

наличия свободной изофталевой кислоты кроме рабочего и холостого опыта проводили контрольный опыт, отличающийся от рабочего отсутствием салицилового альдегида. Содержание аминогрупп Q_{NH_2} (моль/г) рассчитывали по формуле

$$Q_{\text{NH}_2} = \frac{[V_1 - (V_2 - V_3)] \cdot N \cdot a}{1000 \cdot b \cdot q},$$

где V_1 , V_2 — расход титранта (мл) на холостой и рабочий опыт; V_3 — расход титранта (мл) на контрольный опыт; N — нормальность титранта (этилата калия); a — объем раствора (мл) в холостом опыте; b — объем раствора, избираемый на титрование (мл); q — навеска полимера, г.

Авторы благодарят Е. А. Емелина за помощь при освоении методики и проведении определений концевых групп.

Выводы

Определено общее количество концевых амино- и карбоксильных групп и их соотношение в поли-*m*-фениленизофталамиде, синтезированном в различных системах.

На основании полученных данных высказаны соображения относительно природы превалирующего обрыва при проведении поликонденсации в растворе, в эмульсии, в системах двух несмешивающихся жидкостей.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
15 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
2. Л. Б. Соколов, Ю. И. Шариков, Р. П. Котлова, Высокомолек. соед., А12, 1934, 1970.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 698, 1960.
4. Л. Б. Соколов, Диссертация, 1969.
5. Л. Б. Соколов Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1965.
6. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
7. А. П. Кречков, Г. П. Свистунова, В. Д. Матвеев. Ж. аналит. химии, 12, 1481, 1966.
8. А. П. Кречков, Л. Н. Швецова, Е. А. Емелин, Пласт. массы, 1968, № 10, 52.

УДК 541.(64+183.24) : 547.458.81

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА ИОНОВ НА ЦЕЛЛЮЛОЗЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ГИДРОКСАМОВЫЕ ГРУППИРОВКИ

В. Н. Толмачев, Л. В. Мирошник, З. А. Луговая

Среди различных полимерных веществ, обладающих комплексообразующей способностью, определенный интерес представляют полимеры, содержащие гидроксамовые группировки. Такого рода вещества имеют большое сродство к ионам тяжелых металлов, в особенности к ионам трехвалентного железа [1].

Ранее [2] были получены производные целлюлозы, содержащие комплексующие гидроксамовые группировки, некоторые свойства которых приведены в [3].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия целлюлозоакрилгидроксамовой кислоты (ЦГ) с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и Fe^{3+} с целью получения данных об относительном сродстве этих ионов

к комплексующим группировкам в полимере. Прежде всего было исследовано поглощение указанных ионов металлов (g , мг-экв/г) веществом ЦГ в зависимости от pH среды (рис. 1). В области pH = 3–6 использовали ацетатный буфер, а при pH > 6 — аммиачный. Навеска сорбента 0,1 г, концентрация ионов металлов в растворе 0,02 н. Из рис. 1 видно, что с ростом pH величина g возрастает в меру диссоциации слабокислотных гидроксамовых группировок. Однако в аммиачном буферном растворе, где при возрастании pH одновременно растет концентрация аммиака, поглощение ионов металлов понижается в связи с образованием ими аммиачных комплексов.

Для определения относительного сродства ионов металлов к ЦГ были рассчитаны константы равновесия K_{nM} для реакций типа



где $M^{2+} = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}$; $M^{3+} = Fe^{3+}$, а R — функциональная группа. Символы RM^+ и RM^{2+} означают координационные узлы в фазе полимера, аналогичные координационным узлам, преимущественно образующимся для низкомолекулярных комплексов [4].

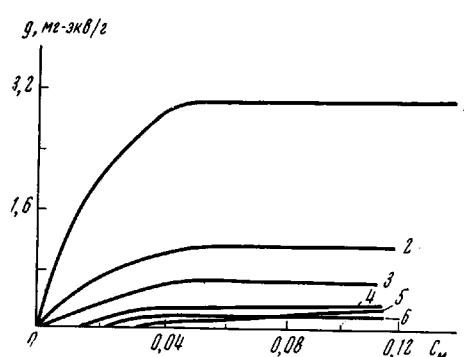


Рис. 2. Кривые насыщения вещества ЦГ ионами металлов. Обозначения кривых те же, что и на рис. 1

