

УДК 541.64:546.48:543.253

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИ-*n*-СТИРОЛСУЛЬФОИОНОВ
НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ КАДМИЯ**

*Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Сабирзяннова Э. М.,
Ахмедъянова Р. А.*

Изучено полярографическое восстановление ионов кадмия в присутствии ионогенных и неионогенных полимеров. Показано, что величины предельных токов восстановления Cd^{2+} зависят от степени нейтрализации поли-*n*-стиролсульфокислоты и природы противоиона (Li^+ , Na^+ , K^+), а также от молекулярной массы ионогенного полимера.

Наиболее важные параметры (в первую очередь термодинамические и конформационные) полиэлектролитных систем зависят не только от химической природы повторяющихся звеньев, молекулярной массы, эффективной степени ионизации, но и от подвижности противоионов внутри макромолекулярного клубка [1]. В то же время подвижность противоионов в растворе существенно влияет на кинетические закономерности синтеза [2, 3] и деструкции [4] полиэлектролитных систем. Степень подвижности противоионов в системе макроион — противоион может быть оценена по данным об электропроводности растворов [5], методами электрофореза и мембранныго равновесия [6], по данным вязкостного анализа [7] или с использованием данных комплексного анализа полиэлектролитной системы [8, 9].

В работе Уолла и Гилла [10], а также в серии работ Лапанье с сотр. [11—15] показана принципиальная возможность использования полярографического анализа для оценки параметров взаимодействия в системе макроион — противоион. В частности, в этих работах произведена оценка степени связывания ионов в растворах синтетических и природных (на примере полимеров биологического происхождения) полиэлектролитов. Необходимой составной частью исследований цитированных работ [11—15] являлась стадия введения полярографически активных групп в цепь макромолекул, а это условие существенно ограничивает круг доступных для полярографического анализа полиэлектролитных систем. Нам представлялось целесообразным оценить возможность полярографического метода в более общем случае, а именно для систем, когда полярографически активный катион металла анализируется в присутствии полиэлектролита с функциональными группами, способными к ионному обмену с анализируемым катионом [16, 17]. На первом этапе наших исследований в качестве модельных полиэлектролитов линейного строения использованы сильные полиэлектролиты анионного типа на основе поли-*n*-стиролсульфокислоты (ПССК).

В качестве полярографически активного катиона в данной работе использовали Cd^{2+} , который дает четко выраженные полярографические волны. В условиях эксперимента полярографические волны восстановления не искались максимумами первого рода, так как потенциал полуволны Cd^{2+} находился в области потенциала электрокапиллярного нуля [18, 19]. Поляграммы не претерпевали изменений и за счет максимумов

второго рода, поскольку для использованного капилляра $m=1,75$ мг/сек, а значит линейная скорость течения ртути в капилляре $v=1,64$ см/сек, т. е. заведомо меньше критического значения $v_{kp}=2$ см/сек [18]. Кроме этого, возможность появления полярографических максимумов исключалась наличием в исследуемых растворах ПССН и ее солей, которые, как известно [20], применяются в качестве поверхностно-активных веществ при полярографическом определении различных ионов (O^{2-} , IO_3^- , IO_4^- , Pb^{2+} , Co^{2+}).

Для иллюстрации полученных результатов на рис. 1 приведена зависимость предельного тока восстановления кадмия от концентрации фоно-

