



УДК 544

Потенциометрическое исследование комплексообразующих свойств волокнистого хемосорбента ВИОН АН-1

Бычковская Г.И., Валова В.Д.

Российский университет кооперации, Москва

Поступила в редакцию 27.01.2009 г.

Аннотация

Потенциометрическим методом определены состав и устойчивость комплексов ионов переходных металлов с волокнистым хемосорбентом ВИОН АН-1. Установлено, что в фазе волокнистого хемосорбента преимущественно образуются координационные центры $M:N\overline{py}R=1:1$; остальные координационные вакансии ионов металла-комплексообразователя покрыты молекулами растворителя. Определена устойчивость образующихся координационных центров, на основании чего высказана возможность использования комплексообразующих свойств хемосорбента для решения конкретных практических задач.

Ключевые слова: потенциометрический метод, хемосорбент, ионы переходных металлов, комплекс

Potentiometria metod applicate for determine composition and stality complexes forming ions of transition metals with fibrous chemisorbent VION AN-1. Composition formation coordination centres

$M:N\overline{py}R=1:1$, other coordination vacancy complexes formations occupation molecules of solvent.

Key words: Potentiometric method, chemisorbent, ions of transitive metals, complex

Введение

Волокнистый хемосорбент ВИОН АН-1 получен формованием сополимеров акрилонитрила с 2-метил-5-винил-пиридином [2]. Функциональные группы хемосорбента способны не только к анионному обмену, взаимодействию с кислотами и щелочами [2], но и сорбции ионов переходных металлов за счет донорно-акцепторного взаимодействия вакантных орбиталей последних и неподделенных sp^2 -гибридных электронных пар атомов азота пиридинового ядра хемосорбента. При таком взаимодействии волокнистый хемосорбент выполняет функцию лиганда, полимерная природа и волокнистая структура которого должна определить специфику комплексообразования с его участием. На примере исследования процесса комплексообразования с зернистыми аналогами волокнистого хемосорбента (анионитами АН-25, АН-251) была показана достаточно высокая информативность потенциометрического метода для исследования этого процесса [3]. В настоящей работе потенциометрический метод

(потенциометрическое титрование) был использован для определения состава и устойчивости комплексов ряда переходных металлов с волокнистым хемосорбентом ВИОН АН-1.

Экспериментальная часть

Потенциометрическое титрование волокнистого хемосорбента проводили в отсутствие («холостое» титрование) и присутствии ионов переходных металлов с использованием методики «отдельных навесок» [3, стр.117-142]. С этой целью серию навесок (0,10 г) воздушно-сухого хемосорбента ВИОН АН-1 в гидратной форме ($Rpy\bar{N}\dots NOH$) заливали 25 см³ раствора азотной кислоты, концентрацию которой изменяли от 0 до 4 ммоль/г хемосорбента с интервалом 0,2 ммоль/г. Ионная сила растворов (μ) поддерживалась постоянной и равнялась 1 (NaNO₃). После установления равновесия в системе (2 недели) определяли рН равновесного раствора с точностью $\pm 0,02$ рН (рН-метр – модель 2696). Параллельно с «холостым» опытом ставили аналогичный эксперимент в присутствии ионов металла-комплексобразователя (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+), концентрацию которых в растворе была 0,04-0,05 м. После установления сорбционного равновесия определяли рН равновесного раствора и равновесную концентрацию ионов металла в растворе. По результатам эксперимента строили кривую потенциометрического титрования в координатах рН- $f[H^+]$ в интегральной (крив.1а) и дифференциальной (крив.1в) формах (рис.1а), а также и в координатах Гендерсона-Гассельбаха, $pH - f(\lg \frac{1-\alpha}{\alpha})$ где α - степень протонирования функциональных (2-метилпиридиновых) групп волокнистого хемосорбента (крив. 1б).

