

## ОБ ИЗМЕНЕНИИ СИЛЫ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

*Лоу Чжи-сянь, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс*

Для изучения закономерностей ионного обмена, протекающего в смешанных и в неводных средах, необходимо знать, как изменяются свойства самого катионита-кислоты в различных растворителях. В качестве объекта исследования был выбран катионит, содержащий только карбоксильные группы, и были исследованы свойства этой трехмерной слабой полиосновной кислоты в водно-метанольных средах.

Для выяснения зависимости силы этого катионита от состава среды был использован метод потенциометрического титрования, позволяющий определять количественную связь между степенью нейтрализации карбоксильной смолы и pH внешнего раствора. Теоретическая количественная интерпретация поведения карбоксильных катионитов при нейтрализации их основаниями является весьма трудной проблемой ввиду того, что смола представляет собой очень сложную систему. При нейтрализации водородной формы ионита щелочью необходимо учитывать действие ряда факторов на вид кривой титрования. Форма кривой определяется не только способностью карбоксильной группы ионита к диссоциации, но и электростатическими силами взаимодействия всех заряженных групп смолы. Помимо этого, на ход кривой нейтрализации оказывает влияние проникание нейтрального электролита в ионит и степень набухания смолы, определяемая числом поперечных связей в ее структуре, а также видом противоионов смолы. Определенную роль должны играть также специфические взаимодействия между противоионами смолы и ионогенными группами, поскольку данный катионит обладает такой степенью набухания, что его можно рассматривать только как концентрированный полиэлектролит. Следует также отметить, что распределение двух растворителей между фазой смолы и раствором также должно сказываться на ходе титрования.

Отличительной чертой поведения водородных форм карбоксильных ионитов при их нейтрализации является медленное установление равновесных состояний в таких системах. Поэтому было необходимо вести измерения в условиях, обеспечивающих достижение равновесия в системе.

### Экспериментальная часть

**Методы получения кривых титрования.** В качестве объекта исследования был взят карбоксильный катионит, полученный щелочным омылением сополимера метилметакрилата и дивинилбензола (ДВБ). Предварительная подготовка смолы и методы измерения pH в водно-метанольных средах были подробно описаны в предыдущем сообщении [1]. Все данные о количестве сорбированных ионов ( $G$ ) отнесены к 1 г сухой смолы в водородной форме. Удельный объем смолы в Н-форме в воде равен 2,5 мл/г. Концентрация метанола выражена в объемных процентах.

Для определения зависимости емкости карбоксильного катионита по иону одновалентного металла от pH раствора в различных водно-метанольных средах были получены кривые потенциометрического титрования катионита. Экспериментальные данные были сняты с использованием различных методов титрования: метода Куннина [2] и метода непосредственного титрования навески смолы, заключающегося в добавлении

к исходной Н-форме смолы, погруженной в раствор соляной кислоты и нейтральной соли, определенных количеств раствором сильного основания в нейтральной соли, и измерении равновесных значений pH внешнего раствора. Количество катионов, поглощенных навеской смолы при данном pH раствора, определяют по разности в количествах основания, пошедших на то, чтобы достичь одной и той же величины pH при титровании раствора в присутствии и в отсутствие смолы. Для того чтобы получить раствор, который находится в равновесии со смолой, мы оставляли навеску смолы погруженной в раствор кислоты и нейтральной соли в течение длительного времени. Затем отбирали половину объема раствора над смолой и титровали его в отсутствие смолы. Аналогичным образом мы поступали тогда, когда исходной формой смолы для титрования была солевая форма. В этих случаях смолу сначала приводили в равновесие с раствором основания и нейтральной соли, содержащими тот же катион, которым была заряжена смола.

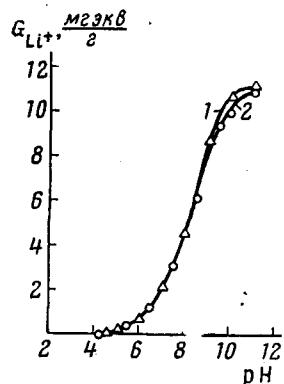


Рис. 1. Кривые титрования катионита в 95%-ном  $\text{CH}_3\text{OH}$ , полученные по методу Кунига (1) и методу титрования одной навески (2). Концентрация  $\text{LiCl}$  в растворе 0,5 н.