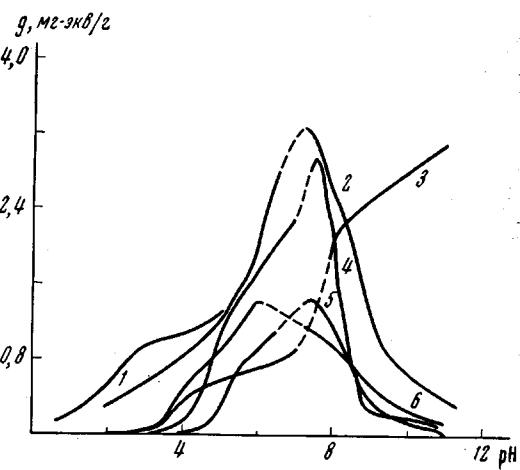


Рис. 1. Зависимость поглощения ионов металлов Fe^{3+} (1); Cu^{2+} (2); Co^{2+} (3); Zn^{2+} (4); Ni^{2+} (5); Cd^{2+} (6) от pH среды для вещества ЦГ

Для определения K_{nM} по методике [5], при pH = 4–6 были получены кривые насыщения приведенные на рис. 2. Они показывают зависимость поглощения ионов металлов от их начальной концентрации c_M в растворе. Кривые позволяют определить предельную концентрацию ионов металлов (g_∞ , мг-экв/г), поглощенных навеской сорбента (табл. 1). Величина g_∞ различна для исследуемых ионов металлов, что, очевидно, определяется слабокислыми свойствами сорбента ЦГ и величиной константы устойчивости образуемых комплексов.

При расчете констант равновесия реакций (1) и (2) учитывали процессы гидролиза ионов металлов и возможность образования ими моногидрокомплексов. Так, например, при расчете констант равновесия для иона Fe^{3+} использовали систему уравнений

$$[H^+][RM^{2+}] = K_{nM}[RH][M^{3+}]; \quad [MOH^{2+}][OH^-] = K_1[M(OH)_2^+]$$

$$[M^{3+}][OH^-] = K_2[MOH^{2+}]; \quad [M^{3+}][Cl^-] = K_3[MCl^{2+}];$$

$$c_M = [M^{3+}] + [MCl^{2+}] + [MOH^{2+}] + [M(OH)_2^+] + [RM^{2+}]$$

$$c_{Cl} = [Cl^-] + [MCl^{2+}]$$

Ее решение относительно $[MCl^{2+}] = U$ приводит к выражению $K_1 K_2 U^2 - (K_1 K_2 m + A K_1 K_2 + K_3 + K_1 K_2 K_3 + K_1 K_3 [OH^-]U + A K_1 K_2 m) = 0$, где $m = c_M - [RM^{2+}]$, $A = c_{Cl}$ — начальная концентрация ионов хлора в растворе. Зная $[MCl^{2+}]$, можно рассчитать все другие равновесные концентрации, а затем искомую величину константы равновесия $K_h^{Fe^{3+}}$ для уравнения (2). Аналогичным образом проводили расчеты для двухвалентных ионов металлов.

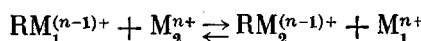
Рассчитанные величины K_h^M приведены в табл. 1, из которой видно, что эти константы в пределах ошибок опыта не зависят от начальной концентрации раствора, т. е. они правильно описывают состояние равновесия

Таблица 1

Результаты определения констант комплексообразования K^M

Ион металла	$c_M^0 \cdot 10^3$, мг-экв/мл	g , мг-экв/г	K_h^M	\bar{K}_h^M g_∞	$K^M = \bar{K}_h^M / K_h^M$
Cd^{2+}	11,0	0,03	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$ 0,22	$2,2 \cdot 10^3$
	12,5	0,04	$2,0 \cdot 10^{-5}$		
	15,0	0,10	$2,1 \cdot 10^{-5}$		
	16,0	0,11	$2,1 \cdot 10^{-5}$		
Co^{2+}	2,0	0,18	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$ 0,6	$3,4 \cdot 10^4$
	5,0	0,20	$3,2 \cdot 10^{-4}$		
	10,0	0,22	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
	15,0	0,30	$3,2 \cdot 10^{-4}$		
	17,0	0,40	$3,6 \cdot 10^{-4}$		
Ni^{2+}	27,5	0,05	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$ 0,35	$5,2 \cdot 10^4$
	30,0	0,10	$7,0 \cdot 10^{-4}$		
	32,5	0,15	$3,2 \cdot 10^{-4}$		
	35,0	0,20	$7,5 \cdot 10^{-4}$		
Cu^{2+}	2,5	0,20	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$ 1,10	$8,6 \cdot 10^5$
	5,0	0,40	$9,0 \cdot 10^{-3}$		
	10,0	0,50	$7,0 \cdot 10^{-3}$		
	12,5	0,60	$8,3 \cdot 10^{-3}$		
	15,0	0,70	$9,4 \cdot 10^{-3}$		
Zn^{2+}	17,0	0,80	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$ 0,30	$9,6 \cdot 10^4$
	10,0	0,08	$8,9 \cdot 10^{-4}$		
	11,0	0,10	$11,6 \cdot 10^{-4}$		
	12,5	0,16	$11,2 \cdot 10^{-4}$		
Fe^{3+}	15,0	0,20	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^1$ 3,0	$1,4 \cdot 10^9$
	1,6	0,80	20		
	3,3	1,20	10		
	5,0	1,60	10		
	6,6	2,00	14		
	10,0	2,30	16		

