

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.726

РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ИМИНОКАРБОКСИЛЬНЫЙ ИОНООБМЕННИК – КАТИОН-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ (II) – ГЛУТАМИНОВАЯ КИСЛОТА

© 2024 г. Л. П. Бондарева^{а,*}, А. В. Астапов^{б,**}, Ю. С. Перегудов^а, О. Ю. Стрельникова^б

^аФГБОУ ВО “Воронежский государственный университет инженерных технологий”
проспект Революции, 19, Воронеж, 394036 Россия

^бВУНЦ ВВС “Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина”,
ул. Старых Большевиков, 54А, Воронеж, 394054 Россия

*e-mail: larbon@mail.ru

**e-mail: solar_al@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 17.01.2023

Принята к публикации 19.01.2023 г.

В работе изучены равновесия между комплексообразующим иминокрбоксильным ионообменником, катионами меди (II) или никеля (II) и глутаминовой кислотой (Glu), находящимися в водном растворе. Установлено, что в фазу ионообменника входит комплексный ион типа $[MeGlu]^\pm$. Определены значимые равновесия в гетерогенной многокомпонентной системе, рассчитаны коэффициенты активности обменивающихся ионов в фазе полиамфолита и исправленные коэффициенты ионообменного равновесия по модели, предложенной В.С. Солдатовым и основанной на линейной комбинации стехиометрических уравнений обмена с учетом переноса растворителя. В работе рассчитаны константы ионного обмена и термодинамические характеристики обмена комплексных ионов $[MeGlu]^\pm$ в иминокрбоксильном полиамфолите при 298, 318 и 338 К. Определено, что увеличение температуры способствует сорбции комплексных ионов, поскольку уменьшаются энергетические затраты на разрушение сольватных оболочек функциональных групп и вытеснение аминокислотных лигандов из координационной сферы металла, при этом соотношение селективности не изменяется.

Ключевые слова: ионообменное равновесие, иминокрбоксильный полиамфолит, катионы меди (II), катионы никеля (II), глутаминовая кислота, модель Солдатова В.С., коэффициенты активности, константы ионного обмена, энтальпия обмена комплексных ионов.

DOI: 10.31857/S0044185624020043 EDN: NRAQFH

ВВЕДЕНИЕ

Сорбция ионов переходных металлов на комплексообразующих ионитах в присутствии низкомолекулярных лигандов в растворе сопровождается конкуренцией за катионы комплексообразователя между функциональными группами сорбента и внешними лигандами. Сложность системы “комплексообразующий ионообменник – аминокислота – катионы металлов” заключается в наборе гетерогенных сорбционных и ряда сопутствующих равновесий, сопровождающих целевой процесс [1]. В равновесном водном растворе, оказывающем влияние на сорбционный процесс, реализуются кислотно-основные равновесия аминокислоты. Наиболее сложные взаимодействия происходят при введении в систему катионов, способных к ком-

плексообразованию [2–6]. В ионообменнике количество равновесий химической и нехимической природы значительно больше [7, 8]. Кроме межчастичных сорбат-сорбатных и сольватных взаимодействий реализуются также кислотно-основные равновесия, причем ступенчатые константы равновесия в фазе сорбента и растворе, как правило, сильно отличаются друг от друга [9–13]. В присутствии низкомолекулярного лиганда катион металла может распределяться между ионообменником и раствором, образуя комплексные соединения в обеих фазах. При определенных условиях возможно образование смешаннолигандных соединений в сорбенте.

При разработке технологий ионообменных процессов, связанных с подобными системами необходимо иметь представление о составе и

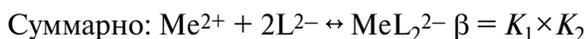
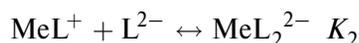
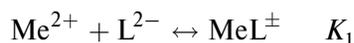
устойчивости соединений, образующихся в фазе ионита. Для количественного описания сорбционных процессов в данных системах необходимо определение термодинамических характеристик ионного обмена с учетом комплексообразования [14–16].

