N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 5, Number 407 (2014), 53 – 58

FEATURES ION COMPLEXATION PROCESS OF GOLD (III) WITH POLYACRYLIC ACID

G. A. Seilkhanova, E. Zh. Ussipbekova, B. S. Bakirova

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: g_seilkhanova@mail.ru

Key words: polyacrylic acid, gold, complexation, Bjerrum method, thermodynamics.

Abstract. Based on the analysis of physical and chemical analysis to determine the composition, the coordination number of the metal-complexing with modified Bjerrum method, the stability constants of the complexes formed ion gold (III) with polyacrylic acid. Also found the effect of temperature on the process under study, calculated with the observed changes in the thermodynamic characteristics.

УДК 541.49

АЛТЫН (III) ИОНЫНЫҢ ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫМЕН КОМПЛЕКСТҮЗУ ПРОЦЕСІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Г. А. Сейлханова, Б. С. Бәкірова, Е. Ж. Усипбекова

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

Тірек сөздер: полиакрил қышқылы, алтын, комплекстүзу, Бьеррум әдісі, термодинамика.

Аннотация. Физика-химиялық зерттеу нәтижелері негізінде алтын (III) ионының полиакрил қышқылымен (ПАҚ) комплексінің құрамы, Бьеррумның түрлендірілген әдісі арқылы комплекстүзуші – металл ионының координациялық саны, тұрақтылық константалары анықталынды. Зерттелініп отырған процеске температураның әсері қарастырылып, маңызды термодинамикалық сипаттамалардың өзгерістері есептелінді.

Кіріспе. Бүгінгі таңда суда еритін жоғары молекулалы қосылыстарды зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Себебі жоғары молекулалы қосылыстардың құрамында акцепторлық қасиетке ие атом топтары бар және де оларды ерітуде улы, жанғыш қосылыстар қолданылмайды. Ең бастысы- ауыспалы металдардың полимерлі лигандтармен комплексті қосылыстары металл иондарын бөліп алуда, өндіріс қалдықтарын олардан тазартуда, медицинада, агроөнеркәсіпте, әртүрлі ғылым және техника салаларында кеңінен қолданыс табуда. Мұндай комплексті қосылыстар төмен молекулалы аналогтарымен салыстырғанда тиімді, өйткені олар активті орталықтардың кооперативті әсері, қайтымды процестердің стереоселективтілігі, реагенттердің қайта түзілуі сияқты қасиеттерге ие [1, 2].

Осыған орай, жұмыста полимерлі лиганд ретінде көптеген ауыспалы металл иондарымен комплекстүзу қабілеті бар полиакрил қышқылы (ПАҚ) қолданылды. Полиакрил қышқылы Au^{3+} иондарымен полимерлі хелаттүзуші реагенттер ретінде практикалық тұрғыдан да, теориялық тұрғыдан да маңызды болып табылады. Теориялық тұрғыдан – полимердің табиғатының комплекстүзілу процесінің жүру бағытына және түзілген комплексті қосылыстардың қасиеттеріне әсерін зерттеу. Практикалық тұрғыдан – металл иондары және полимерлі лигандтардың өзара әрекеттесуі нәтижесінде түзілген қосылыстарды ауыспалы металл иондарын бөліп алуда қолдануға негіз болады.

Сондықтан да аталмыш жұмыстың мақсаты – полиакрил қышқылының бағалы элементтердің бірі алтынмен комплекстүзу процестерінің ерекшеліктерін анықтау, түзілген полимерметалды комплекстің құрамын және сыртқы орта факторларын (температура, иондық күш, ортаның pH мәні) әсерін зерттеу, термодинамикалық параметрлерін есептеу болып табылады.

Әдістемелік бөлім

Потенциометрлік әдіс – төмен және жоғары молекулалы лигандалы жүйелердегі комплекстүзу процесін зерттеуде кең қолданылатын әдістердің бірі. Полимерметалды комплекстер анализінде потенциометрлік әдістің бірнеше түрлері бар [3]. Соның бір түрі – Бьеррумның түрлендірілген әдісі [4, 5]. Бьеррумнің түрлендірілген әдісін түзілген комплекстік қосылыстардың құрамы мен тұрақтылық константаларын анықтау үшін қолданылды.

Осы мақсатпен полилиганд – полиакрил қышқылын (ПАҚ) комплекстүзгіш – металл ионы қатысуымен және қатысуынсыз қышқылмен потенциометрлік титрлеу жүргізілді. ПАҚ потенциометрлік титрлеу қисықтарынан металл ионы қатысуынсыз олардың функционалды тобының қышқылдық константасы анықталынды.

