

УДК 541(64+49):536.7:546(59+48)

## ЭНТАЛЬПИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ИОНАМИ МЕДИ И КАДМИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ<sup>1</sup>

© 2004 г. А. П. Сафронов, Ю. М. Габдрафикова, О. Л. Ухалина, А. А. Остроушко

Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 18.06.2003 г.

Принята в печать 03.12.2003 г.

Калориметрическим методом исследовано взаимодействие солей кадмия и меди с поливиниловым спиртом, полиэтиленгликолем и поливинилпирролидоном в водном растворе при 298 К. Показано, что энтальпия взаимодействия с полимерами ионов кадмия отрицательна, а ионов меди положительна. Экспериментальные зависимости проанализированы с использованием моделей, описывающих равновесие образования комплексов центрального иона металла и равновесие адсорбции на макромолекулах полимера. Определены термодинамические параметры процесса взаимодействия. Использование таких моделей по отношению к комплексам кадмия приводит к близким значениям параметров связывания, что свидетельствует о едином механизме комплексообразования в разных предельных состояниях. Для ионов меди такого не наблюдается, что указывает на кооперативный характер связывания в ее комплексах с полимерами.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям полимерно-солевых комплексов, возникающих в растворах и пленках между низкомолекулярными ионами и водорастворимыми полимерами, обусловлен широкими возможностями их практического использования: например, для извлечения и концентрирования редких и благородных металлов, для создания высокоэффективных полимерных катализаторов, полупроницаемых мембран, водоочистки, для синтеза сложнооксидных материалов и т.д. [1–3]. Свойства таких систем во многом определяются взаимодействием между ионами и полимером в водных растворах, которое включает гидратацию ионов и макромолекул полимера, комплексообразование, электростатические взаимодействия.

В литературе описаны разные модели комплексообразования ионов металла с полимерами [4]. Согласно одному из наиболее распространенных подходов [5], процесс аналогичен комплексо-

образованию в низкомолекулярной системе, т.е. в качестве центральной частицы комплекса рассматривается ион металла, к которому последовательно или одновременно присоединяются несколько функциональных групп полимерной цепи, принимаемых независимыми друг от друга. В рамках другого подхода [6], используемого при изучении связывания ионов металла белками, центральной частицей считается макромолекула, представляемая в виде жесткой матрицы с определенным числом мест связывания с ионами металла. Как отмечается в работе [4], реальная физическая картина взаимодействия ионов металла с синтетическими гибкоцепными полимерами более сложная. Так, соединенные в полимерную цепь функциональные группы не могут вести себя как независимые лиганды, их локальная концентрация вблизи комплексообразующего иона отличается от средней концентрации в растворе, а их подвижность в полимерном клубке, содержащем связанный ион металла, ограничена. Кроме того, цепь синтетического полимера в общем случае не является жесткой и может претерпевать конформационные изменения при связывании ионов металла вследствие “сшивания” различных участков макромолекулы или изменения плотности заряда на ней. В определенной мере эти эф-

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32777) и Американского фонда гражданских исследований (CRDF) (грант REC 005.2000).

E-mail: alexander.safronov@usu.ru (Сафронов Александр Петрович).

фекты пытаются учесть введением набора констант связывания, отвечающих разным стадиям процесса [4].

Основная характеристика взаимодействия ионов металла с полимерами – константа комплексообразования, которая, согласно основным положениям физической химии [7], связана со стандартным изменением энергии Гиббса в ходе реакции. Эта величина носит интегральный характер и зависит от изменения как энтальпии, так и энтропии в ходе связывания. Энтальпийный и энтропийный вклады в энергию Гиббса комплексообразования обычно специально не оцениваются. Даже для низкомолекулярных комплексов такие данные редки [8]. Между тем, для полимерно-солевых систем величины энтальпии и энтропии комплексообразования представляют особый интерес, поскольку позволяют прояснить сложный механизм взаимодействия ионов с макромолекулами.

В этой связи целью данной работы было калориметрическое исследование энтальпии комплексообразования ионов переходных металлов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с рядом водорастворимых полимеров.