Целью исследования стало определение состава обменивающихся ионов и термодинамическое описание ионного обмена при конкурентном комплексообразовании в системе “иминокарбоксильный ионообменник – глутаминовая кислота – катионы меди (II) или никеля (II)”.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

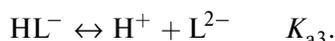
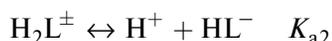
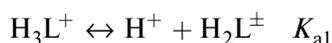
Для описания системы, рассматриваемой в данной работе, необходимо учитывать протекающие равновесные реакции, характеризующиеся соответствующими константами.

В водном растворе, содержащем катионы металлов-комплексообразователей (Me) и анионы глутаминовой кислоты в качестве лигандов (L), возможно протекание реакций с соответствующими ступенчатыми константами равновесия (K_i):



Логарифмы констант устойчивости комплексных соединений аминокислоты с катионами никеля (II) при $t = 25^\circ\text{C}$ и $I = 0.12$ равны $\lg K_1 = 5.34$ и $\lg K_2 = 4.00$, логарифмы констант устойчивости с катионами меди (II) при $t = 25^\circ\text{C}$ и $I = 0.02$ – $\lg K_1 = 7.85$ и $\lg K_2 = 6.55$ [17].

При рассмотрении реакций комплексообразования в растворе необходимо учитывать кислотно-основное равновесие аминокислоты:



Показатели ступенчатых констант кислотно-основного равновесия (K_{ai}) в водных растворах глутаминовой кислоты равны $\text{p}K_{a1} = 2.19$, $\text{p}K_{a2} = 4.25$ и $\text{p}K_{a3} = 9.67$ при $t = 25^\circ\text{C}$ и $I = 0.1$ [18].

Доля ионной формы аминокислоты (α) определяется по уравнению:

$$\alpha = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2} \times K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a2} \times K_{a2} \times K_{a3}}$$

тогда выражения для констант устойчивости комплексов имеют вид:

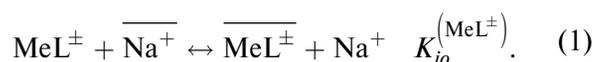
$$K'_1 = \frac{K_1}{\alpha}; K'_2 = \frac{K_2}{\alpha}; \beta' = \frac{\beta}{\alpha^2}.$$

В условиях эксперимента при pH 11, температуре 298 К и показателях констант кислотно-основного равновесия в растворе преимущественно присутствуют комплексы состава MeL_2 .

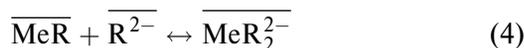
В фазе сорбента протекает ионный обмен Me^{2+} с соответствующей константой равновесия:



Кроме того возможен ионный обмен комплексного иона MeL^{\pm} :



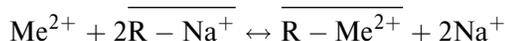
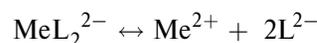
В фазе ионита (R) могут устанавливаться равновесия комплексообразования:



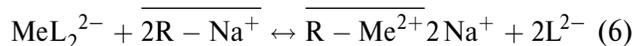
В работе [19] показано, что образование комплексов с двумя иминодикарбоксильными группами ионита в исследуемой системе маловероятно, поэтому в дальнейшем равновесия (4) и (5) учитываться не будут.

Кислотно-основное равновесие в фазе ионита не играет значительной роли во взаимодействиях, поскольку исходный pH 11 практически не изменяется к окончанию эксперимента. Данное обстоятельство позволяет считать, что ионит находится в полностью депротонированной форме.

