R = H^+ + HR^-) = -6.69 \pm 0.04$; $\lg K_{\Gamma}(H_2R + HR^- = (HR)_2H^-) = 3.15 \pm 0.10$, $s_0^2 = 1.7$; образец 2: $\lg K_{a1}(H_2R = H^+ + HR^-) = -5.41 \pm 0.04$; $\lg K_{\Gamma}(H_2R + HR^- = (HR)_2H^-) = 3.98 \pm 0.05$, $s_0^2 = 0.8$. Параметры равновесий, рассчитанные для

* Ранее выполненными исследованиями установлено, что в условиях эксперимента закрепленная на поверхности нитрильная группировка не гидролизует и не протонируется [17].

Таблица 1. Логарифмы констант протолитических равновесий закрепленных АДФК при $I = 0.1$ моль/л

№ образца	Реакции			s_0^2
	K_{22} $H_3L^- = H_2L^{2-}$	K_{33} $H_2L^{2-} = HL^{3-} + H^+$	K_T $H_3L^- + H_2L^{2-} = (H_2L)_2H^{3-}$	
3	-6.37 ± 0.04		2.98 ± 0.03	1.1
4	-5.80 ± 0.03	-8.09 ± 0.04	3.31 ± 0.06	1.7
5	-4.57 ± 0.05	-8.34 ± 0.04	3.99 ± 0.07	1.8

АДФК, приведены в табл. 1. Реакция гомосопряжения закрепленных групп с константой равновесия K_T является формой учета неоднородности АС и латеральных взаимодействий в нем. Эта реакция не характерна для низкомолекулярных аналогов в растворах. Проявление реакции гомосопряжения, подобной той, которая ранее обнаружена для закрепленных аминогрупп [18], свидетельствует об островковом (лоскутковом, кластерном) заполнении поверхности привитыми группами [19]. Судя по рассчитанным для $I = (0.1 - 0.5)$ моль/л величинам K_T , выход продуктов реакций гомосопряжения достигает 50 - 70% от общей концентрации закрепленных кислот. С ростом ионной силы раствора величины K_T снижаются: при $I = 1$ моль/л и 3 моль/л K_T настолько низки, что выход продуктов реакции гомосопряжения не превосходит 10% от общей концентрации закрепленных кислот.

В случае АФК закрепление мало влияет на константу диссоциации: при $I = 0.1$ моль/л $\lg K_{a1}$ для АФК в растворе составляет -5.31 [1]. Этот результат согласуется с выводом [20] о неизменности протолитических свойств кислот при закреплении на поверхности кремнезема. Но константы диссоциации привитых групп АДФК, особенно для образцов 3 и 4, существенно отличаются от соответствующих величин для аналогов в растворах: $4.6 < -\lg K_{22} < 5.5$; $5.9 < -\lg K_{33} < 7.7$ [2 - 4], причем отличие тем больше, чем больше концентрация привитых групп и выше степень диссоциации. Объяснение этого феномена затруднено практически отсутствием в литературе сведений о протолитических свойствах многоосновных кислот, привитых на поверхность кремнезема, и требует проведения дальнейших исследований.

Зависимость смешанных (измерялась активность ионов H^+) констант ионизации АФК (образец 2) и АДФК (образец 3) от ионной силы описывает с погрешностью до 0.12 уравнение Васильева [21]

$$\lg K^c = \lg K^T + \frac{0.51 \Delta z^2 \sqrt{I}}{1 + 1.6 \sqrt{I}} + bI, \quad (9)$$

где K^c и K^T - смешанная и термодинамическая константы диссоциации, Δz^2 - разность сумм ква-

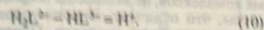
дратов зарядов реагентов в правой и левой частях уравнения реакции, $\Delta z^2 = 1$ для диссоциации АФК по первой ступени, $\Delta z^2 = 3$ для диссоциации АДФК по второй ступени, b - подгоночный параметр. Для обоих образцов параметр b оказался статистически незначим. Логарифмы термодинамических констант диссоциации составили: $\lg K_{a1}^T (H_2R = H^+ + HR^-) = -5.47 \pm 0.10$ (образец 2) и $\lg K_{a2}^T (H_3L^- = H^+ + H_2L^{2-}) = -6.76 \pm 0.05$ (образец 3).