весий (1) и (2). Ранее нами была определена константа кислотной диссоциации $K_h = 1,2 \cdot 10^{-8}$. Зная эту величину и рассчитанные значения K_h^M , можно определить константу комплексообразования $K^M = K_h^M / K_h$. В соответствии с этими константами сродство ионов металлов к сорбенту увеличивается в ряду: $Cd^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} \ll Fe^{3+}$. С целью подтверждения правильности рассчитанных таким образом констант K^M нами были получены константы обмена ионов ($K_{M_1 M_2}$) для реакций типа



Для этого был использован динамический метод [6]. Для примера на рис. 3 приведены выходные кривые и элюаты для некоторых пар ионов металлов. Из табл. 2 видно, для каких пар ионов такие расчеты были проведены.

При этих расчетах, как и ранее, учитывали процессы гидролиза ионов металлов и возможность образования ими монохлорокомплексов. Например, для расчета констант равновесия в случае смеси ионов Cu^{2+} — Zn^{2+} использовали систему уравнений

$$\begin{aligned} [\text{M}_1^{2+}][\text{RM}_2^+] &= K_{\text{M}_1 \text{M}_2}[\text{RM}_1^+][\text{M}_2^{2+}]; & [\text{M}_1^{2+}][\text{OH}^-] &= K_1[(\text{M}_1)\text{OH}^+] \\ [\text{M}_1^{2+}][\text{Cl}^-] &= K_2[(\text{M}_1)\text{Cl}^+]; & [\text{M}_2^{2+}][\text{OH}^-] &= K_3[(\text{M}_2)\text{OH}^+] \\ [\text{M}_2^{2+}][\text{Cl}^-] &= K_4[(\text{M}_2)\text{Cl}^+]; & c_{\text{M}_1} &= [\text{M}_1^{2+}] + [(\text{M}_1)\text{Cl}^+] + [(\text{M}_1)\text{OH}^+] \\ c_{\text{M}_2} &= [\text{M}_2^{2+}] + [(\text{M}_2)\text{Cl}^+] + [(\text{M}_2)\text{OH}^+]; & c_{\text{Cl}} &= [\text{Cl}^-] + [(\text{M}_1)\text{Cl}^+] + \\ & + [(\text{M}_2)\text{Cl}^+] \end{aligned}$$

Решение ее относительно $[\text{M}_1^{2+}]$ дает выражение

$$K_4 K_3 [\text{M}_1^{2+}]^2 + (K_4 c_{\text{Cl}} - K_4 c_{\text{M}_1^{2+}} + K_4 K_3 + K_3 \cdot 10^{-7}) [\text{M}_1^{2+}] - K_4 K_3 c_{\text{M}_1^{2+}} = 0$$

Зная $[\text{M}_1^{2+}]$, можно рассчитать все другие равновесные концентрации, а затем искомые величины констант равновесия $K_{\text{M}_1 \text{M}_2}$.

Данные расчета приведены в табл. 2. В этой таблице приведены также значения $K'_{\text{M}_1 \text{M}_2}$, представляющие собой отношения констант K^{M_2} к K^{M_1} ,