На межфазной границе могут устанавливаться следующие равновесия диссоциации комплексов MeL_2 и ионного обмена Me^{2+} с комплексообразованием в фазе ионита:



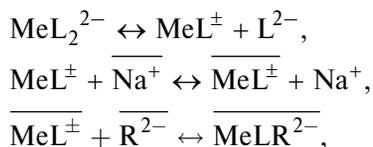
Суммарная реакция на межфазной границе имеет вид:



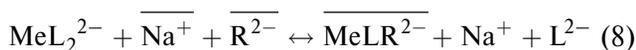
и описывается константой равновесия:

$$K_{io}'^{(\text{Me}^{2+})} = \frac{\overline{K_1'} \times K_{io}^{(\text{Me}^{2+})}}{\beta'}. \quad (7)$$

Кроме того, возможна частичная диссоциация комплексов MeL_2^{2-} с последующим ионным обменом MeL^\pm и комплексообразованием в ионите:



тогда суммарная реакция:



с константой равновесия:

$$K_{io}'(\text{MeL}^\pm) = \frac{\overline{K}_2' \times K_{io}'(\text{MeL}^\pm)}{K_2'}. \quad (9)$$

Константы равновесия суммарных реакций (6) и (8) $K_{io}'(\text{Me}^{2+})$ и $K_{io}'(\text{MeL}^\pm)$ можно определить экспериментально. Для этого необходимо установить преимущественное равновесие ионного обмена, а именно определить с отщеплением одного или двух анионов аминокислоты будет протекать процесс в исследуемых системах, а также установить состав иона, участвующего в обмене. Для решения этой задачи в работе применен сорбционный метод.

Для расчета равновесных характеристик бионного обмена применена модель, предложенная В.С. Солдатовым [20]. Метод расчета основан на линейной комбинации стехиометрических уравнений обмена и учитывает перенос растворителя при ионном обмене.

Уравнение Гиббса–Дюгема для фазы ионита записывается с учетом неидеальности системы:

$$\sum_{i,i \neq \omega} \bar{C}_i d \ln \varphi_i + \bar{C}_w d \ln \bar{a}_w + d\bar{C}_o = 0, \quad (10)$$

где φ_i – коэффициенты активности обменивающихся ионов, \bar{a}_w – активность растворителя, \bar{C}_i и \bar{C}_w – концентрации обменивающихся ионов и воды в ионите, \bar{C}_o – суммарная концентрация резинатов, выраженные в мольных долях.

Для бинарного обмена исправленный коэффициент равновесия с учетом растворителя имеет вид:

$$\tilde{K} = \frac{\bar{C}_1^{1/z_1} a_2^{1/z_2} \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right)^{W'}}{\bar{C}_2^{1/z_2} a_1^{1/z_1} \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right)}, \quad (11)$$

где \bar{C}_1, \bar{C}_2 – концентрация резинатов, a_1 и a_2 – активность входящих и выходящих ионов в водном растворе, \bar{a}_w и a_w – активность воды в фазе

ионита и во внешнем растворе, W' – моль воды, приходящихся на моль ионита.

Для константы ионного обмена имеем:

$$K = \tilde{K} \frac{\varphi_1^{1/z_1}}{\varphi_2^{1/z_2}}. \quad (12)$$

После логарифмирования и дифференцирования уравнения (12) по концентрации получаем первое уравнение системы, решая которую найдем φ_1 и φ_2 :

$$d \ln \tilde{K} + \frac{1}{z_1} d \ln \varphi_1 - \frac{1}{z_2} d \ln \varphi_2 = 0. \quad (13)$$

Вторым уравнением является уравнение Гиббса–Дюгема, полученное из (10) для бионного обмена:

$$\bar{C}_1 d \ln \varphi_1 + \bar{C}_2 d \ln \varphi_2 + \bar{C}_w d \ln \bar{a}_w + d\bar{C}_o = 0. \quad (14)$$

Совместное решение (13) и (14) относительно коэффициентов активности позволяет получить уравнения для каждого обменивающегося иона:

$$d \ln \varphi_1 = -\bar{C}_2 Q d \ln \tilde{K} - \frac{1}{z_2} Q d\bar{C}_o - \frac{1}{z_2} Q \bar{C}_w d \ln \bar{a}_w, \quad (15)$$

$$d \ln \varphi_2 = \bar{C}_1 Q d \ln \tilde{K} - \frac{1}{z_1} Q d\bar{C}_o - \frac{1}{z_1} Q \bar{C}_w d \ln \bar{a}_w, \quad (16)$$

в которых введено обозначение $Q = \frac{z_1 z_2}{z_1 \bar{C}_1 + z_2 \bar{C}_2}$.

