

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХІІІ

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1971

УДК 541.64:542.952/954

КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ*В. Д. Копылова, Е. М. Салададзе, Г. Д. Асамбадзе*

Сетчатые полиэлектролиты на основе полиэтиленполиаминов (ПЭПА) широко используются в народном хозяйстве как анионообменники (аниониты ЭДЭ-10П, АВ-16, АН-31, АН-2Ф). Природа ионогенных групп этих соединений и их взаимное расположение таковы, что кардинально со способностью к анионному обмену, они в определенных условиях образуют координационные соединения с веществами и ионами, содержащими акцепторные группы. На это свойство слабоосновных анионитов указано в работах [1, 2]; исследовано также влияние состава раствора на равновесие сорбции ими катионов переходных металлов [3, 4].

Таблица 1

Характеристика исследуемых сетчатых полиаминов

Анионит	Обменная емкость по 0,1 н. HCl, мг-экв/г	Содержание аминогрупп, % от общей емкости				pK
		по сильно-основным группам	-NH ₂	>NH	>N	
АН-31	9,90	0,0	17,7	27,2	55,5	8,5
АВ-16	7,45	14,6	0,0	42,0	43,0	7,6
ЭДЭ-10П	8,00	14,6	0,0	29,3	58,5	7,75

В настоящем сообщении приведены результаты исследования по изучению состава и прочности координационных соединений сетчатых полиэлектролитов на основе ПЭПА с рядом катионов переходных металлов. Характеристика исследуемых соединений приведена в табл. 1.

ПЭПА — смесь индивидуальных аминов линейного строения, состав которых определяется общей формулой $NH_2(CH_2 - CH_2 - NH)_xH$, где $x = 7-8$ для отечественного ПЭПА производства Нижне-Тагильского завода. В результате побочных реакций в состав ПЭПА могут входить третичные аминогруппы, небольшое количество гидроксильных и карбоксильных групп. Сетчатые полиэлектролиты на основе ПЭПА получают спшиванием последних галогенипроизводными (чаще эпихлоргидрином). В ряде случаев при проведении поликонденсации добавляются другие компоненты (например пиридин, фенол, аммиак) [5].

В процессе поликонденсации значительная часть первичных и вторичных аминогрупп ПЭПА переходит в третичные; первичные аминогруппы в сетчатых полисшиваниях практически отсутствуют, за исключением тех случаев, когда при синтезе используется аммиак (табл. 1). Образующиеся твердые соединения обладают ограниченной набухаемостью в воде, величина которой зависит от количества спишающего агента. При набухании в воде ионогенные группы сетчатых полиаминов находятся как в свободном виде, так и в виде гидратов. Гидратная форма аминогрупп в той или иной степени диссоциирована на ионы [6, 7]. Это обуславливает возможность использования сетчатых полиаминов как анионообменников.

Отличительной особенностью как ПЭПА, так и сетчатых полиэлектролитов на его основе является чрезвычайно высокая плотность его зарядов (расстояние между аминогруппами в цепи полимера 3,7 Å) и поэтому не весь азот может быть оттитрован кислотой даже при $pH = 1,5-2$ [8, 9]. Следствием этого является нейтрализация аминогрупп сетчатых полиоснований 0,1 н. кислотой только на 70–80%. Дальнейшей нейтрализации аминогрупп препятствуют положительно заряженные протонированные аминогруппы (R_3N^+), взаимодействие с которыми приводит к понижению основности имеющихся гидратированных аминогрупп ($R_3N \dots H\bar{O}H$) и тем значительнее, чем больше степень нейтрализации α приближается к единице. Это подтверждают результаты экспериментальных данных по зависимости pK_a от α (рис. 1).

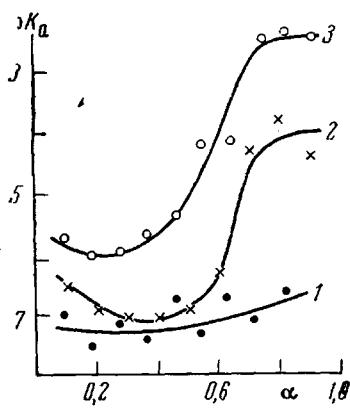
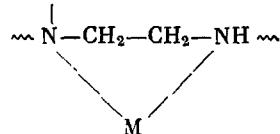


Рис. 1. Зависимость pK_a сетчатых полиаминов от степени их нейтрализации α : 1 — АН-31, 2 — АВ-16, 3 — ЭДЭ-10П

Однако близкое взаимное расположение аминогрупп в цепи сетчатого полимера не только не препятствует, а наоборот, создает благоприятные условия для синтеза координационных соединений при контакте с катионами переходных металлов, тем более, что чередование аминогрупп в цепи через этиленовый радикал обуславливает возможность образования прочных 5-членных циклов типа



При этом практически все аминогруппы сетчатых полиаминов потенциально могут принимать участие в комплексообразовании, поскольку будучи в форме свободного амина, они обладают донорными свойствами.