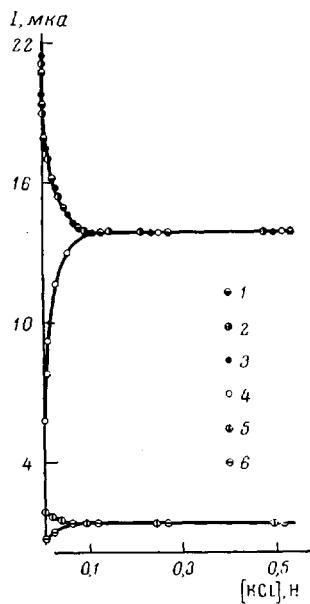


Рис. 1

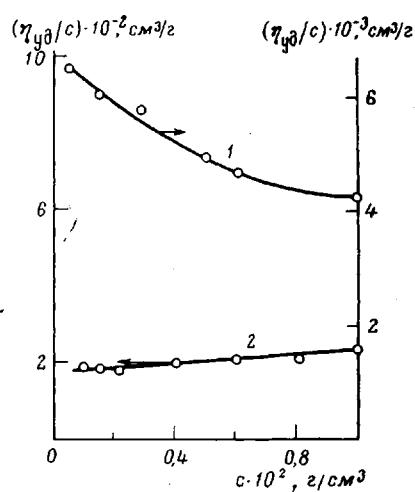


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость предельного тока восстановления Cd^{2+} от концентрации KCl в присутствии полиакриламида (1); ПВС (2); ССН (3, 5); ПССН (4, 6); $M_v=3,5 \cdot 10^5$; $[CdCl_2]_0=0,001$. Концентрация добавок (осново-моли) равна мольной концентрации $CdCl_2$.

Рис. 2. Концентрационная зависимость чисел вязкости ПССН в воде (1) и в 0,5 NaCl (2). ПССН получен при $[CCH]_0=0,24$ моль/л, $[K_2S_2O_8]_0=0,025 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 50°

вого электролита в присутствии различных добавок. Из рис. 1 следует, что характер этой зависимости в области малых концентраций фонового электролита ($0 \leq [KCl] \leq 0,05$ н.) существенно различен в присутствии полимера и мономера. Наблюдаемое увеличение I с возрастанием концентрации KCl (рис. 1, точки 4, 6) при введении поли-*n*-стиролсульфоната натрия (ПССН), а также заметное различие в значениях I при добавлении *n*-стиролсульфоната натрия (ССН) и ПССН (рис. 1, точки 3, 5 и 4, 6) в области малых концентраций KCl (особенно наглядно для $[KCl]=0$) не может быть связано, как уже отмечалось, с подавлением максимумов первого и второго рода. Отмеченное различие в значениях I при введении ССН и ПССН для $KCl \leq 0,05$ н. нельзя объяснить также и изменением вязкости в приэлектродном пространстве при переходе от ССН к ПССН, так как различие в значениях вязкости η в этом случае незначительно (при введении ПССН $\eta=0,983$ спуз, а для растворов с добавкой ССН — 0,891 спуз).

Предельный ток восстановления Cd^{2+} в присутствии водорастворимых неионогенных полимеров — полиакриламида и ПВС (попутно отметим,

что при введении ПВС вязкость раствора в полярографической ячейке $\eta=0,923$ спуз, а при введении полиакриламида — 1,064 спуз) с ростом концентрации KCl уменьшается и достигает постоянного значения для $[KCl] \geq 0,05$ н., т. е. характер зависимости $I=f(KCl)$ в этом случае аналогичен для системы CdCl₂ с добавкой ССН.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим общее выражение для предельного тока

$$I = I_d + I_m + I_k,$$

где I_d , I_m и I_k — диффузионная, миграционная и конвекционная составляющие предельного тока соответственно. В условиях эксперимента $I_d + I_m \gg I_k$, а поэтому $I = I_d + I_m$. В свою очередь $I_m = It_+$, здесь t_+ — число переноса Cd²⁺.

При оценке особенностей восстановления Cd²⁺ в присутствии ПССН необходимо учитывать следующее.

Во-первых, в объеме макромолекулы должны происходить достаточно интенсивные процессы катионного обмена, при этом часть катионов Cd²⁺ связывается макроанионом. Макромолекулы ПССК и ее Li-, Na- и K-соли в растворах представляют собой сильно набухшие клубки, включающие ионы $-SO_3^-$ и ионные пары $-SO_3^-L^+$, где в качестве лиганда L могут выступать H, Li, Na, K [21, 22]. При введении Cd²⁺ макромолекулы начинают «работать» наподобие микрореактора ионного обмена — ионы кадмия диффундируют во внутренние области макромолекул и вытесняют ионы H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺. Для неионогенных полимеров ионообмен исключен, а поэтому характер зависимости $I=f([KCl])$ при добавке полиакриламида и ПВС аналогичен зависимости $I=f([KCl])$ в присутствии мономера ССН (рис. 1, точки 1—3).

Во-вторых, активность процесса восстановления на ртутном капельном электроде связанных ионов (т. е. ионов кадмия, находящихся в объеме макромолекулы) существенно отличается от активности свободных ионов кадмия.

