

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.726

СОРБЦИЯ НИКОТИНОВОЙ И ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ  
Ni(II)-СОДЕРЖАЩИМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ КУ-2-8

© 2022 г. Г. Н. Альтшулер<sup>a,\*</sup>, В. Н. Некрасов<sup>a</sup>, О. Г. Альтшулер<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово, Россия

<sup>b</sup>Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

\*e-mail: altshulerh@gmail.com

Поступила в редакцию 14.12.2021 г.

После доработки 14.12.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Исследовано равновесное распределение компонентов между сульфокатионитом КУ-2-8 и водными растворами, содержащими никотиновую или изоникотиновую кислоты и катионы Ni(II). Показано, что экспериментальные данные о концентрациях противоионов в ионите согласуются с результатами расчетов по системе уравнений для коэффициентов селективности бинарных ионных обменов. Установлено, что большие коэффициенты распределения позволяют концентрировать пиридинкарбоновые кислоты и катионы Ni(II) в сульфокатионите КУ-2-8.

*Ключевые слова:* сульфокатионит КУ-2-8, катионы Ni(II), пиридинкарбоновые кислоты, сорбция

DOI: 10.31857/S0044453722080027

Пиридинкарбоновые кислоты – объект пристального внимания исследователей. Изучены [1, 2] комплексы катионов Fe(III), Ag(I), Cu(II), Cu(I), Cd(II), Ni(II), с никотиновой кислотой в водных растворах. Нами выполнена инкапсуляция никотиновой кислоты в наноконтейнеры на матрицах ионообменных полимеров [3]. Показана возможность получения биологически активных препаратов на основе никотиновой кислоты и катионов Fe<sup>3+</sup>, иммобилизованных в сульфокатионите КУ-2 [4].

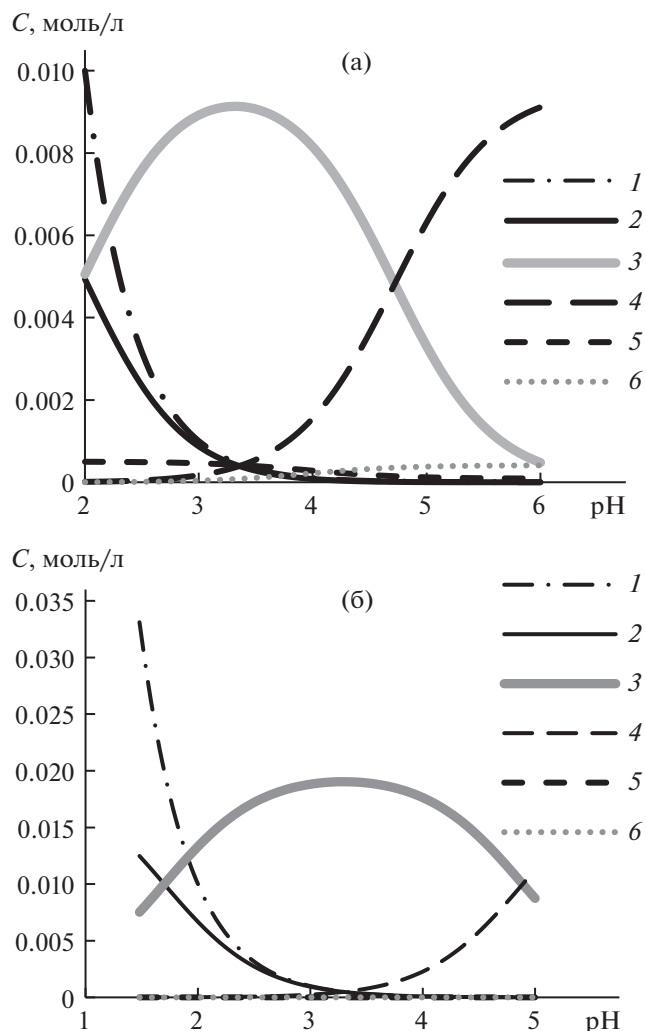
Цель данной работы – исследовать равновесное распределение компонентов между сульфокатионитом КУ-2-8 и водными растворами, содержащими никотиновую или изоникотиновую кислоты и катионы никеля.

