Chemistry, Technology and Application of Substances

Vol. 6, No. 1, 2023

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Л. П. Олійник
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії
lilianna.p.oliynyk@lpnu.ua

ВИВЧЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЙОНІВ МІДІ (II) З ПОЛІАКРИЛОВОЮ КИСЛОТОЮ

https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.001

Досліджено процес взаємодії йонів міді з поліакриловою кислотою. Показано, що комплекси утворюються при взаємодіїї поліакрилової кислоти з йонами міді (II) в широкому діапазоні pH. При pH<4 випадає осад комплексів при цьому pH розчину зростає, утворюються водорозчинні комплекси міді (II) з поліакриловою кислотою. Розчинність таких комплексів залежить від кількості іонізованих карбоксильних груп макромолекули. При низьких концентраціях йонів міді (II) у суміші утворюються комплекси, зв'язані з двома карбоксильними групами полікислоти. При високих концентраціях йонів міді (II) один йон міді (II) зв'язує лиш одну карбоксильну групу і утворюються гідроксокомплекси міді (II).

Ключові слова: комплексоутворення; поліакрилова кислота; полікислоти; йони міді (II); карбоксилвмісні полімер.

Вступ

Використання карбоксилвмісних полімерів, зокрема поліакрилової кислоти, використовується в процесах очистки води [1, 2], розділення солей важких металів [3, 4] і в інших випадках. Тому дослідження взаємодії йонів металів, а також їх сполук із полімерами та полімерними кислотами в водних розчинах тривають [5, 6]. Полімери з функціональними групами використовують при одержанні частинок металів і їх оксидів з визначеними розмірами у вигляді стабільних водних дисперсій [7–9]. Стійкість таких дисперсій залежить від міцності зв'язку між поверхнею частинки і полімером, та від гідрофільності полімеру. Відповідно, на стабільність дисперсій впливає взаємодія йонів металів із полімерами, оскільки змінює структуру макромолекули в розчині та фізико-хімічні характеристики полімеру. Вивчення взаємодії нітрату міді з поліметакриловою кислотою показало, що, залежності від йонної сили розчину і величини pH середовища, можливе комплексоутворення міді (II) з поліметакриловою кислотою з одною або двома карбоксильними групами полімеру [5]. В даному випадку реакція протікає в дві стадії [10]. При високих концентраціях йонів міді (II) утворюються продукти з співвідношенням карбоксильних груп полімеру і йонів міді (II), рівним 1:1, при низьких концентраціях йонів міді (II) – 2:1 [9]. Дослідження в'язкості розчинів поліметакрилової кислоти в присутності йонів міді (II) та в їх відсутності показало [10], що її молекулярна маса збільшується за рахунок утворення зав'язків між двома макромолекулами і кожен йон металу взаємодіє з одною або двома і чотирма карбоксильними групами полімеру [11, 12]. Енергія активації хелатоутворення йонів міді (II) з поліакриловою кислотою складає 24–28 кДж/моль [3]. Дослідження процесу утворення комплексів карбоксилвмісних полімерів із йонами важких металів при вищих температурах, та широкому діапазоні pH, більшому співвідношенні функціональних груп полімеру та йонів металу практично не вивчено, як і дослідження колоїдно-

хімічних особливостей утворення осаду солей міді (II) з полікислотами. Тому метою даної роботи є дослідження процесу взаємодії йонів міді (II) з поліакриловою кислотою з утворенням комплексів.

Мета статті. Дослідження процесу взаємодії йонів міді (II) з поліакриловою кислотою при вищих температурах з утворенням комплексів у широкому діапазоні pH.

Матеріали та методи досліджень

Для вивчення процесу комплексоутворення використовували поліакрилову кислоту (х.ч.), одержану радикальною полімеризацією в водному розчині, переосаджену соляною кислотою і висушену при кімнатній температурі. Молекулярна маса поліакрилової кислоти, знайдена віскозиметричним методом, складає $1{,}6\cdot10^6$. Безводний сульфат міді (II) марки х.ч.