Для объяснения различий полярографического восстановления Cd²⁺, входящих в состав мономерных и полимерных солей, Лапанье [11] предположил, что лишь свободные ионы Cd²⁺ участвуют в полярографическом восстановлении. Однако априорное предположение о принципиальной невозможности связанных ионов кадмия восстанавливаться на ртутном электроде, на наш взгляд, требует уточнения, поскольку различие в полярографическом поведении свободных и связанных ионов Cd²⁺ может быть обусловлено и другим эффектом.

Не исключая принципиальной возможности полярографического восстановления части связанных ионов, прежде всего отметим, что эффективные размеры макромолекулярных клубков ПССК и ПССН заведомо превышают 200 Å, и уже одно это обстоятельство исключает обычный диффузионный механизм восстановления связанных ионов Cd²⁺ при сближении макромолекулы с электродом.

Как известно [23], диффузия макромолекул носит сегментальный характер и это существенно отличает ее от диффузии низкомолекулярных веществ. При диффузии в приэлектродное пространство сегмента макромолекулы и восстановлении связанных с сегментом Cd²⁺ электростатические силы отталкивания между отрицательно заряженным электродом и макроанионом вызывают своеобразный противомиграционный эффект, т. е. макроанион с противоионами (в том числе и с полярографически активными ионами Cd²⁺) удаляются от электрода на расстояние, превышающее радиус сферы диффузионного восстановления. Это ведет к уменьшению концентрации Cd²⁺, участвующих в процессе восстановления, а значит, и к снижению I . Вполне понятно, что указанный противомиграционный эффект должен резко уменьшаться с увеличением ионной силы (величина ее определяется главным образом наличием KCl) по трем причинам: во-первых, наличие ионов K⁺ препятствует возникновению заряда на мак-

роионе; во-вторых, электростатический эффект отталкивания одноименно заряженных частиц уменьшается с увеличением ионной силы [24]; в-третьих, введение KCl ведет к резкому уменьшению размеров макромолекулярных клубков, о чем можно судить хотя бы по данным вязкостного анализа (рис. 2). Увеличение концентрации KCl способствует увеличению ионной силы раствора, что сопровождается уменьшением среднеквадратичных размеров макромолекулярных клубков (r^2)^{1/2} (для малых концентраций полимера c_0 можно считать в первом приближении $(r^2)^{1/2} \sim [(\eta_{уд}/c)]^{1/2}$), и помимо этого происходит изменение состава противоионов в объеме макромолекулярного клубка. Дело в том, что при достаточно малой ионной силе раствора $[KCl] < 0,05$ н.) увеличение вало-

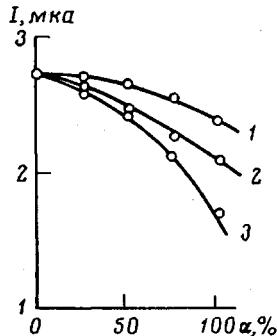


Рис. 3

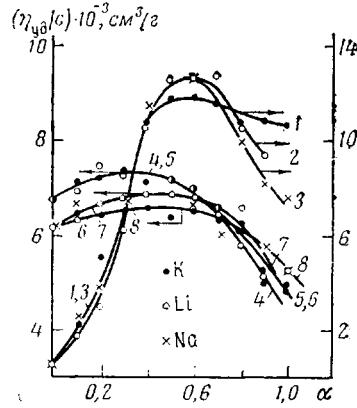


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость предельного тока восстановления Cd^{2+} от степени нейтрализации водных растворов ПССК растворами щелочей LiOH (1), KOH (2), NaOH (3). $[\text{CdCl}_2]=0,001$ моля, $[\text{ПССК}]=0,0005$ осново-молей. Степень полимеризации ПССК – 4480

Рис. 4. Зависимость чисел вязкости от степени нейтрализации водных растворов ПМАК (1-3) и ПССК (4-8) растворами щелочей: KOH (1, 4, 6), LiOH (2, 5, 7) и NaOH (3, 8). $[\text{ПМАК}]=0,043\%$; $[\text{ПССК}]=0,005$ (4, 5) и $0,01\%$ (6-8); $M_v=2,3 \cdot 10^5$ (ПМАК) и $8,1 \cdot 10^5$ (ПССК)