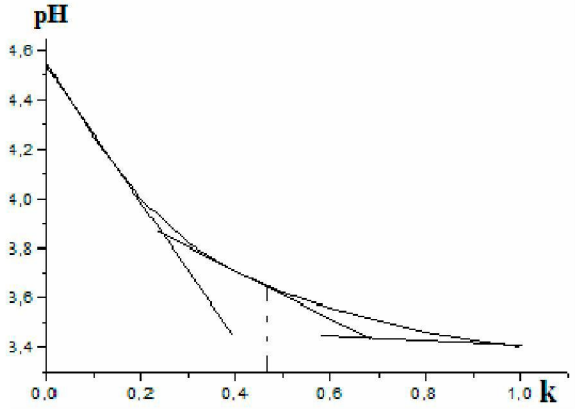
Зерттеу нәтижелерін нақтылай түсу мақсатымен – кондуктометрлік титрлеу әдісі де қолданылды. Кондуктометрлік зерттеу термостатты жағдайда платина электродын қолдана отырып Conductivity meter (PHYWE) приборында жүргізілді.

Бастапқы зерттеу объектілері ретінде молекулалық массасы 1 000 000 полиакрил қышқылының (ПАҚ) 25%-ті сулы ерітіндісі (өндіруші «Alfa Aesar»), азот қышқылы, натрий нитраты, «х.т» маркалы $HAuCl_4$ алынды.

Нәтижелер және оларды талқылау

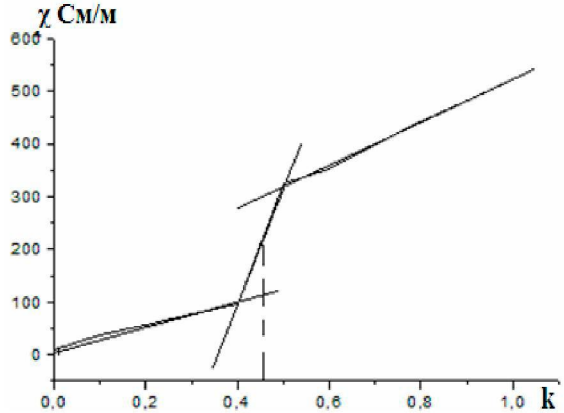
Полимер – металл ионы жүйесіндегі комплекстүзілу процесін зерттеу кезінде ақпаратты әдістердің бірі – потенциометрлік титрлеу әдісі болып табылады. 1-суретте алтын (III) тұзымен полиакрил қышқылын титрлеу қисығы келтірілген. Алынған жүйеде сәйкес полимер ерітіндісінің pH мәнінің төмендеуімен жүреді, яғни жүйеде протонның бөлінуі координациялық қосылыс – полимерметалды комплекстің түзілуіне негізделген.

Титрлеу қисықтарынан әрбір жүйе үшін әрекеттесуші компоненттердің k ($k = [Me^{n+}]/[ПАҚ]$) оптималды мольдік қатынастары табылды. Au^{3+}-ПАҚ жүйесіндегі оптималды мольдік қатынас k = 0.50, яғни түзілген кешенді қосылыста бір металл ионына полимер лигандтың екі монобуыны келеді деп болжауға болады [6]. Потенциометрлік титрлеу әдістемесі арқылы алтын ионы полимер лигандпен 1:2 қатынасқа ие комплексті қосылыстар түзетінін көруге болады. Яғни, бірінші қосымша топша металлы зерттеліп отырған жоғары молекулалы қосылыстармен донорлы – акцепторлық байланыс арқылы кешенді қосылыстар түзеді. Бұл дегеніміз байланыс металл иондарының вакантті



$C_{ПАҚ} = 1 \cdot 10^{-3}$ негіз-моль/л

1-сурет – Алтын тұзымен ПАҚ-ын потенциометрлік титрлеу қисығы



$C_{HAuCl4} = 1 \cdot 10^{-3}$моль/л

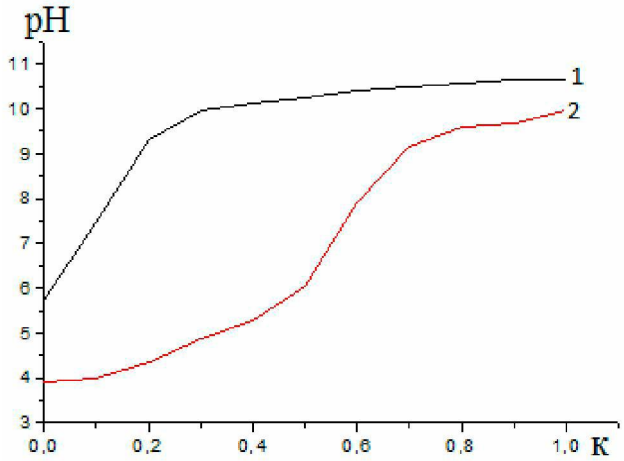
2-сурет – Алтын тұзымен ПАҚ-ын кондуктометрлік титрлеу қисығы