Сильнокислотный катионит КУ-2-8 – сульфированный сополимер стирола с 8% дивинилбензола, содержит SO<sub>3</sub>H-группы, имеет полную ионообменную емкость – 5.0 мэкв на 1 г H-формы сухого полимера. Никотиновая кислота соответствовала требованиям Международной фармакопеи [5], содержала не менее 99.0% основного вещества. Изоникотиновая кислота содержала 99.0% 4-пиридинкарбоновой кислоты. Растворы электролитов готовили из Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> – квалификации “х.ч.”; Ni<sup>2+</sup>-форму катионита КУ-2-8 получали, пропуская 0.1 М раствор нитрата никеля через ионообменные вертикальные колонки, заполненные катионитом в H<sup>+</sup>-

форме, контролируя концентрацию катионов Ni<sup>2+</sup> на входе и выходе из колонки.

Равновесное распределение компонентов между водными растворами пиридинкарбоновых кислот, нитрата никеля, HNO<sub>3</sub> и сульфокатионитом КУ-2-8 изучали динамическим методом при температуре 298 К. Через ионообменную колонку, заполненную Ni<sup>2+</sup>-формой полимера, пропускали водные растворы до совпадения составов исходного раствора и фильтрата. При исследовании равновесий с участием никотиновой кислоты концентрация никотиновой кислоты в растворе составляла 0.01 моль/л, нитрата никеля – от 1 × 10<sup>-8</sup> до 5 × 10<sup>-4</sup> моль/л. При исследовании равновесий с участием изоникотиновой кислоты концентрация изоникотиновой кислоты в растворе составляла 0.02 моль/л, нитрата никеля (II) – 2 × 10<sup>-6</sup> моль/л. Значение pH растворов в интервале 1.7–3.7 поддерживали добавлением HNO<sub>3</sub>. После достижения равновесия проводили десорбцию никотиновой или изоникотиновой кислоты дистиллированной водой. Затем выполняли десорбцию ионов никеля 0.1 М раствором NaNO<sub>3</sub>.

Концентрацию никотиновой или изоникотиновой кислоты в растворах определяли с помощью спектрофотометра СФ-46 при λ = 262.7 нм и pH 6.86. Суммарную концентрацию никеля (ΣC<sub>Ni</sub>) в растворе определяли трилометрическим титрованием. Концентрацию компонентов в полимере (C<sub>i</sub>) и динамическую обменную ем-



**Рис. 1.** Зависимости концентрации индивидуальных компонентов ( $C_i$ ) от pH водных растворов, содержащих: (а) 0.01 моль/л никотиновой кислоты и 0.0005 моль/л  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; (б) 0.02 моль/л изоникотиновой кислоты и  $2 \times 10^{-6}$  моль/л  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{H}^+$  (1),  $[\text{H}_2\text{L}]^+$  (2),  $\text{HL}$  (3),  $\text{L}^-$  (4),  $\text{Ni}^{2+}$  (5),  $[\text{NiL}]^+$  (6).

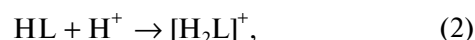
кость ( $E$ ) рассчитывали в молях на литр собственного объема фазы набухшего ионита.

Концентрации пиридинкарбоновых кислот и катионов  $\text{Ni}^{2+}$  в полимерной фазе во много раз превышают их концентрации в равновесных водных растворах. Коэффициенты распределения находятся в интервалах: для никотиновой и изоникотиновой кислот от 7 до 60, для никеля — до  $10^7$ . Рассмотрим причины возникновения высоких коэффициентов распределения.