Равновесия комплексообразования. Результаты исследования протолитических свойств использовали при построении моделей комплексообразования. Для низкомолекулярных аминифосфоновых и аминодифосфоновых кислот характерно образование нескольких типов комплексов с ионами s -, d - и f -элементов, включая протонированные и полиядерные, причем комплексы с ионами редкоземельных и многих переходных элементов нерастворимы [2 - 4]. Мы сочли нецелесообразным применять модели, найденные для равновесий в растворах, для описания комплексообразования в АС. Вместо этого применили метод коррекции концентраций П.К. задавая в качестве начальной (пробной) модели "нулевую", не содержащую никаких реакций комплексообразования закрепленных кислот с ионами металлов.

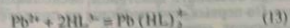
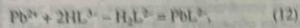
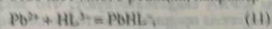
Рассмотрим в качестве примера моделирование равновесий в системе Pb^{2+} -АДФК (образец 5) по данным рН-метрического титрования раствора с общими концентрациями $l(Pb^{2+}) = 1.19 \times 10^{-3}$ моль/л, $l(H_3L) = 1.96 \times 10^{-3}$ моль/л ($I = 0.1$ моль/л). Сведения о реакциях, включенных в начальную модель, представлены в табл. 2. Предварительно установлено, что в изученном диапазоне общих концентраций Pb^{2+} и рН из всех возможных гидроксокомплексов со сколько-нибудь ощутимым выходом образуются лишь комплексы $PbOH^+$ и $Pb_4(OH)_4^{4+}$. Испытание пробной модели показано, что она крайне неудовлетворительно описывает эксперимент: при оценке погрешности рН 0.05 остаточная дисперсия $s_0^2 = 490$, во всех экспериментальных точках велики невязки $\Delta_k = \lg [H^+]_k^{модель} - \lg [H^+]_k^{эксп}$ (рис. 1). Кривая

№ п/п	Стехиометрические коэффициенты при			Продукт	lg K
	H ⁺	H ₂ L	Pb ²⁺		
1	1	0	0	H ⁺	
2	0	1	0	H ₂ L	0
3	0	0	1	Pb ²⁺	0
4	-1	0	0	OH ⁻	0
5	-1	1	0	H ₂ L ⁻	-13.8
6	-2	1	0	HL ⁻	-4.57 = lg K ₂₂
7	-1	2	0	HL ⁻	-12.91 = lg K ₂₂ + lg K ₂₁
8	-1	0	1	(H ₂ L ₂ H) ⁺	-0.88 = lg K ₂₁ + lg K ₁₁
9	-4	0	1	Pb(OH) ⁺	-7.8
				Pb ₂ (OH) ²⁺	-19.9

титрования разбивается на несколько областей плана эксперимента с различными ПК. Для построения модели мы исследовали область ε с наибольшими по абсолютной величине невязками и преобладающими компонентами Pb²⁺, H₂L⁻, HL⁻. В этой области реакция получения H⁺ из ПК имеет вид:



Следовательно, для компенсации отрицательных Δ (обеспечения Q < 0) нужно использовать реакции, в которых $v_{in,2} \geq 0$ и $v_{in,1} \leq 0$. Указанному требованию отвечает много реакций, например



и т.д. Мы дополнили модель реакциями (11) и (13) и повторили расчет. Новая модель несколько лучше описывала данные эксперимента ($v_2^2 = 243$), комплексе Pb(HL)⁺ была отброшена из модели как избыточный. lg K(Pb²⁺ + HL⁻ = PbHL⁺) = -8.7 ± 1.2. Эта модель также нуждалась в пополнении. Продолжая моделирование, за несколько шагов построили модель, адекватную эксперименту (табл. 3).