вой концентрации KCl сопровождается обменом «связанных» ионов кадмия на ионы K^+ внутри макромолекулярного клубка. Этот процесс ионного обмена сопровождается увеличением предельного тока восстановления Cd^{2+} при увеличении концентрации индифферентного электролита для системы с добавкой ПССН. Как видно из рис. 1, для $[\text{KCl}] \geq 0,05$ н. предельный ток восстановления Cd^{2+} практически одинаков для всех изученных систем, т. е. для систем без добавок и с добавками ПССН, поливинилового спирта и полиакриламида. Таким образом, при очень больших ионных силах доля связанных с макроанионом Cd^{2+} становится пренебрежимо малой, во всяком случае полярографическим методом «связанные» противоионы не фиксируются для систем с $[\text{KCl}] > 0,1$ н.

Поскольку в присутствии ионогенных полимеров эффективная скорость процесса восстановления Cd^{2+} в значительной степени определяется стадиями диффузии Cd^{2+} внутрь объема макромолекулы и связыванием иона кадмия макроанионом, то представлялось интересным выяснить, как влияет конформационное состояние макромолекулы полизелектролита на эффективность процесса восстановления Cd^{2+} . Для уточнения укажем, что для всех экспериментов раствор CdCl_2 с добавкой полимеров и мономеров перед полярографированием продували водородом, а это заведомо исключало неравновесный характер обмена в системе Cd^{2+} – ионогенный полимер. Вполне понятно, что время установления равновесия в системе макроион – противоион при введении Cd^{2+} много меньше времени, необходимого для снятия полярограмм.

Рассмотрим зависимость эффективной скорости восстановления ионов кадмия от степени нейтрализации α ПССК (рис. 3). По данным рис. 3 видно, что предельный ток восстановления Cd^{2+} уменьшается по мере замещения кислотных групп ПССК на солевые. Поскольку ПССК относится к разряду сильных полиэлектролитов, замещение протона на K^+ , Na^+ или Li^+ не должно вызывать резких изменений размеров макромолекулярных клубков (\bar{r}^2)^{1/2}. И действительно, вязкостные данные (рис. 4) подтверждают высказанные соображения о несильной зависимости вязкости растворов, а значит и (\bar{r}^2)^{1/2} от степени нейтрализации. Некоторое уменьшение чисел вязкости с увеличением α для $\alpha > 0,6$ связано с появлением новой

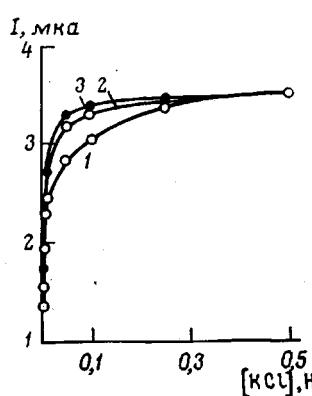


Рис. 5

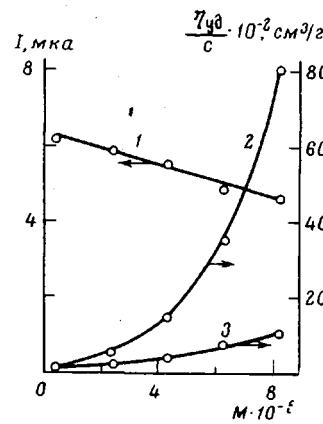


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость предельного тока восстановления Cd^{2+} от концентрации KCl в присутствии ПССН с $M \cdot 10^{-5}=8,2$ (1), $4,1$ (2) и $1,1$ (3). $[CdCl_2]=0,00025$ моля, $[ПССК]=0,0005$ осново-молей

Рис. 6. Зависимость предельного тока восстановления Cd^{2+} (1) и числа вязкости (2, 3) от молекулярной массы ПССК в отсутствие (2) и в присутствии $CdCl_2$ (3). $[CdCl_2]=0,001$ моля; $[ПССК]=0,001$ осново-молия