Исследование сетчатых полиаминов до и после контакта с катионами переходных металлов ИК-спектроскопией подтвердило образование связи N —металл. Наблюдается изменение контура полос поглощения, характерных для валентных и деформационных колебаний NH-связей, что указывает на перераспределение электронной плотности у атома азота, а следовательно, и на возникновение новой связи [10, 11].

В процессе поликонденсации большая часть вторичных аминогрупп переходит в третичные. Известно, что донорные свойства третичных аминогрупп выражены в меньшей степени, чем у первичных и вторичных

Таблица 2

Изменение количества гидратированных аминогрупп в фазе сетчатых полиаминов после образования комплексов с Cu^{2+}

Сетчатый полиамин (в гидратно-солевой форме)	Количество комплекса, мг-ион/г	Количество аминогрупп *, мг-экв/г												m	
		— NH ₂			> NH			≥ N			сумма				
		I	II	Δ	I	II	Δ	I	II	Δ	I	II	Δ		
АН-31	0,86	1,65	0,76	0,9	2,7	2,7	0,0	4,5	3,9	0,6	8,95	7,50	1,45	1,7	
ЭДЭ-10П	1,4	0,0	0,0	0,0	2,5	2,1	0,40	5,0	3,2	1,8	7,5	5,35	2,15	1,53	

* I — исходный полиамин, II — сетчатый полиамин с комплексом, Δ — изменение в содержании аминогрупп.

[12]. ИК-спектроскопия подтверждает участие азота в формировании донорно-акцепторной связи, но оставляет открытым вопрос о том, какие типы аминогрупп сетчатого полиамина входят в состав комплекса. Раздельное определение аминогрупп в рассматриваемых соединениях до и после образования комплексов с применением метода неводного титрования [13] показало, что в реакцию комплексообразования входят все типы аминогрупп (табл. 2), причем количество координируемых металлом аминогрупп m зависит от степени их нейтрализации (табл. 3). Чем выше содержание протонированных аминогрупп в фазе сетчатого полиамина, тем меньшее

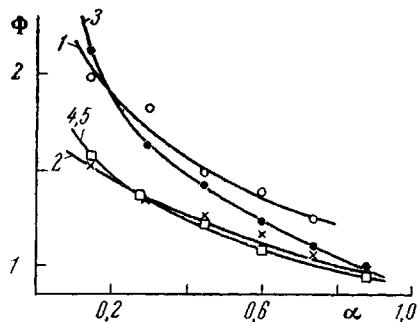


Рис. 2. Закомплексованность металлов $\Phi = c_M / [M]$ в зависимости от α анионита АВ-16:
1 — Cu^{2+} , 2 — Ni^{2+} , 3 — Co^{2+} , 4 — Zn^{2+} ,
5 — Cd^{2+}

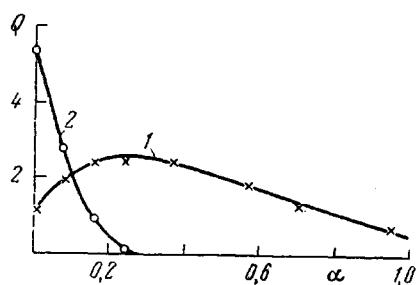


Рис. 3. Влияние степени нейтрализации аминогрупп анионита АН-31 на сорбцию Cu^{2+} вследствие комплексообразования (1) и осаждения (2)

количество аминогрупп координируется с одним ионом металла. И это понятно, поскольку протонированные аминогруппы координационных соединений с металлами не образуют [14]. Закомплексованность металла сетчатыми полиаминами также является функцией состояния ионогенных групп (рис. 2). Самая низкая закомплексованность характерна для солевой формы сетчатого полиамина, которая теоретически совсем не должна давать координационных соединений. Процесс комплексообразования в этом случае является следствием, во-первых, наличия некоторого количества аминогрупп в гидратированном состоянии, так как $\alpha = 1$ для сетчатых полизелектролитов на основе ПЭПА достигается с трудом, и, во-вторых, — частичного гидролиза протонированных аминогрупп по схеме $\text{R}_3\text{NH}^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{R}_3\text{N} \dots \text{HOH} + \text{H}^+$ (1) (черта над формулой указывает твердую фазу анионита) и уже гидратированные аминогруппы вступают в реакцию с катионами переходных металлов M^{2+} , например для

Таблица 3

Координируемое Cu^{2+} количество аминогрупп в зависимости от ионного состава сетчатого полиамина

Сетчатый полiamин	$\alpha, \%$	Количество комплекса, мг-ион/г	Количество аминогрупп *, мг-экв/г			m
			I	II	Δ	
АН-31	100	0,51	0,48	0,24	0,24	0,47
	60	0,68	1,56	0,96	0,60	0,88
	20	0,86	8,95	7,50	1,45	1,7
ЭДЭ-10П	80	0,48	2,80	2,56	0,24	0,51
	50	1,40	7,5	5,35	2,15	1,53
	30	1,65	8,6	5,6	3,0	1,82

* I, II и Δ — те же, что и в табл. 2.