Нам удалось построить адекватные модели для всех исследуемых систем. Необходимые константы гидролиза ионов металлов заимствованы из работы [22]. Результаты расчетов приведены в табл. 4, 5. Подтвердить правильность найденных и моделей позволило использование обычных в практике КФНА приемов. Модели признавали достоверными, если состав доминирующих в сист. компонентов не менялся при изменении I и тем же комплексом не менялся при регистрации в несколько раз. Кроме того, при регистрации

двух свойств равновесной системы (рН и рМ, рН и [M]) появлялась возможность подбирать модели по величинам каждого из измеряемых свойств. Оказалось, что модели комплексообразования в исследуемых системах, найденные по данным разного типа, содержат одни и те же комплексы, а рассчитанные константы устойчивости близки. Например, для системы Cu²⁺-АФК (образец 2, I = 0.5 моль/л) по данным рCu-метрии lg β₁(Cu²⁺ + HR⁻ = CuHR⁻) = 3.82 ± 0.17; lg β₂(Cu²⁺ + 2HR⁻ = Cu(HR)₂) = 7.66 ± 0.02; lg K(Cu²⁺ + HR⁻ = CuR + H⁺) = -1.99 ± 0.20; α₂² = 0.70, а по данным рН-метрии - lg β₁ = 3.6 ± 0.2; lg β₂ = 7.55 ± 0.15; lg K = -2.12 ± 0.24; α₂² = 3.5. Следует отметить, что при использовании одной только рН-метрии

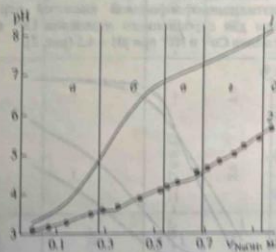
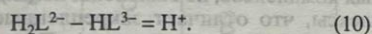


Рис. 1. Кривая титрования раствора Pb²⁺ и системы АДФК (образец 3) раствором NaOH с концентрацией 0.100 моль/л. Точки - эксперимент, 1 - расчет рН по пробной модели, 2 - по итоговой модели. Буквами обозначены области плана эксперимента с различными ПК.

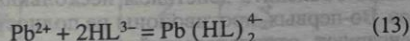
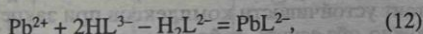
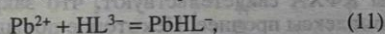
Таблица 2. Исходная модель равновесий комплексообразования Pb²⁺ с АДФК

№ п/п	Стехиометрические коэффициенты при			Продукт	lg K
	H ⁺	H ₂ L ⁻	Pb ²⁺		
1	1	0	0	H ⁺	0
2	0	1	0	H ₂ L ⁻	0
3	0	0	1	Pb ²⁺	0
4	-1	0	0	OH ⁻	-13.8
5	-1	1	0	H ₂ L ²⁻	-4.57 = lg K _{a2}
6	-2	1	0	HL ³⁻	-12.91 = lg K _{a2} + lg K _{a3}
7	-1	2	0	{(H ₂ L) ₂ H} ³⁻	-0.58 = lg K _{a2} + lg K _Г
8	-1	0	1	PbOH ⁺	-7.8
9	-4	0	4	Pb ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-19.9

титрования разбивается на несколько областей плана эксперимента с различными ПК. Для пополнения модели мы исследовали область г с наибольшими по абсолютной величине невязками и преобладающими компонентами Pb²⁺, H₂L²⁻, HL³⁻. В этой области реакция получения H⁺ из ПК имеет вид:



Следовательно, для компенсации отрицательных Δ_i (обеспечения Q < 0) нужно использовать реакции, в которых ν_{HL³⁻} ≥ 0 и ν_{H₂L²⁻} ≤ 0. Указанному требованию отвечает много реакций, например



и т.д. Мы дополнили модель реакциями (11) и (13) и повторили расчет. Новая модель несколько лучше описывала данные эксперимента (s₀² = 243), комплекс Pb(HL)₂⁴⁻ был отброшен из модели как избыточный, lg K(Pb²⁺ + HL³⁻ = PbHL⁻) = 8.7 ± 1.2. Эта модель также нуждалась в пополнении. Продолжая моделирование, за несколько шагов построили модель, адекватную эксперименту (табл. 3).