Интегрирование уравнений (15) и (16) проводится в пределах от стандартного состояния до состояния с определенной степенью заполнения ионита. За стандартное состояние выбирается набухшая моноионная форма ионита при температуре ионного обмена:

$$\varphi_i = 1 \text{ при } \bar{C}_i = \bar{C}_{oi}, \bar{X}_i = 1.$$

После интегрирования и преобразования получаются уравнения для расчета коэффициентов активности обменивающихся ионов в фазе ионита:

$$\begin{aligned}\ln \bar{\varphi}_1 &= -z_1 \bar{X}_2 \ln \tilde{K} + \\ &+ z_1 \int_{\bar{X}_1}^1 \ln \tilde{K} d\bar{X}_1 + z_1 \int_{\bar{C}_1}^{\bar{C}_{o1}} \frac{d\bar{C}_o}{z_1 \bar{C}_1 + z_2 \bar{C}_2} - \\ &- z_1 \bar{X}_2 \left(\frac{dW}{d\bar{X}_1} \right) \ln \bar{a}_w + z_1 W_1 \ln \bar{a}_{w1} - z_1 W \ln \bar{a}_w\end{aligned} \quad (17)$$

$$\ln \bar{\varphi}_2 = z_2 \bar{X}_1 \ln \bar{K} - z_2 \int_0^{\bar{X}_1} \ln \bar{K} d\bar{X}_1 -$$

$$- z_2 \int_{\bar{C}_{02}}^{\bar{C}_0} \frac{d\bar{C}_0}{z_1 \bar{C}_1 + z_2 \bar{C}_2} + z_2 \bar{X}_1 \left(\frac{dW}{d\bar{X}_1} \right) \ln \bar{a}_W +$$

$$+ z_2 W_2 \ln \bar{a}_{W2} - z_2 W \ln \bar{a}_W,$$

где \bar{X}_1 и \bar{X}_2 – степени заполнения ионами 1 и 2; z_1 и z_2 – заряды соответствующих ионов; \bar{K} – исправленный коэффициент обмена; $\bar{C}_1, \bar{C}_2, \bar{C}_0$ – концентрации каждого иона и их общее содержание в фазе ионита; $\bar{a}_w, \bar{a}_{w1}, \bar{a}_{w2}$ – активности растворителя в ионите при определенной степени заполнения и в моноионных формах.

Выражения (17) и (18) включают три термина: первый, состоящий из двух слагаемых, характеризует ионный обмен; второй – концентрационный, учитывающий различие в зарядах обменивающихся ионов (в случае обмена равнозарядных ионов данный терм равен нулю); третий терм, состоящий из трех последних слагаемых уравнений, описывает изменение количества растворителя и его активности в фазе сорбента. Третьим термом можно пренебречь в случае, если в исследуемой системе перенос растворителя при ионном обмене незначителен.

Рассчитанные коэффициенты активности обменивающихся ионов в фазе полиамфолита позволяют провести термодинамическое описание ионного обмена в изучаемой системе.

МЕТОДИКА

В работе изучен ионный обмен на иминодикарбоксильных группах полиамфолита катионов натрия на комплексные ионы, образованные глутаминовой кислотой и катионами меди (II) или никеля (II).

В качестве иминокарбоксильного ионита использован макропористый полиамфолит марки АНКБ-35, произведенный на заводе “Карболит” (г. Кемерово, в настоящее время ПО “ТОКЕМ”). Ионит содержит иминодикарбоксильные группы ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$), глициновые группы ($-\text{NCH}_2\text{COOH}$) и аминогруппы ($-\text{NH}_2$) группы, которые способны выступать в качестве лигандов в процессах комплексообразования. Основными группами ионита являются иминодикарбоксильные, отношение концентрации карбоксильных групп к суммарной концентрации азота в ионите составляет 1.74.