гидратированных катионов этот процесс может быть выражен уравнением

$$m \text{R}_3\text{N} \dots \text{HOH} + [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{R}_3\text{N})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-m}]^{2+} + 2m \text{HOH} \quad (2)$$

Образование координационных соединений $[\text{M}(\text{R}_3\text{N})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-m}]^{2+}$ смещает равновесие реакции (1) вправо, в результате чего в присутствии металла-комплексообразователя степень гидролиза солевых форм исследуемых соединений выше и, как следствие, кислотность контактирующих растворов больше, чем в их отсутствие. С уменьшением количества протониро-

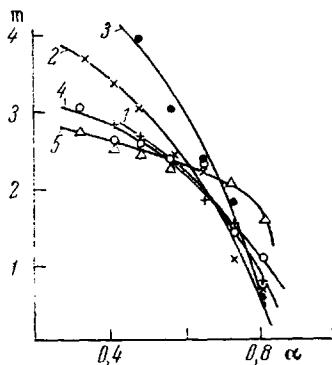


Рис. 4. Количество координируемых металлом аминогрупп анионита ЭДЭ-10П в зависимости от степени его протонирования. Пояснение кривых см. рис. 2

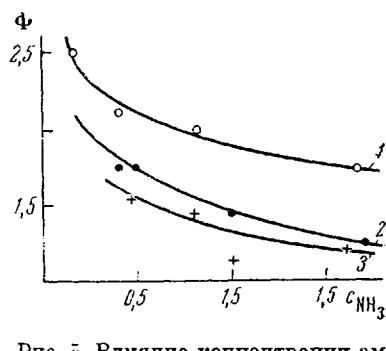


Рис. 5. Влияние концентрации амиака в растворе на закомплексованность Cu^{2+} (1), Cd^{2+} (2) и Ni^{2+} (3) анионитом АВ-16 (исходная концентрация металла 0,05 моль/л)

ванных аминогрупп закомплексованность металла возрастает до определенного предела, выше которого наряду с комплексообразованием наблюдается образование осадков гидроокисей и основных солей из-за высокого значения pH в твердой фазе (в отсутствие протонированных аминогрупп pH в фазе сетчатого полиамина достигает значения 10–11).

Таким образом, помимо анионного обмена в фазе сетчатых полизелектролитов могут проходить две конкурирующие реакции: комплексообразование и образование осадка. Доля каждой из этих реакций зависит от соотношения гидратированных и протонированных аминогрупп и от состава раствора.

Протонирование части аминогрупп понижает pH в фазе сетчатого полизелектролита, уменьшая вероятность образования осадка; сорбция металла за счет комплексообразования при этом возрастает (рис. 3) [15]. Оптимальными условиями для образования координационных соединений гидратированных катионов переходных металлов в фазе сетчатых полиаминов является примерно 40–50%-ное содержание протонированных аминогрупп.

При наличии металла-комплексообразователя проходит реакция (2), уменьшается диссоциация гидратированной формы амина и концентрация OH-групп уменьшается тем в большей степени, чем больше аминогрупп полимера принимает участие в комплексообразовании. ИК-спектроскопия подтверждает это, поскольку интенсивность полосы поглощения, характерной для деформационных колебаний OH-групп (870 cm^{-1}), уменьшается или эта полоса совсем исчезает.

При 40–60%-ном содержании протонированных аминогрупп металл координируется с 2–3 аминогруппами. В этих условиях наиболее вероятно относительно равномерное распределение протонированных аминогрупп в цепи полимера (через одну гидратированную аминогруппу). Координация металлом 2–3 аминогрупп указывает на то, что при введении комп-

лексообразователя в фазу сетчатого полиамина несколько его лигандных групп, находящихся в соседних цепях полимера, попадают в сферу действия металла из-за высокой плотности упаковки ионита. Это сопровождается сменой конформаций продольных цепей анионита для ориентации лигандных групп вокруг координационного центра при формировании пространственных структур, обеспечивающих образование устойчивого комплекса. Смена конформаций сопровождается затратой энергии, и, как следствие, константа устойчивости комплексов, образующихся в фазе сетчато-

Таблица 4

**Логарифмы \bar{K}_y комплексов некоторых металлов с сетчатыми
полиаминами**
(Данные потенциометрического титрования)

Сетчатый полиамин	$\lg K_y^*$ для $m = 2$				
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
ПЭПА	10,8	9,63	8,14	8,6	7,6
АН-31Г	5,20	3,55	3,54	3,45	3,43
AB-16	7,04	4,39	6,10	4,54	4,35
ЭДЭ-10П (1)	5,15	3,32	3,25	3,20	3,00
ЭДЭ-10П (2)	5,73	4,40	4,15	4,05	4,04

* Среднее из 3 измерений.

