

ЛИТЕРАТУРА

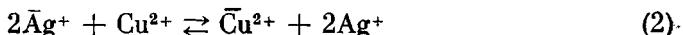
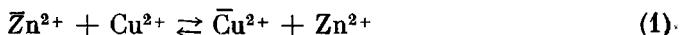
1. Г. А. Кузнецов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. К. Беляков, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., А11, 1491, 1969.
 2. Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, А. Е. Преснов, Г. М. Карпачева, Высокомолек. соед., Б9, 508, 1967.
 3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.
 4. В. М. Потапов, А. П. Терентьев, Ж. общ. химии, 31, 1720, 1961.
 5. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
 6. R. Pariser, R. G. Ragg, J. Chem. Phys., 21, 466, 767, 1953.
 7. J. A. Popple, Trans. Faraday Soc., 49, 1375, 1953.
 8. В. А. Кособутский, Г. И. Каган, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Ж. структ. химии, 12, 822, 1971.
 9. В. А. Вонсяцкий, Ю. Г. Асеев, В. Н. Касаточкин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1954.
 10. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, Высокомолек. соед., 4, 662, 1962.
 11. G. Саргепи, J. Chouteau, Compt. Rend., 236, 1354, 1953.
 12. Б. Э. Давыдов, Р. З. Захарян, Г. П. Карпачева, Б. А. Крепель, Г. А. Лапицкий, Г. В. Хутарева, Докл. АН СССР, 160, 650, 1965.
-

УДК 541.64-386 : 346.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА — ПОЛИСТИРОЛАЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Б. М. Колесникова, В. Н. Толмачев

Ранее нами были исследованы кислотные свойства комплексообразующего полимера — полистиролазосалициловой кислоты (ПСАСК), показана возможность поглощения этим сорбентом ионов металлов из растворов [1] и изучена кинетика этих процессов [2]. Цель данной работы — количественная оценка химического сродства ионов меди, цинка и серебра к исследуемому полимеру. Для этого с помощью динамического метода, описанного в [3], были рассчитаны константы равновесия ионообменных реакций



(черта над символом иона означает фазу сорбента). Опыты проводили в аммиачных растворах, содержащих смеси ионов $Cu^{2+} + Zn^{2+}$ и $Cu^{2+} + Ag^+$ с различным соотношением между ионами меди и ионами другого металла в этих смесях: 1 : 9; 1 : 4; 1 : 2; 1 : 1; 2 : 1; 4 : 1; 9 : 1. Суммарная концентрация ионов оставалась постоянной и равной 0,008 н. Навеска полимера в водородной форме составляла 0,2 г-экв/л.

При определении константы равновесия реакции (1) для пары ионов $Zn^{2+} + Cu^{2+}$

$$K_{Zn}^{Cu} = \frac{[\bar{Cu}^{2+}] [Zn^{2+}]}{[\bar{Zn}^{2+}] [Cu^{2+}]} \quad (3)$$

были учтены реакции образования аммиачных комплексов этих металлов и решена система уравнений, включающая выражения закона действия масс [3—7] и уравнения материального баланса [8—10] для ионов меди.

c_{Cu} , цинка c_{Zn} и аммиака c_{NH_3} , находящихся в равновесном растворе.

$$[\text{NH}_3] [\text{H}^+] = K_1 [\text{NH}_4^+] \quad (4)$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = K_2 [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 \quad (5)$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+} = K_3 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{NH}_3] \quad (6)$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = K_4 [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 \quad (7)$$

$$c_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+} \quad (8)$$

$$c_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad (9)$$

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 5[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + 4[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad (10)$$

Решение этой системы относительно величины $[\text{NH}_3]$ приводит к уравнению

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3]^2 + [\text{NH}_4^+] & \left[\frac{1}{k_3} + \frac{K_1(5c_{\text{Cu}} + 4c_{\text{Zn}} - c_{\text{NH}_3})}{K_1 + [\text{H}^+]} \right] + \\ & + \frac{K_1(4c_{\text{Cu}} + 4c_{\text{Zn}} - c_{\text{NH}_3})}{k_3(K_1 + [\text{H}^+])} = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Равновесные концентрации ионов металлов в растворе выражены в милимолях на миллилитр, а в сорбенте — в милимолях на грамм. Зная $[\text{NH}_3]$, можно рассчитать все остальные равновесные концентрации, а затем искомые величины констант равновесия $K_{\text{Zn}}^{\text{Cu}}$ по уравнению (3).