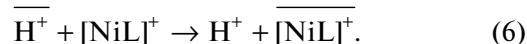
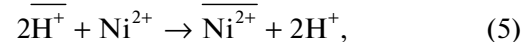
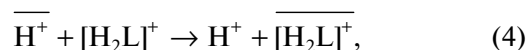
В водном растворе нитрата никеля пиридинкарбоновые кислоты могут находиться в виде молекул  $\text{HL}$ , катионов  $[\text{H}_2\text{L}]^+$  и анионов ( $\text{L}^-$ ), образуют с катионами  $\text{Ni}^{2+}$  комплексы  $[\text{NiL}]^+$  [1]. Со-

ставы водных растворов, рассчитанные по программе HySS 2009 [6], приведены на рис. 1. Из рис. 1а видно, что концентрация катионной формы никотиновой кислоты равна концентрации ее нейтральной формы при pH 2. Расчетная концентрация комплексов  $[\text{NiL}]^+$  в растворе при pH 3–3.5 составляет около 0.0001 моль/л. Из рис. 1б видно, что образование катионной формы изоникотиновой кислоты сдвинуто в более кислую область. Концентрация комплексов  $[\text{NiL}]^+$  в растворе во всем интервале pH стремится к нулю.

В гетерогенных системах, включающих сульфокатионит и водный раствор, могут протекать химические реакции:



и процессы ионного обмена:



Здесь и далее черта означает принадлежность к полимерной фазе. Значения констант равновесия приведены в табл. 1.

Рассмотрим состав фазы ионита. Предположим, что в ионном обмене при  $1.5 < \text{pH} < 4$  участвуют четыре конкурирующих катиона:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $[\text{H}_2\text{L}]^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $[\text{NiL}]^+$ . Для расчета равновесного состава фазы полимера воспользуемся системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\overline{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+}}{\overline{C}_{\text{H}^+}} = k_{\text{H}_2\text{L}/\text{H}} \frac{C_{[\text{H}_2\text{L}]^+}}{C_{\text{H}^+}}, \\ \frac{\overline{C}_{\text{Ni}^{2+}}}{(\overline{C}_{\text{H}^+})^2} = k_{\text{Ni}/\text{H}} \frac{C_{\text{Ni}^{2+}}}{(C_{\text{H}^+})^2}, \\ \frac{\overline{C}_{[\text{NiL}]^+}}{\overline{C}_{\text{H}^+}} = k_{\text{NiL}/\text{H}} \frac{C_{[\text{NiL}]^+}}{C_{\text{H}^+}}, \\ \overline{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+} + 2\overline{C}_{\text{Ni}^{2+}} + \overline{C}_{[\text{NiL}]^+} + \overline{C}_{\text{H}^+} = E. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь  $k_{\text{H}_2\text{L}/\text{H}}$ ,  $k_{\text{Ni}/\text{H}}$ ,  $k_{\text{NiL}/\text{H}}$  — коэффициенты селективности ионных обменов (табл. 1).

На рис. 2 приведены расчетные зависимости концентрации катионов  $[\text{H}_2\text{L}]^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  в полимере от логарифма суммарной концентрации никеля(II) ( $\lg \Sigma C_{\text{Ni}}$ ) в равновесном растворе, содержащем никотиновую кислоту, при значениях  $k_{\text{H}_2\text{L}/\text{H}}$ , равных 2.0, 3.5, 5.0, и экспериментальные данные. Видно (рис. 2), что экспериментальные

данные о концентрациях всех катионов в ионите (противоионов) в пределах ошибок измерений попадают в интервалы расчетных составов. При этом экспериментальные данные соответствуют тенденции уменьшения селективности сульфокатионита КУ-2-8 к катионам протонированной никотиновой кислоты с увеличением ее содержания в катионите. Действительно, при концентрации органического катиона  $\bar{C}_{[H_2L]^+} < 0.4$  моль/л экспериментальные данные практически равны расчетным величинам при  $k_{H_2L/H} = 5.0$  (рис. 2, кривая 1). В интервале  $0.4 < \bar{C}_{[H_2L]^+} < 0.6$  моль/л экспериментальные значения смещаются к теоретической кривой (рис. 2, кривая 3), соответствующей  $k_{H_2L/H} = 2$ . На рис. 2 концентрации катионов  $[NiL]^+$  в полимере не приведены, так как интервал расчетных значений  $\bar{C}_{[NiL]^+}$  (0–0.02 моль/л) меньше экспериментальных ошибок определения этой величины.