Кондиционирование, подготовка к работе и перевод ионообменника в натриевую форму проводилось по стандартной методике последовательной обработкой в динамическом режиме раствором соляной кислоты с концентрацией 0.5 моль/дм³, дистиллированной водой, раствором гидроксида натрия с концентрацией 0.5 моль/дм³ и снова водой до нейтральной реакции выходящего раствора.

Растворы нитратов меди (II) и никеля (II), а также глутаминовой кислоты (Glu) готовили из перекристаллизованных реактивов марки “ч.д.а” по навеске. Концентрацию катионов никеля (II) в водных растворах определяли фотометрическим методом с диметилглиоксимом. Концентрацию катионов меди (II) в водных растворах находили йодометрическим титрованием. Концентрацию аминокислоты в водном растворе определяли так называемым методом Попа и Стивенса по ее эквивалентному количеству 2 : 1 в реакции с катионами меди (II) при pH выше 10.

Изотермы сорбции получали методом отдельных навесок, сорбцию проводили в течение 24 часов при температуре 298, 318 и 338 К, термостатирование осуществляли в воздушном термостате с точностью поддержания температуры $\pm 0.1^\circ$. Концентрация катионов металлов в водных растворах, из которых протекала сорбция, изменялась в интервале от 1 до 10 ммоль/дм³, водородный показатель pH = 11 создавался добавлением гидроксида натрия. Соотношение $\text{Me}^{2+} : \text{Glu}^{2-}$ в исходных растворах составляло 1 : 5, избыток анионов аминокислоты обеспечивал образование в водном растворе комплексов состава MeGlu_2^{2-} . Количество поглощенных ионитом компонентов рассчитывали по уравнению материального баланса.

Анионы аминокислот, не входящие в комплексные ионы с металлами, в рассматриваемых условиях не могут взаимодействовать с полиамфолитом по ионообменному механизму, поэтому их присутствие в системе не учитывалось при расчете коэффициентов активности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения состава обменивающихся комплексных ионов получены изотермы сорбции меди (II) и никеля (II) из растворов их комплексов с глутаминовой кислотой при 298, 318 и 338 К и приведены на рис. 1. Сравнение изотерм сорбции Cu^{2+} и Ni^{2+} из растворов с глутаминовой

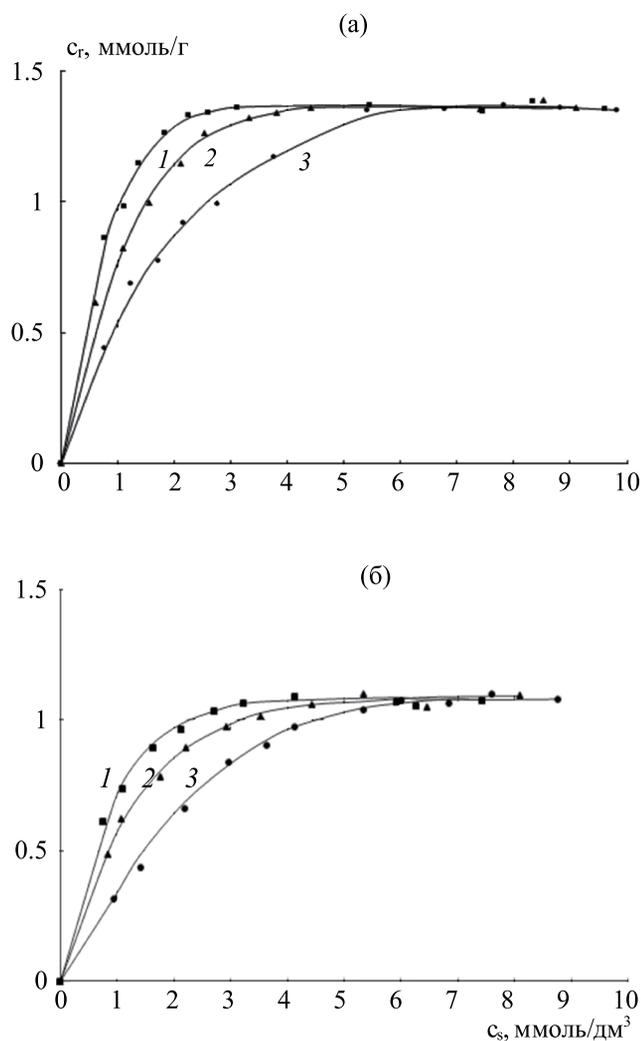


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов меди (а) и никеля (б) из растворов комплексов с глутаминовой кислотой на иминокарбоксильном ионите при 1 – 338 К, 2 – 318 К, 3 – 298 К.