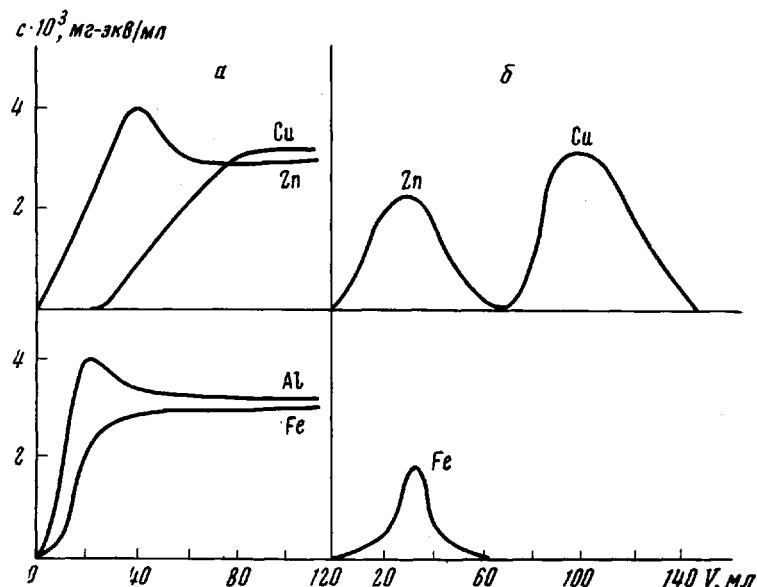


Рис. 3. Выходные кривые (а) и элюаты (б) для смесей ионов металлов Cu^{2+} + Zn^{2+} , Al^{3+} + Fe^{3+}

расчитанных выше для равновесий (1) и (2) (табл. 1). Сравнение констант $K_{\text{M}_1 \text{M}_2}$ и $K'_{\text{M}_1 \text{M}_2}$ показывает, что в большинстве случаев они близки друг другу. Это может служить подтверждением правильности проведенных расчетов. Полученные величины для констант обмена $K_{\text{M}_1 \text{M}_2}$ позволяют расположить ионы металлов в ряд сродства к функциональным группам сорбента: $\text{Ca}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ag}^+ < \text{Fe}^{3+}$, аналогичный приведенному выше ряду. В общем случае приведенные ряды соответствуют рядам прочности аналогичных низкомолекулярных комплексов, образуемых гидроксамовыми кислотами при низких значениях pH [4].

При анализе полученных в гетерогенных системах констант равновесия K_{H}^{M} , K^{M} , $K_{\text{M}_1 \text{M}_2}$, как уже было отмечено в работе [5], необходимо иметь в виду тот факт, что эти константы учитывают различные равновесные

Таблица 2

Результаты определения констант обмена $K_{M_1}^{M_2}$

Система		Поглощено, мг-экв/г		$K_{M_1}^{M_2}$	$K_{M_2}^{M_1}$
M_1	M_2	M_1	M_2		
Zn ²⁺	Cu ²⁺	0,03	0,32	9,0	7,9
Ni ²⁺	Cu ²⁺	0,02	0,32	32,0	14,1
Co ²⁺	Cu ²⁺	0,01	0,34	13,3	26,1
Cd ²⁺	Cu ²⁺	0,001	0,36	400	410
Cu ²⁺	Fe ³⁺	0,001	0,15	1000	1630
Al ³⁺	Cu ²⁺	0,009	0,12	8,3	Не рассчи- тывали
Al ³⁺	Fe ³⁺	0,003	0,09	110	»
Ca ²⁺	Ni ²⁺	0,04	0,16	4,2	»
Ca ²⁺	Co ²⁺	0,004	0,07	2,0	»
Ca ²⁺	Cu ²⁺	0,02	0,18	11,2	»
Cu ²⁺	Ag ⁺	0,04	0,26	7,0	»

процессы, имеющие место в системе полимер — металл, например: комплексообразование, набухание, обычный ионный обмен, доннановское разделение ионов и т. д. Поскольку наибольший энергетический вклад, по-видимому, вносит процесс комплексообразования, в связи с этим и наблюдается отмеченное выше соответствие полученных нами рядов сродства с рядом прочности аналогичных низкомолекулярных комплексов.

Выводы

Изучено взаимодействие целлюлозоакрилгидроксамовой кислоты (ЦГ) с ионами кадмия, кобальта, никеля, цинка, меди и железа в зависимости от их начальной концентрации в растворе. Рассчитаны константы комплексообразования и константы обмена ионов на этом же сорбенте. Сродство ионов к полимеру ЦГ возрастает в указанном выше ряду ионов в соответствии с рядом прочности аналогичных низкомолекулярных комплексов.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
15 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Brandt, Rec. chem. Progr., 21, 159, 1960.
2. Т. В. Владимирова, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Г. А. Габриелян, Химия и химич. технол., 1968, № 5, 596.
3. В. Н. Толмачев, Л. В. Мирошник, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрейх, Высокомолек. соед., А10, 1811, 1968.
4. G. Anderegg, F. L'Eplattenier, G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta, 46, 1400, 1963.
5. В. Н. Толмачев, Л. В. Мирошник, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрейх, Высокомолек. соед., Б13, 454, 1971.
6. В. И. Горшков, Ю. З. Королев, Вестник МГУ, 1, 16, 1966.