

Кондуктометрические и потенциометрические исследования проведены в одной ячейке, одновременно контролируя значения рН и электропроводности растворов.

Полимерметаллический комплекс ПЭГ- Cr^{6+} получен методом смешения водных растворов исходных компонентов при определенном их соотношении и рН среды.

Обсуждение результатов

Оптимальное мольное соотношение реагирующих компонентов k ($k = [\text{Mn}^+]/[\text{ПЭГ}]$) в работе определено методом потенциометрического и кондуктометрического титрования ПЭГ солью хрома(VI). Из кривых титрования (рис. 1-2) оптимальным мольным соотношением компонентов является $k=0,15$, что свидетельствует об образовании комплексных частиц состава ПЭГ:М = 6:1, т. е. на шесть мономерных звеньев полимерного лиганда приходится один ион металла-комплексообразователя. Смешение водных растворов реагентов сопровождается понижением рН среды, что обусловлено выделением протонов в раствор в результате образования конечного продукта – полимерметаллического комплекса.

Рост электропроводности (рис. 2), вероятно, обусловлен выделившимися ионами H^+ в ходе исследуемой реакции. Как видно из представленного рисунка, электропроводность растворов с увеличением мольного содержания ионов металлов проходит через точку перегиба при соотношении ПЭГ: $\text{M}^{6+}=6:1$, что согласуется с результатами потенциометрического исследования.

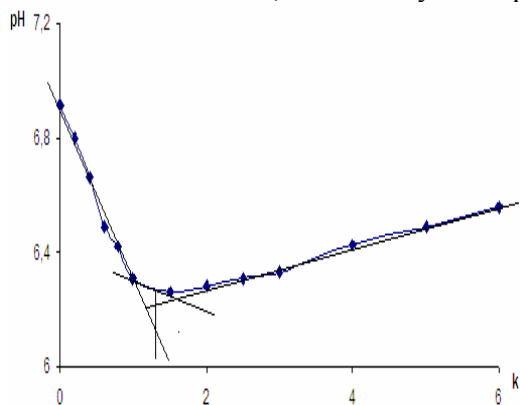


Рисунок 1 – Кривые потенциометрического титрования ПЭГ солью хрома (VI), $k = [\text{Cr}^{6+}]/[\text{ПЭГ}]$

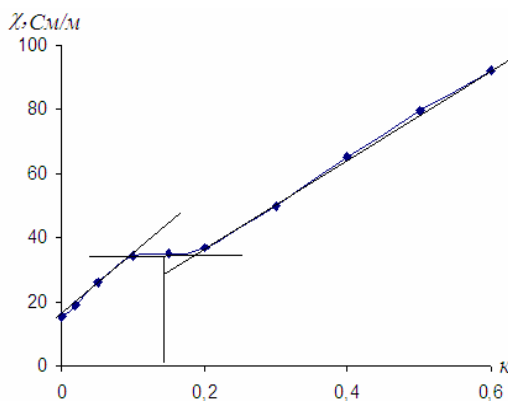


Рисунок 2 – Кривые кондуктометрического титрования ПЭГ солью хрома (VI)

Анализ указанных зависимостей подтвердил факт образования и состав полимерметаллических комплексов. С увеличением концентрации ионов металла образуется комплекс состава 6:1. Кроме того, при концентрации ионов металла выше оптимального значения ($k > 0,15$), на макромолекуле, вероятно, образуется максимальное число положительно заряженных двойных поликатионов, причем расстояние между ними по мере добавления соли сокращается, а это в свою очередь приводит к электростатическому отталкиванию одноименных зарядов, что в результате влияет на гидродинамические размеры макромолекулы.

Существует несколько разновидностей потенциометрических методов анализа полимерметаллических комплексов. В работе использован модифицированный метод Бьеррума для определения состава и константы устойчивости полимерного комплексного соединения. Известно, что для расчета величин констант ионизации полимерных лигандов широко применяют модифицированное уравнение Гендерсона-Гессельбаха [5-7]:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{mlg}[L]/[LH^+],$$

которое дает возможность рассчитать условную константу ионизации pK_a . Величина m в данном выражении характеризует силу электростатического взаимодействия функциональных групп в полимере, и чем больше их концентрация, тем больше значение m .

Поскольку величины констант ионизации зависят от степени нейтрализации α , то в ряде работ [5-8] установлено, что зависимость $\text{pK} = f(\alpha)$ в целом более точно описывает кислотно-