

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1970

Том (A) XII

№ 6

УДК 541.(64+132)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ  
ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИХИНОЛЯТНУЮ  
ГРУППИРОВКУ, С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

*В. Н. Толмачев, Н. Н. Орлова, Л. И. Максютина*

Исследование реакционной способности высокомолекулярных комплексообразующих соединений (ВМКС), кроме чисто практического интереса, имеет значение для выяснения специфики реакций комплексообразования с участием полимерных лигандов. Существует предположение о том, что такие лиганда дают более прочные координационные связи, чем их низкомолекулярные аналоги [1], однако причины этого недостаточно ясны.

В настоящей работе в качестве ВМКС использованы поликонденсационные фенолформальдегидные (ПОФФ) и резорцинформальдегидные (ПОРФ) смолы, содержащие оксихинолятные группировки. Эти смолы обладают слабокислотными свойствами и способны поглощать из растворов ионы металлов [2].

Поглощение ионов металлов ( $g$ , мг-экв/г) из 0,04 н. растворов нитратов меди, никеля, цинка, кадмия и кальция в зависимости от pH среды на фоне буферных ацетатных (pH 3—6) и аммиачных (pH 6—11) растворов характеризуется кривыми, приведенными на рис. 1, а. Как видно, величина  $g$  возрастает при увеличении pH, что связано с низкой кислотностью смол ПОФФ и ПОРФ. Ход кривых зависит также от степени сродства этих смол к изучаемым ионам металлов и от состояния равновесий в ацетатных и аммиачных буферных растворах. Существенное поглощение ионов металлов наблюдается только при pH > 9 (рис. 1, а). Поведение ионов кадмия аномально: величина  $g$  при pH 9 проходит через максимум. Наименьшим сродством, по-видимому, обладают ионы кальция, которые поглощаются сорбентами только при pH > 7—9.

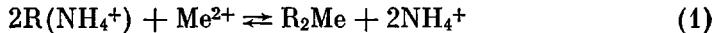
Для определения относительного сродства ионов металлов к комплексообразующим полимерам ПОФФ и ПОРФ были исследованы кривые насыщения, представляющие собой кривые зависимости  $g$  от начальной концентрации  $c_m$  ионов металлов в растворах при условии постоянства навески сорбента (0,1 г). Смолы применяли в кислотной форме. Объем раствора 20 мл. Время контакта — 1 сутки. Концентрацию ионов металлов в исходных ( $c_m$ ) и равновесных ( $t$ ) растворах определяли трилонометрически. Опыты проводили на фоне аммиачного буферного раствора при pH 10,5.

Кривые насыщения приведены на рис. 1, б. Они дают возможность найти величину  $g_\infty$  — предельное поглощение ионов металлов в условиях эксперимента. Как видно из рис. 1, б, для разных ионов металлов предельные значения  $g_\infty$  различны, что свидетельствует о различной степени использования в условиях опытов полной обменной емкости сорбентов, равной соответственно 5,7 и 5,5 мг-экв/г, для смол ПОРФ и ПОФФ. Для этих смол значения  $g_\infty$  уменьшаются в рядах: Ca > Cu ~ Zn > Cd > Ni и Cu > Ca > Cd ~ Zn > Ni.

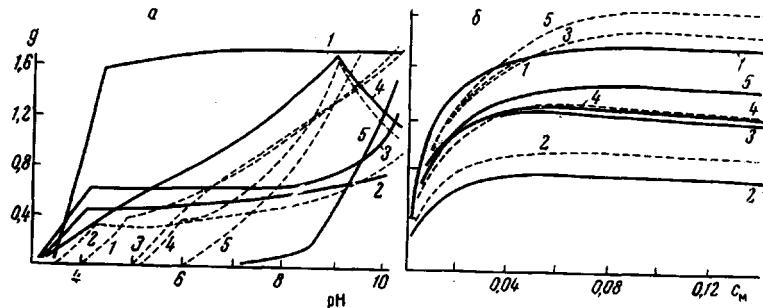
Величины  $g_\infty$  не могут непосредственно служить мерой сродства указаных ионов металлов к оксихинолятным группировкам, хотя они, конечно, имеют существенное практическое значение, поскольку характеризуют емкость данного сорбента по отношению к определенному иону металла в конкретных условиях опыта.

Полученные значения  $g_\infty$ , как и ход кривых насыщения, определяются многими факторами, в частности, теми, о которых речь шла выше при анализе кривых  $g = f(pH)$ .

