

УДК 541.183

Доцент А.В. Астапов

(ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина») кафедра физики и химии, тел. 8-951-861-72-87

E-mail: solar_al@mail.ru

доцент Ю.С. Перегудов, доцент Л.В. Лыгина

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра неорганической химии и химической технологии, тел. (473) 255-38-87

E-mail: inorganic_033@mail.ru

Associate Professor A.V. Astapov

(Air Force Academy) Department of physics and chemistry, phone 8-951-861-72-87

E-mail: solar_al@mail.ru

associate Professor Yu.S. Peregudov, associate Professor L.V. Lygina

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of inorganic chemistry and chemical technology, phone (473) 255-38-87

E-mail: inorganic_033@mail.ru

Гидратация и дегидратация кадмиевой и никелевой форм сульфосодержащего ионообменного волокна

Hydration and dehydration of cadmic and nickel forms of sulfur-containing ion-exchange fiber

Реферат. Ионообменники интенсивно взаимодействуют с полярными растворителями. Изучение механизма взаимодействия хемосорбционных волокон с водой и определение количества кинетически неоднородного растворителя необходимо для понимания процессов гидратации и дегидратации. Полученные данные представляют практический и теоретический интерес при изучении процессов ионного обмена и комплексообразования. Цель данной работы - исследование гидратации и дегидратации хемосорбционного волокна ВИОН КС-3 в кадмиевой и никелевой формах. Дериватографическим и изопиестическим методами оценено состояние воды в сульфосодержащем ионообменном волокне с функциональными группами $-\text{SO}_3\text{H}$. Получены изотермы сорбции паров воды. Обнаружено наличие воды различной степени связанности. Выявлено влияние природы насыщающих волокно ионов на ход изотерм сорбции. Из результатов дериватографических исследований определены числа гидратации волокна, соответствующие каждой ступени удаления воды. Вычислены значения энергии Гиббса гидратации волокна в никелевой и кадмиевой формах. Наибольшие изменения энергии Гиббса характерны для начального этапа сорбции паров воды.

Summary. Ion-exchangers intensively interact with polar solvents. Studying of the mechanism of interaction of chemisorption fibers with water and definition of amount of kinetic non-uniform solvent is necessary for understanding of processes of hydration and dehydration. The data obtained are of practical and theoretical interest in the study of ion exchange and complexation. The purpose of this work - the study of hydration and dehydration during chemisorption-fiber VION COP-3 in cadmium and nickel forms. The state of water in sulfur-containing ion-exchange fibers with functional groups $-\text{SO}_3\text{H}$ was estimated by the thermogravimetric analysis and isopiestic methods. Isotherms of sorption of vapors of water are received. The presence of water with different degrees of binding was confirmed. Influence of the nature of the ions saturating fiber on the course of isotherms of sorption is revealed. From results of thermogravimetric researches, the hydration numbers of fiber corresponding to each stage of water removal were determined. The Gibbs free energies of hydration of cadmic and nickel forms of fiber were calculated. The greatest changes of Gibbs free energies are characteristic for the initial stage of sorption of vapors of water.

Ключевые слова: сульфосодержащее ионообменное волокно, дериватографический метод, изопиестический метод, состояние воды.

Keywords: sulfur-containing ion-exchange fiber, thermogravimetric analysis, isopiestic method, state of water.

Ионообменники интенсивно взаимодействуют с полярными растворителями. Изучение механизма взаимодействия хемосорбционных волокон с водой и определение количества кинетически неоднородного растворителя необходимо для понимания процессов гидра-

тации и дегидратации. Полученные данные представляют практический и теоретический интерес при изучении процессов ионного обмена и комплексообразования.

© Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Лыгина Л.В., 2014

Цель данной работы - исследование гидратации и дегидратации хемосорбционного волокна ВИОН КС-3 в кадмиевой и никелевой формах.

Объектом исследования служило хемосорбционное волокно ВИОН КС-3, содержащее сульфогруппы $-SO_3H$. Химические и физические свойства волокон ВИОН представлены в работе [1]. Подготовку волокна проводили по стандартным методикам [2]. Для исследования волокно переводили в Cd^{2+} и Ni^{2+} -формы.