В то время как комплексообразование ионов  $\text{Cd}^{2+}$  практически не изучено, взаимодействие иона  $\text{Cu}^{2+}$  с водорастворимыми полимерами подробно описано в литературе. Так, реакция между ПВС и ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в водном растворе исследована спектроскопически, потенциометрически, методами вискозиметрии и элементного анализа [1, 9]. Показано, что образование комплексов имеет место в области  $\text{pH} > 7.5$ . Имеются также данные о возможности комплексообразования и при более низких  $\text{pH}$  [10]. На основании данных титрования, элементного анализа, спектров поглощения, электропроводности и исследования магнитного момента сделан вывод о том, что в комплексе  $\text{Cu}^{2+}$ –ПВС четыре группы ОН полимера координированы с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  [1]. Взаимодействие ионов меди с водорастворимыми полимерами с гетероциклическими азотсодержащими функциональными группами исследовали методами ультрацентрифугирования [4], гашения люминесценции [11], ЭПР, спектрофотометрии [12], ИК-спектроскопии, потенциометрии, полярографии и вискозиметрии [13]. Было показано, что сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  является автокаталитическим процессом, когда константа связывания растет по

мере увеличения общего количества ионов, связанных с полимером. Это приводит к кооперативному механизму связывания в данных системах. Однако, несмотря на обилие экспериментальных результатов по связыванию меди водорастворимыми полимерами, прямые экспериментальные данные по термодинамическим функциям процесса комплексообразования отсутствуют.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  квалификации ч.д.а. и водорастворимые полимеры ПВС ( $M = 3.5 \times 10^4$ ), ПЭГ ( $M = 6000$ ), поливинилпирролидон (ПВП) ( $M = 2.5 \times 10^4$ ) (“Aldrich”). ММ полимеров определяли вискозиметрическим методом [14]. По точным навескам готовили 4%-ные водные растворы солей и полимеров. Экспериментально на калориметре типа Кальве МИД-200 с чувствительностью ячеек 0.22 В/Вт измеряли энтальпию смешения водных растворов солей и полимеров при 298 К. При этом поддерживали постоянное содержание воды в системе и варьировали соотношение соли и полимера. Общий объем конечного раствора составлял 20 см<sup>3</sup>. В независимых опытах измеряли энтальпию разбавления растворов солей и полимеров. Погрешность калориметрических измерений не превышала 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена энтальпия смешения  $\Delta H_{\text{см}}$  при 298 К 4%-ных водных растворов солей и полимеров в расчете на 1 г раствора в зависимости от концентрации соли в конечном растворе. Видно, что все зависимости имеют вид плавных экстремальных кривых, полностью лежащих в области отрицательных значений энтальпии. Наибольшие отрицательные значения энтальпии смешения наблюдаются в системе  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ –ПВП. Значения энтальпии смешения в системах  $\text{CuSO}_4$ –ПВС и  $\text{CuSO}_4$ –ПЭГ одинаковы в пределах экспериментальной погрешности. Поэтому в дальнейшем они рассматривались как единая совокупность.

Приведенные на рис. 1 значения  $\Delta H_{\text{см}}$  являются интегральными, включающими в себя как энтальпии взаимодействия соли с полимерными лигандами, так и энтальпии разбавления растворов. Чтобы учесть последние величины, были измере-