Таблица 5

**Состав комплексов Cu^{2+} в фазе сетчатого полизелектролита AB-16, полученных при
его контакте с аммиакатом различной концентрации
(0,5 г + 50 мл раствора)**

Контактирующий раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m(\text{NO}_3)_2]$ моль/мл			Сорбировано, мг-ион/г			Состав комплекса в фазе AB-16	$\lg \bar{K}_y$
$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{NH}_3]$	m	Cu^{2+}	NH_3	$Q_{\text{Cu}}/Q_{\text{NH}_3}$		
0,05	0,1	4	3,56	6,45	1 : 1,8	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_{1,8}(\text{R}_3\text{N})_{2,2}$	6,79
0,05	0,29	4	3,20	6,65	1 : 2,0	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{R}_3\text{N})_2$	7,05
0,05	0,75	4	2,9	8,2	1 : 2,8	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_{2,8}(\text{R}_3\text{N})_2$	7,55
0,05	1,46	5	2,5	7,5	1 : 3,02	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{R}_3\text{N})_2$	7,86

го полизелектролита, меньше, чем комплексов с их линейными полимерными аналогами. Сказанное иллюстрирует табл. 4, в которой приведены константы устойчивости комплексов \bar{K}_y некоторых переходных металлов с ПЭПА и анионитами на его основе. С ПЭПА образуются значительно более устойчивые комплексы, чем с сетчатыми полиоснованиями на его основе (сопоставлены значения \bar{K}_y при координации металлом двух лигандных групп полиоснования). С увеличением степени протонирования среднестатистический состав координационного узла изменяется, уменьшается его координационная насыщенность лигандными группами сетчатого полиамина (рис. 4) и уменьшается прочность полимерных комплексов.

В условиях, исключающих образование осадков, координационные свойства непротонированных сетчатых полиаминов выражены максимально, так как при этом концентрация аминогрупп в координационно-активной форме максимальна и все они чередуются через этиленовый радикал, т. е. реализуется возможность образования хелатов этилендиаминового типа по цепи полимера. Такие условия создаются при контакте гидратной формы сетчатых полиаминов ($\text{R}_3\text{N} \dots \text{HOH}$) с растворами аммиачных,

Таблица 6
Величины $\lg \bar{K}_y$ комплексов некоторых металлов с сетчатыми полиаминами, полученными контактом с этилендиаминатами (метод конкурирующих реакций)

Конкурирующий комплекс	AH-31			AB-16			ЭДЭ-10П			
	K_y	K_p	$\lg K_y^*$ [M(ЭД) (R _a N) ₂]	$\lg K_M^{**}$ (R _a N) ₂	K_p	$\lg \bar{K}_y$ [M(ЭД) (R _a N) ₂]	$\lg \bar{K}_M(R_aN)_2$	K_p	$\lg \bar{K}_y$ [M(ЭД) (R _a N) ₂]	
Cu	19,6 ¹⁾	0,22	18,88	8,30	0,65	19,41	8,78	0,035	18,25	7,64
Ni	14,0 ⁶	0,45	13,71	6,08	0,16	13,26	5,61	0,51	13,76	6,11
Zn	10,37	2,1	10,21	4,97	2,05	10,69	4,97	1,20	10,45	4,73
Ca	10,02	1,05	10,61	5,11	0,88	18,32	5,04	0,35	10,11	4,65

* Константа устойчивости комплексов со смешанными лигандами: этилендиаминамина (ЭД) и полиамина R_aN.
** Константа устойчивости комплексов с полимерными лигандами.

этилендиаминовых и других амино-комплексов катионов переходных металлов.

Состав комплексов зависит от концентрации металла и аммиака в растворе. При небольшой избыточной концентрации аммиака в растворе металл координирует 2–3 аминогруппы сетчатого полиоснования; это указывает на то, что помимо координации двух соседних аминогрупп цепи с образованием пятичленного цикла происходит образование донорно-акцепторной связи с аминогруппами, расположенными в других цепях, т. е. также образуются межцепные комплексы. С увеличением избытка аммиака в растворе равновесие реакции (2) смещается влево, закомплексованность металла сетчатым полиамином падает (рис. 5). Количество координируемых металлом аминогрупп стабилизируется и становится равным двум. В этих условиях в фазе сетчатого полиамина образуются в основном хелатные комплексы этилендиаминового типа, вероятность образования межцепных комплексов уменьшается, и как следствие, устойчивость полимерного комплекса с увеличением концентрации аммиака в растворе возрастает (табл. 5).