Для расчета константы равновесия реакции обмена ионов (2)

$$K_{\text{Ag}}^{\text{Cu}} = \frac{[\bar{\text{C}}\text{u}^{2+}] [\text{Ag}^+]^2}{[\bar{\text{A}}\text{g}^+]^2 [\text{Cu}^{2+}]} \quad (12)$$

была решена аналогичная система уравнений, которая приводит к выражению

$$[\text{NH}_3]^2 + [\text{NH}_3] \left[\frac{1}{k_3} + \frac{K_1 + 5c_{\text{Cu}} + 2c_{\text{Ag}}}{K_1 + [\text{H}^+]} \right] + \frac{K_1(c_{\text{Cu}} + 2c_{\text{Ag}} - c_{\text{NH}_3})}{k_3(K_1 + [\text{H}^+])} = 0 \quad (13)$$

Рассчитанные значения констант равновесия $K_{\text{Me}}^{\text{Cu}}$ при различных исходных соотношениях ионов металлов представлены в таблице. Эти константы, полученные с учетом сопутствующих процессов в жидкой фазе, могут служить относительной мерой сродства металлов к функциональным группам сорбента. Константы равновесия, как показывает таблица, зависят от эквивалентной доли ионов металлов в смеси: величины K уменьшаются при увеличении содержания в смоле хорошо сорбируемого иона меди, сохраняя, однако, при этом и тот же порядок. Изменение констант в зависимости от состава исходного раствора связано, как предполагают [4], с изменением активностей ионов, что влияет на энергию их взаимодействия с функциональными группами в фазе смолы.

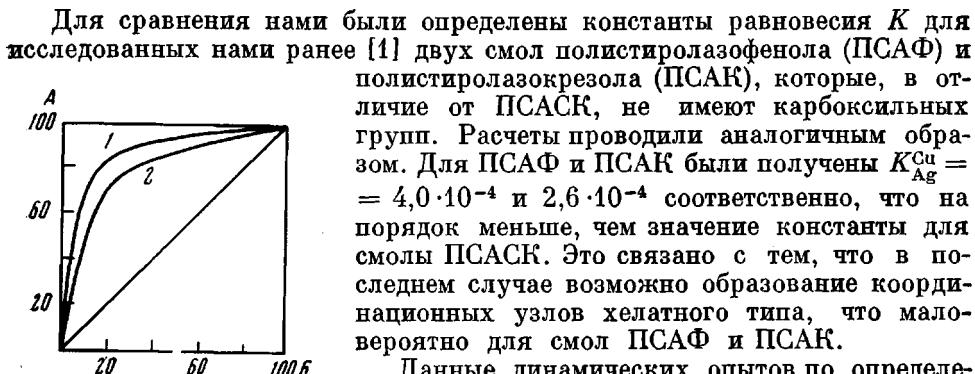
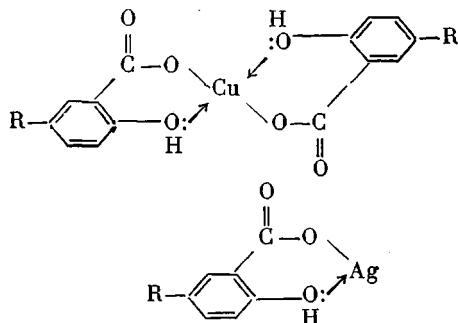
На основании рассчитанных значений констант можно составить следующий ряд сродства: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ag}$. Он согласуется с литературными данными о прочности низкомолекулярных салицилатных комплексов [5].

Для системы $\text{Ag}^+ + \text{Cu}^{2+}$ были также рассчитаны константы равновесия реакций (2) по данным экспериментов, проведенных в слабокислой среде ($\text{pH} \sim 6$) для исходного соотношения ионов $\text{Cu}^{2+} : \text{Ag}^+ = 1 : 1$. При решении этой системы было учтено образование только моногидроксокупроионов. Рассчитанная константа равновесия $K_{\text{Ag}}^{\text{Cu}}$ оказалась равной $1,07 \cdot 10^{-3}$. Она близка к константе, полученной для аналогичного соотношения ионов в щелочной среде, что подтверждает правильность найденных значений констант.

Влияние состава смешанного раствора на константу равновесия и коэффициенты избирательности
 $(c_{\text{NH}_3} = 0,552 \text{ моль/л}, \text{pH} = 11,5-11,7)$