Нам удалось построить адекватные модели для всех исследуемых систем. Необходимые константы гидролиза ионов металлов заимствованы из работы [22]. Результаты расчетов приведены в табл. 4, 5. Подтвердить правильность найденных моделей позволило использование обычных в практике КФХА приемов. Модели признавали достоверными, если состав доминирующих в системе комплексов не менялся при изменении I и варьировании общих концентраций компонентов в несколько раз. Кроме того, при регистрации

двух свойств равновесной системы (рН и рМ, рН и [M]) появлялась возможность подбирать модели по величинам каждого из измеряемых свойств. Оказалось, что модели комплексообразования в исследуемых системах, найденные по данным разного типа, содержат одни и те же комплексы, а рассчитанные константы устойчивости близки. Например, для системы Cu²⁺-АФК (образец 2, I = 0.5 моль/л) по данным рCu-метрии lg β₁(Cu²⁺ + HR⁻ = CuHR⁺) = 3.82 ± 0.17; lg β₂(Cu²⁺ + 2HR⁻ = Cu(HR)₂) = 7.66 ± 0.02; lg K(Cu²⁺ + HR⁻ = CuR + H⁺) = -1.99 ± 0.20; s₀² = 0.70, а по данным рН-метрии - lg β₁ = 3.6 ± 0.2; lg β₂ = 7.55 ± 0.15; lg K = -2.12 ± 0.24; s₀² = 3.5. Следует отметить, что при использовании одной только рН-метрии

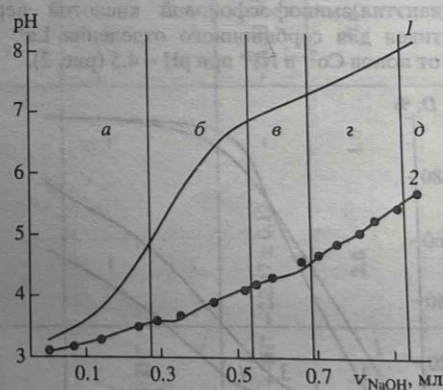


Рис. 1. Кривая титрования раствора Pb²⁺ и суспензии АДФК (образец 5) раствором NaOH с концентрацией 0.100 моль/л. Точки - эксперимент, 1 - расчет рН по пробной модели; 2 - по итоговой модели. Буквами обозначены области плана эксперимента с разными ПК.

Для привитых АДФК, как и для АФК, характерно образование закрепленных комплексов с эквимолярным содержанием металла и кислорода. Несмотря на многообразие составов закрепленных комплексов, не выявлены полидимерные комплексы, что отличает закрепленные АДФК от низкомолекулярных аналогов. Подробное сопоставление констант устойчивости закрепленных комплексов и аналогов в растворе затруднено, поскольку многие комплексы с низкомолекулярными АДФК нерастворимы [4]. Все же результаты КФХА свидетельствуют, что закрепленные комплексы прочнее. Некоторое повышение констант устойчивости комплексов при закреплении можно объяснить действием нескольких факторов. Во-первых, противоионный не полносткомпенсирован отрицательный заряд поверхности, что способствует связыванию катионов металлов. Во-вторых, бетаионные протоны способны образовывать водородные связи с остаточными силанольными группами поверхности, что приводит к снижению положительного заряда бетаионной группы. Кроме того, закрепление АДФК и возможность образования группировок фиксированы в конформации, благоприятной для комплексообразования, как и в случае комплексов АФК, устойчивость закрепленных комплексов АДФК с ростом l уменьшается. Например, для комплексообразования Cu^{2+} с АДФК (образец 3)

(14) $\lg K(\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^-) = 5.24 - 0.94/l$ (коэффициент корреляции $r = 0.96$),

(15) $\lg K(\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^-) = 5.24 - 0.94/l$ (коэффициент корреляции $r = 0.998$).

Закрепление комплексов наблюдается также в константах устойчивости комплексов

портность рассчитываемых констант равновесия выше, чем при постановке эксперимента, обеспеченной наряду с измерением pH и определением [M]. Для закрепленных аминофосфононовых кислот характерно образование в широком интервале концентрации ионов металлов преобладающе эквимолярным содержанием металла и кислорода. Наиболее прочные комплексы образуются для Cu^{2+} и La^{3+} , а комплексы Co^{2+} и Ni^{2+} устанавливаются по устойчивости. Зависимость констант комплексообразования от l менее выражена, чем в случае прототипических равновесий, хотя все же можно сделать вывод о снижении констант устойчивости с ростом l . Результаты КФХА показывают, что образец 2 с привитой N-(циангидрило)аминофосфононовой кислотой переносит для сорбционного отложения La^{3+} и Cu^{2+} от ионов Co^{2+} и Ni^{2+} при pH = 4.5 (рис. 2).