«функции» у нейтрализующего агента – функции внешнего электролита. На рис. 4 для сопоставления также приведена зависимость $(\eta_{уд}/c)|_{c=\text{const}} = f(\alpha)$ для полиметакриловой кислоты (ПМАК). Характер зависимости $(\eta_{уд}/c)|_{c=\text{const}} = f(\alpha)$ для слабого полиэлектролита (ПМАК) существенно отличен от аналогичной зависимости для сильного полиэлектролита (ПССК). Зависимость предельного тока восстановления Cd^{2+} от α и природы противоиона (Li^+ , Na^+ , K^+) может быть связана с двумя обстоятельствами: 1) изменение состава противоионов (т. е. переход от H^+ к $(1-\alpha)H^+\alpha Li^+$, $(1-\alpha')H^+\alpha' Na^+$ или $(1-\alpha'')H^+\alpha'' K^+$), которое сопровождается и смещением равновесия в системе Cd^{2+} – макроанион – противоионы; 2) с изменением размеров макромолекулярных клубков, хотя этот эффект для ПССК менее выражен по сравнению с ПМАК.

Отметим, что влияние степени нейтрализации и природы противоиона было зафиксировано для ряда слабых полиэлектролитов в работах Уолла [25], Крещенци [26, 27] и Войнаровского [28–30].

Представлялось интересным оценить зависимость предельного тока восстановления Cd^{2+} от величин молекулярной массы вводимого полиэлектролита. Из рис. 5 и 6 следует, что указанная зависимость четко прослеживается для ПССК и ПССН. Естественно, что зависимость $I=f(M)$ не должна проявляться в области достаточно больших концентраций фонового электролита и это подтверждают, в частности, данные работы [31]. Для большей наглядности на рис. 6 показано изменение чисел вязкости ПССК в водных растворах в отсутствие и в присутствии $CdCl_2$. Добавка $CdCl_2$ ведет к уменьшению чисел вязкости вследствие сокращения эффек-

тивных размеров макромолекулярных клубков (рис. 6, кривые 2 и 3); отметим, что число вязкости приблизительно пропорционально эффективному объему макромолекулярных клубков [4]. Следует отметить, что в работах Лапанье и Омана [13, 14] отмечено несущественное влияние молекулярной массы полимеров на предельный ток восстановления Zn^{2+} . Это связано, по-видимому, как с малыми значениями молекулярных масс исследованных полимеров ($16 \cdot 10^3 \leq M \leq 100 \cdot 10^3$), так и с тем, что стадия замещения катионов была исключена, так как авторы изучали восстановление Zn^{2+} в цинковой соли полистиролсульфокислоты. Приведенные нами экспериментальные данные не позволяют однозначно ответить на вопрос о природе зависимости $I=f(M)$ при восстановлении Cd^{2+} в присутствии водорастворимых полимеров анионного типа, способных к ионному обмену с Cd^{2+} . Однако несомненно, что полярографический анализ восстановления металлов в присутствии полизелектролитов в области малых концентраций поддерживающего электролита может дать ценную информацию о самом ионогенном полимере. На следующем этапе исследований планируется получение количественной информации о связывании противоионов по данным полярографического метода и сопоставление этих результатов с данными других методов.

В качестве водорастворимых полизелектролитов использовали образцы ПССК с различными молекулярными массами, а также сополимеры, полученные частичной нейтрализацией ПССК растворами щелочей $LiOH$, $NaOH$, KOH . ПССН получали радикальной полимеризацией ССН в водных растворах в присутствии $K_2S_2O_8$ [32]. Полученные полимеры дважды переосаждали из воды в ледяную уксусную кислоту, промывали ацетоном, сушили в вакууме до постоянной массы и анализировали на отсутствие мономеров полярографическим методом [31]. ПССК получали ионным обменом пропусканием раствором ПССН через колонку, заполненную катионитом КУ-1 в Н-форме.

Измерения вязкости выполняли на вискозиметрах Бишофса с диаметром капилляра 0,56 мм при $25 \pm 0,1^\circ$. Поправка на кинетическую энергию составляла менее 1% и не учитывалась при подсчете чисел вязкости. Молекулярные массы образцов определяли по формуле Като [33]: $[\eta] = 5,75 \cdot 10^{-4} \bar{P}_v$ (в 0,5 н. $NaCl$), где \bar{P}_v — степень полимеризации ПССН.