Реакцію комплексоутворення проводили в два етапи: розчин поліакрилової кислоти з концентрацією 30 г/л нейтралізували 10 % розчином гідроксиду натрію до визначеного значення pH. Потім при постійному перемішуванні і температурі 22 ºС до розчину поліакрилової кислоти прибавляли по каплях задану кількість 10 % розчину сульфату міді (II) і 10 % розчин гідроксиду натрію так, щоб pH суміші знаходилось у межах ±0,2. Одержану суміш витримували при перемішуванні протягом 2 год і при необхідності коректували pH розчину. Концентрацію поліакрилової кислоти змінювали в межах від 2,2 до 17 г/л, сульфату міді (II) – від 2,3 до 9,6 ммоль/л і гідроксиду натрію – від 3 до 380 ммоль/л. При високих концентраціях гідроксиду натрію і pH вищому за 11, перерахунок проводили на концентрацію вільного гідроксиду натрію.

Отриманий розчин переносили в попередньо нагрітий до (50–80) ± 0,1 ºС реактор, з якого через певні проміжки часу відбирали проби і охолоджували їх до кімнатної температури з допомогою льоду.

Концентрацію комплексів у розчині вимірювали спектрофотометрично на приладі SpecordM-80.

При інтенсивному забарвленні розчину, пробу розбавляли дистильованою водою до вимірювальної концентрації, а оптичну густину вихідного розчину розраховували за формулою:

$$\mathbf{D = D_i\ (V_0 + V_{H_2O})/\ V_0},$$

де $\mathbf{D_i}$ – вимірювальна оптична густина розбавленого розчину; $\mathbf{V_0}$ – об'єм проби, взятий з реактора; $\mathbf{V_{H_2O}}$ – об'єм води, добавлений до проби.

В'язкість водних розчинів поліакрилової кислоти і її комплексів із міддю (II) вимірювали на візкозиметрі Бішофа з діаметром капіляру 0,73 мм при температурі 22 °С.

Результати досліджень та їх обговорення

При взаємодії поліакрилової кислоти концентрацією 12 г/л із йонами міді (II) в широкому діапазоні pH утворюються комплекси. При низькому ступені іонізації карбоксильних груп поліакрилової кислоти, низькій розчинності комплексів із невеликою концентрацією міді (II) та pH<4 утворюється осад комплексів (рис. 1, крива 1). При вищих значеннях pH утворюються водорозчинні комплекси міді (II) із поліакриловою кислотою. Розчинність таких комплексів залежить від кількості іонізованих карбоксильних груп макромолекули. При співвідношенні концентрації карбоксильних груп до концентрації йонів міді (II), рівному 3,3 та pH 6,2, розчинність комплексів зберігається.

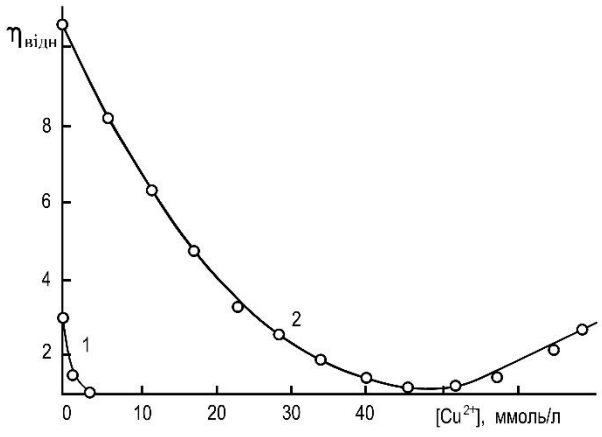

Рис. 1. Залежність відносної в'язкості розчину комплексу поліакрилової кислоти з міддю від концентрації йонів міді (II) в розчині поліакрилової кислоти при pH 3,0(1) і 6,2(2)

Із рис. 1, (крива 2) видно, що в'язкість водних розчинів поліакрилової кислоти знижується із збільшенням концентрації йонів міді (II) в розчині. Це підтверджує утворення поперечних зв'язків між мономерними ланками поліакри-