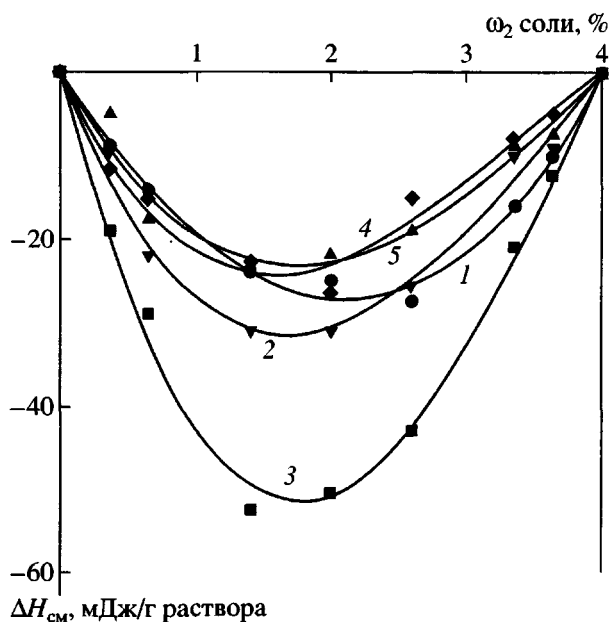


Рис. 1. Энтальпия смешения равных объемов 4%-ных водных растворов полимеров и солей при 298 К. 1–3 –  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с ПВС (1), ПЭГ (2) и ПВП (3); 4, 5 –  $\text{CuSO}_4$  с ПВС (4) и ПЭГ (5).

ны тепловые эффекты разбавления растворов солей и полимеров водой при 298 К. Значения энтальпии разбавления растворов полимеров лежали в пределах экспериментальной погрешности измерения величин  $\Delta H_{\text{см}}$  и в дальнейших расчетах не учитывались. Разбавление растворов солей сопровождалось тепловыми эффектами  $\Delta H_{\text{разб}}$ , которые представлены на рис. 2. Точки на этом графике соответствуют энтальпии (в расчете на 1 г соли) разбавления раствора от исходной концентрации 4% до конечной концентрации, откладываемой на оси абсцисс. Видно, что  $\Delta H_{\text{разб}}$  принимает отрицательные значения и увеличивается по абсолютной величине по мере уменьшения конечной концентрации в растворе. Данные рис. 2 были использованы при расчете энтальпии взаимодействия катионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с полимерами в водном растворе.

Для анализа данного взаимодействия применим последовательно два основных подхода, описанных выше. При этом будем считать, что изменения энтальпии системы обусловлены взаимодействием полимеров с катионами, а анионы нитрат и сульфат не образуют комплексов с полимером [2].

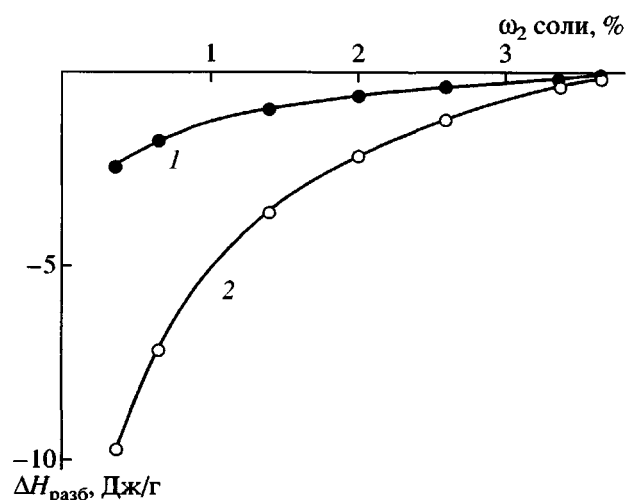


Рис. 2. Энтальпия разбавления 4%-ных водных растворов  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (1) и  $\text{CuSO}_4$  (2) при 298 К.

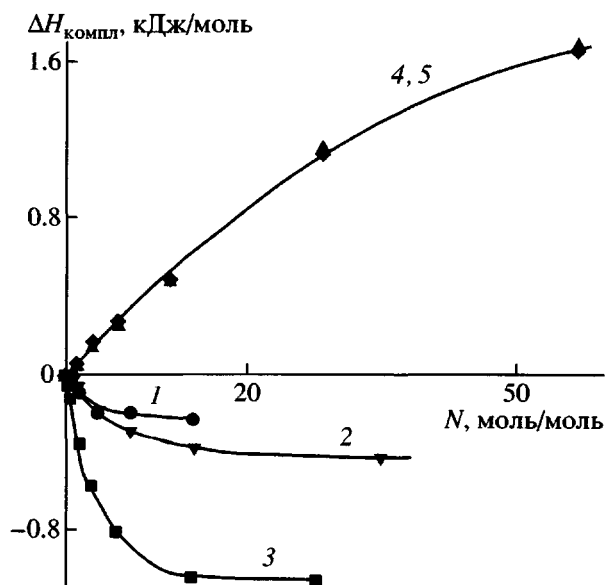


Рис. 3. Зависимость энтальпии комплексообразования ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с полимерами от числа полимерных звеньев, приходящихся на ион комплексообразователя в растворе. 1–3 –  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с ПВС (1), ПЭГ (2) и ПВП (3); 4, 5 –  $\text{CuSO}_4$  с ПВС и ПЭГ.