кислотой (рис. 1) и из растворов их нитратов, приведенных в работе [19], показывает, что в результате конкуренции функциональных групп и анионов аминокислот за катионы металла происходит снижение сорбционной емкости ионита, что согласуется с литературными данными [21, 22].

Полученные зависимости имеют вид изотерм Ленгмюра. Отсутствие перегибов свидетельствует о том, что поглощение катионов меди и никеля протекает без смены типа сорбционного взаимодействия, а именно за счет ионного обмена.

Для определения состава обменивающегося иона изотермы описывались уравнением в координатах, предложенных Ю.А. Кокотовым [19]:

$$\bar{C}_2 = CE_{\max} - \frac{1}{\bar{K}} \sqrt[3]{P}, \quad (19)$$

где \bar{C}_2 – равновесная концентрация сорбируемых ионов в ионообменнике; CE_{\max} – сорбционная обменная емкость; $z = z_1 / z_2$ (z_1 – заряд сорбируемого иона, z_2 – заряд вытесняемого иона); $P = \frac{C_2}{C_2}$ – отношение концентраций сорбируемых ионов в ионообменнике и равновесном растворе.

Величины зарядов в уравнении (19) подбирались до максимального значения достоверности аппроксимации (R^2) при $z_2 = 1$ и 2. Величины R^2 при $z = 1$ имеют более высокие значения в каждой сравниваемой паре для всех исследуемых систем, следовательно в фазу ионообменника входит однозарядный комплексный ион металла, соединенный с аминокислотным анионом. Прямолинейность изотерм позволяет утверждать, что в фазе ионообменника образуются комплексы одного состава с функциональными группами одного типа при всех степенях заполнения ионита. Таким образом, установлено, что в иминокарбоксильном ионите происходит обмен иона Na^+ на однозарядный комплексный ион $[\text{MeGlu}]^{\pm}$.

Исправленные коэффициенты равновесия, соответствующие уравнению (11) и входящие в уравнения (17) и (18), зависят от состава ионита. Вид таких зависимостей для сорбции комплексных ионов никеля (II) приведен на рис. 2. Исправленный коэффициент равновесия \bar{K} монотонно возрастает при всех температурах до степени заполнения ионита 0.7–0.8, затем происходит снижение его величины. Уменьшение \bar{K} , вероятно, объясняется ростом количества достаточно крупных комплексных ионов в ионите, что приводит к экранированию функциональных групп и затруднению дальнейшего протекания ионного обмена.

Зависимости коэффициентов активности резинатов от ионного состава полиамфолита, рассчитанные по уравнениям (17) и (18), приведены на рис. 3 на примере системы с комплексным ионом меди (II).

Вид зависимостей показывает, что активность комплексных ионов в фазе ионита изменяется наиболее значительно при низких степенях заполнения (примерно до $X = 0.5$). При более высоких степенях заполнения состояние комплексных ионов в фазе ионита близко к их состоянию в моноионной форме смолы. Коэффициенты активности ионов Na^+ изменяются не так значительно как комплексных ионов. Причем, начальная тенденция к росту коэффициентов

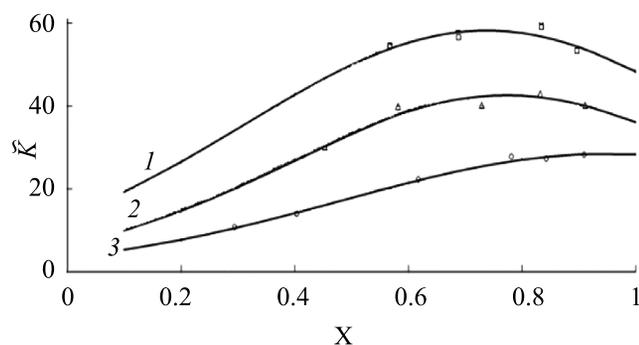


Рис. 2. Зависимость исправленных коэффициентов равновесия сорбции комплексных ионов никеля (II) от степени заполнения ионита при 1 – 338 К; 2 – 318 К; 3 – 298 К.

