

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

Полимерметаллический комплекс ПЭГ- $\text{Cr}^{6+}$  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  $\text{H}^+$  в ходе исследуемой реакции. Как видно из представленного рисунка, электропроводность растворов с увеличением мольного содержания ионов металлов проходит через точку перегиба при соотношении ПЭГ:М $^{6+}$ =6:1, что согласуется с результатами потенциометрического исследования.

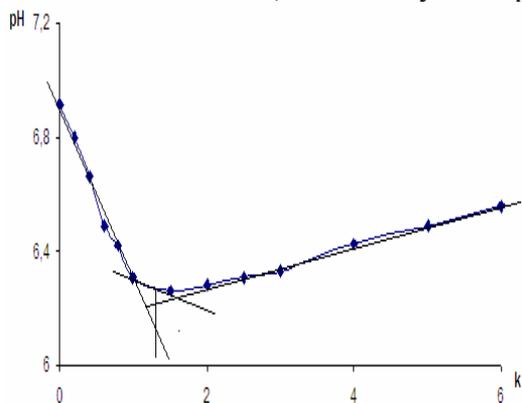


Рисунок 1 – Кривые потенциометрического титрования ПЭГ солью хрома (VI),  $k = [\text{Cr}^{6+}]/[\text{ПЭГ}]$

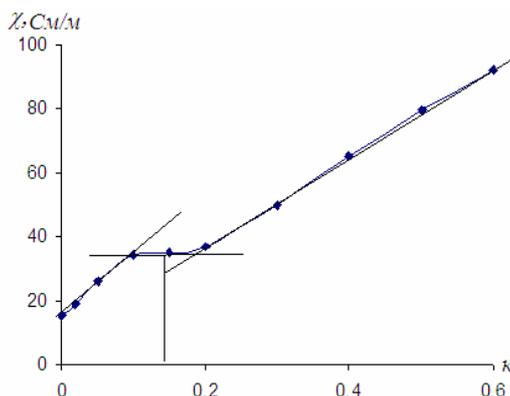


Рисунок 2 – Кривые кондуктометрического титрования ПЭГ солью хрома (VI)

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  $\text{pK}_a$ . 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  $\alpha$ , то в ряде работ [5-8] установлено, что зависимость  $\text{pK} = f(\alpha)$  в целом более точно описывает кислотно-