Вначале в качестве центральной частицы взаимодействия рассмотрим неорганический ион.

На рис. 3 представлены значения энтальпии комплексообразования  $\Delta H_{\text{компл}}$  в расчете на 1 моль комплексообразующих ионов в зависимости от мольного соотношения звеньев полимера и комплексообразующих ионов в растворе. По физическому смыслу величина  $\Delta H_{\text{компл}}$  представляет

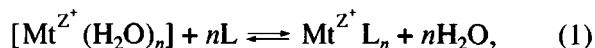
собой разность между изменением энтальпии при добавлении к раствору соли раствора полимера и изменением энтальпии при простом разбавлении данного раствора водой. Она связана с  $\Delta H_{\text{см}}$  уравнением

$$\Delta H_{\text{компл}} = (\Delta H_{\text{см}}/\omega_2 - \Delta H_{\text{разб}})M_{\text{соли}}$$

Здесь  $\omega_2$  – массовая доля соли в растворе,  $M_{\text{соли}}$  – ее ММ.

Видно, что взаимодействие ионов  $\text{Cd}^{2+}$  с полимерами сопровождается выделением, а взаимодействие ионов  $\text{Cu}^{2+}$  – поглощением тепла. Концентрационные зависимости  $\Delta H_{\text{компл}}$  имеют вид кривых с насыщением.

Запишем уравнение суммарной реакции комплексообразования без разделения на отдельные стадии:



где  $\text{Mt}$  – ион металла,  $\text{L}$  – функциональная группа полимера, выступающая в качестве лиганда,  $n$  – координационное число.

Суммарная константа равновесия этой реакции равняется

$$K = \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{Мт}}c_{\text{L}}^n} \quad (2)$$

Здесь  $c_{\text{к}}$ ,  $c_{\text{Мт}}$ ,  $c_{\text{L}}$  – концентрации комплекса, иона металла и звеньев полимера в состоянии равновесия. Для описания экспериментальных зависимостей, представленных на рис. 3, преобразуем уравнение (2) к виду

$$K = \frac{c_{\text{к}}/c_{\text{Мт}}^0}{(c_{\text{Мт}}^0)^n (1 - c_{\text{к}}/c_{\text{Мт}}^0)(c_{\text{L}}^0/c_{\text{Мт}}^0 - nc_{\text{к}}/c_{\text{Мт}}^0)^n} \quad (3)$$

( $c_{\text{Мт}}^0$ ,  $c_{\text{L}}^0$  – исходные концентрации ионов металла и звеньев полимера в растворе). Величина  $c_{\text{L}}^0/c_{\text{Мт}}^0$  на рис. 3 была обозначена как мольное отношение звеньев полимера и ионов –  $N$ .

Энтальпия комплексообразования, отнесенная к 1 моллю ионов, пропорциональна concentra-

ции комплекса, образовавшегося в растворе в результате взаимодействия

$$\Delta H_{\text{компл}} = \Delta H_{\text{компл}}^0 \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{Мт}}}, \quad (4)$$

где  $\Delta H_{\text{компл}}^0$  – мольное значение энтальпии комплексообразования.

Учтем условие постоянства концентрации воды в системе в ходе смешения 4%-ных растворов соли и полимера:

$$(c_{\text{Мт}}^0 M_{\text{Мт}} + c_{\text{L}}^0 M_{\text{L}})d/1000 = 0.04 \quad (5)$$

Здесь  $M_{\text{Мт}}$ ,  $M_{\text{L}}$  – ММ соли и звена полимера,  $d$  – плотность раствора.

