

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
НА ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИХ  
КОМПЛЕКСУЮЩИЕ ГРУППИРОВКИ**

***B. H. Толмачев, Л. В. Мирошник, Е. А. Чайкина,  
Л. С. Гальбрайх***

Производные цианурцеллюзы, содержащие остатки иминодиуксусной (ЦИМДУ), антракиловой (ЦАН) и *o*-аминофениларсиновой (ЦАФАР) кислот, обладают кислотными и комплексообразующими свойствами. Наши исследования показали, что эти вещества способны поглощать ионы металлов из растворов [1, 2]. Однако подробное количественное исследование этого процесса до сих пор не проведено.

Представлялось интересным получить данные, с помощью которых можно было охарактеризовать прочность координационных связей, образуемых функциональными группами производных целлюлозы с ионами металлов. С этой целью было исследовано поглощение ионов меди, никеля, цинка, кобальта, кадмия, марганца, кальция и железа (III) из растворов их хлоридов веществами ЦИМДУ, ЦАН и ЦАФАР.

В первой серии экспериментов изучали поглощение указанных ионов металлов в зависимости от pH среды. Для примера на рис. 1 приведена зависимость величины поглощения  $g$  для соединения ЦИМДУ. Подобные графики получены и для остальных сорбентов. Они показывают, что связывание ионов металлов возрастает при увеличении pH среды. Это обусловлено главным образом увеличением степени диссоциации ионогенных групп, что способствует образованию координационных связей. При  $\text{pH} >$

$> 10$  величина  $g$  стремится к полной обменной емкости данного сорбента.

Во второй серии экспериментов было исследовано поглощение ионов металлов в зависимости от их начальной концентрации

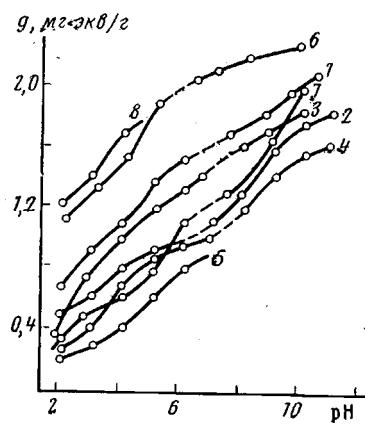


Рис. 1

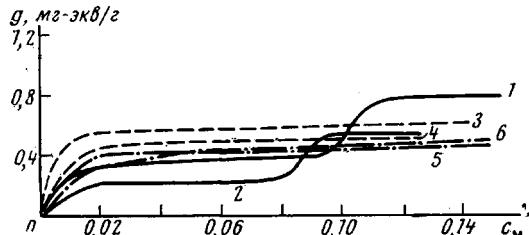


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость поглощения ионов металлов соединением ЦИМДУ от pH среды:  
1 —  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2 —  $\text{Ni}^{2+}$ ; 3 —  $\text{Zn}^{2+}$ ; 4 —  $\text{Cd}^{2+}$ ; 5 —  $\text{Mn}^{2+}$ ; 6 —  $\text{Co}^{2+}$ ; 7 —  $\text{Ca}^{2+}$ ; 8 —  $\text{Fe}^{3+}$

Рис. 2. Кривые насыщения ЦИМДУ (1, 2), ЦАН (3, 4) и ЦАФАР (5, 6) ионами металлов: 1, 3, 5 —  $\text{Cu}^{2+}$ , 2, 4, 6 —  $\text{Ni}^{2+}$

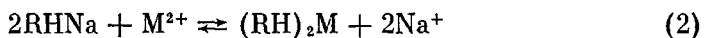
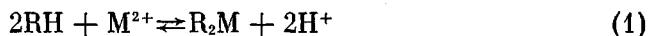
см в растворе при условии постоянства навески сорбента (0,1 г) и pH в пределах 4—6 (объем раствора 20 мл, время контакта 1 сутки). На рис. 2 для примера приведены полученные кривые насыщения для ионов меди и никеля. На сорбенте ЦИМДУ они для всех изученных ионов имеют две ступени поглощения. Кривые насыщения позволяют определить предельную концентрацию ионов металлов  $g_\infty$ , поглощаемых навеской сорбента в данных условиях. Значения  $g_\infty$  приведены в таблице.

