

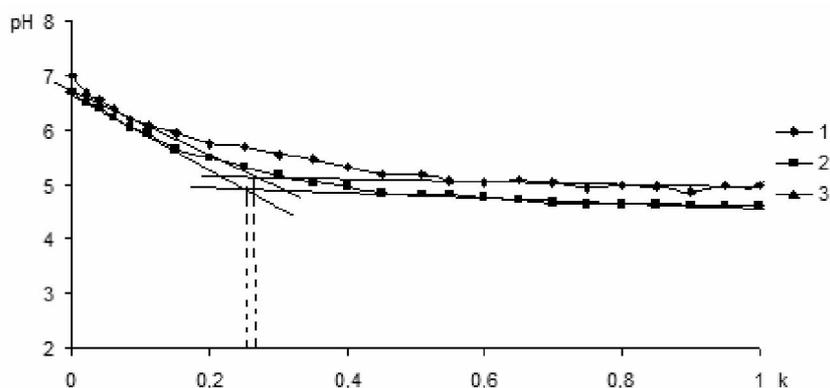
*Ә.Қ. ОСПАНОВА, Г.А. СЕЙІЛХАНОВА, Н.С. ӘШІМХАН,
Г. А. СҮЛЕЙМЕНОВА, А. ҚАЗЕЗ, А.Ш. ӘМІРХАНОВА*

МЫРЫШ(II) ЖӘНЕ КАДМИЙ(II) МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНЫҢ ПОЛИАКРИЛАМИДПЕН СУЛЫ ЖӘНЕ СУЛЫ-ОРГАНИКАЛЫҚ ОРТАДА КОМПЛЕКСТҮЗУ ПРОЦЕСІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Физика-химиялық зерттеу нәтижесінің негізінде түзілген мырыш және кадмий полиакриламидті комплекстерінің құрамы анықталды. Түзілген ПАА- M^{2+} комплекстерінің тұрақтылық константалары есептелді, олардың тұрақтылығына иондық күш пен температураның әсері зерттелді. Гиббс-Гельмгольцтің, Вант-Гоффың изобара теңдеуін қолданып, полимерлі лигандпен Zn^{2+} және Cd^{2+} иондарының комплекс түзу процесінің термодинамикалық параметрлері есептелді.

Полиакриламид макромолекуласының d-металл тұздарымен комплекстүзу реакциясын зерттеу практикалық және теориялық жағынан маңызды болып келеді [1]. Практикалық жағынан зерттеу – медицинада хелаттүзуші агент ретінде

немесе ауыр және улы металдарды тұрмыстық және технологиялық сулардан концентрлеп бөлу үшін перспективті, теориялық жағынан зерттеу – металл-лиганд термодинамикалық әрекеттесу заңдылығын, био- және улы металл иондарына қатыс-



1-сурет. Полиакриламидті Zn^{2+} (1) және Cd^{2+} (2) иондарымен потенциометрлік титрлеу қисықтары

ты полиакриламидтің координациялық қасиетін болжау өзекті болып келеді. Сондықтан қарастырылып отырған зерттеу жұмысының негізгі мақсаты – мырыш(II) пен кадмий(II) металл иондарының құрамында оттегі мен азот атомдары бар перспективті полимер – полиакриламидпен (ПАА) әрекеттесу кезінде түзілген полимерметалды комплекстердің құрамдарын, термодинамикалық тұрақтылықтарын және комплекстүзу процесінің негізгі термодинамикалық сипаттамаларын сулы және сулы-органикалық ортада физика-химиялық әдістермен зерттеу.

Берілген ғылыми мақалада потенциометрлік, кондуктометрлік және вискозиметрлік әдістері арқылы мырыш(II) пен кадмий(II) металл иондарының полиакриламидпен түзілген полимерметалды комплекстердің сулы және сулы-органикалық ортада құрамы, әрекеттесу сызба нұсқасы ұсынылған және есептелген тұрақтылық константалары, термодинамикалық сипаттамалары келтірілген.