d-орбиталі мен полиакрил қышқылы құрамындағы бөлінбеген электроны бар оттек атомдары негізінде комплексті қосылыс пайда болады.

Макромолекулалы лигандтың ауыспалы металл ионымен комплекс түзілу процесін зерттеген кезде, аталмыш қосылыстың құрамын нақтырақ анықтау мақсатында кондуктометрлік титрлеу әдісі де қолданылды. 2-суретте зерттеліп отырған жүйенің кондуктометрлік титрлеу әдістемесінің нәтижелері көрсетілген.

Электрөткізгіштіктің артуы ПАҚ макромолекулаларымен сәйкес металл ионының әрекеттесуі кезінде қозғалғыш H^+ протонының бөлінуімен түсіндіруге болады. Жоғарыдағы кондуктометрлік титрлеу қисықтарынан көрініп тұрғандай металл иондарының концентрациясының артуымен, k = 0.50 болған кезде электрөткізгіштіктің бірден артуы байқалады. Бұл құбылыс Me^{n+} - ПАА жүйелерінің 1:2 ие комплексті қосылыс түзілетіндігін дәлелдейді.

Жұмыста полимерлі лигандтың алтынмен комплексінің құрамы және тұрақтылығы Бьеррумнің түрлендірілген әдісімен анықталынды. Ол үшін ПАҚ комплекстүзгіш металл ионының қатысында және қатысуынсыз 298–313К температура аралығында және ерітіндінің 0.1–0.2 иондық күші мәндерінде азот қышқылы және натрий гидроксидімен титрленді, мұнда индеферентті электролит ретінде $NaNO_3$ (NaCl индеферентті тұз ретінде қолданылғанда, ерітіндінің лайлануы байқалды. Себебі, полимер ерітінділерінің тепе-теңдік күйге жетуіне электролит қоспалары әсер етеді (ондай қоспаларға көбіне полимер ерітінділерінде кездесетін минералды тұздар жатады)). Сулы ерітінділерде тұздар диссоциацияланады да, полимер буынындағы полярлы топшалармен әрекеттесіп, буынаралық көпірлі байланыс түзеді. Мұндай байланыстардың пайда болуы тізбектердің қозғалысын қиындатады, тепе-теңдік күйге жету уақытын көбейтеді. Егерде түзілген байланыс берік болса, полимердің еруін қиындатады [7]. Төмендегі суреттерде T = 298, I = 0.10 мәндерінде потенциометрлік титрлеу қисықтары келтірілген (температура және иондық күштерінің басқа мәндеріндегі титрлеу қисықтары аналогиялық түрде болды).



3-сурет – ПАҚ (1) және ПАҚ – Au^{3+} комплексін (2) натрий гидроксидімен потенциометрлік титрлеу қисығы

ПАҚ – Au^{3+} жүйесінде OH^- функционалды тобының бөлінуі негізінде pH мәні жоғарылауда. Себебі, $[AuCl_4]^-$ анионы Бардо және Бонто [8] зерттеулері бойынша сілтілік ерітінділерде төмендегідей айналымдарға түседі:

$$AuCl^-_4 + H_2O \leftrightarrow AuCl_3OH^- + H^+ + Cl^-$$
$$AuCl_3OH^- + H_2O \leftrightarrow AuCl_2(OH)^-_2 + H^+ + Cl^-$$
$$AuCl_2(OH^-)_2 + H_2O \leftrightarrow AuCl(OH)^-_3 + H^+ + Cl^-$$
$$AuCl(OH)^-_3 + H_2O \leftrightarrow Au(OH)^-_4 + H^+ + Cl^-$$

Cl^- ионының орнын басқан OH^- топшасы ПАҚ-тың функционалды топшасымен алмасады да, pH мәнін жоғарылатады. Және де әдеби мәліметтерге сүйенсек, полимер лиганд – металл ионы жүйесінің қисығы таза полимер ерітіндісінің титрлеу қисығынан неғұрлым алшақ жатса, соғұрлым түзілген комплекс берік болады.