Обмен  $\text{H} - \text{Me}$  на карбоксильных смолах является медленно идущим процессом в водном растворе. Нами было показано, что по мере увеличения концентрации метанола во внешнем растворе скорость обмена все больше и больше падает [3]. Поэтому было необходимо проводить титрование смолы в таких условиях, которые обеспечивали бы достижение равновесия в системе. Для ускорения установления равновесия мы использовали смолу в виде фракции с малыми размерами частиц (0,06–0,10 мм).

Величину pH в водно-метанольных растворах выражали по отношению к стандарту в каждой смеси — к бесконечно разбавленному раствору хлористого водорода в соответствующей среде.

Несмотря на различные условия титрования, результаты определения зависимости емкости смол от pH внешнего раствора, полученные по обоим методам, одинаковы (рис. 1). Приведенные на этом рисунке результаты получены для наиболее медленного из исследованных процессов. При титровании смолы в 95%-ном метаноле время, необходимое для снятия полной кривой титрования, равно примерно 3 мес. При использовании метода Кунига для титрования в 95%-ном метаноле пробирки, содержащие навески смол и растворы, запаивали во избежание испарения метанола.

Ввиду весьма малой скорости обмена было необходимо иметь достоверные доказательства того, что кривые отражают во всех случаях равновесные состояния систем. Совпадение кривых титрования по обоим методам могло быть случайным. Для того чтобы получить убедительные доказательства, что измеренные величины pH являются равновесными, мы сняли для каждой из водно-метанольных смесей кривые титрования, исходя из водородной и солевой форм смолы (рис. 2, а, б, в, г). Для каждого водно-метанольного раствора эти кривые являются зеркальными изображениями друг друга.

Помимо двух описанных выше примененных нами методов титрования, мы разработали новый быстрый метод получения серии кривых потенциометрического титрования карбоксильного катионита в смешанных и в неводных растворителях. Метод основан на определении равновесных pH внешнего раствора в системах, состоящих из предварительно нейтрализованных в разной степени катионитов, погруженных затем в водно-органические растворы с определенной ионной силой. Вначале к одинаковым навескам смол в Н-форме добавляют рассчитанные количества водного раствора основания, чтобы получить различные степени замещения ионов водорода смолы ионами металла. Полянту поглощения катиона смолы определяют по реакции раствора с индикатором. При нейтрализации смолы на 80–90% следует оттитровать непреагировавшую щелочь. После окончания обмена, который протекает в течение 1–2 дней, удаляют воду, находящуюся над навесками ионита, и заливают их определенными объемами смешанного растворителя, содержащего нейтральную соль в определенной концентрации. Через день измеряют pH раствора. Определение pH производят несколько раз с интервалом в 1–2 дня, чтобы убедиться в постоянстве изме-

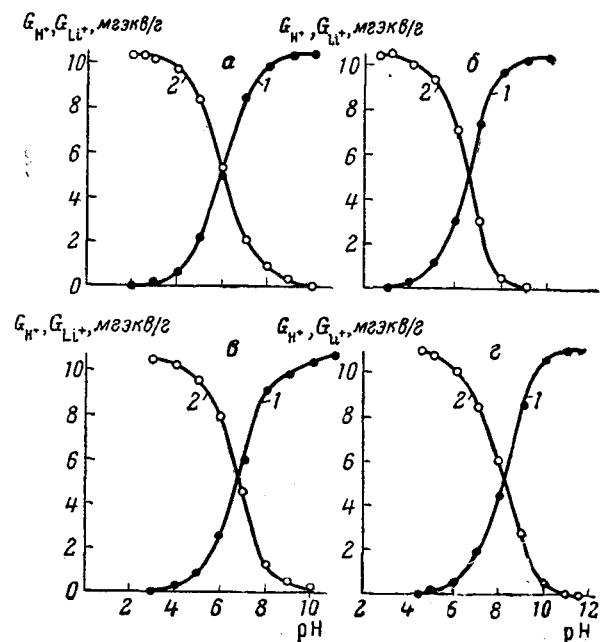
ренных величин. По найденным величинам pH и известным степеням нейтрализации катионита строят кривую титрования. Во избежание смещения pH под действием углекислоты воздуха следует проводить эксперимент в атмосфере азота. При использовании первых двух методов работа была также проведена в условиях отсутствия углекислоты воздуха.