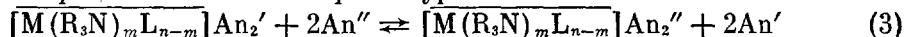
При контакте сетчатого полиамина с этилендиаминатами переходных металлов константа равновесия K_p реакции (2), как правило, меньше единицы (табл. 6). Это указывает на образование в твердой фазе менее прочного комплекса, чем комплекса, находящегося в растворе. Замещение части молекул этилендиамина аминогруппами полиамина происходит вследствие большей концентрации этилендиаминовых группировок в твердой фазе по сравнению с их концентрацией в растворе. В этих условиях в фазе сетчатого полиамина образуются только хелатные комплексы этилендиаминового типа, и поэтому их прочность выше, чем при образовании полимерных комплексов в других условиях (табл. 4, 5). Однако они имеют меньшую прочность по сравнению с соответствующими этилендиаминатами, что вполне закономерно: несмотря на одинаковую природу комплекса в фазе сетчатого

полиамина хелатный цикл образуется вследствие взаимодействия с вторичными и третичными аминогруппами, донорные свойства которых выражены в значительно меньшей степени, чем у первичных аминогрупп этилендиамина.

Из экспериментальных данных следует, что прочность полимерных комплексов с исследуемыми металлами падает в ряду $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} \geq \text{Zn}$, который находится в соответствии с прочностью комплексов указанных металлов, координируемых через азот [16, 17]. Сопоставление координационных свойств исследуемых анионитов показывает, что все они образуют примерно одинаковые по устойчивости комплексы с катионами переходных металлов. Небольшая разница K , обусловлена различным соотношением в содержании первичных, вторичных и третичных аминогрупп. Приведенные в таблицах значения констант устойчивости верны только для данных партий сетчатых полиаминов. Для других партий сорбционный ряд и основные закономерности сохраняются, но не соблюдаются абсолютные значения констант устойчивости, так как состав и строение сетчатых полиаминов непостоянны не только из-за условий синтеза, но и вследствие непостоянства структуры исходных ПЭПА. Следствием этого являются большие колебания не только в анионообменных, но и в координационных свойствах сетчатых полиаминов (табл. 4, ЭДЭ-10П, партии 1 и 2).

Стереохимия образующихся в твердой фазе комплексов будет искажена по сравнению с комплексами, находящимися в растворе. Во-первых, металл, как правило, будет координационно ненасыщен аминогруппами сетчатого полизелектролита из-за трехмерной структуры последнего. Во-вторых, структура сетчатого полиамина уже в определенной степени обуславливает стереохимию твердых комплексов. Как уже было сказано, наиболее стабильный комплекс образуется, если металл координирует две соседние аминогруппы. При контакте сетчатого полиамина с гидратированными катионами переходных металлов в его фазе будет образовываться комплекс состава $[\text{M}(\text{R}_3\text{N})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-m}] \text{An}_2$ (где An — анион); если же полимерный комплекс образуется при контакте сетчатого полиамина с аммиакатами или этилендиаминатами, в состав внутренней координационной сферы входят аминогруппы полимера и аммиак или этилендиамин соответственно, т. е. образуется смешанный комплекс состава $[\text{M}(\text{R}_3\text{N})_m\text{L}_{n-m}] \text{An}_2$. Для ионов Cu^{2+} , которые обладают большим сродством к сетчатым полизелектролитам на основе ПЭПА, в этих условиях наиболее вероятна квадратная стереохимия, так как этот ион имеет d^9 -конфигурацию.

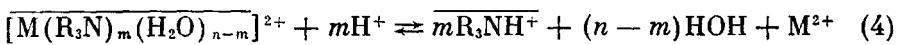
Для комплексов других переходных металлов ($\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$) характерна октаэдрическая или тетрагональная структура, которая в сетчатом полизелектролите из-за стерических факторов в значительной степени искажается. Практически при всех условиях во внешнюю координационную сферу входят анионы, находящиеся в растворе; они наряду с другими ионогенноподсвязанными анионами вступают в реакцию анионообмена. Схематично этот процесс может быть выражен уравнением



Следствием этого обменной емкость по соли сетчатых полисоснований, в фазе которых имеется комплекс, не только не уменьшается, но в ряде случаев и увеличивается, что также может быть использовано на практике для получения анионообменника с повышенной обменной емкостью по сильноосновным группам (табл. 7) [18].