Потенциометрлік зерттеу термостатты жағдайда хлоркүміс және шыны электродтары бар И-500 иономерінде жүргізілді. Ерітіндінің pH-ы 0,02 бірліктегі дәлдікпен өлшенді. Кондуктометрлік зерттеу платина электродтарын қолданып, Р-5010 айнымалы ток көпірше көмегімен электролитті ұяшығында орындалды. Тұтқырлық Убеллоде вискозиметр көмегімен өлшенді. Жұмыста жапондық «Иточи» фирмасында жасалған молекулалық массасы 1000000, гидролиздену дәрежесі 10% тең полиакриламид, $CdSO_4 \cdot 8H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ «чда», фиксаналдан дайындалған (0,1 н) HCl, pH 1,68 және 9,18 буферлік ерітінділер қолданылды.

Полиакриламид – металл қос жүйесінде полимерметалды комплекстің түзілуі мен құрамын

анықтау үшін потенциометрлік, вискозиметрлік және кондуктометрлік әдістермен сулы және сулы-органикалық ортада зерттеу жүргізілді, олар 1–3-суреттерде келтірілген. Физика-химиялық зерттеу нәтижелерін талдау негізінде, сулы ортада түзілген полимерметалл комплекстер ерітінділерінің қасиеті полярлы органикалық орта да сақталатыны байқалған [3].

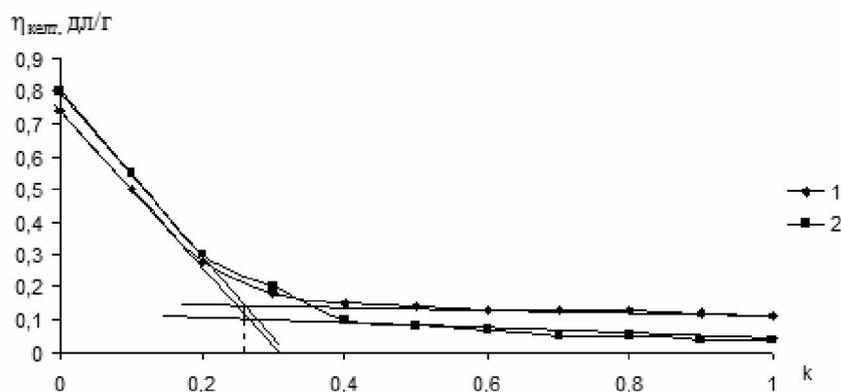
Сонымен 1-суретте көрініп тұрғандай, полиакриламид сулы ерітіндісін мырыш(II) пен кадмий(II) металл иондарымен потенциометрлік титрлеу кезінде ортаның pH-ы төмендейді. Мұның себебі мырыш(II) пен кадмий(II) металл иондарының концентрациясы жоғарылаған сайын, полиакриламид құрамындағы сутегі иондары бөлініп, реагенттер арасында комплекстүзу процесі жүруі мүмкін. Потенциометрлік титрлеу қисығына жанама жүргізу арқылы түзілген қос полимерметалды комплекстердің оңтайлы моль-

дік қатынасы $k=0,25 \left(k = \frac{[M^{2+}]}{[ПАА]} \right)$, яғни полиак-

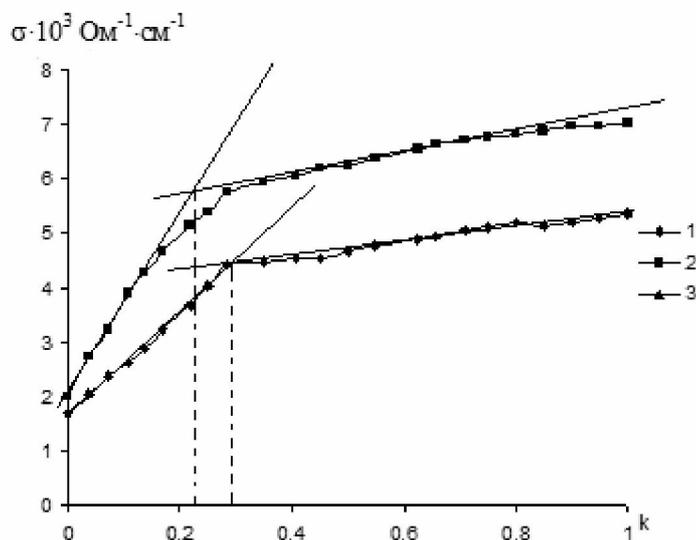
риламид полимері берілген металл иондарымен 4:1 құрамды полимерметалды комплекстүзетінін көрсетеді.