Перенося последовательно одни и те же частично нейтрализованные навески катионита из смеси одного состава в смесь другого состава и измеряя равновесные pH в каждой смеси, можно получить за весьма короткий срок полную картину изменения свойств кислоты-катионита с изменением состава среды. Применение этого метода особенно целесообразно в тех случаях, когда процесс обмена в среде происходит очень медленно. Легко показать, что предлагаемый нами метод позволяет установить зависимость между pH раствора и количеством сорбированного карбоксильным катионитом катиона с вполне удовлетворительной точностью. Область значений pH, в которой количество

Рис. 2, а, б, в, г. Титрование H-формы (1) и Li-формы (2) катионита ( $c_{LiCl} = 0,5$  н.);

а — в  $H_2O$ ; б — в 40%-ном  $CH_3OH$ ; в — в 60%-ном  $CH_3OH$ ;

г — в 95%-ном  $CH_3OH$



сорбированного катиона нарастает от нуля до своего максимального значения, лежит в пределах 3–11. Ниже pH=3 сорбция катиона практически равна нулю, а выше pH=11 величина сорбции равна предельной емкости катионита и эквивалентна количеству его карбоксильных групп. Отсюда легко рассчитать максимальную погрешность, которая будет иметь место при установлении pH раствора, соответствующего количеству катиона, предварительно введенного в катионит.

Для простоты расчета мы примем коэффициенты активности H- и OH-ионов в растворе равными единице. Последнее не может изменить порядка величины погрешности, которую мы бы рассчитали, принимая во внимание истинные значения коэффициентов активности этих ионов. Допустим теперь, что мы поместили в  $v$  мл раствора соли (0,1–0,5 н.)  $a$  граммов катионита, в который предварительно введено некоторое количество катиона. Примем предельную емкость катионита за  $G_0$ . Если после введения катионита в раствор установленось pH < 7, то количество катиона, дополнительно поглощенное ионитом ( $m$ ), равно

$$m = v \cdot 10^{-pH}, \quad (1)$$

что составит в процентах от предельной емкости смолы:

$$100 \frac{m}{a \cdot G_0} = \frac{v \cdot 10^{-pH+2}}{a \cdot G_0}, \quad (2)$$

Переходя к численным значениям обозначений уравнения (2), допустим, что  $v = 100$  мл,  $G_0 = 10$  мг-экв/г,  $a = 1$  г и pH = 3. В таком случае количество поглощенного из раствора катиона равно всего 1%. В случае, если pH > 7, то для его установления в раствор должно перейти некоторое количество катионов, которое составит  $v \cdot 10^{-(14-pH)}$  мг-экв. Допустим, что установленось максимальное интересующее нас значение pH = 11. Тогда погрешность, рассчитанная, как указано выше, будет также составлять всего 1% от  $G_0$ . Большой точности вряд ли можно ожидать от применяемых в настоящее время методов для построения потенциометрических кривых титрования. В таблице приведены

результаты титрования, полученные этим методом. Вначале были определены равновесные pH растворов, содержащих 40% метанола, а затем навески смолы были залиты 95%-ным метанолом, содержащим соль той же концентрации. В этой же таблице представлены данные, полученные при титровании по методу, описанному Кунином. Оба метода дают одни и те же результаты в пределах ошибок определения.