Полимерные комплексы, образующиеся в фазе сетчатых полиаминов, устойчивы и практически не разрушаются при контакте с растворами многих соединений, склонных к координации с катионами переходных металлов: оксалатом, тертратом, цитратом, глицином, этилендиамином; исключение составляет трилон-Б, при контакте с которым полиаминный комплекс разрушается практически полностью [19]. В избытке кислоты

($\text{pH} > 1$) комплексы переходных металлов с сетчатыми полиаминами также разрушаются, так как происходит реакция



и обменная емкость по кислоте сетчатых полиаминов, в фазе которых имеется комплекс $[\text{M}(\text{R}_3\text{N})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-m}]^{2+}$, не изменяется или увеличивается пропорционально числу лигандных групп L, входящих в состав комплекса $[\text{M}(\text{R}_3\text{N})_m\text{L}_{n-m}]^{2+}$.

Исключение составляет комплекс, полученный при контакте Co^{2+} с исследуемыми соединениями; вследствие чрезвычайно высокой устойчивости комплексов трехвалентного кобальта по сравнению с двухвалентным происходит окисление соединений последнего под действием кислорода воз-

Таблица 7
Обменная емкость по соли сетчатых полигидрофосфатов в отсутствие и при наличии комплексов

Сетчатый полигидрофосфат	Комплекс с ионом	$\alpha, \%$	Количество комплекса в фазе полигидрофосфата, мг-экв/г	Обменная емкость по 0,1 н. NaCl , мг-экв/г	
				исходная	с комплексом
АН-31	Cu^{2+}	25	1,78	1,76	2,73
		50	1,08	2,56	3,25
		75	0,58	3,26	3,34
		85	0,37	3,87	3,58
		50	0,41	0,49	1,13
ЭДЭ-10П	Co^{2+}				

духа. Комплекс Co^{3+} практически не разрушается даже при контакте с концентрированными кислотами.

Из (2) следует, что закомплексованность металлов сетчатыми полигидрофосфатами зависит не только от природы аминогрупп и их концентрации в последнем, но и от состава контактирующего раствора. Одним из основных факторов, влияющих на образование координационных соединений, является прочность водородной связи у азота аминогрупп полигидрофосфата ($\text{R}_3\text{N} \dots \text{HOH}$). Последняя является функцией состава раствора, в частности его ионной силы, а также температуры эксперимента. Увеличение ионной силы раствора ослабляет водородную связь у азота аминогрупп, и закомплексованность металла возрастает. Влияние ионной силы раствора тем заметнее, чем меньше прочность образующегося в фазе полигидрофосфата комплекса, так как при меньшей устойчивости комплекса для смещения равновесия реакции (2) вправо большее значение будет иметь прочность водородной связи. Если прочности координационной и водородной связи несоизмеримы, то наличие последней мало влияет на образование комплекса; когда же координационная и водородная связи близки по прочности, последняя имеет большее значение при образовании комплексов. Так, прочность комплексов Cu^{2+} с сетчатыми полигидрофосфатами повышается в ряду при контакте с растворами $\text{Cu}^{2+} < [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} < [\text{Cu}(\text{ЭД})_2]^{2+}$ и увеличение ионной силы μ с 0,1 до 1 приводит к возрастанию сорбции Cu^{2+} на 85, 20 и 14% соответственно (табл. 8). Такое влияние ионной силы раствора на закомплексованность металла сетчатыми полигидрофосфатами может найти практическое применение для извлечения некоторых металлов указанными соединениями из растворов с высокой ионной силой.

Увеличение температуры эксперимента неоднозначно влияет на закомплексованность металла сетчатыми полигидрофосфатами, так как при этом уменьшается прочность как водородной, так и координационной связей. Тем не менее с увеличением температуры закомплексованность металла

Таблица 8

Влияние ионной силы раствора на закомплексованность металла сетчатыми полиаминами

Сетчатый полиамин	Контактирующий раствор	$\lg \bar{K}_Y$ комплекса	Сорбция Cu^{2+} , мг-экв/г		Увеличение сорбции, %
			$\mu^* = 0,1$	$\mu = 1$	
AH-31 ($\text{R}_3\text{NH}^+/\text{R}_3\text{N} = 1/1$)	Нитрат меди	5,20	1,48	2,73	85
AH-31 (гидратная форма)	Аммиакат меди	6,78	3,0	3,6	20
То же	Этилендиаминат меди	8,30	0,85	0,97	14

* μ — ионная сила раствора.