Кривые насыщения дают возможность рассчитать константы равновесия ( $K$ ) реакций двойного обмена типа:



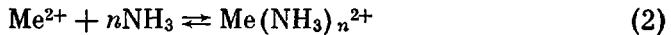
Символ  $R_2Me$  обозначает образование в фазе смолы координационных узлов с соотношением оксин: металл — 2 : 1, характерным для аналогич-



Поглощение (в зависимости от  $pH$ ) (а) и кривые насыщения (б) смол ПОФФ (сплошные линии) и ПОРФ (пунктирные линии) ионами металлов: 1 —  $Cu^{2+}$ ; 2 —  $Ni^{2+}$ ; 3 —  $Zn^{2+}$ ; 4 —  $Cd^{2+}$ ; 5 —  $Ca^{2+}$

ных низкомолекулярных комплексов [3]. Ионы аммония удерживаются в смоле силами обычного электростатического притяжения.

Поскольку эксперименты проводили в аммиачных буферных растворах ( $pH 10,5$ ), то при расчетах констант обмена были учтены равновесия:



Используя выражения для констант равновесия реакций (1) — (3), а также уравнения материального баланса по азоту и ионам двухвалентных металлов, можно составить систему алгебраических уравнений, позволяющую рассчитать неизвестные равновесные концентрации и константу обмена:

$$[NH_4^+]^2[R_2Me] = K[R(NH_4^+)]^2[Me^{2+}] \quad (4)$$

$$[NH_3][H^+] = K_{NH_3}[NH_4^+] \quad (5)$$

$$[Me(NH_3)_n^{2+}] = \beta_n[Me^{2+}][NH_3]^n \quad (6)$$

$$c_N = \sum_{n=1}^r n[Me(NH_3)_n^{2+}] + [NH_4^+] + [NH_3] + [R(NH_4^+)] \quad (7)$$

$$c_M = \sum_{n=0}^r [Me(NH_3)_n^{2+}] + [R_2Me] \quad (8)$$

В этой системе уравнений известны:  $[H^+] = h$  (из измерений  $pH$ ),  $c_N = c_{NH_4Cl} + c_{NH_3}$  (из состава буферной смеси),  $c_M$ ,  $[R_2Me] = g$ ,  $[R(NH_4^+)] = g_\infty - g$ ,  $K_{NH_3} = 5,5 \cdot 10^{-10}$  и табличные значения  $\beta_n$  для со-

ответствующих аммиакатов металлов, наиболее вероятно представленных в равновесных растворах [4].

Систему уравнений (4)–(8) удобно решить относительно величины  $[NH_3] = a$ . Форма конечного расчетного уравнения зависит от состава аммиачных комплексов для данного металла, т. е. от величин  $n = i, k, l \dots$ . Так, например, при обмене ионов меди ( $i = 4, k = 5$ ) и никеля ( $i = 5, k = 6$ ) можно использовать упрощенное уравнение

$$a^2 + a \left( \frac{\beta_i}{\beta_k} - \frac{A - km}{1 + h/K_{NH_3}} \right) - \frac{\beta_i}{\beta_k} \cdot \frac{A - im}{1 + h/K_{NH_3}} = 0, \quad (9)$$

где  $A = c_N - [R(NH_4^+)]$ ,  $m = [Me^{2+}] + \sum_{n=1}^r [Me(NH_3)_n^{2+}]$

При обмене ионов кадмия и кальция ( $i = 4, k = 5, l = 6$ ) применимо уравнение

$$\begin{aligned} a^3 + a^2 \left( \frac{\beta_5}{\beta_6} - \frac{A - 6m}{1 + h/K_{NH_3}} \right) + a \left( \frac{\beta_4}{\beta_6} - \frac{\beta_5}{\beta_6} \cdot \frac{A - 5m}{1 + h/K_{NH_3}} \right) - \\ - \frac{\beta_4}{\beta_6} \cdot \frac{A - 4m}{1 + h/K_{NH_3}} = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

При обмене ионов цинка ( $i = 4$ ) можно использовать простое уравнение

$$a - \frac{A - 4m}{1 + h/K_{NH_3}} = 0 \quad (11)$$

Рассчитав с помощью уравнений (9)–(11) величины  $a = [NH_3]$ , можно затем найти равновесные концентрации  $[NH_4^+]$  и  $[Me^{2+}]$ , необходимые для расчета константы обмена по уравнению (4). В этих расчетах концентрацию компонентов в растворах выражали в моль/мл, а в фазе смолы — в моль/г, в связи с чем константы  $K$  имеют размерность г/мл. В таблице приведены полученные нами значения  $K$  для двух исследованных полимеров.