**Титрование карбоксильного кационита, содержащего 4% ДВБ, по новому методу и по методу Кунина ( $c_{\text{LiCl}} = 0,5 \text{ н.}$ )**

$G_{\text{Li}^+}$ , мг-экв/г	Новый метод		Метод Кунина	
	Равновесное pH		$G'_{\text{Li}^+}$ , мг-экв/г <sup>1</sup>	в 40%-ном $\text{CH}_3\text{OH}$
	в 40%-ном $\text{CH}_3\text{OH}$	в 95%-ном $\text{CH}_3\text{OH}$		
1,08	5,00	6,60	1,20	1,30
2,16	5,60	7,20	2,20	2,40
3,24	6,10	7,60	3,40	3,30
4,32	6,35	7,95	4,50	4,40
5,40	6,58	8,30	5,50	5,60
6,48	6,83	8,55	6,60	6,60
7,56	7,00	8,75	7,50	7,50
8,20	7,15	9,05	8,10	8,60
9,10	7,40	9,27	8,95	9,25

<sup>1</sup> Величины  $G'_{\text{Li}^+}$  определены по кривой титрования при значениях равновесных pH, указанных во втором и третьем столбцах таблицы.

### Результаты исследования

Типичный вид зависимости между степенью нейтрализации кационита и pH внешнего раствора изображен на рис. 3. Сопоставляя эту кривую с кривой нейтрализации монокарбоновой кислоты при титровании последней в той же среде, мы наблюдаем, что кривая нейтрализации ионита идет значительно круче, чем соответствующая кривая растворимой монокарбоновой кислоты. Более крутой наклон кривой трехмерного слабого полизелектролита вызван тем, что по мере нейтрализации ионита образующееся отрицательное поле уменьшает возможность отрыва протона от карбоксильной группы. Вследствие такого электростатического влияния поля кривая нейтрализации ионита сдвигается в область более высоких значений pH по сравнению с кривой монокарбоновой кислоты. Чем выше степень нейтрализации кационита, тем больше оказывается влияние электростатического поля. Этот эффект выражается в прогрессивном ослаблении нерастворимой поликислоты по мере замещения водорода в смоле ионами

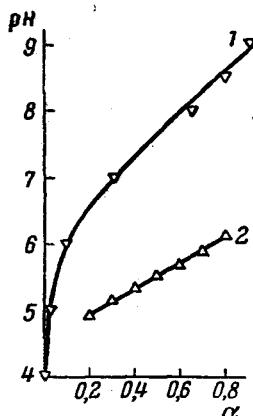


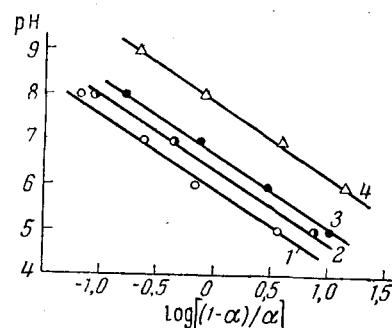
Рис. 3. Зависимость pH раствора от степени нейтрализации ( $c_{\text{LiCl}} = 0,1 \text{ н.}$ , 60%-ный  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  
1 — кационит, 2 —  $\text{CH}_3\text{COOH}$

металла. Подобное явление аналогично уменьшению констант диссоциации многоосновных кислот с каждой последующей степенью диссоциации. Падение константы обмена макромолекул кремневой кислоты по мере замещения водорода на металл было описано Измайловым [4, 5] при исследовании процессов, происходящих на стеклянном электроде. В многочисленных работах Качальского и его сотрудников на основании

результатов титрования карбоксильных растворимых поликислот и очень сильно набухающих гелей разработана теория этого процесса [6—8]. Он считает, что истинная константа диссоциации таких растворимых и нерастворимых поликислот, содержащих функциональные группы одного вида, определяется отрывом первого протона. Эта константа является постоянной величиной, и она равна константе диссоциации соответствующего мономера. Но в результате электростатического поля, образующегося по мере замены ковалентных связей в таких системах на ионные, необходима все большая дополнительная затрата энергии для отрыва протонов. Этот эффект может быть также интерпретирован как прогрессивное падение силы кислоты. Кацальский количественно учитывает и влияние нейтральной соли, которое сводится, главным образом, к экрани-