Таблица 9

Тепловой эффект при образовании $[\text{Cu}(\text{R}_3\text{N})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и термодинамическая характеристика реакции комплексообразования

Темпера- тура, °C	K_p	$\lg K_Y$	$\lg \bar{K}_Y$	ΔZ , кал/моль	$\Delta H = \frac{(\lg \bar{K}_Y_2 - \lg \bar{K}_Y_1) T_1 T_2 / 4,57}{(T_2 - T_1)}$, кал/моль	$\Delta S_{20^\circ} = \frac{\Delta H + \Delta Z}{T}$, кал/град·моль
20	2,90	12,67	13,13	17 700	$\Delta H = -11\ 200$	
40	10,90	11,67	12,71	16 200	$\Delta S = +21$	
60	22,90	10,74	12,10	18 200		

Таблица 10

Сорбция металлов анионитом АВ-16

α , %	Сорбировано металла, мг-экв/г					
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Ag^{1+}
100	1,48	0,69	0,29	0,23	0,27	1,29
50	4,75	2,85	3,15	3,25	4,5	4,5
0 *	4,50	1,80	1,62	4,20	0,98	0,36

* При $\alpha = 0$ сорбцию осуществляли из растворов аммиакатов (избыточная концентрация $\text{NH}_3 = 0,5$ мг-моль/л).

сетчатыми полиэлектролитами на основе ПЭПА возрастает и, следовательно, прочность водородной связи $\text{R}_3\text{N}\dots\text{HOH}$ уменьшается в большей степени, чем координационной $\text{N}:\text{M}$. Однако пропорциональной зависимости здесь нет. Так, в табл. 9 приведены данные по влиянию температуры на константу равновесия реакции



и прочность комплекса в фазе сетчатого полиамина. Как следует из этих данных, увеличение температуры с 20 до 40° увеличивает константу равновесия в 3,85 раза, а с 40 до 60° — только в 2,1 раза. Константа же устойчивости понижается в основном, вероятно, за счет составляющей $\text{Cu}(\text{NH}_3)_{4-m}$. Рассчитанные из этих данных величины ΔZ , ΔH и ΔS позволяют характеризовать указанную реакцию как экзотермическую ($\Delta H = -11\ 200$ кал/моль). Положительное изменение энтропии показывает, что монодентантные лиганды заменяются полидентантными, что подтверж-

дает образование в фазе ионита хелатов этилендиаминового типа. На значительный вклад водородной связи в образование комплексов указывает и ИК-спектроскопия. В процессе комплексообразования наблюдается смещение полос валентных колебаний OH-групп в область высоких частот (3300 — 3400 см^{-1}), а деформационных — в низкочастотную область (1640 — 1670 см^{-1}), что соответствует общепринятым представлениям при разрыве водородной связи [20].

Способность сетчатых полиаминов образовывать координационные соединения с катионами переходных металлов может быть широко использована в практических целях для концентрирования и разделения переходных металлов, удаления их следов из растворов металлов, для которых образование координационных соединений с азотом нехарактерно. Сказанное иллюстрирует табл. 10, где приведены результаты сорбции катионов ряда металлов из растворов солей, в которых они находятся в гидратированном состоянии, и из растворов их комплексов. Экспериментальные результаты по сорбции следов переходных металлов из растворов солей щелочных и щелочно-земельных элементов (соотношение концентраций $1 : 10\,000$), проведенной в динамических условиях, показали, что в этих условиях катионы Cu^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} извлекаются полностью.

Методика эксперимента

Синтез координационных соединений сетчатых полиаминов с катионами переходных металлов проводили в статических условиях при весовом соотношении сетчатый полиамин : раствор = $1 : 100$ и при атмосферном давлении и комнатной температуре, за исключением тех экспериментов, целью которых было исследование влияния температуры на процесс комплексообразования. Время, необходимое для установления равновесия в системе, составляло 48 час. и более. Общее содержание аминогрупп в фазе сетчатого полиамина определяли элементарным анализом. Равномерное определение первичных, вторичных и третичных аминогрупп проводили титрованием 0,1 н. раствором хлорной кислоты в среде безводной уксусной кислоты по методике [13].

Определение состава и прочности комплексов потенциометрическим методом состояло в следующем. Серию навесок сетчатого полиамина в OH-форме по 0,5 г каждая заливали 50 мл раствора азотной кислоты, содержание которой изменяли от 0 до 12 мг-экв/г анионита с интервалами в 0,5 мг-экв/г анионита. Ионная сила μ во всем эксперименте оставалась постоянной и была равна 1 (NaNO_3). После установления равновесия (10 суток) в растворе определяли pH на потенциометре типа ЛПУ-01 (холодное потенциометрическое титрование сетчатого полиамина). Для определения состава и прочности комплекса потенциометрическое титрование полиамина проводили в присутствии различной концентрации соли переходного металла. В равновесном растворе определяли pH и концентрацию переходного металла трилонометрическим методом [21].

При определении состава и прочности комплекса металла с сетчатым полигидроксиполиамином методом конкурирующих реакций в исходном и равновесном растворе определяли не только концентрацию металла, но и вспомогательного лиганда (ацилометрический метод с индикатором бромфенол синий).

Основные термодинамические функции процессов комплексообразования в исследуемых системах определяли косвенным путем при помощи изобары химической реакции на основании данных о константах равновесия, измеренных при 20, 40 и 60° и $\mu = 1$.