Изучение процесса дегидратации волокна КС-3 и его ионных форм проводили на дериватографе системы "Паулик, Паулик и Эрдеи". Для исследования использовали образцы волокна массой 0,1 г, которые выдерживали при активности паров воды 0,980. Эталон служил Al_2O_3 , прокаленный при 1473 К. Методика дериватографических исследований описана в работе [3].

Для получения изотерм сорбции паров воды навески волокна в металлических формах выдерживали над насыщенными растворами солей с различной упругостью водяного пара до установления равновесия. Поглощение паров воды волокном осуществлялось при температуре 298 К в диапазоне ее паров (a_w) от 0,111 до 0,980 [2].

На рисунке 1 представлены изотермы сорбции паров воды волокном ВИОН КС-3 в Ni^{2+} и Cd^{2+} -формах.

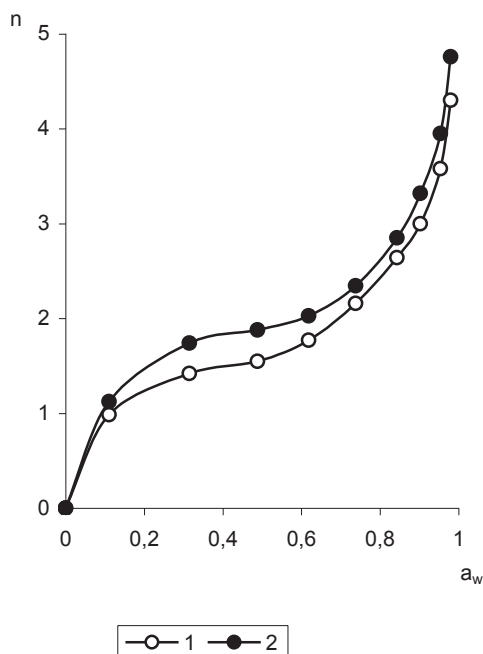


Рисунок 1. Изотермы сорбции паров воды волокном ВИОН КС-3 в кадмиевой (1) и никелевой (2) формах (n , моль H_2O /моль функциональных групп)

Полученные изотермы имеют S-образный вид. Каждый участок изотерм свидетельствует

о разном механизме взаимодействия молекул воды с ионными формами волокна. При низкой активности воды наблюдается резкое увеличение сорбции воды. Это связано с гидратацией противоионов Ni^{2+} , Cd^{2+} и сульфогрупп волокна ВИОН КС-3. При этом возникающий слой адсорбированных молекул воды притягивает дополнительные молекулы воды, образующие последующие слои. Упрочнение водородных связей ближайших к ионам Ni^{2+} и Cd^{2+} молекул воды является наиболее сильным. Число сорбционных центров в волокне возрастает и наблюдается ускоренный рост сорбции воды.

Природа насыщающих волокно ионов Ni^{2+} и Cd^{2+} влияет на характер изотерм сорбции паров воды. В таблице 1 приведены некоторые характеристики исследованных ионов, такие как ионный радиус, электронное строение, энтальпии ($\Delta H_{гидр}$) и энтропии ($\Delta S_{гидр}$) гидратации, изменение энтропии воды при гидратации данных катионов (ΔS_{II}) [4].

Никелевая форма ВИОН КС-3 поглощает большее количество воды, чем кадмиевая форма во всем диапазоне активностей водяных паров. Как видно из таблицы 1, для иона Ni^{2+} также характерно большее значение энтальпии гидратации, чем для иона кадмия.

Т а б л и ц а 1

Ионный радиус r (по Гольдшмиду), электронное строение иона, энтальпия и энтропия гидратации, изменение энтропии воды при гидратации ионов

Ион	Строение	r , нм	$-\Delta H_{гидр}$, кДж/моль	$-\Delta S_{гидр}$, Дж/моль · К	$-\Delta S_{II}$, Дж/моль · К
Ni^{2+}	$...3d^8$	0,078	2964,8	443,5	225,1
Cd^{2+}	$...4d^{10}$	0,103	2685,7	397,5	143,1