На рис. 3 приведены зависимости концентрации катионов  $[H_2L]^+$ ,  $Ni^{2+}$  в полимере от pH равновесного раствора, содержащего изоникотиновую кислоту, при значениях  $k_{H_2L/H}$ , равных 1.5, 2.5, 3.5. Зависимости  $\bar{C}_{[H_2L]^+}$  (pH) имеют максимум при pH 1.7–1.9, обусловленный изменениями концентраций протонов и катионов изоникотиновой кислоты в равновесном растворе (рис. 1б, кривые 1 и 2). Экспериментальные данные о концентрации протонированной изоникотиновой кислоты в пределах ошибок измерений попадают в интервал расчетных составов. Сохраняется тенденция уменьшения селективности сульфокатионита КУ-2-8 к катионам пиридинкарбоновой кислоты с увеличением ее содержания в катионите. Концентрация катионов никеля в полимере увеличивается с ростом pH раствора. Практически эквивалентное количество изоникотиновой кислоты и катионов  $Ni^{2+}$  в полимере можно получить при pH равновесного раствора, равном 1.8.

Таким образом, в многокомпонентных гетерофазных системах, состоящих из сульфокатионита КУ-2-8 и водных растворов никотиновой или изоникотиновой кислот и нитрата никеля(II), действительно протекают равновесные реакции (1)–(6). Следовательно, по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования катионов  $[H_2L]^+$ ,  $[NiL]^+$  можно провести предрасчет равновесных ионных составов раствора и сульфокатионита КУ-2-8.

Большие коэффициенты распределения позволяют концентрировать пиридинкарбоновые кислоты и катионы Ni(II) в сульфокатионите КУ-2-8. Вероятно, сульфокатионит КУ-2-8 можно использовать в качестве контейнера для лекарственных препаратов на основе пиридинкарбо-

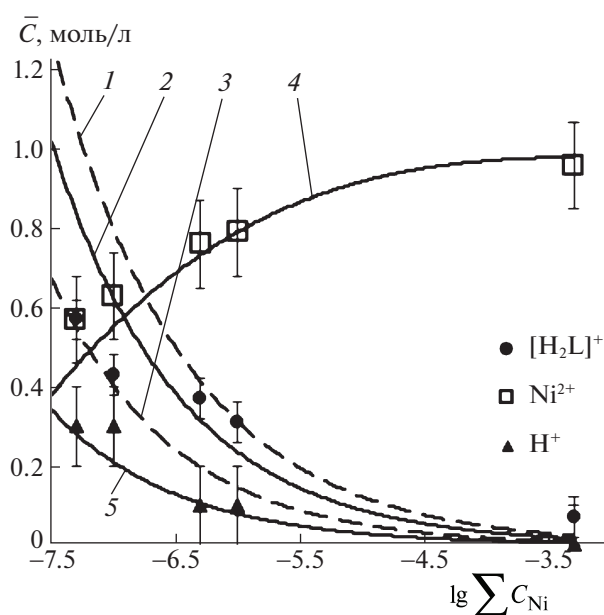
**Таблица 1.** Константы равновесия реакций комплексообразования и ионного обмена с участием никотиновой и изоникотиновой кислот, протонов и никеля (II)

Равновесие	Никотиновая кислота	Изоникотиновая кислота
(1)	$\lg K_1 = 4.72$ [7]	$\lg K_1 = 4.89$ [8]
(2)	$\lg K_2 = 1.99$ [7]	$\lg K_2 = 1.7$ [8]
(3)	$\lg K_3 = 2.7$ [7]	
(4)	$K_4 = k_H^{LH_2} = 3.5^*$ [9]	$K_4 = k_H^{LH_2} = 2.5^{**}$ [9]
(5)	$K_5 = k_H^{Ni} = 9.58$ по данным [10]	$K_5 = k_H^{Ni} = 9.58$ по данным [10]