Значения констант равновесия для соединений ЦИМДУ, ЦАН и ЦАФАР

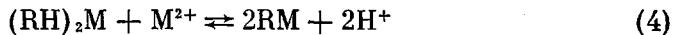
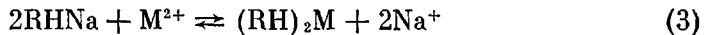
M <sup>2+</sup>	ЦИМДУ				ЦАН		ЦАФАР	
	g <sub>∞</sub> <sup>I</sup>	K <sub>Na</sub> <sup>M</sup>	g <sub>∞</sub> <sup>II</sup>	K <sub>H</sub> <sup>M</sup>	g <sub>∞</sub>	K <sub>H</sub> <sup>M</sup>	g <sub>∞</sub>	K <sub>Na</sub> <sup>M</sup>
Cu	0,4	3,8·10 <sup>-4</sup>	0,5	3,9·10 <sup>-5</sup>	0,5	1,2·10 <sup>-5</sup>	0,32	1,4·10 <sup>-3</sup>
Co	0,32	3,9·10 <sup>-3</sup>	0,53	1,8·10 <sup>-7</sup>	0,4	7,4·10 <sup>-7</sup>	0,33	1,1·10 <sup>-4</sup>
Zn	0,4	5,8·10 <sup>-4</sup>	0,45	5,5·10 <sup>-8</sup>	0,6	1,1·10 <sup>-9</sup>	0,24	1,5·10 <sup>-3</sup>
Ni	0,26	2,4·10 <sup>-4</sup>	0,3	8,6·10 <sup>-10</sup>	0,45	3,9·10 <sup>-10</sup>	0,24	1,8·10 <sup>-4</sup>
Ca	0,22	6,3·10 <sup>-4</sup>	0,38	1,8·10 <sup>-12</sup>	0,35	4,2·10 <sup>-12</sup>	0,34	8,2·10 <sup>-4</sup>
Cd	0,3	3,4·10 <sup>-4</sup>	0,2	1,7·10 <sup>-12</sup>	0,25	9,5·10 <sup>-8</sup>	0,2	2,6·10 <sup>-3</sup>

В дальнейших расчетах принималось во внимание, что в исходном состоянии сорбенты находились в смешанной форме: водородной  $g_H$  и натриевой  $g_{Na}$ . Для ЦИМДУ, ЦАН и ЦАФАР величины  $g_H$  и  $g_{Na}$  соответственно равны (мг-экв/г): 0,5 и 0,4; 0,7 и 0,1; 0,6 и 0,3.

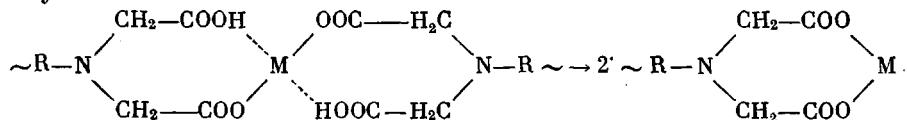
Одноступенчатый характер кривых насыщения для ЦАН и ЦАФАР свидетельствует об одном этапе комплексообразования в изученной области см. Поскольку для ЦАН равновесные растворы заметно подкислялись, а для ЦАФАР этого не наблюдалось, можно предположить, что связывание ионов металлов идет соответственно по следующим реакциям обмена:



Для соединения ЦИМДУ можно предположить два этапа комплексообразования



в соответствии с наблюдаемым изменением pH растворов. На втором этапе происходит замещение ионов водорода и изменение состава координационного узла



что возможно при избытке в растворах ионов  $M^{2+}$ .