активности $\bar{\varphi}_{Na^+}$, связанная с вытеснением ионов Na^+ из фазы ионита, при высоких степенях заполнения меняется, и наблюдается некоторое снижение значений $\bar{\varphi}_{Na^+}$. Это может быть связано как с экранированием функциональных групп комплексными ионами, так и с необменным поглощением некоторого количества анионов аминокислоты. При этом в фазу ионита в соответствии с принципом электронейтральности должно переходить соответствующее количество противоионов, которыми являются ионы Na^+ , что приводит к увеличению их концентрации и уменьшению коэффициентов активности.

Полученные коэффициенты активности позволили рассчитать константы обмена (K) в исследуемых системах по уравнению (12) при температурах 298, 318 и 338 К.

Таким образом, получена возможность по известным уравнениям изотермы в стандартных условиях

$$\Delta_{io}G^0 = -RT \ln K$$

и изобары ВантГоффа

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_{io}H(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$

Таблица. Равновесные характеристики ионного обмена $[MeGlu]^\pm$ на иминокарбоксильном полиамфолите

Сорбируемый ион	T , К	K	$\Delta_{io}G^0$, кДж/моль	$\Delta_{io}H^0$, кДж/моль	$T\Delta_{io}S^0$, кДж/моль
$[CuGlu]^\pm$	298	31.3 ± 0.7	-8.53	19.29	27.82
	318	62.2 ± 2.2	-10.92		30.21
	338	78.0 ± 3.1	-12.24		31.3
$[NiGlu]^\pm$	298	14.7 ± 0.5	-6.66	20.88	27.54
	318	25.8 ± 1.1	-8.59		29.47
	338	39.8 ± 2.3	-10.35		31.23

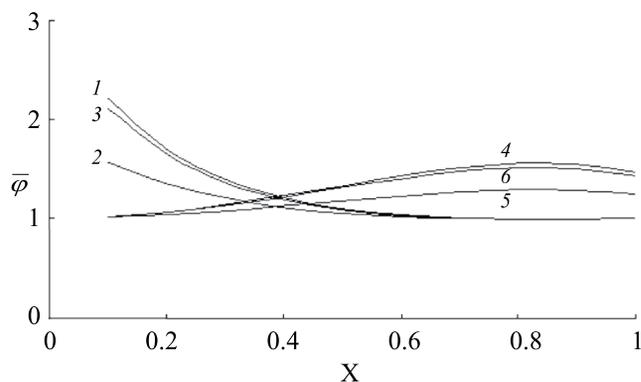


Рис. 3. Зависимость коэффициентов активности резинатов от степени заполнения ионита 1, 2, 3 – $[CuGlu]^\pm$ при 298, 318 и 338 К соответственно, 4, 5, 6 – Na^+ при 298, 318 и 338 К соответственно.

в стандартных условиях, а также уравнению Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta_{io}G^0 = \Delta_{io}H^0 - T\Delta_{io}S^0$$

рассчитать термодинамические характеристики обмена комплексных ионов $[MeGlu]^\pm$ на иминокарбоксильном полиамфолите – изобарно-изотермический потенциал ($\Delta_{io}G^0$), изменение энтальпии ($\Delta_{io}H^0$) и изменение энтропии ($\Delta_{io}S^0$) при 298, 318 и 338 К. Полученные характеристики приведены в таблице.