Подставляя выражения (4) и (5) в равенство (3), после несложных преобразований получим уравнение, связывающее экспериментальную величину  $\Delta H_{\text{компл}}$  и мольное отношение  $N$

$$N = \frac{40nYK^{1/n}(1-Y)^{1/n} + M_{\text{Мт}}Y^{1/n}}{40K^{1/n}(1-Y)^{1/n} - M_{\text{L}}Y^{1/n}} \quad (6)$$

$$Y = \Delta H_{\text{компл}}/\Delta H_{\text{компл}}^0$$

Экспериментальные зависимости, представленные на рис. 3, аппроксимировали уравнением (6) с помощью пакета TableCurve. Это уравнение содержит три неизвестных параметра:  $K$ ,  $\Delta H_{\text{компл}}$  и  $n$ , что делает процедуру аппроксимации неоднозначной. Чтобы уменьшить неопределенность, задавали фиксированные значения  $n = 1, 2, 4, 6$  и проводили процедуру оптимизации по двум оставшимся параметрам. Результаты приведены в табл. 1. Видно, что наилучшая корреляция с экспериментальными данными наблюдается при использовании координационного числа  $n = 2$  для комплексов  $\text{Cd}^{2+}$ -ПВС и  $\text{Cd}^{2+}$ -ПВП и  $n = 4$  для комплексов  $\text{Cd}^{2+}$ -ПЭГ и  $\text{Cu}^{2+}$ -ПВС, ПЭГ. Для комплексов меди полученное значение соответствует литературными данными [9]. Значения параметров, отвечающие данным координационным числам (выделены полужирным), были использованы для дальнейшего термодинамического анализа.

Величина  $K$  в уравнении (2) является условной константой равновесия при постоянном содержании воды в системе. Как следует из уравнений (1)

Таблица 1. Расчетные параметры образования комплексов  $Cd^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  с ПВС, ПЭГ и ПВП при 298 К

Система	$n$	$K$	$\Delta H_{\text{компл}}^0$ , Дж/моль	Коэффициент корреляции
$Cd^{2+}$ -ПВС	1	4.0	-270	0.9912
	2	<b>8.1</b>	<b>-250</b>	<b>0.9993</b>
	4	1.3	-260	0.8986
	6	55	-250	0.5367
$Cd^{2+}$ -ПЭГ	1	6.3	-500	0.9672
	2	6.5	-480	0.9777
	4	<b>27</b>	<b>-460</b>	<b>0.9992</b>
	6	8.9	-490	0.6436
$Cd^{2+}$ -ПВП	1	6.1	-800	0.5886
	2	<b>32</b>	<b>-750</b>	<b>0.9991</b>
	4	400	-740	0.7976
	6	730	-800	0.6665
$Cu^{2+}$ -ПВС, ПЭГ	1	0.01	10000	0.8093
	2	0.078	7800	0.6261
	4	<b>0.39</b>	<b>24000</b>	<b>0.9932</b>
	6	0.00073	48900	0.7549

и (2), истинная термодинамическая константа  $K_p$  связана с ней соотношением

$$K_p = K c_{H_2O}^n$$

Значения  $K_p$  и  $\Delta H_{\text{компл}}^0$  были использованы для расчета энергии Гиббса  $\Delta G_{\text{компл}}^0$  и энтропии  $\Delta S_{\text{компл}}^0$  комплексообразования

$$\Delta G_{\text{компл}}^0 = -RT \ln K_p = \Delta H_{\text{компл}}^0 - T \Delta S_{\text{компл}}^0$$

В табл. 2 приведены значения величин  $K_p$ ,  $\Delta G_{\text{компл}}^0$ ,  $\Delta H_{\text{компл}}^0$ ,  $T \Delta S_{\text{компл}}^0$ , рассчитанные по данным калориметрических измерений. Для ионов  $Cu^{2+}$  они близки к значениям, имеющимся в литературе [2]. Видно, что значения энтальпии комплексообразования ионов  $Cd^{2+}$  с полимерами на два порядка меньше величин энергии Гиббса. Для ионов  $Cu^{2+}$  эти величины одного порядка, но знак  $\Delta H_{\text{компл}}^0$  не благоприятствует самопроизвольному протеканию процесса. Таким образом, комплексообразование в данных системах обеспечивается сильным возрастанием энтропии системы.