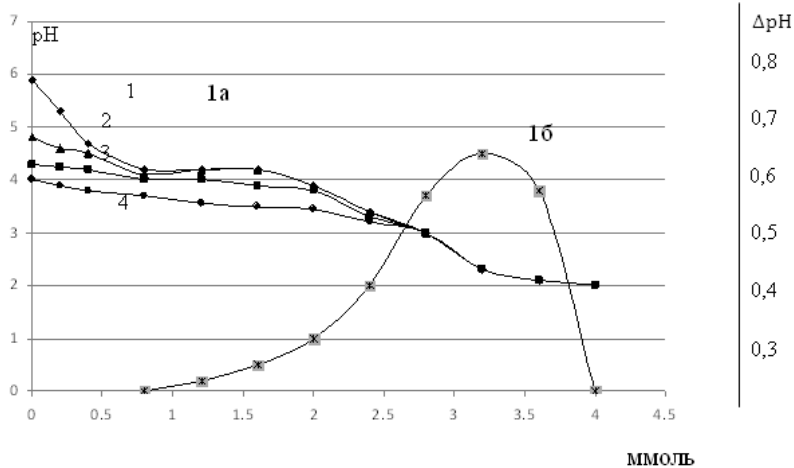


Рис. 1 Кривые потенциометрического титрования гидратной формы волокнистого хемосорбента ВИОН АН-1 0,1н раствором HNO₃ (ионная сила раствора $\mu = 1$ (NaNO₃)). 1а и 1б – интегральная и дифференциальная кривые «холостого» титрования; 2-4 – кривые титрования в присутствии нитратов меди (II) – 2, серебра (I) – 3, кадмия (II) – 4

Пользуясь «холостой» кривой потенциометрического титрования, определяли концентрацию ионогенных групп в системе (весовую ммоль/г или объемную ммоль/см³), константу диссоциации гидратированных пиридиновых групп ($p\bar{K}_B$) и коэффициент «m», учитывающий электростатическое взаимодействие ионогенных

групп в полимерных системах [4]. Кривые потенциометрического титрования в присутствии ионов переходных металлов представлены на рис 1 (крив. 2-4). Исходную и равновесную концентрации ионов переходных металлов в растворе определяли трилометрическим методом (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), а ионов Ag^+ - роданидометрическим методом.

Результаты и их обсуждение

По данным «холостого» потенциометрического титрования была определена весовая и объемная концентрация пиридиновых групп в фазе ВИОН АН-1: 3 ммоль/г, и учитывая объем набухшего волокна (14,2 см³/г), объемная концентрация пиридиновых групп равна 0,2 ммоль/см³. Кажущая константа кислотно-основной диссоциации при $\alpha=0,5$ равна $p\bar{K}_b=9,9$ ($p\bar{K}_a=4,1$). Коэффициент «m», учитывающий межзвеньевые взаимодействия в хемосорбенте, равен 1, что свидетельствует об отсутствии электростатического взаимодействия между протонированными пиридиновыми группами и тем более депротонированных слабоионизированных пиридиновых групп поскольку их концентрация в хемосорбенте мала и расстояние между ними более 10А°. Ионизация гидратированных пиридиновых групп хемосорбента проходит по уравнению



Константа равновесия этой реакции выражается уравнением

$$\bar{K}_b = \frac{[Rpy\bar{N}H^+][\text{ОН}^-]}{[Rpy\bar{N} \dots \text{НОН}]} \quad (2)$$

где \bar{K}_b – константа основной ионизации пиридиновых групп хемосорбента.

В логарифмической форме данное уравнение имеет вид (уравнение Гендерсона-Гассельбаха):

$$p\text{ОН}^- = p\bar{K}_b + m \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (3)$$

где α – степень протонирования функциональных (пиридиновых) групп хемосорбента.