Как показано в работе [4], при изучении структуры ионных растворов, необходимо разделять изменение энтропии при гидратации ионов на две части, одна характеризует изменение энтропии при образовании гидратированного иона, другая — изменение энтропии растворителя. При введении в воду неорганических ионов возникают два эффекта. Один связан с тем, что взаимодействие иона с молекулами воды приводит к нарушению её структуры, характерной для чистой воды. Этот эффект сопровождается ростом энтропии (эффект разупорядочения). Второй эффект - взаимодействие иона с водой приводит к стабилизации её структуры и сопровождается уменьшением энтропии (эффект упорядочения). Эффект упорядочения преобладает над эффектом разупорядочения для двух и более зарядных ионов [4]. Общий знак ΔS_{II} зависит от преобладающего

влияния одного из этих эффектов. Эта величина относит исследуемые ионы Cd^{2+} и Ni^{2+} к структурообразователям воды.

На основании результатов изопиестического метода вычислены значения свободной энергии Гиббса гидратации ($\Delta G_{\text{гидр}}$) волокна ВИОН КС-3 в Ni^{2+} и Cd^{2+} -формах (рисунок 2) по формуле, приведенной в работе [2]:

$$\Delta G_{\text{гидр}} = nRT \ln a_w - RT \int_0^{a_w} n \, d \ln a_w, \quad (1)$$

где n – количество моль воды на эквивалент фиксированных групп.

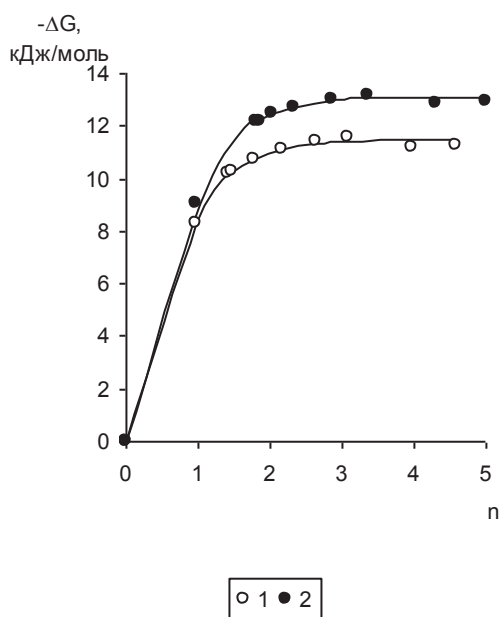


Рисунок 2. Значения ΔG гидратации кадмиевой (1) и никелевой (2) форм волокна ВИОН КС-3 при 298 К (n , моль H_2O /моль функциональных групп)

Согласно рисунку 2, наибольшие изменения $\Delta G_{\text{гидр}}$ характерны для обеих форм ВИОН КС-3 при сорбции до 1,7 молей воды. Дальнейшее поглощение воды волокном ВИОН КС-3 сопровождается незначительным изменением величины $\Delta G_{\text{гидр}}$. Процесс гидратации волокна в никелевой форме характеризуется большей величиной $\Delta G_{\text{гидр}}$ по сравнению с кадмиевой формой для интервала $n = 1,5-5$.

Ранее в работе [5], изопиестическим методом изучалась гидратация Cu^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} -форм хемосорбционного волокна ВИОН КС-3. Используя полученные результаты, можно расположить ионные формы волокна в порядке возрастания величины $\Delta G_{\text{гидр}}$:



В результате дериватографических исследований были получены четыре зависимости: разности температур исследуемого образ-

ца и эталона, который не претерпевает превращений, от времени t (кривая ДТА); изменения массы образца от температуры (термогравиметрическая кривая ТГ); скорости изменения массы, т.е. производной dm/dt , от температуры (дифференциальная термогравиметрическая кривая ДТГ) и температуры от времени (кривая ТА). Эти кривые характеризуют процесс дегидратации кадмиевой и никелевой форм волокна ВИОН КС-3. На кривых ДТА для ионных форм волокна с различным влагопоглощением в области температур 290-380 К отмечается эндотермический эффект, соответствующий удалению воды из волокна и сопровождающийся изменением массы на термогравиметрической кривой (ТГ) и эффектом на дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ), характеризующим скорость процесса. Площадь пика ДТА пропорциональна изменению энтальпии реакции и массе образца и обратно пропорциональна его температуропроводности [6]. На ход термоаналитических кривых влияют степень набухания волокна КС-3 в различных ионных формах. Гидратационная способность солевых форм ВИОН КС-3 при различной активности воды зависит от количества полярных центров и их доступности. По кривым ТГ рассчитана степень превращения α (отношение изменения массы на заданный момент времени к общему изменению массы в конце процесса) в зависимости от температуры (рисунок 3).