Процесс связывания ионов функциональными группами полимера приводит к ограничению по-

движности ионов, является энтропийно невыгодным и способствует уменьшению энтропии. Можно предположить, что положительные значения  $T \Delta S_{\text{компл}}^0$  для всех исследованных систем обусловлены дегидратацией ионов и функциональных групп, выступающих в качестве лигандов. При этом высвобождаемые молекулы воды приобретают трансляционную подвижность, в результате чего возрастает энтропия. Увеличение подвижности молекул воды в структуре полимерно-солевых растворов ранее было обнаружено методом диэлектрической релаксации в работе [15].

Другой возможной причиной больших положительных значений  $T \Delta S_{\text{компл}}^0$  может служить хелатный эффект при комплексообразовании, ког-

Таблица 2. Термодинамические параметры комплексообразования ионов  $Cd^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  с ПВС, ПЭГ и ПВП при 298 К

Система	$K_p$	$\Delta G_{\text{компл}}^0$	$\Delta H_{\text{компл}}^0$	$T \Delta S_{\text{компл}}^0$
		кДж/моль		
$Cd^{2+}$ -ПВС	$2.3 \times 10^4$	-24.9	-0.25	24.6
$Cd^{2+}$ -ПЭГ	$2.2 \times 10^8$	-47.6	-0.46	46.9
$Cd^{2+}$ -ПВП	$9.1 \times 10^4$	-28.3	-0.75	27.5
$Cu^{2+}$ -ПВС, ПЭГ	$3.1 \times 10^6$	-37.1	24.0	61.1

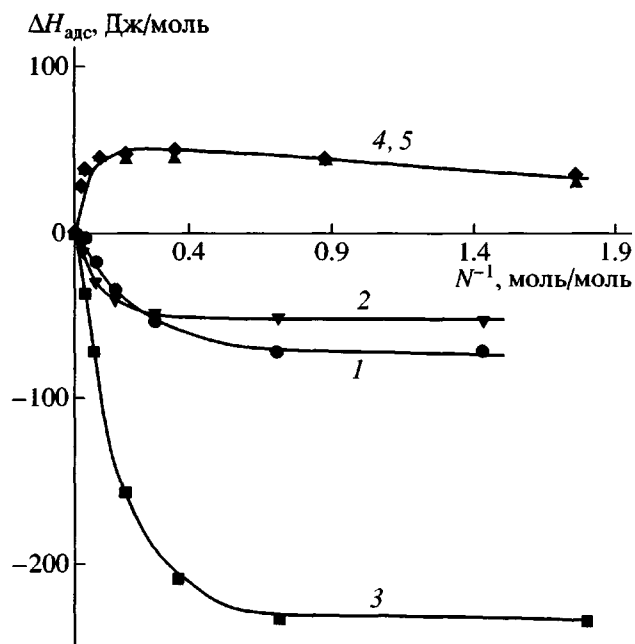


Рис. 4. Зависимость энтальпии адсорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на макромолекулах от числа ионов в растворе, приходящихся на полимерное звено. 1–3 –  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с ПВС (1), ПЭГ (2) и ПВП (3); 4, 5 –  $\text{CuSO}_4$  с ПВС и ПЭГ.

да один ион связывается с несколькими функциональными группами. Для низкомолекулярных систем показано, что образование хелатных комплексов сопровождается увеличением энтропии [8]. В качестве объяснения этого эффекта в литературе указывается, что занятие нескольких координационных центров комплексообразующего иона функциональными группами, принадлежащими одной молекуле лиганда, энтропийно выгодно, поскольку при дегидратации освобождается большее число молекул воды, чем связывается молекул лигандов [8].