Рис. 4. Результаты титрования катионита, выраженные по описанному в тексте уравнению:

1 —  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 — 40 %-ный  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 3 — 60 %-ный  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  
4 — 95 %-ный  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $c_{\text{LiCl}} = 0,5 \text{ н.}$ )



зации отрицательного поля в смоле. Теоретический ход нейтрализации для трехмерных гелей зависит также от степени набухаемости этих систем. Экспериментальные данные, полученные этим автором, хорошо согласуются с теоретически рассчитанными величинами. Однако результаты этих весьма интересных работ не могут быть непосредственно использованы для предсказания поведения реальных карбоксильных катионитов, поскольку эта теория была создана для таких гелей, которые можно рассматривать как разбавленные полиэлектролиты. Все факторы, учтенные в теории, разработанной для очень сильно набухающих гелей, состоящих из цепей метакриловой кислоты и содержащих в качестве спивающего агента дивинилбензол, бесспорно играют роль и при титровании реальных карбоксильных катионитов. Однако переход к обычным смолам, которые следует отнести к классу нерастворимых концентрированных полиэлектролитов, очень усложняет интерпретацию процесса титрования. До настоящего времени все исследователи, работающие в этой области, оперируют лишь экспериментальными данными [9, 10], а в качестве характеристики силы катионита, как кислоты, широко пользуются понятием средней или кажущейся константы диссоциации ионита.

Для выяснения влияния среды на силу карбоксильных катионитов мы тоже рассчитывали среднюю или кажущуюся константу диссоциации смолы по видоизмененному уравнению Гендерсона-Газельбаха:

$$\text{pH} = \bar{pK} - n \lg \frac{1-\alpha}{\alpha},$$

где  $\text{pH}$  — водородный показатель внешнего раствора;  $\bar{pK}$  — показатель средней константы диссоциации катионита;  $\alpha$  — степень нейтрализации ионита;  $n$  — постоянная величина.

Определение  $\bar{pK}$  катионита в водно-метанольных средах было проведено в условиях, когда единственной переменной в системах была концентрация метанола. На рис. 4 показано, как экспериментальные результаты удовлетворяют вышеприведенному уравнению. При всех исследованных концентрациях метанола в растворах опытные данные хорошо укладываются в это уравнение. Величина  $n$  практически одинакова и равна  $\sim 1,6$  вне зависимости от концентрации метанола в системе.

Зависимость  $p\bar{K}$  кационита, содержащего 4% ДВБ, от концентрации  $\text{CH}_3\text{OH}$  в растворе ( $c_{\text{LiCl}} = 0,5 \text{ н.}$ ) такова:

% $\text{CH}_3\text{OH} \dots$	0	40	60	95
$p\bar{K} \dots \dots$	5,90	6,35	6,75	7,85

Эти данные свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации спирта сила кационита-кислоты падает, что аналогично падению константы диссоциации монокарбоновых кислот в тех же средах.

На рис. 5 показано изменение величин  $p\bar{K}$  кационита и  $pK$  уксусной кислоты в зависимости от диэлектрической постоянной среды  $D$ . При уменьшении диэлектрической постоянной происходит усиление взаимодействия между анионом кационита и  $\text{H}$ -противоионом, что влечет за собой падение константы диссоциации ионита. Как видно из рис. 5,  $p\bar{K}$

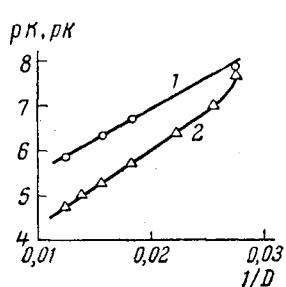


Рис. 5

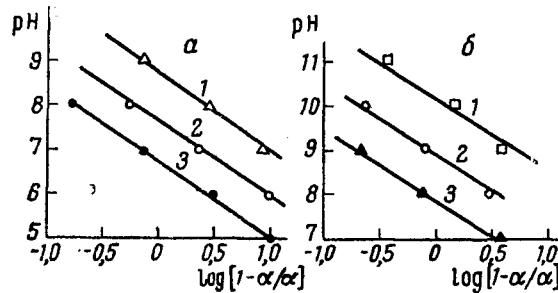


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости  $p\bar{K}$  кационита (1) ( $c_{\text{LiCl}} = 0,5 \text{ н.}$ ) и  $pK$  уксусной кислоты (2) от  $1/D$  ( $c_{\text{LiCl}} = 0,1 \text{ н.}$ )