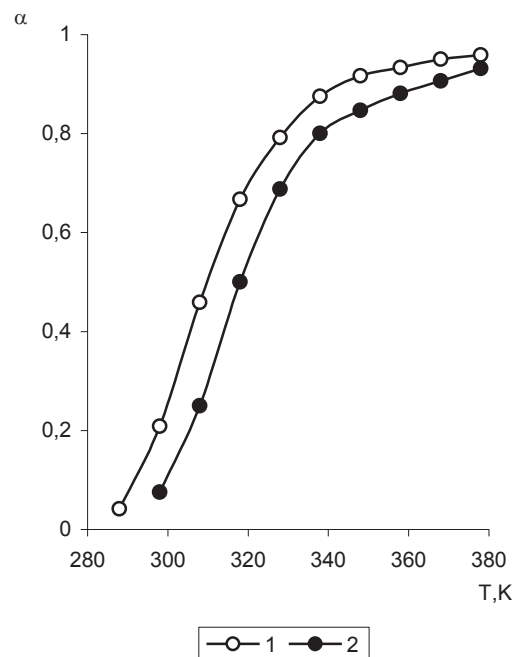


Рисунок 3. Зависимости степени превращения от температуры для образцов волокна ВИОН КС-3 в кадмиевой (1) и никелевой (2) формах

Полученные зависимости имеют s-образную форму, показывающую сложный характер взаимодействия молекул воды с волокном. Разные ступени дегидратации характеризуются различной скоростью выделения воды [3]. Построены зависимости логарифма степени превращения вещества от температуры $\alpha=f(1/T)$ (рисунок 4).

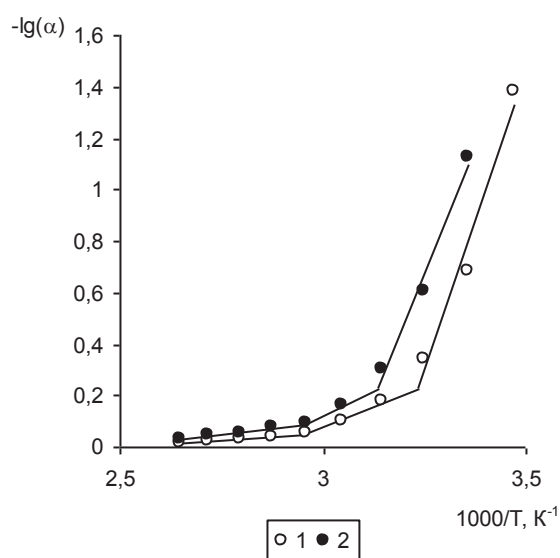


Рисунок 4. Зависимость $\lg \alpha$ от $1/T$ для образцов волокна ВИОН КС-3 в кадмиевой (1) и никелевой (2) формах

На кривых видны три линейных участка, это соответствует трем формам связи воды и различной скорости дегидратации. На первом участке кривых (рисунок 4) удаляются молекулы воды с диполь-дипольным взаимодействием (дальняя гидратация). На втором участке - молекулы воды, находящиеся вблизи противоионов и функциональных групп волокна, а также из ассоциатов. Третий участок кривых соответствует выделению молекул воды, связанных с сульфогруппами волокна КС-3 и ионами Cd^{2+} и Ni^{2+} по ион-дипольному типу (ближняя гидратация) [3].

В таблице 2 приведены количественные характеристики кинетически неравноценных молекул воды для никелевой и кадмиевой форм волокна ВИОН КС-3 в области предельного набухания ($a_w = 0,980$).

Как видно из таблицы 2, для Ni^{2+} и Cd^{2+} -форм волокна наблюдаются близкие доли воды, находящейся в области дальней гидратации.

С увеличением расстояния от ионов структурные изменения воды должны ослабевать. Доля воды в области ближней гидратации в 1,8 раза больше для никелевой формы волокна КС-3, чем для Cd^{2+} -формы. Известно, что ион Ni^{2+} в водных растворах образует аквакомплексы с координационным числом 6, а кадмий – 4 [7].