Прежде всего, следует отметить, что рассчитанные константы обмена велики, что свидетельствует о значительном смещении равновесия (1) в сторону образования координационных соединений. При этом константы  $K$  для данного металла на различных смолах близки друг к другу.

Средние значения  $K$  для ионов меди, никеля, цинка, кадмия и кальция оказались равными  $3,0 \cdot 10^{18}, 1,8 \cdot 10^{16}, 5,1 \cdot 10^{14}, 2,0 \cdot 10^{13}, 1,4 \cdot 10^5$  (для ПОРФ) и  $5,7 \cdot 10^{18}, 1,7 \cdot 10^{16}, 5,9 \cdot 10^{15}, 2,5 \cdot 10^{13}, 2,2 \cdot 10^5$  (для ПОФФ) соответственно. Интересно сопоставить эти данные со значениями констант образования  $K_{HMS}$  низкомолекулярных комплексов оксихинолина. Для указанных ионов металлов они соответственно равны:  $2,5 \cdot 10^{23}, 5,0 \cdot 10^{18}, 5,0 \cdot 10^{16}, 2,5 \cdot 10^{13}, 1,9 \cdot 10^3$  (для кальция приведена константа образования комплекса на второй ступени) [5], т. е. уменьшаются в том же ряду металлов, что и для полимерных соединений. При этом значения  $K_{HMS}$  в общем не сильно отличаются от величины  $K$ .

Эти факты свидетельствуют о том, что рассчитанные константы равновесия  $K$  для реакции обмена (1) тесно связаны с процессами комплексообразования в фазе ВМКС. При этом, однако, необходимо иметь в виду, что константы  $K$  учитывают и другие процессы, сопутствующие основному процессу комплексообразования, в частности, они, очевидно, учитывают обычный ионный обмен, дониановское распределение ионов, необменную сорбцию ионов, набухание и т. д. Кроме того, следует учесть, что уравнение (1)

может неточно описывать стехиометрию процесса комплексообразования, в частности не учитывать возможности образования координационных узлов различного состава и строения. Наконец, при сравнении  $K$  и  $K_{\text{HMS}}$  следует иметь в виду, что они имеют различную размерность и без специальных оговорок их в принципе нельзя сопоставлять друг с другом.

Таким образом, константы  $K$  только в ограниченной степени и после соответствующего анализа могут быть использованы для оценки химического средства комплексообразующих полимеров к различным ионам металлов.

#### Константы обмена ионов аммония на ионы металлов для смол ПОРФ и ПОФФ

$\text{Me}^{2+}$	ПОРФ				ПОФФ			
	$g_{\infty}$ , ммоль/г	$c_m$ , г-экв/л	$g$ , ммоль/г	$K$	$g_{\infty}$ , ммоль/г	$c_m$ , г-экв/л	$g$ , ммоль/г	$K$
Cu	1,0	0,004	0,34	$3,0 \cdot 10^{18}$	0,94	0,004	0,37	$5,2 \cdot 10^{18}$
		0,007	0,46	$2,4 \cdot 10^{18}$		0,007	0,50	$9,2 \cdot 10^{18}$
		0,008	0,52	$3,3 \cdot 10^{18}$		0,010	0,62	$6,8 \cdot 10^{18}$
		0,010	0,54	$2,3 \cdot 10^{18}$		0,014	0,59	$2,4 \cdot 10^{18}$
		0,015	0,62	$1,9 \cdot 10^{18}$		0,015	0,68	$4,8 \cdot 10^{18}$
		0,038	0,86	$4,9 \cdot 10^{18}$				
Ni	0,48	0,005	0,27	$1,9 \cdot 10^{16}$	0,42	0,005	0,27	$3,0 \cdot 10^{16}$
		0,010	0,28	$0,6 \cdot 10^{16}$		0,010	0,28	$1,0 \cdot 10^{16}$
		0,020	0,40	$2,4 \cdot 10^{16}$		0,020	0,34	$1,3 \cdot 10^{16}$
		0,029	0,44	$2,3 \cdot 10^{16}$		0,029	0,36	$1,5 \cdot 10^{16}$
Zn	1,0	0,005	0,36	$6,3 \cdot 10^{14}$	0,64	0,004	0,31	$4,0 \cdot 10^{15}$
		0,015	0,60	$3,9 \cdot 10^{14}$		0,005	0,38	$8,6 \cdot 10^{15}$
		0,020	0,63	$3,1 \cdot 10^{14}$		0,010	0,48	$3,3 \cdot 10^{15}$
		0,032	0,80	$6,9 \cdot 10^{14}$		0,020	0,58	$7,6 \cdot 10^{15}$
Cd	0,68	0,002	0,18	$4,1 \cdot 10^{13}$	0,68	0,002	0,16	$2,1 \cdot 10^{13}$
		0,005	0,33	$2,3 \cdot 10^{13}$		0,005	0,34	$2,8 \cdot 10^{13}$
		0,007	0,36	$1,6 \cdot 10^{13}$		0,008	0,36	$1,7 \cdot 10^{13}$
		0,008	0,32	$0,9 \cdot 10^{13}$		0,010	0,42	$1,6 \cdot 10^{13}$
		0,010	0,38	$1,0 \cdot 10^{13}$		0,020	0,54	$3,0 \cdot 10^{13}$
		0,020	0,50	$1,5 \cdot 10^{13}$				
Ca	1,10	0,005	0,34	$2,6 \cdot 10^5$	0,79	0,005	0,29	$1,7 \cdot 10^5$
		0,010	0,52	$0,8 \cdot 10^5$		0,010	0,42	$1,4 \cdot 10^5$
		0,020	0,70	$1,2 \cdot 10^5$		0,020	0,54	$1,5 \cdot 10^5$
		0,028	0,76	$0,9 \cdot 10^5$		0,028	0,64	$4,1 \cdot 10^5$
		0,049	0,90	$1,3 \cdot 10^5$				