— титрование без добавления  $\text{LiCl}$ ; 2 — в присутствии 0,1 н.  $\text{LiCl}$ ; 3 — то же, 0,5 н.  $\text{LiCl}$ ; а — в 60%-ном  $\text{CH}_3\text{OH}$ , б — в 95%-ном  $\text{CH}_3\text{OH}$

смолы зависит линейно от  $1/D$  раствора, т. е. для смолы наблюдается изменение  $p\bar{K}$ , находящееся в согласии с выводами из теории Брёнстеда [12]. Такая зависимость указывает на то, что в исследованных пределах концентраций метанола не происходит изменения основности растворителя, находящегося в фазе смолы. Вполне вероятно, что даже при 95%-ной концентрации спирта в растворе наблюдается преимущественная сорбция воды смолой.

При определении зависимости  $p\bar{K}$  кационитов в водно-метанольных смесях от ионной силы внешнего раствора были получены результаты, представленные на рис. 6, а, б. С увеличением ионной силы раствора происходит падение  $p\bar{K}$  ионита, что объясняется экранированием отрицательного поля в смоле за счет возрастающего количества нейтрального электролита в смоле (эффект Доннана).

### Выводы

- Получены кривые потенциометрического титрования карбоксильного кационита в смешанных растворителях разного состава (метанол — вода).
- Обнаружено, что по мере возрастания концентрации метанола в растворе происходит падение константы диссоциации кационита-кислоты.
- Показано, что отрицательный логарифм кажущейся константы диссоциации кационита линейно увеличивается с возрастанием величины, обратной диэлектрической постоянной раствора.

4. Разработан новый быстрый метод титрования карбоксильных катионитов в смешанных и в неводных средах.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт антибиотиков

Поступила в редакцию  
24 VI 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лоу Чжи-сянь, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Высокомолек. соед., 2, 745, 1960.
2. R. Kupin, R. Myers, Ion Exchange Resins, N. Y., 1950.
3. Лоу Чжи-сянь, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Высокомолек. соед., 2, 751, 1960.
4. Н. А. Измайлова, А. М. Васильев, Докл. АН СССР, 95, 579, 1954.
5. Н. А. Измайлова, Электрохимия растворов, Изд. Харьковского гос. ун-та, Харьков, 1959, стр. 693.
6. A. Katchalsky, Progress Biophys., Biophys. Chem., 4, 19, 1951.
7. A. Katchalsky, I. Michaeli, J. Polymer Sci., 15, 69, 1955.
8. I. Michaeli, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 23, 683, 1957.
9. H. P. Gregor, M. Y. Hamilton, J. Becker, F. Bernstein, J. Phys. Chem., 59, 874, 1955.
10. T. Shedlovsky, R. L. Kay, J. Phys. Chem., 60, 151, 1956.
11. S. Fisher, R. Kunin, J. Phys. Chem., 60, 1030, 1956.
12. J. N. Brönsted, Z. phys. Chem., A169, 52, 1934.

#### CHANGE IN THE STRENGTH OF CARBOXYLIC CATION EXCHANGERS IN AQUEOUS ORGANIC MEDIA

*Lou Chi-syan, E. M. Savitskaya, B. P. Bruns*

##### Summary

Potentiometric titration curves have been obtained of a carboxylic cation exchange polymer in aqueous methanol mixtures of varying composition. It has been found that as the methanol concentration in the solution increases the dissociation constant of the acid-exchanger falls. The negative logarithm of the apparent dissociation constant of the exchanger has been shown to increase linearly with increase in value of the reciprocal dielectric constant of the medium. A new rapid method of titrating carboxylic resins in mixed and non-aqueous media has been developed.