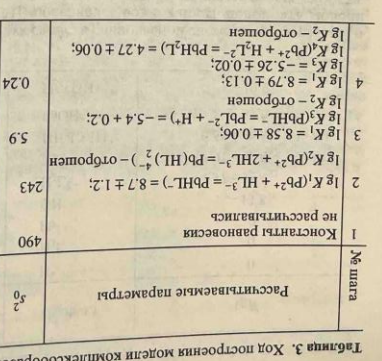


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ионов металлов от pH при $l(\text{M}) = 10^{-4}$ моль/л, $l(\text{AФК}) = 10^{-3}$ моль/л. 1 - La^{3+} , 2 - Cu^{2+} , 3 - Co^{2+} , 4 - Ni^{2+} .

линие в константах устойчивости комплексов

Таблица 3. Ход построения модели комплексообразования в системе Pb^{2+} - KH_2L (образец 5)

№ шага	Расчитываемые параметры		Область для построения модели	Прделгаемое пополнение
	ПК	знак		
1	Константы равновесия не рассчитывались		Pb^{2+} H_2L^- HL^- H_2L^- HL^-	$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^- = \text{PbHL}^-$, $\text{Pb}^{2+} + 2\text{HL}^- = \text{Pb}(\text{HL})_2^-$
2	$\lg K_1(\text{Pb}^{2+} + \text{HL}^-) = \text{PbHL}^- = 8.7 \pm 1.2$, $\lg K_2(\text{Pb}^{2+} + 2\text{HL}^-) = \text{Pb}(\text{HL})_2^-$ - отброшено	243	PbHL^- H_2L^- HL^- H_2L^- HL^-	$\text{PbHL}^- + \text{HL}^- = \text{Pb}(\text{HL})_2^-$, $\text{PbHL}^- + \text{H}_2\text{L}^- = \text{PbH}_2\text{L}^-$
3	$\lg K_3 = 8.58 \pm 0.06$, $\lg K_4(\text{PbHL}^-) = \text{PbL}^{2-} + \text{H}^+ = -5.4 \pm 0.2$, $\lg K_1 = 8.79 \pm 0.13$, $\lg K_2 = -5.26 \pm 0.02$, $\lg K_3 - \text{отброшено}$	5.9	Pb^{2+} H_2L^- H^+ H_2L^- H^+	$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^- - \text{H}^+ = \text{PbHL}^-$, $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^- - 2\text{H}^+ = \text{PbH}_2\text{L}^-$
4	$\lg K_2 - \text{отброшено}$, $\lg K_3 - \text{отброшено}$, $\lg K_4 - \text{отброшено}$	0.24		Пополнение не требуется

Таблица 5. Логарифмы констант равновесия реакций образования комплексов аммонифосфорной кислоты при ионной силе растворов 0.1 моль/л

Реакции	Образец 3									
	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	La ³⁺			
M + H ₂ L ²⁻ = MH ₂ L	-	5.64 ± 0.07	-	5.12 ± 0.08	5.23 ± 0.04	4.60 ± 0.09				
M + 2H ₂ L ²⁻ = M(H ₂ L) ₂	10.3 ± 0.25	10.7 ± 0.17	8.36 ± 0.25	9.34 ± 0.08	10.63 ± 0.18	-				4.98 ± 0.25
M + H ₃ L ⁻ = MHL + 2H ⁺	-	-	-	-8.045 ± 0.125	-	-8.34 ± 0.08				8.69 ± 0.25
M + 2H ₃ L ⁻ = M(HL) ₂ + 4H ⁺	4.5	0.8	3.2	0.7	0.6	1.1				-18.78 ± 0.4
s_0^2										2.0
Реакции	Образец 4									
	Cs ²⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺	La ³⁺						
M + H ₂ L = MH ₂ L	2.36 ± 0.04	2.31 ± 0.06	-	-						
M + HL = MHL	3.47 ± 0.04	3.29 ± 0.05	8.61 ± 0.12	8.82 ± 0.12						4.50 ± 0.3
MHL = ML + H ⁺	-6.98 ± 0.05	-7.11 ± 0.06	-5.32 ± 0.10	-6.81 ± 0.07						-6.80 ± 0.3
s_0^2	0.5	1.0	1.0	2.8						3.8
Реакции	Образец 5									
	Cd ²⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Dy ³⁺	Eu ³⁺			
M + H ₂ L = MH ₂ L	3.01 ± 0.08	3.06 ± 0.03	-	4.38 ± 0.07	4.27 ± 0.06	4.58 ± 0.25	4.54 ± 0.23			
M + HL = MHL	5.80 ± 0.08	5.02 ± 0.03	8.50 ± 0.17	7.60 ± 0.06	8.79 ± 0.13	8.82 ± 0.23	9.08 ± 0.20			
MHL = ML + H ⁺	-	-	-5.03 ± 0.14	-6.62 ± 0.03	-5.26 ± 0.02	-7.68 ± 0.07	-6.92 ± 0.08			
s_0^2	1.9	0.6	4.0	0.4	0.24	2.7	0.9			