Түзілген полимерметалды комплекстің құрамын нақтылай түсу мен полимердің конформациялық өзгеруін және координациялық байланысу ерекшелігін сипаттау үшін вискозиметрлік әдіс қолданылды (2-сурет).

Суретте көрініп тұрғандай, полиакриламидтің мырыш(II) және кадмий(II) металл иондарымен вискозиметрлік титрлеу қисығы $k = 0,25$ -ке дейін төмендейді. Оның себебі полиакриламид макромолекуласының шумақтарының кішіреюінен және оның еріткішке ынтықтылығының төмендеуінен полимерметалды комплекстің құрамы бас-



2-сурет. Полиакриламидті Zn²⁺(1) және Cd²⁺(2) иондарымен вискозиметрлік титрлеу қисықтары



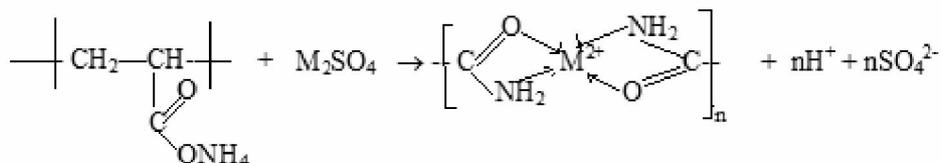
3-сурет. Полиакриламидті Zn²⁺(1) және Cd²⁺(2) иондарымен кондуктометрлік титрлеу қисықтары

тапқы реагенттердің мольдік қатынасы $k=0,25$ -ке кемуімен түзілетінін көрсетеді. Полимерметалды комплекстің түзілуі мырыш(II) пен кадмий(II) металл иондары полиакриламидтің құрамындағы екі мономерлі буында орналасқан оттегі және азот атомымен донорлы-акцепторлы әрекеттесіп, құрамы 4:1 координациялық байланыс түзілетінін көрсетеді [3].

Түзілген полиакриламид – металл ионы қос комплексінің құрамын дәлелдеу түсу үшін кондуктометрлік зерттеу жүргізілді. Бастапқы компоненттердің әрекеттесу кезінде жүйенің тұтқырлығы өзгеруіне байланысты, меншікті электрөткізгіштік тұтқырлықты ескере түзетілген электрөткізгіштікке есептелінді [4]. 3-суретте түзетілген электрөткізгіштіктің реагенттердің қатынасынан тәуелділігі көрсетілген.

Суретте көрініп тұрғандай, электр тоғын өткізу кезінде полиакриламид құрамындағы қозғалғыш сутегі иондары бөлініп, орнына металл катиондары орынбасуына байланысты жүйенің электрөткізгіштігі $k=0,25$ -ке дейін өсіп, тұрақтанады. Ерітіндіде металл иондарының концентрациясының өсуімен, полимерлі шумақтың иілгіштігі төменденеді, макромолекуланың гидродинамикалық мөлшері кішірейіп, оның ерітіндідегі қозғалғыштық жылдамдығы артады, осыдан жүйенің электрөткізгіштігі өсуі мүмкін.

Потенциометрия, вискозиметрия және кондуктометрия әдістерінен алынған мәліметтерді қорытындылай келе және ғылыми әдебиеттерді қолдана, полиакриламидтің мырыш(II) және кадмий(II) металл иондарымен төменде әрекеттесу сызба нұсқасы келтірілген:



Қарастырылып отырған жұмыста мырыш(II) және кадмий(II) металл иондарының полиакриламидпен сулы және сулы-органикалық ортада түзілген полимерметалды комплекстердің (k=0,25) 298K, 308K, 318K температуралар мен ерітіндінің 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 иондық күш мөндеріне сәйкес есептелген сатылы константалардан концентрациялық константалар (lgβ) және тәжірибеден табылған константаларды Васильев теңдеуі [5] бойынша иондық күш нольге экстраполяцияланып алынған, стандартты термодинамикалық константалар (lgβ⁰) анықталған (1 кесте). Полимерметалды комплекстер тек қана сулы ортада емес, полярлы органикалық ортада да түзіледі [3].

Зерттеліп отырған металдардың мына қатары бойынша Zn²⁺-Cd²⁺-Hg²⁺ d – орбиталдардың өлшемінің артуына байланысты, металл – лиганд арасында пайда болған байланыстың коваленттілігі өсетіні белгілі, онда түзілген полимерметалды комплекстердің тұрақтылығы да осы қатар бойынша артуы қажет [7]. Сонымен 1-кестеде қарастырылып отырған полимерметалды комплекстердің термодинамикалық тұрақтылық константалары жоғарыда ұсынылған d-металдардың қатары бойынша өсетіні байқалып тұр.