Т а б л и ц а 2

Количественные характеристики кинетически неравноценной воды в волокне ВИОН КС-3 при $a_w = 0,980$ (x - количество воды, моль/моль функциональных групп; W -массовая доля воды, %)

Ступени дегидратации	ΔT , К	x	W
Ni^{2+}-форма			
I	293,0-319,1	2,62	60
II	319,1-339,2	0,96	22
III	339,2-378,0	0,81	18
Cd^{2+}-форма			
I	293,0-309,1	1,85	59
II	309,1-339,9	0,99	31
III	339,9-378,0	0,30	10

Доля растворителя, образующего ассоциаты для кадмиевой формы в 1,4 раза превышает аналогичную величину для никелевой. Можно отметить, что различие в долях прочно и среднесвязанных молекул воды сильнее наблюдается для Cd^{2+} -формы.

Природа хемосорбционных волокон ВИОН и их функциональных групп также оказывает влияние на количественные характеристики воды. При этом меняется степень диссоциации и гидратации функциональных групп, число полярных центров и их доступность. Сравнивая состояние воды в никелевой форме волокон КС-3 и карбоксилсодержащего КН-1 [8], можно отметить, что доля слабосвязанной воды для Ni^{2+} -формы КС-3 в ~1,5 раза больше, чем для аналогичной формы КН-1. Доля среднесвязанной воды, наоборот, в 1,5 раза выше для волокна КН-1, а доля прочносвязанной воды в 1,4 раза меньше для КС-3.

Таким образом, проведенные исследования показали, что количество воды различной степени связанности в металлических формах сульфосодержащего ионообменного волокна КС-3 определяется природой противоионов Ni^{2+} и Cd^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. М: Химия, 1981. 192 с.
- 2 Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Я. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280 с.
- 3 Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М: Наука, 2002. 157 с.
- 4 Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. М.: Химия, 1984. 272 с.
- 5 Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д. Гидратация волокна ВИОН КС-3 в различных ионных формах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. № 3. С. 456-458.
- 6 Шестак Я. Теория термического анализа. М: Мир, 1987. 456 с.
- 7 Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. М.: Химия, 1987. 288 с.
- 8 Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д., Попова К.А. Гидратационные характеристики хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 в никелевой и цинковой формах // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. №3. С. 566-569.

REFERENCES

- 1 Zverev M.P. Khemosorbtsionnye volokna [Chemisorption fibers]. Moscow, Khimija, 1981. 192 p. (In Russ.).
- 2 Polianskii N.G., Gorbunov G.V., Polianskaia N.Ia. Metody issledovaniia ionitov [Methods of research of ion-exchangers]. Moscow, Khimiia, 1976. 280 p. (In Russ.).
- 3 Kotova D.L., Selemenov V.F. Termicheskii analiz ionoobennykh materialov [Thermal analysis of ion-exchange materials]. Moscow, Nauka, 2002. 157 p. (In Russ.).
- 4 Krestov G.A. Termodinamika ionnykh protsessov v rastvorakh [Thermodynamics of ionic processes in solutions]. Moscow, Khimiia, 1984. 272 p. (In Russ.).
- 5 Astapov A.V., Peregudov Iu.S., Kopylova V.D. Hydration of fiber VION KS-3 in various ionic forms. *Sorptsionnye I khromatograficheskie protsessy*. [Sorption and chromatographic processes], 2007, vol. 7, no. 4, pp. 456-458. (In Russ.).
- 6 Shestak Ia. Teoriia termicheskogo analiza [Theory of the thermal analysis]. Moscow, Mir, 1987. 456 p. (In Russ.).
- 7 Kukushkin Iu.N. Reaktsionnaia sposobnost' koordinatsionnykh soedinenii [Reactionary ability of coordination compounds]. Moscow, Khimiia, 1987. 288 p. (In Russ.).
- 8 Astapov A.V., Peregudov Iu.S., Kopylova V.D., Popova K.A. The hydration characteristics of chemisorption fiber VION KN-1 in the nickel and zinc forms. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. [J. phis. chemistry], 2010, vol. 84, no. 3, pp. 566-569. (In Russ.).