Селективность сорбента к комплексным ионам, содержащим медь, выше, чем к ионам, содержащим никель. Значения равновесных характеристик обмена комплексных ионов на комплексообразующем ионите показывают, что данные процессы являются самопроизвольными и сопровождаются увеличением энтропийной составляющей изобарно-изотермического потенциала.

В общем случае изменение энтропии при сорбции на комплексообразующих ионитах связано с разрушением сольватных оболочек функциональных групп полимера и вытеснением молекул низкомолекулярного лиганда из

координационной сферы металла, а также связыванием ионов с образованием хелатных структур. В исследуемой системе положительный вклад первых двух факторов перекрывает уменьшение энтропии системы, вероятно, вследствие увеличения жесткости полимерной матрицы при связывании ионов.

Увеличение температуры улучшает сорбцию комплексных ионов, не изменяя при этом соотношения селективности, что является нетипичным для сорбционных процессов. Направление изменения равновесных характеристик с увеличением температуры дает основание предполагать, что процессы сорбции комплексных ионов становятся энергетически более выгодными. Отмеченная закономерность связана с тем, что при повышении температуры уменьшаются энергетические затраты системы на разрушение сольватов функциональных групп и вытеснение аминокислотных лигандов из координационной сферы металла, а также с возрастанием гибкости полимерной сетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в работе установлено, что при сорбции из водных растворов комплексов меди и никеля с глутаминовой кислотой на иминокарбоксильном полиамфолите в депротонированной (натриевой) форме не происходит полного разрушения комплексов, ионный обмен на иминокарбоксильных группах происходит между натрием и комплексным катионом $[\text{MeGlu}]^{\pm}$. Исправленные коэффициенты равновесия сорбции комплексных ионов и коэффициенты активности обменивающихся ионов в фазе полиамфолита изменяются немонотонно с ростом степени заполнения сорбента. Рассчитанные термодинамические характеристики ионного обмена ($-\Delta_{\text{io}}G^{\circ}$ и $T\Delta_{\text{io}}S^{\circ}$) увеличиваются с ростом температуры от 298 к 338 К при эндотермическом значении энтальпии ионного обмена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с Координационным планом секции "Адсорбционные явления" научного совета РАН по физической химии, пункт программы V.6 2.15.6.СМ, номер темы 22-03-460-15.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овсянникова Д.В., Бондарева Л.П., Григорова Е.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 4. С. 532.
2. Połec-Pawlak K., Ruzik R., Lipiec E. // Talanta. 2007. V. 72. № 4. P. 1564.
3. Flores A. et al. // International Journal of Mass Spectrometry. 2021. V. 463. P. 116554.
4. Hameed G., Waddayi F., Mageed A. // International Research Journal of Advanced Science. 2020. V. 1. № 2. P. 60.
5. Pyreu D., Gridchin S. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V. 139. № 2. P. 1435.
6. Пырзу Д.Ф., Гридчин С.Н. // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 741.
7. Курдюмов В.Р., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 11. С. 63.
8. Zhu S. et al. // Applied Clay Science. 2019. V. 169. P. 40.
9. Хохлова О.Н. и др. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 581.
10. Хохлова О.Н. // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 5.
11. Овсянникова Д.В. и др. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 961.
12. Гапеев А.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 436.
13. Перегудов Ю.С. и др. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 4. С. 42.
14. Gesawat A.A., Ahmed M.A., Shakeel F. // Journal of the Chilean Chemical Society. 2010. V. 55. № 3. P. 304.
15. Qadir M.A. et al. // Global Veterinaria. 2014. V. 12. № 6. P. 858.
16. Kumar P. et al. // Progress in Materials Science. 2017. V. 86. P. 25.
17. Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвяздовская В.Л. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами. Киев: Наук. думка, 1979. С. 47.
18. Lehninger A.L. Principles of biochemistry. V. 1. Worth Publishers, Inc., 1982. P. 120.
19. Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Енютина М.В. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 6. С. 1165.
20. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1979. 182 с.
21. Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В., Селеменов В.Ф. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 2. С. 332.
22. Davankov V.A. et al. // INEOS OPEN. 2019. V. 2. № 1. P. 19.