Полярографические измерения проводили на полярографе LP-7. Анодом служил слой донной ртути. Ртутный капельный электрод имел следующие характеристики: $m=1,75$ мг/сек, $t=4,15$ сек. при разомкнутой цепи в воде, высота ртутного столба $h=75$ см. Концентрация $CdCl_2$ в полярографической ячейке варьировалась в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ молей. Измерения проводили при $25 \pm 0,2^\circ$, поверхности-активные вещества (помимо исследованных полимеров) дополнительно не вводили. Для удаления кислорода полярографируемый раствор предварительно продували электролитическим водородом в течение 10 мин.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
10 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1084, 1254, 1451, 1961.
2. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., А13, 1324, 1971.
3. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Полимеризация ионизующихся мономеров, «Наука», 1975.
4. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Н. А. Каракеев, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 226, 869, 1976.
5. В. И. Барабанов, Докторская диссертация, Казань, Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова, 1972.
6. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
7. В. А. Мягченков, Докторская диссертация, Казань, Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова, 1974.
8. S. A. Rice, M. Nagasawa, Polyelectrolyte Solutions, ch. IX, N. Y., 1961.
9. M. Nagasawa, in Charged and Reactive Polymers, v. 1, ed. Ezie Selengny, Dordrecht-Holland, 1974, p. 57.
10. F. T. Wall, S. J. Gill, J. Phys. Chem., 58, 1128, 1954.
11. S. Lapanje, S. Oman, Makromolek. Chem., 53, 46, 1962.
12. S. Lapanje, S. Oman, C. Miklavc, Phys. Chem. Biogener Makromoleküle II, Jenaer Symposium, 1963, p. 55, Berlin, 1964.
13. S. Lapanje, S. Oman, Proceeding on the 3 International Congress on Polarography, Southampton, 1964, p. 179.

14. S. Lapanje, S. Oman, *Vestnik slovenskega kemijskega drustva*, 12, 25, 1965.
 15. S. Lapanje, *Biopolymers*, 2, 585, 1964; 4, 85, 1966.
 16. B. A. Мягченков, В. Ф. Куренков, ВИНИТИ, Деп. № 265-76, 1976.
 17. В. Ф. Куренков, Ф. И. Газина, В. А. Мягченков, Ж. аналит. химии, 32, 712, 1977.
 18. Я. Гейровский, Я. Кута, *Основы полярографии*, «Мир», 1965.
 19. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, *Полярографический анализ*, Госхимиздат, 1959.
 20. W. G. Brek, G. W. Hay, *Analyt. Chem.*, 7, 792, 1970.
 21. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, Высокомолек. соед., A18, 602, 1976.
 22. V. F. Kurenkov, I. A. Kukushkina, V. A. Myagchenkov, *Europ. Polymer J.*, 12, 723, 1976.
 23. В. Н. Цвятков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворах*, «Наука», 1964.
 24. Р. Робинсон, Р. Стокс, *Растворы электролитов*, Изд-во иностр. лит., 1963.
 25. F. T. Wall, R. H. Doremus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1557, 1954.
 26. V. Crescenzi, V. de Chirico, A. Ripamonti, *Ricerca scient.*, 29, 1424, 1959.
 27. V. Crescenzi, V. de Rosa, D. Maldarella, *Ricerca scient.*, 30, 1680, 1960.
 28. T. I. Wojnarowsky, *Polymer*, 12, 509, 1967.
 29. T. I. Wojnarowsky, *Polymery*, 14, 155, 209, 1969.
 30. K. Plochocka, T. I. Wojnarowsky, *Europ. Polymer J.*, 7, 797, 1971.
 31. В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, С. Д. Гершман, Е. В. Кузнецов, В. А. Мягченков, Ж. аналит. химии, 30, 160, 1975.
 32. В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, Е. В. Кузнецов, В. А. Мягченков, *Химия и химич. технология*, 19, 448, 1976.
 33. M. Kato, T. Nakagawa, H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 322, 1960.
-

INFLUENCE OF POLY-*p*-STYRENESULFONIC IONS ON POLAROGRAPHIC REDUCTION OF CADMIUM IONS

*Myagchenkov V. A., Kurenkov V. F., Sabirzyanova E. M.,
Akhmed'yanova R. A.*

S u m m a r y

The polarographic reduction of cadmium ions in the presence of ionic and nonionic polymers has been studied. It has been found that the limiting currents of Cd²⁺ reduction depend on the degree of neutralization of poly-*p*-styrenesulfonic acid and the nature of the counterion (Li⁺, Na⁺, K⁺) as well as on the molecular mass of ionic polymer.