Сделав небольшие преобразования, получим:

$$p\text{ОН}^- = p\bar{K}_b + m \lg [Rpy\bar{N}H^+] - m \lg [Rpy\bar{N} \dots \text{НОН}] \quad (4)$$

Из этого уравнения можно определить концентрацию гидратированных (депротонированных, т.е. координационно-активных) пиридиновых групп.

$$m \lg [Rpy\bar{N} \dots \text{НОН}] = p\bar{K}_b - p\text{ОН}^- + m \lg [Rpy\bar{N}H^+] \quad (5)$$

При титровании кислотой гидратной формы хемосорбента проходит реакция протонирования пиридиновых групп



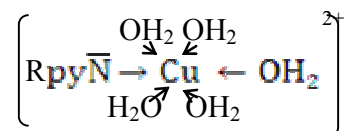
и pH равновесного раствора уменьшается (рис. 1, крив. 1a) («холостое» титрование). При титровании хемосорбента в присутствии ионов переходного металла при наступлении равновесия часть пиридиновых групп протонируется $Rpy\bar{N}H^+$, часть координируется ионами переходного металла $Rpy\bar{N} \rightarrow Me$ и определенное количество пиридиновых групп остается в гидратированной форме $Rpy\bar{N} \dots \text{НОН}$.

Исходное количество пиридиновых групп определяется из данных «холостого» потенциометрического титрования $\sum Rpy\bar{N} \dots \text{НОН}$.

При титровании гидратной формы хемосорбента кислотой в присутствии ионов переходного металла общая концентрация пиридиновых групп $[\sum Rpy\bar{N}]$ складывается из протонированных $[Rpy\bar{N}H^+]$, координационно связанных с ионами переходного металла $[Rpy\bar{N} \rightarrow Me]$ и свободных (гидратированных) пиридиновых групп $[Rpy\bar{N} \dots HOH]$, т.е.

$$[\sum Rpy\bar{N}] = [Rpy\bar{N}H^+] + [Rpy\bar{N} \rightarrow Me] + [Rpy\bar{N} \dots HOH] \quad (7)$$

Концентрация протонированных групп $[Rpy\bar{N}H^+]$ соответствует количеству добавленной в процессе титрования кислоты за вычетом ее концентрации в равновесном растворе. Из-за низкой объемной концентрации пиридиновых групп и относительно большого расстояния между ними в хемосорбенте преимущественно образуются координационные центры, включающие одну депротонированную пиридиновую группу $Rpy\bar{N}$, остальные координационные вакансии ионов переходного металла занимают молекулы растворителя (воды, если процесс сорбции проведен из водных растворов). При этом состав преимущественно образующихся координационных центров при сорбции ионов меди (II), например, можно представить так:



Концентрация закомплексованных пиридиновых групп $[Rpy\bar{N} \rightarrow M_1]$ равна концентрации ионов металла в сорбенте, которая соответствует количеству сорбированных ионов металла из раствора.

Концентрацию свободных незакомплексованных (гидратированных) пиридиновых групп $[Rpy\bar{N} \dots HOH]$ можно рассчитать из логарифмической формы кривой потенциометрического титрования (уравнения Гендерсона-Гассельбаха) (рис. 2) (3). Если вместо α в уравнение подставить концентрацию протонированных пиридиновых групп $[Rpy\bar{N}H^+]$, а вместо $(1-\alpha)$ – концентрацию гидратированных пиридиновых групп $[Rpy\bar{N} \dots HOH]$, то получим уравнение (4)

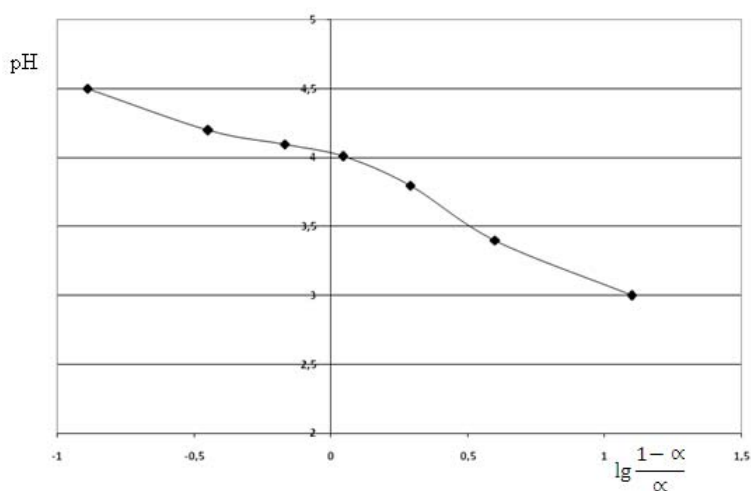


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования гидратной формы волокнистого хемосорбента ВИОН АН-1 0,1 раствором HNO_3 в координатах Гендерсона – Гассельбаха