В наших условиях, по-видимому, вклад чисто ионнообменных процессов в общее изменение свободной энергии системы не велик, так как оксихинолин образует координационные связи высокой прочности. По той же причине можно ожидать преимущественного образования в фазе ВМКС характерных для оксина координационных узлов типа  $R_2Me$ . Наконец, поскольку плотности исследованных смол ПОРФ и ПОФФ близки к единице, различия в размерностях констант не имеют существенного значения.

Таким образом, рассчитанные нами константы двойного обмена  $K$  с указанными выше оговорками можно использовать в качестве меры прочности координационных связей, образуемых ВМКС с ионами металлов. Тогда, как видно из таблицы, прочность этих связей уменьшается в ряду ионов  $Cu > Ni > Zn > Cd > Ca$ , который находится в хорошем соответствии с рядом прочности низкомолекулярных комплексов оксихинолина. Из таблицы также видно, что в общем  $K < K_{\text{HMS}}$  ( $\Delta pK \sim 2-5$ ). Это различие характеризует вклад в общее изменение свободной энергии системы процессов, сопутствующих основному процессу комплексообразования на полимерах ПОФФ и ПОРФ.

## Выводы

1. Исследована зависимость поглощения из растворов ионов металлов комплексообразующими полимерами, содержащими оксихинолятные группировки, от pH и начальной концентрации раствора.

2. Рассчитаны константы двойного обмена ионов аммония на ионы меди, никеля, цинка, кадмия и кальция, уменьшающиеся в указанном ряду ионов в соответствии с уменьшением прочности координационной связи оксин — ион металла.

Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
28 IV 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, изд-во «Мир», 1967, т. 1, стр. 20.
2. В. Н. Толмачев, Н. Н. Орлова, Высокомолек. соед., **Б11**, 284, 1969.
3. Р. Берг, Применение *o*-оксихинолина в аналитической химии, ОНТИ, 1937.
4. Я. Бэррум, Образование аминнов металлов в водном растворе, Изд-во иностр. лит., 1964, стр. 295.
5. Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, изд-во «Химия», 1965, стр. 258.

## STUDIES OF REACTION OF COMPLEXING POLYMERS CONTAINING OXYQUINOLINE GROUP WITH METAL IONS

*V. N. Tolmachev, N. N. Orlova, L. I. Maksutina*

### Summary

Sorption of metal ions from solutions with polycondensation phenolformaldehyde (POPF) and resorcinolformaldehyde (PORF) resins containing oxiquinolin groups has been studies in dependence on pH and concentration. The constants of double exchange of metal ions on ammonium ions have been calculated for ions  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ( $3.0 \cdot 10^{16}$ ,  $1.8 \cdot 10^{16}$ ,  $5.1 \cdot 10^{14}$ ,  $2.0 \cdot 10^{13}$ ,  $1.4 \cdot 10^5$  for PORF and  $5.7 \cdot 10^{18}$ ,  $1.7 \cdot 10^{16}$ ,  $5.9 \cdot 10^{15}$ ,  $2.5 \cdot 10^{13}$ ,  $2.2 \cdot 10^5$  for POPF). The values show decrease of strength of coordination bonds in series of ions, the results correspond to the stability constants of the ions with 8-oxiquinolin.