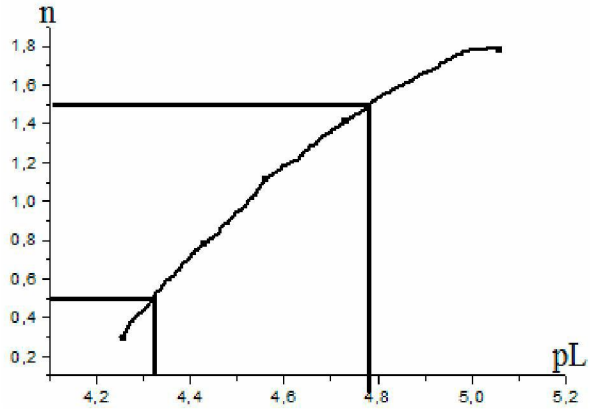
1-кестеде ПАҚ - Au^{3+} жүйелері үшін 298 К температурадағы және 0.10 иондық күштегі Бьеррумнің түзілу функциясы (n) мәндері келтірілген (298 температурадағы, 0.15, 0.20 иондық күштердегі және 308, 318 К температурадағы, 0.10, 0.15, 0.20 иондық күштердегі есептелінген Бьеррумнің түзілу функциясы мәндері аналогиялық түрде болды).

1-кесте – ПАҚ – Au^{3+} (T = 298 K, I = 0.10) комплексі үшін есептелінген Бьеррумнің түзілу функциясы

Жүйе	pH	$[LH^+]$ моль/л	[L] моль/л	$[L_K]$ моль/л	pL	n
ПАҚ – Au^{3+}	3,58	$0,03 \cdot 10^{-4}$	$0,06 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	5,24	1,72
	3,47	$0,60 \cdot 10^{-4}$	$0,69 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	4,16	1,56
	3,38	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$0,87 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	4,06	1,47
	3,29	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$0,76 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	4,12	1,43
	3,22	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$0,71 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	4,15	1,38
	3,16	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$0,66 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	4,18	1,34
	3,12	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$0,69 \cdot 10^{-4}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	4,16	1,25
	3,09	$3,84 \cdot 10^{-4}$	$0,76 \cdot 10^{-4}$	$0,87 \cdot 10^{-3}$	4,12	1,13

Кестеде берілген мәндерді талдау барысында, комплекстүзгіш металл – ионы мен полимер лиганд арасында екі координациялық байланыс түзетіндігі тағы да дәлелденді. Қышқыл немесе негіздің концентрацияларының артуымен полимердің функционалды топтарының металл катиондарымен байланыс саны кемитіндігін көруге болады. Мұндай құбылысты карбоксил немесе гидроксил топшаларының протондалуымен түсіндіруге болады. Себебі, COO^- - Me^{n+} байланысымен салыстырғанда COO^- - H^+ арасындағы байланыс берік екені белгілі [9].

Сатылы тұрақтылық константалары жүйедегі комплекстүзу қисығының n – pL координатасындағы n-нің жартылай мәндерін қосу арқылы табылды (4-сурет).



4-сурет – ПАҚ - Au^{3+} комплексінің түзілу қисығы

Макромолекулалардың ерекше қасиеттерінің бірі – реакцияға бейім топшалар санының жоғары болуы. Сондықтан металл ионы координациялық қаныққан ортаға түсіп, берік кешенді қосылыс түседі, ал бос қалған топшалар өзара қанықпаған құрылымдар түзеді. Әртүрлі қатынастардағы түзілген комплекстердің тұрақтылығы аталмыш макролигандтардың реакциялық қабілеттілігіне тәуелді. Термодинамикалық тұрғыдан макромолекулаға координациялық - қаныққан қосылыстар түзу тиімдірек [3].

298, 308, 318 К температуралардағы және 0.10–0.20 иондық күштерінің аралықтарындағы полимерметалдық комплекстердің жалпы термодинамикалық константасы (lgβ) және тәжірибе жүргізу нәтижесінде табылған константа мәндерін иондық күштің нөлдік мәніне экстраполяциялау арқылы термодинамикалық тұрақтылық константалары ($lg\beta^0$) анықталынды (2-кесте). Кестеден көрінгендей, температураның артуымен алтын ионының полиакрил қышқылымен кешенді қосылысының тұрақтылық константасы мәні төмендейді, процесс – экзотермиялық деп болжауға негіз бар.