ИК-спектры поглощения исследуемых объектов были сняты на приборах систем Hilger (область 700 — 4000 см^{-1}) и Hitachi (область 700 — 200 см^{-1}). Образцы готовили в виде суспензий во фторированном масле для области пропускания призм LiF и CsI и вазелиновом масле для области пропускания KBr. Отнесение полос к колебаниям связей N—H, N—C, M—N в ИК-спектрах соединений металлов — полигидроксиполиамин проводили по литературным данным.

Исследование координационных свойств сетчатых полиаминов проводили по отношению к катионам Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} , которые использовали в виде растворов нитратов (за исключением сульфита цинка); растворы готовили растворением определенных навесок соответствующих солей марки х.ч.

Выводы

1. Сетчатые полиэлектролиты на основе полиэтиленполиаминов, образуют координационные соединения при контакте с катионами переходных металлов.

2. Состав и прочность полимерных комплексов являются функцией состояния ионогенных групп сетчатого полиамина и состава раствора. Мак-

симальные координационные свойства проявляет сетчатый полиамин в форме основания в условиях, исключающих образование осадков. При этом образуются в основном полимерные хелаты этилендиаминового типа, прочность которых коррелируется с прочностью низкомолекулярных аналогов.

3. Закомплексованность металлов сетчатыми полиаминами зависит от природы металла, его концентрации, ионной силы и pH раствора и температуры эксперимента. В определенных условиях координационные свойства сетчатых полиаминов могут быть использованы для концентрирования и разделения переходных металлов, для удаления их следов из растворов соединений, не способных к образованию координационных соединений с азотом.

Научно-исследовательский
институт пластмасс

Поступила в редакцию
10 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Susman, J. Nachod, *Ion Exchange*, New York, 1949.
2. J. Andelin, N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5413, 1953.
3. К. М. Салладзе, З. Г. Демонтирик, З. В. Климова, Сб. Исследование в области ионообменной хроматографии, Изд-во АН СССР, 1957, стр. 48.
4. Г. В. Муромцева, К. М. Ольшанова, К. М. Салладзе, В. Д. Копылова, Сб. Исследование ионообменных материалов, изд-во «Наука», 1964, стр. 108.
5. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
6. T. Moog, T. Winmill, *J. Chem. Soc.*, **101**, 1635, 1912.
7. E. Grunwald, A. Loewenstein, S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, **27**, 630, 1957.
8. H. Thiele, K. Gronan, *Makromolek. Chem.*, **59**, 207, 1963.
9. F. Scheperd, J. K. Kitchen, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2448.
10. М. С. Баринок, Н. С. Бухарева, *Ж. физ. химии*, **41**, 525, 1967.
11. М. С. Баринок, Н. С. Бухарева, Л. В. Коновалов, Н. Г. Ярославский, Сб. Проблемы современной химии координационных соединений, Изд-во ЛГУ, 1968, стр. 129.
12. Д. Льюис, Р. Уилкинс, Современная химия координационных соединений, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. В. Д. Копылова, К. М. Салладзе, Г. Д. Асамбадзе, *Ж. аналит. химии*, **24**, 1727, 1969.
14. Я. Бьерум, Образование аминов в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
15. Г. Д. Асамбадзе, В. Д. Копылова, К. М. Салладзе, Сб. Химически активные полимеры и их применение, изд-во «Химия», 1969, стр. 105.
16. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1959.
17. H. Irving, R. Williams, *Natura*, **162**, 746, 1948; *J. Chem. Soc.*, 1953, 3192.
18. S. Nonogaki, S. Makishima, J. Jones, *J. Phys. Chem.*, **62**, 601, 1958.
19. В. Д. Копылова, И. Н. Морева, Труды Московского кооперативного института, изд-во «Центрсоюз», 1969, стр. 124.
20. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, изд-во «Мир», 1966.
21. Р. Пршибиль, Комплексоны в химическом анализе, Изд-во иностр. лит., 1955.

THE COORDINATION PROPERTIES OF NETWORK POLYELECTROLYTES PREPARED FROM POLYETHYLENEPOLYAMINES

V. D. Kopytlova, K. M. Saldadze, G. D. Asambadze
Summary

Network polyelectrolytes prepared from polyethylenepolyamines besides anionic exchange capacity have donor properties and adsorb substances and ions containing acceptor groups from their solutions. The composition and stability of the resulting coordination compounds is a function of the state of ionogenic groups and the solution composition. Network polyamines in the basic form preventing precipitation have the strongest coordination properties. The formation of interchain complexes is characteristic for network polyamines containing 50% protonated amino-groups. The capacity of metals to form complex compounds depends on the concentration and nature of the metal. This capacity decreases in the sequence $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$.

The capacity also depends on the ionic strength, pH and temperature at which the experiment is carried out.