Относительно небольшие отрицательные значения энтальпии комплексообразования ионов

Таблица 3. Параметры процесса адсорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на ПВС, ПЭГ и ПВП при 298 К

Система	$K_a$	$\Delta H_{\text{адс}}^{\infty}$ , Дж/моль	$\frac{\Delta H_{\text{компл}}^0}{\Delta H_{\text{адс}}^{\infty}}$
$\text{Cd}^{2+}$ –ПВС	11	–51	4.9
$\text{Cd}^{2+}$ –ПЭГ	19	–62	7.4
$\text{Cd}^{2+}$ –ПВП	8	–260	2.9
$\text{Cu}^{2+}$ –ПВС, ПЭГ	123	44	550

$\text{Cd}^{2+}$  с полимерами свидетельствуют о том, что ионы энергетически слабо связаны с цепями. По абсолютной величине  $\Delta H_{\text{компл}}^0$  меньше, чем  $RT$ . По-видимому, можно предположить, что при комплексообразовании с ПВС, ПЭГ и ПВП ионы  $\text{Cd}^{2+}$  будут способны мигрировать вдоль цепи под влиянием теплового движения.

В отличие от ионов  $\text{Cd}^{2+}$  комплексообразование ионов меди с ПВС и ПЭГ сопровождается большими положительными значениями энтальпии (табл. 2), которые свидетельствуют о том, что взаимодействие  $\text{Cu}^{2+}$  с функциональными группами полимера энергетически не выгодно. Это указывает на существенное различие в механизмах сорбции ионов кадмия и меди, что требует дополнительного исследования структурными методами.

Рассмотрим теперь процесс взаимодействия ионов с полимерами как адсорбцию на макромолекулах. На рис. 4 представлена энтальпия адсорбции ионов на полимерах  $\Delta H_{\text{адс}}$  с учетом поправки на разбавление, отнесенная к 1 моль звеньев полимера в зависимости от количества ионов, приходящихся на одно звено –  $N^{-1}$

$$\Delta H_{\text{адс}} = (\Delta H_{\text{см}} - \omega_2 \Delta H_{\text{разб}}) M_{\text{зв}} / \omega_1$$

( $\omega_1$  – массовая доля полимера в растворе,  $M_{\text{зв}}$  – ММ звена).

Концентрационные зависимости  $\Delta H_{\text{адс}}$  для ионов  $\text{Cd}^{2+}$  лежат в области отрицательных, а для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  – в области положительных значений энтальпии. Все зависимости имеют вид кривых с насыщением, типичный для изотерм сорбции. Применим для их описания уравнение Ленгмюра [16]

$$\Delta H_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}}^{\infty} \frac{K_a N^{-1}}{1 + K_a N^{-1}}, \quad (7)$$

где  $\Delta H_{\text{адс}}^{\infty}$  – предельное значение энтальпии адсорбции, соответствующее полной сорбционной емкости макромолекул,  $K_a$  – эффективная константа адсорбции.

В табл. 3 приведены значения параметров  $\Delta H_{\text{адс}}^{\infty}$  и  $K_a$ , полученные аппроксимацией экспериментальных зависимостей  $\Delta H_{\text{адс}}$  (рис. 4) по

уравнению (7). Видно, что  $K_a$  для ионов меди на порядок превышает величину  $K_a$  для ионов кадмия. В то же время для константы комплексообразования  $K$  (табл. 1) наблюдается обратная закономерность.

Сопоставим величины  $\Delta H_{\text{адс}}^{\infty}$  (табл. 3) и величины  $\Delta H_{\text{компл}}^0$  (табл. 1). По своему физическому смыслу они относятся к разным предельным состояниям системы:  $\Delta H_{\text{адс}}^{\infty}$  отражает изменения энтальпии в условиях избытка низкомолекулярных ионов, а  $\Delta H_{\text{компл}}^0$  – в условиях избытка лигандов (т.е. макромолекул полимера). Для комплексов кадмия эти величины близки по порядку, что свидетельствует в пользу неизменности механизма связывания в разных областях состава. В этом случае отношение  $\Delta H_{\text{компл}}^0 / \Delta H_{\text{адс}}^{\infty}$ , которое также приведено в табл. 3, можно ориентировочно рассматривать как среднее число звеньев полимера, приходящихся на один ион в заполненном адсорбционном слое, при условии, что все ионы образуют комплексы. Для ионов  $\text{Cd}^{2+}$  это отношение колеблется в пределах 3–8. Учитывая, что сегмент Куна виниловых полимеров состоит из 10–12 звеньев [17], получается вполне разумное значение: 1–3 сорбированных иона на сегмент.