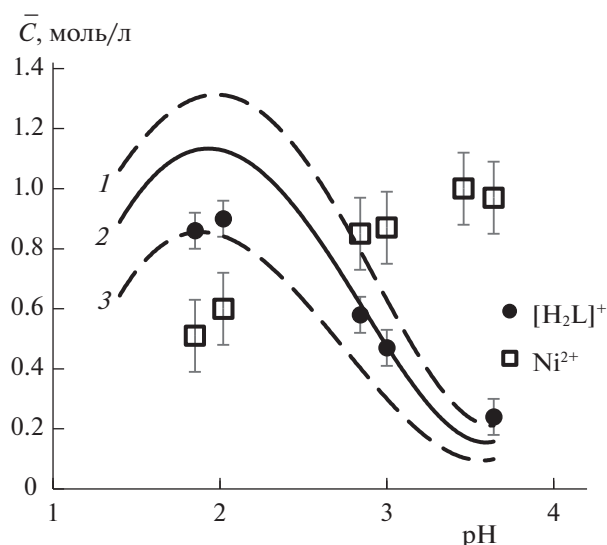
\* Значение константы равновесия (4) для никотиновой кислоты зависит от противоионного состава ионита и находится в интервале от 2 до 5 [9].

\*\* По данным [9], значение константы равновесия (4) для изоникотиновой кислоты зависит от противоионного состава ионита и находится в интервале от 1.5 до 3.5.

новых кислот и катионов Ni(II), а также для извлечения индивидуальных компонентов из их водных растворов.



**Рис. 2.** Зависимости концентрации катионов никотиновой кислоты  $[H_2L]^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $H^+$  в полимере от суммарной концентрации никеля(II) в равновесном растворе. Линии – расчет концентрации катионов  $[H_2L]^+$  по системе уравнений (7) при  $k_{H_2L/H} = 5.0$  (1), 3.5 (2) и 2.0 (3); расчет концентрации  $Ni^{2+}$  при  $k_{H_2L/H} = 3.5$  (4); расчет концентрации  $H^+$  при  $k_{H_2L/H} = 3.5$  (5). Маркеры – эксперимент.



**Рис. 3.** Зависимости концентрации катионов изоникотиновой кислоты  $[H_2L]^+$  и  $Ni^{2+}$  в полимере от pH равновесного раствора. Линии – расчет концентрации катионов  $[H_2L]^+$  по системе уравнений (7) при  $k_{H_2L/H} = 3.5$  (1), 2.5 (2) и 1.5 (3); маркеры – эксперимент.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского

отделения Российской академии наук (проект № 121031500194-5).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajhi A.Y., Ju Y.-H., Angkawijaya A.E. et al.* // J. Sol. Chem. 2013. V. 42. № 12. P. 2409. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0116-5>
2. *Rahim A., Hussain S., Farooqui M.* // Int. J. Chem. Sci. 2014. V. 12. № 4. P. 1299.
3. *Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O. et al.* // ADMET and DMPK. 2019. V. 7. № 1. P. 76. <https://doi.org/10.5599/admet.626>
4. *Альтиулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтиулер О.Г.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1194. <https://doi.org/10.1134/S0036024421080045>
5. *The International Pharmacopoeia*, Fifth Edition. <http://apps.who.int/phint/en/p/docf>.
6. HySS 2009. Hyperquad Simulation and Speciation, Protonic Software, Leeds (UK), Universita di Firenze, Firenze (Italy), 2009. <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm>.
7. IUPAC Stability Constants Database. <http://www.acad-soft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>.
8. *Альтиулер Г.Н., Альтиулер О.Г., Исмагилов З.Р.* Нанореакторный синтез пиридинкарбоновых кислот: RU 2014621264 // Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем. 2014. № 10. С. 96.
9. *Остапова Е.В., Лыршиков С.Ю., Альтиулер Г.Н.* // Бутлеровские сообщения. 2020. V. 64. № 10. С. 55. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-55>
10. *Bonner O.D., Pruett R.R.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 9. P. 1420.