

Анализ констант устойчивости указанных ПМК показывает на то, что полиэтиленгликолевый комплекс железа (III) характеризуется максимальной прочностью (таблица 1), что обусловлено наличием более высокого положительного заряда, который создает большую напряженность электрического поля, в результате чего силы электростатического притяжения между центральным ионом и лигандом усиливаются. Кроме того, комплексы состава 6:1 более прочные, чем состава 4:1, вследствие влияния хелатного эффекта [17].

Как видно из таблицы 1, устойчивость полимерметаллических комплексов увеличивается с ростом температуры и ионной силы. Повышение устойчивости ПМК с ростом ионной силы раствора обусловлено, увеличением локальной концентрации и доступностью функциональных групп для координации в клубке макромолекулы.

С целью установления возможности протекания процессов комплексообразования ионов металлов с полиэтиленгликолем необходимы знания их термодинамических характеристик: изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии [18,19]. В таблице 2 представлены рассчитанные в работе величины: ΔrG^0 , ΔrH^0 , ΔrS^0 исследуемых реакций.

Как видно из таблицы 2, отрицательные по знаку величины изменения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольном протекании процессов комплексообразования в прямом направлении. Реакции комплексообразования ионов свинца, железа с полиэтиленгликолем сопровождаются эндоэффектами, на что указывают положительными значениями энтальпии. Поэтому с ростом температуры происходит смещение химического равновесия в сторону образования полимерных комплексов, что приводит к увеличению их констант устойчивости. Следует отметить, что процессы комплексообразования в системах ПЭГ-Pb²⁺, ПЭГ-Fe³⁺ характеризуются положительными значениями энтропии, что, вероятно, обусловлено разрушением гидратных оболочек лигандных групп ПЭГ, вытеснением молекул воды из первой координационной сферы ионов металла.

Таблица 2 – Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов Pb²⁺, Fe³⁺ с полиэтиленгликолем

Комплекс	T, К	lgβ ⁰	- Δr G, кДж/моль	Δr H, кДж/моль	Δr S, Дж/(моль·К)
ПЭГ- Pb ²⁺	298	13,10±0,16	74,82±1,03	137,01±1,39	413,86±3,80
	308	13,31±0,16	78,35±1,03		
	318	14,60±0,17	88,83±1,05		
ПЭГ- Fe ³⁺	298	22,10±0,23	126,10±1,12	432,75±4,35	1169,46±9,73
	308	24,90±0,25	146,72±1,51		
	318	26,40±0,26	163,65±1,65		

Для получения чистого таллия был приготовлен модельный раствор следующего состава: 95% - Tl, 2.5% - Pb, 0.75% -Cu, 1.5% - Cd, 0.25% - Fe (данный состав соответствует 95% черновому таллию). При проведении процесса электрохимического рафинирования таллия при pH=1 и pH=5 на катоде (катод - стеклоуглерод (СУ)) вместе с таллием соосажаются металлы-примеси такие как, кадмий, свинец и медь. Содержание этих металлов минимально в анодном осадке при pH=5. Это, вероятно, связано с более высоким значением pH гидратообразования этих примесей в отличие от таллия и железа. На катоде кадмий и медь выделяются в значительном количестве, ввиду близких электродных потенциалов с таллием. Как видно из таблицы 3 степень чистоты таллия на катоде при pH=1 составляет 97,4% и pH=5 - 98,7%.

С целью повышения степени чистоты металлического таллия в состав электролита был добавлен полимерный лиганд – полиэтиленгликоль (ПЭГ). Исследования проведены при pH = 5. При этом значении pH, согласно литературным данным и результатам проведенных нами