Кестеден көрініп тұрғандай, полимерметалды комплекстерінің тұрақтылығы температура мен ерітіндінің иондық күші мөндерінің өсуімен артады. Ерітіндінің иондық күштерінің өсуіне байланысты полиакриламидтің функционалды топтарының электрононорлы қасиеті артып, мырыш (II) және кадмий (II) металл иондарына комплекстүзгіштік қабілеті жоғарылауымен түсіндіруге болады. Берілген кестедегі сулы және сулы-органикалық ортадағы полимерметалды комплекстердің тұрақтылық константаларын салыстыру барысында, сулы ортадағы түзілген полимерметалды комплекстердің тұрақтылығы сулы-органикалық ортаға қарағанда жоғары болатынын байқауға болады, яғни сулы-органикалық ортада гидрофобты әрекеттесудің әлсіздеуі мүмкін деп түсіндіруге болады [6]. Температураның өсуімен полиакриламид полимері ауыр және улы металл иондарын бөліп алу, концентрлеу және залалсыздандыру кезінде сорбциялық қасиеті жоғарылайтыны ғылыми әдебиеттен белгілі [1].

Түзілген полимерметалды комплекстердің термодинамикалық тұрақтылық константалары арқылы, сулы және сулы-органикалық ортада

1-кесте. Мырыш(II) және кадмий(II) металл иондарының полиакриламидпен комплекстерінің тұрақтылық константалары

T, K	I Сулы орта	lgβ			
		ПАА-Zn ²⁺ Сулы-органикалық орта	ПАА-Zn ²⁺ Сулы орта	ПАА-Cd ²⁺ Сулы-органикалық орта	ПАА-Cd ²⁺
298	0	13,70±0,13	5,90±0,06	10,79±0,11	6,10±0,06
	0,25	14,20±0,14	6,15±0,06	12,35±0,12	6,18±0,06
	0,5	14,75±0,15	6,30±0,06	14,38±0,14	6,20±0,06
	0,75	15,65±0,16	6,80±0,07	14,75±0,15	6,34±0,06
	1,0	15,75±0,16	7,10±0,07	17,50±0,17	6,40±0,06
308	0	14,16±0,14	6,15±0,06	11,10±0,11	6,21±0,06
	0,25	14,40±0,14	6,35±0,06	14,25±0,14	6,20±0,06
	0,5	14,93±0,14	6,45±0,06	16,75±0,17	6,22±0,06
	0,75	16,15±0,16	6,75±0,07	20,05±0,20	6,47±0,06
	1,0	18,25±0,18	7,15±0,07	23,04±0,23	6,55±0,07
318	0	16,80±0,17	6,30±0,07	12,33±0,12	6,26±0,07
	0,25	17,43±0,17	6,55±0,06	15,95±0,16	6,30±0,06
	0,5	17,51±0,18	6,70±0,07	16,80±0,17	6,35±0,06
	0,75	18,17±0,18	6,86±0,07	21,40±0,21	6,52±0,06
	1,0	18,78±0,19	7,15±0,07	24,00±0,24	6.61±0,07

2-кесте. ПАА – Zn²⁺ жүйесінде комплекстүзу процесінің термодинамикалық сипаттамалары

Жүйе	T, К	lgβ ⁰	-ΔrG ⁰ , кДж/моль	ΔrH ⁰ , кДж/моль	ΔrS ⁰ , Дж/моль·К
ПАА-Zn ²⁺ Сулы орта	298	13,70±0,13	78,07± 0,78	284,17±2,83	1202,00±12,00
	308	14,64±0,15	85,16± 0,85		
	318	16,80±0,17	102,16± 1,02		
ПАА-Zn ²⁺ Сулы-органикалық орта	298	5,90±0,06	33,62± 0,35	36,07±0,35	240,64±2,42
	308	6,15±0,06	36,22± 0,37		
	318	6,30±0,07	38,31± 0,37		

3-кесте. ПАА – Cd²⁺ жүйесінде комплекстүзу процесінің термодинамикалық сипаттамалары