Чтобы проверить правильность нашего предположения об образовании в фазе хемосорбенте координационных центров, включающих только одну пиридиновую группу, определяли количество пиридиновых групп полимера, входящих в состав координационных центров по уравнению:

$$n = \frac{[\overline{RpyNk}]}{C_{Me^{z+}} - [Me^{z+}]} \quad (8)$$

где $C_{Me^{z+}}$ и $[Me^{z+}]$ – концентрации ионов металла в исходном и равновесном растворах соответственно.

Расчет эффективных (концентрационных) констант устойчивости комплексов металлов волокнистым хемосорбентом ВИОН АН-1 ($\overline{K}_{уст}$) проводили, исходя из концентрационной константы равновесия реакции комплексообразования



Если вместо $[Me(Rpy\overline{N})_n]^{z+}$ записать $[комп]$, то уравнение (9) примет вид:

$$\overline{K}_{уст} = \frac{[комп]}{[Me^{z+}] \cdot [Rpy\overline{N}]^n} \quad (10)$$

а в логарифмической форме:

$$lg \overline{K}_{уст} = lg[комп] - lg[Me^{+я}] - nlg[Rpy\overline{N}] \quad (11)$$

В таблице 1 приведены экспериментальные данные: равновесные значения рН, концентрации ионов металла $[Me^{+я}]$ в растворе и расчетные данные: равновесные концентрации комплекса $[комп]$ и координационно-активных незакомплексованных групп $[Rpy\overline{N} \dots HOH]$ в системе. На основании этих данных рассчитан состав (для систем $n \rightarrow 1$) и константа устойчивости ($\overline{K}_{уст}$) образующихся в фазе хемосорбента комплексов. При этом следует подчеркнуть, что приведенные величины являются среднестатистическими, а константа устойчивости – концентрационной. Образующиеся комплексы весьма неустойчивы и с увеличением степени протонирования пиридиновых групп хемосорбента снижается их устойчивость.

Таблица 1. Влияние степени протонирования пиридиновых групп ВИОН АН-1 на устойчивость комплексов меди (II) (исходная концентрация Cu^{2+} в растворе 0,043 моль/дм³; пиридиновых групп 0,040 моль/дм³)

α	рН	$[R\overline{N}pyH^+]$, моль/дм ³	$p[R\overline{N}py]$, моль/дм ³	$[R\overline{N}py]$, моль/дм ³	$[комп]$ моль/дм ³	$[Cu^{2+}]$, моль/дм ³	$lg K_{уст}$ (n=1)
0,07	4,20	0,0027	2,57	0,00417	0,147	0,0280	3,49
0,14	4,16	0,0054	2,27	0,00478	0,115	0,0300	2,90
0,21	4,14	0,0081	2,09	0,00812	0,105	0,0320	2,61
0,28	4,12	0,0108	1,97	0,0107	0,099	0,0327	2,48
0,43	3,99	0,0162	1,79	0,0162	0,089	0,0343	2,28
0,50	3,92	0,0189	1,72	0,0190	0,073	0,0350	2,04

В таблице 2. приведены значения $lg \overline{K}_{уст}$ (для n=1) комплексов ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ . Для ионов Co^{2+} , Ni^{2+} определить стабильность комплексов потенциометрическим методом не удалось, так как кривые потенциометрического

титрования в присутствии этих металлов практически не отличаются от кривой «холостого» титрования (рис. 1). Однако, сорбционной емкостью ВИОН АН-1 по этим ионам обладает, но очень незначительной (табл. 2).