Для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдается совершенно другая картина: значения  $\Delta H_{\text{компл}}^0$  и  $\Delta H_{\text{адс}}^{\infty}$  хотя и имеют одинаковый знак, различаются на несколько порядков, их отношение составляет 550, что на два порядка превышает координационное число меди в комплексах. Такое сильное несоответствие предельных величин, относящихся к разным областям состава, указывает на аномальный характер сорбции ионов меди полимерами. Из литературы известно [4], что ионы меди имеют тенденцию к кооперативному связыванию с макромолекулами полимера, когда константа связывания растет по мере заполнения сорбционного слоя, и в растворе сосуществуют макромолекулы с заполненным адсорбционным слоем и макромолекулы, не содержащие сорбированных ионов. Полученные термодинамические данные дают дополнительную информацию об этом процессе.

Во-первых, энтальпия комплексообразования ионов меди положительна, что, по-видимому, свидетельствует о кооперативных структурных изменениях раствора, сопровождаемых выигрышем энтропии.

Во-вторых, положительные значения энтальпии взаимодействия значительно больше в случае недостатка ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\Delta H_{\text{компл}}^0$ , большие  $N$ ), чем в условиях их избытка ( $\Delta H_{\text{адс}}^{\infty}$ , большие  $N^{-1}$ ). Это указывает на то, что в условиях полного заполнения адсорбционных слоев небольшого числа макромолекул будет наблюдаться меньший энергетический проигрыш по сравнению с равномерным распределением ионов меди по всем макромолекулам.

В-третьих, различия в относительных величинах констант связывания для кадмия и меди в разных предельных состояниях ( $K$  и  $K_a$ ) также свидетельствуют об увеличении константы связывания меди по мере повышения ее концентрации вблизи макромолекулы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982.
2. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
3. Остроушко А.А. // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 1–2. С. 123.
4. Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 72.
5. Gregor H.P., Luttinger L.B., Loebel E.M. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 1. P. 34.
6. Scatchard G. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 660.
7. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1967.
8. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
9. Монева Л.И., Иванова Х.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2142.
10. Остроушко А.А., Юшкова С.М., Коридзе Н.В., Скобкарева Н.В., Журавлева Л.И., Палицкая Т.А.,

- Антропова С.В., Остроушко И.П.* // Журн. неорг. химии. 1993. Т. 38. № 6. С. 1081.
11. *Полинский А.С., Изумрудов В.А., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1014.
12. *Кокорин А.И., Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1834.
13. *Скушников А.И., Святкина Л.И., Домнина Е.С., Мерлина Т.В., Фролова В.А., Бектуров Е.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 310.
14. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
15. *Лященко А.К., Лилеев А.С., Палицкая Т.А., Остроушко А.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 257.
16. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988.
17. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.

## Enthalpy of Formation of Poly(vinyl alcohol), Poly(ethylene glycol), and Polyvinylpyrrolidone Complexes with Copper and Cadmium Ions in Aqueous Solutions

A. P. Safronov, Yu. M. Gabdrifikova, O. L. Ukhalina, and A. A. Ostroushko

*Ural State University,  
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

**Abstract**—Interaction of cadmium and copper salts with poly(vinyl alcohol), poly(ethylene glycol), and polyvinylpyrrolidone in the aqueous solution at 298 K is studied by the calorimetric method. The enthalpy of the interaction with polymers is shown to be negative for cadmium ions and positive for copper ions. The experimental dependences are analyzed within the models describing the equilibrium of the formation of complexes with a central metal ion and the equilibrium of adsorption on polymer macromolecules. The thermodynamic parameters of the interaction are estimated. In the case of interaction with cadmium ions, the binding parameters calculated in terms of the above models appear to be close, suggesting a common complex formation mechanism in different limiting states. For copper ions, the situation is different, indicating a cooperative nature of binding in their complexes with polymers.