Жүйе	T, К	lgβ ⁰	-ΔrG ⁰ , кДж/моль	ΔrH ⁰ , кДж/моль	ΔrS ⁰ , Дж/моль·К
ПАА-Cd ²⁺ Сулы орта	298	10,79±0,11	59,80± 0,60	141,44±1,41	613,00±6,13
	308	11,10±0,11	65,37± 0,65		
	318	12,33±0,12	74,98± 0,75		
ПАА-Cd ²⁺ Сулы-органикалық орта	298	6,10±0,06	34,67± 0,35	43,17±0,43	165,29±1,65
	308	6,21±0,06	36,57± 0,37		
	318	6,26±0,06	38,07± 0,38		

комплекстүзу процесінің термодинамикалық сипаттамалары есептелінген (2, 3-кестелер).

Берілген жүйелерде комплекстүзілу реакциясының өздігінен тура бағытта жүретінін Гиббс энергиясы өзгерісінің теріс таңбалы мәндері дәлелдейді. Қарастырылып отырған Гиббс энергиясының өзгерісі энтальпиялық және энтропиялық факторларға тәуелді болып келетіні анықталды. Энтальпия өзгерісінің оң мәні полимерметалды комплекстүзу процесінің эндотермиялығын көрсетеді, яғни температураның өсуі полимерлі лигандтың табиғатына байланысты полимер – металл комплексінің тұрақтылығына жағымды фактор екені анықталды. Комплекстердің тұрақтылық табиғатын анықтау үшін энтропия өзгерісін талдау аса қажет болып келеді. Мырыш (II) және кадмий (II) металл иондарының полиакриламидпен комплекстүзу процесі энтропия өзгерісінің оң мәнімен сипатталады. Оны металл ионының бірінші координациялық сферасынан су молекуласының бөлінуімен және полиакриламидтің функционалды топтарындағы гидратты қабаттардың бұзылуымен байланысты болуынан «босаңдау» полимерметалды комплекс-тердің түзілуімен түсіндіруге болады.

Сонымен физика-химиялық зерттеу нәтижелерін талдау негізінде полиакриламид полимері мырыш (II) және кадмий (II) металл иондарымен

сулы және сулы-органикалық ортада координациялық саны төртке тең полимерметалды комплекстүзетіні анықталды, алайда, металдардың полиакриламидтік комплекстерінің тұрақтылығы сулы-органикалық ортаға қарағанда, сулы ортада жоғары екені анықталды, оны гидрофобты әрекеттесудің төмендігімен түсіндіруге болады. Есептелген термодинамикалық сипаттамаларды талдау нәтижесінде сулы және сулы-органикалық ортада мырыш(II) және кадмий(II) металл иондары мен полиакриламид полимері арасындағы полимерметалды комплекс түзу процесінің потенциалды тура бағытта өздігінен жүру мүмкіндігін көрсетеді.

ӘДЕБИЕТ

1. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. М.: Химия, 1992. 192 с.
2. Бектуров Е.А. Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы. Алматы, 2007. 241 с.
3. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 132-142 с.
4. Усанович М.И. Опыт химической теории растворов // Сб. трудов II Всес. конф. – Алма-Ата, 1971. С. 5-18.
5. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Химия, 1971. 203 с.

6. Неорганическая химия. Химия элементов. Кн. II
/ Под ред. Третьякова Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьева А.Н., Цивадзе А.Ю. М.: Химия, 2001. 583 с.

Резюме

На основе результатов физико-химических исследований установлены составы образующихся полиакриламидных комплексов цинка и кадмия. Рассчитаны константы устойчивости комплексов ПАА- M^{2+} , установлено влияние ионной силы и температуры на их прочности. Используя уравнения изобары Вант-Гоффа, Гиббса-Гельмгольца, рассчитаны термодинамические параметры процессов комплексобразования ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} с полимерным лигандом.

Summary

On the basis of results physical and chemical researches there are established structures of formed zinc and cadmium polyacrylamidic complexes. Constants of stability of complexes ПАА- M^{2+} are calculated, influence of ionic force and temperature on their durability is established. Using the equations of an isobar of Vant-Goff, Gibbs-Gelmgolts, thermodynamic parametres of complexforming processes ions Zn^{2+} and Cd^{2+} with polymeric ligands are calculated.

*әл-Фараби атындағы
Қазақ ұлттық университеті,
Алматы қаласы*

03.03.2010 ж. түсті