Таблица 2. Сорбционная емкость (СЕ) и $\lg \bar{K}_{уст}$ комплексов ионов переходных металлов с волокнистым (ВИОН АН-1) и зернистым (АН-25) хемосорбентами*

Ионы металлов	ВИОН АН-1			АНИОНИТ АН-1		
	Весовая СЕ, ммоль/г	Объемная* СЕ, ммоль/см ³	$\lg \bar{K}_{уст}$ (n=1)	Весовая СЕ, ммоль/г	Объемная* СЕ, ммоль/см ³	$\lg \bar{K}_{уст}$ (n=1)
Cu ²⁺	1,15	0,081	2,63	0,76	0,30	2,71
Ni ²⁺	0,20	0,014	-	-	-	2,71
Ag ⁺	1,25	0,088	3,20	2,25	0,90	-
Cd ²⁺	0,50	0,035	1,12	0,30	0,13	3,41
Co ²⁺	0,085	0,006	-	-	-	1,32
Zn ²⁺	0,125	0,0088	0,85	0,123	-	1,10

* Набухаемость ВИОН АН-1 ($\alpha \rightarrow 0$) -14,2 см³/г; АН-25 ($\alpha=0,5$) – 2,5 см³/г.

В табл. 2 также приводится сорбционная емкость (СЕ) весовая (ммоль/г) и объемная (ммоль/см³) волокнистого хемосорбента ВИОН АН-1 - и его зернистого аналога – анионита АН-25 (7,5% дивинилбензола) [5].

Сопоставление весовых сорбционных свойств волокнистого (ВИОН АН-1) и зернистого (АН-25) аналогов показывает, что они отличаются незначительно, объемная же емкость волокнистого хемосорбента значительно меньше, чем зернистого. Это объясняется тем, что удельный объем набухшего волокнистого хемосорбента в 5,7 раз больше, чем зернистого. Константы устойчивости комплексов переходных (Cu²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) отличаются незначительно (табл.2). Высокая степень набухания волокнистого хемосорбента обуславливает значительно большую скорость сорбционного процесса, так же как и процесса регенерации [2].

В заключение следует отметить, что волокнистый хемосорбент ВИОН АН -1 перспективен для сорбции ионов Ag⁺ и Cu²⁺ из разбавленных водных растворов высокой ионной силы (≥ 1). Использовать исследованный хемосорбент для разделения исследованных ионов нельзя из-за близости значений констант устойчивости. Координационная ненасыщенность комплексов пиридиновыми группами хемосорбента предопределяет возможность их использования в качестве электронообменников, катализаторов сочетающих достоинства гомогенных с технологичностью гетерогенных [6].

Список литературы

1. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981, 192 с.
2. Копылова В.Д., Бычкова Г.И., Зверев О.М. Статистика и кинетика взаимодействия кислот и щелочей с волокнистым пиридинсодержащим хемосорбентом ВИОН АН-1// Ж. физ. химии, 2008, т.82, № 3, с. 492-496

3. Салдадзе К.М., Копылова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. - 336 с.
 4. Katchlske A. Progr.Biophys. 1954, т.4, № 1; J. Polym. Sci. 1957. – т.21, р. 6836 - 6840.
 5. Копылова В.Д., Салдадзе К.М., Каргман В.Б. и др. О составе и прочности комплексов меди (II) с ионитами винилпиридинового ряда// Ж. аналит. химии, 1970. т.25, с. 1693-1697.
 6. Копылова В.Д., Астанина А.Н. Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987, 192 с.
-

Бычковская Галина Игоревна - специалист методического отдела Российского Университета Кооперации

Валова Валентина Дмитриевна - д.х.н., профессор кафедры общей химии Российского Университета Кооперации

Bychkovskaya Galina I. - expert of methodical department, The Russian University of Cooperation, Moscow, e-mail: Bychkovskaya09@mail.ru

Valova Valentina D. - doctor of chemistry sciences, professor, Department of General Chemistry, The Russian University of Cooperation, Moscow, e-mail: Valova08@mail.ru