Соотношение Cu ²⁺ : Me в исходном растворе	Cu ²⁺ + Zn ²⁺						Cu ²⁺ + Ag ⁺					
	в сорбенте, мг-экв/г		в растворе, мг-экв/мл		$K_{\text{Zn}} \cdot 10^{-4}$	K_{Zn}	в сорбенте, мг-экв/г		в растворе, мг-экв/мл		$K_{\text{Ag}} \cdot 10^3$	K_{Ag}
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺			Cu ²⁺	Ag ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺		
1:9	2,87	1,04	0,0008	0,0072	4,7	24,9	3,0	1,65	0,0008	0,0071	3,1	6,7
1:4	2,97	0,54	0,0014	0,0062	4,7	24,4	3,15	1,04	0,0016	0,0065	2,5	5,5
1:2	3,03	0,38	0,0027	0,0053	3,2	15,7	3,29	0,87	0,0027	0,0052	1,6	3,5
1:1	3,71	0,26	0,0039	0,0041	2,9	15,0	3,80	0,68	0,0040	0,0039	1,5	3,3
2:1	3,68	0,18	0,0053	0,0027	2,1	10,5	3,86	0,46	0,0053	0,0027	1,3	2,8
4:1	3,83	0,12	0,0064	0,0016	1,5	8,0	4,0	0,24	0,0064	0,0016	1,3	2,8
9:1	4,31	—	0,0072	0,0008	--	--	4,67	—	0,0071	0,0008	—	—

Весьма вероятно, что ионы меди и серебра образуют в фазе сорбента ПСАК координационные узлы типа



Изотермы обмена ионов в системах $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ (1) и $\text{Cu}^{2+} + \text{Ag}^+$ (2) на смоле ПСАК (содержание Cu^{2+} в экв. %). А — Cu^{2+} в смоле, Б — в растворе

Данные динамических опытов по определению констант равновесия позволяют сделать некоторые выводы о возможности разделения ионов в системах $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+} + \text{Ag}^+$. Приведенные на рисунке изотермы сорбции указывают на большое сродство ионов меди к исследуемой смоле по сравнению с ионами цинка и серебра, что проявляется также и в различной ее емкости по указанным ионам: 4,5; 3,5 и 2,5 мг-экв/г соответственно.

Подставляя аналитические концентрации ионов металлов в формулы (12) и (13), были рассчитаны коэффициенты избирательности K_{Zn} и K_{Ag} ,

представленные в таблице. Эти константы, а также данные по составу выходных растворов и элюатов показывают, что на смоле ПСАСК возможно отделение ионов меди от ионов цинка и серебра. При соотношении Cu : Me = 9 : 1 смола оказывается практически полностью насыщенной лишь ионами меди. В кислой среде для исследуемых пар ионов не наблюдается ни полного, ни частичного разделения. Это подтверждают и рассчитанные коэффициенты избирательности: они близки к единице. Нет разделения и на смолах ПСАК и ПСАФ в щелочной среде. Вероятно, в этом случае процесс протекает в основном по ионообменному механизму.

Таким образом, среди исследованных полимеров комплексообразующая смола ПСАСК, по-видимому, может представить интерес для хроматографического разделения ионов металлов.

Выводы

1. Рассчитаны константы равновесия реакций обмена ионов меди и цинка, меди и серебра на комплексообразующем полимере — полистирол-салциловой кислоте. Химическое сродство ионов к сорбенту изменяется в ряду Cu > Zn > Ag.

2. Показано, что с помощью исследованной смолы возможно разделение ионов в указанных системах.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
4 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, Е. Б. Бобок, Высокомолек соед., 7, 1941, 1965.
2. В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, До Минь Хонг, Ж. общ. химии, 38, 18, 1968.
3. В. И. Горшков, Ю. З. Королев, Вестник МГУ, серия химия, 1968, № 1, 16.
4. Ионный обмен, под ред. Я. Маринского, изд-во «Мир», 1968, стр. 109.
5. D. D. Perrin, Nature, 182, 741, 1958.

УДК 541.64 : 539.107

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Г. Г. Карташева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный

В работе [1] было показано, что величины равновесной гибкости макромолекул $\sigma = (\bar{h}_0^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ для полидиметилсилоxана (ПДМС) и полиметилфенилсилоxана (ПМФС) различаются незначительно. (Здесь \bar{h}_0^2 и \bar{h}_{cb}^2 — невозмущенные размеры макромолекул и размеры, рассчитанные в предположении свободного вращения вокруг связей соответственно.)

Тем не менее нам представлялось маловероятным, что замена одной метильной группы при атоме кремния на фенильную группу, т. е. замена цепи с симметричными привесками на цепь с асимметричными и сильно взаимодействующими боковыми группами не изменяет условий внутреннего вращения в макромолекуле.

Такое предположение кажется особенно маловероятным в связи с тем, что, как было установлено в работах Флори с сотр. [2], малые размеры макромолекул ПДМС по сравнению с размерами, рассчитанными в предположении свободного вращения, связаны не с отсутствием заторможенности внутреннего вращения, а с преимущественным содержанием конформации типа плоской *транс*-цепи по сравнению со свернутыми конформациями.