При расчете констант равновесия реакций (1)–(4) учитывали процессы гидролиза ионов металлов



и возможность образования ионами меди, кобальта, цинка и кадмия монохлор-комплексов



Вид расчетного уравнения для определения констант равновесия зависит от вида исходных уравнений (1)–(6), используемых для этих расчетов. Например, для равновесий (3), (5) и (6) можно составить систему уравнений

$$[Na^+]^2[(RH)_2M] = K_{Na}^M[RHNa]^2[M^{2+}] \quad (7)$$

$$[M^{2+}][Cl^-] = K_1[MCl^+] \quad (8)$$

$$[M^{2+}][OH^-] = K_2[MOH^+] \quad (9)$$

$$c_M = [M^{2+}] + [MCl^+] + [MOH^+] + [(RH)_2M] \quad (10)$$

$$c_{Cl} = [Cl^-] + [MCl^+], \quad (11)$$

решение которой относительно  $[MCl^+] = n$  приводит к выражению

$$K_2n^2 - (K_2m + K_1K_2 + K_2c_{Cl} + K_1[OH^-])n + c_{Cl} \cdot K_2m = 0, \quad (12)$$

где  $m = c_m - [(RH)_2M]$ . При исследовании взаимодействия ионов  $Ni^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  можно пренебречь уравнением (6), тогда расчетная формула имеет более простой вид

$$[M^{2+}] = \frac{m}{1 + [OH^-]/K_2} \quad (13)$$

Зная  $[MCl^+]$ , либо  $[M^{2+}]$ , можно рассчитать все другие равновесные концентрации и затем искомые величины констант равновесия реакций (1) — (4) для ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ . Результаты расчета этих констант приведены в таблице.

Интересно отметить, что константы  $K_{Na^M}$  для ЦИМДУ и ЦАФАР мало отличаются друг от друга у разных металлов, т. е. наблюдается своеобразная нивелировка констант при обмене ионов натрия. В то же время константы  $K_h^M$  значительно отличаются друг от друга, причем ионы металлов располагаются примерно в идентичные ряды:  $Cu > Co > Zn > Ni > Cd \sim Ca$  и  $Cu > Co > Cd > Zn > Ni > Ca$  для ЦИМДУ и для ЦАН соответственно.

В общем  $K_h^M \ll K_{Na^M}$ , т. е. равновесия (1) и (4) значительно смещены в правую сторону по сравнению с (2) и (3). Это связано с наличием конкуренции между ионами водорода и ионами двухвалентных металлов. Более ясно выступает селективность ионов  $M^{2+}$  к функциональным группам сорбентов. Приведенные выше ряды ионов примерно соответствуют рядам прочности аналогичных низкомолекулярных комплексов [3—5], образуемых этими ионами.

В общем случае, при исследовании равновесий в гетерогенных системах, такого соответствия может не наблюдаться, так как найденные экспериментальным путем константы обмена учитывают не только процессы комплексообразования, но и все другие сопутствующие процессы, связанные с наличием раздела фаз, например дониановское распределение ионов между фазами, обычный ионный обмен, необменное поглощение ионов и т. д. Такого рода процессы, несомненно, должны приводить к известной нивелировке констант обмена, что, может быть, и является причиной такого различия констант  $K_{Na^M}$ .

### Выводы

1. Изучены реакции производных целлюлозы, содержащих комплексообразующие иминодиацетатные, антракинатные и *o*-аминофениларсинатные группировки с ионами меди, никеля, кальция, кобальта, кадмия, цинка в зависимости от pH среды и концентрации и рассчитаны соответствующие константы равновесия.

Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького  
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
27 III 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **A9**, 1168, 1967.
2. В. Н. Толмачев, Л. В. Мирошник, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрейх, Высокомолек. соед., **A10**, 1811, 1968.
3. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1959.
4. A. Young, T. R. Sweet, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 800, 1958.
5. L. G. Sillen, A. E. Martell, Stability constants, part II, London, Chem. Soc., 1964.