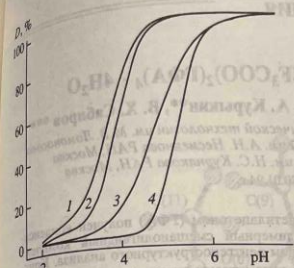


Рис. 3. Зависимость степени сорбции ионов металлов на образце 3 (D, %) от pH при $c(M) = 10^{-4}$ моль/л, $c(АДФК) = 10^{-3}$ моль/л. 1 - Co^{2+} ; 2 - Zn^{2+} ; 3 - Cd^{2+} ; 4 - Ni^{2+} .

АДФК с ионами s-, d- и f-элементов, что препятствует применению образцов 3-5 в качестве сорбентов для разделения ионов металлов. Однако сорбент 3 перспективен для сорбционного отделения Co^{2+} от Ni^{2+} при pH = 4.5 (рис. 3). В этих условиях сорбируется >95% Co^{2+} и до 5% Ni^{2+} , менее эффективно этот же сорбент можно использовать для отделения ионов Zn^{2+} от ионов Cd^{2+} при pH = 4.2 (рис. 3); при таком pH сорбируется около 80% Zn^{2+} и до 20% Cd^{2+} при равных концентрациях этих ионов в растворе.

Авторы благодарны Е.Е. Гримовой за помощь в выполнении экспериментальной части работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wozniak M., Nowogorski G. // Talanta. 1979. V. 26. № 3. P. 1135.
2. Жаданов Б.В., Полякова И.А., Цирульникова И.В. и др. // Координац. химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1614.
3. Бельский Ф.И., Горюнова И.Б., Петровский И.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 1. С. 103.

4. Синявская Э.М. // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 9. С. 899.
5. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 412.
6. Скопенко В.В., Зайцев В.Н. А. с. СССР № 1613129 от 30.05.89.
7. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. С. 230.
8. Филиппов А.П. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 4. С. 463.
9. Kudryavtsev G.V., Milchenko D.V., Yagov V.V., Lopatin A.A. // J. Colloid and Interface Sci. 1990. V. 140. № 1. P. 114.
10. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1569.
11. Холин Ю.В., Мерный С.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11.
12. Лисико Т.П., Глащенко Л.В., Холин Ю.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 2996.
13. Бузавский А.А., Холин Ю.В. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 12. С. 3011.
14. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. // Anal. Chim. Acta. 1991. V. 241. P. 353.
15. Бек М., Надьял И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. С. 301.
16. Бузавский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 2. С. 350.
17. Скопенко В.В., Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д., Мерный С.А. // XIII Украинська конференція з неорганічної хімії. Тез. доп. Ч. II. Ужгород, 1992. С. 168.
18. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Мерный С.А. и др. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59. № 9. С. 970.
19. Лисичкин Г.В. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 36. № 3. С. 291.
20. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В. // Докл. 5-го Межд. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, 1986. Т. 2. Ч. 1. С. 84.
21. Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 8. С. 1788.
22. Кошарь Н.П. Химическая метрология. Харьков: Выща шк., 1984. Т. 2. С. 180.