лової кислоти та зменшення розміру макромолекули в розчині. При концентрації йонів міді (II) в розчині вище 50 ммоль/л в'язкість системи зростає внаслідок утворення і агрегації нерозчинних комплексів міді (II) із поліакриловою кислотою. При pH розчину вище 10 комплекси міді (II) із поліакриловою кислотою частково руйнуються з утворенням гідроксидів міді (II). В'язкість розчинів комплексів міді (II) із поліакриловою кислотою при концентрації поліакрилової кислоти 8,5 г/л і йону міді (II) 2,3 ммоль/л, практично не змінюється із збільшенням pH розчину від 6 до 10 (рис. 2, крива 2), тоді як в'язкість розчину поліакрилової кислоти помітно знижується. Це вказує на стабільність таких комплексів у цьому діапазоні pH.

Дослідження комплексоутворення полікислот з йонами міді (II) показало [9; 11; 14–16], що при низьких концентраціях йонів міді (II) у суміші утворюються комплекси, зв'язані з двома карбоксильними групами полікислоти, тоді як при високих концентраціях йонів міді (II) один йон міді (II) зв'язує лиш одну карбоксильну групу і утворюються гідроксокомплеки міді (II). В останньому випадку можливе утворення гідроксомістків між двома йонами міді (II). Загалом, комплексоутворення між йонами міді і карбоксильними групами поліакрилової кислоти можна показати рівняннями [16]:

$$2RCOO^- + [Cu(H_2O)_6]^{2+} \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [(RCOO)_2Cu(H_2O)_2] + 4H_2O \quad (K_1);$$
$$RCOO^- + [Cu(H_2O)_6]^{2+} \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [(RCOO)Cu(OH)(H_2O)_3] + 3H_2O \quad (K_2).$$

Формування гідроксомістків між двома йонами міді (II) очевидно протікає по реакції:

$$2[(RCOO)Cu(OH)(H_2O)_3] \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [(RCOO)Cu(H_2O)_2(OH)_2Cu(H_2O)_2(RCOO)] + H_2O.$$

У випадку надлишку іонів міді (II) в розчині відбувається реакція утворення гідроксидів міді (II) та формування поліїонів типу: $[Cu_m(OH)_y(H_2O)_{4m-y}]^{(2m-y)+}$ Ці поліїони адсорбуються на макромолекулах комплексів поліакрилової кислоти з міддю (II), та утворюють сильно нерозчинні гідратовані частинки [17].

На рис. 3, (крива 1) показано, що при взаємодії поліакрилової кислоти з сульфатом міді (II) (початкова концентрація сульфату міді (II) в розчині 62 (ммоль·л-1)) випадає осад нерозчинних солей поліакрилату міді. Із збільшенням концентрації поліакрилової кислоти концентрація зв'язаних іонів міді (II) в суміші знижується та досягає мінімуму при молярному відношенні карбоксильних груп поліакрилової кислоти та зв'язаних йонів міді, рівному 2. Таке співвідношення свідчить на користь утворення хелатів, у яких йон міді зв'язує дві карбоксильні групи полікислоти, що співпадає з літературними даними [9; 19].

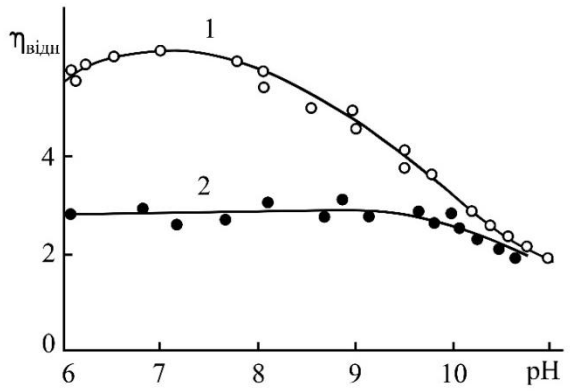

Рис. 2. Залежність відносної в'язкості розчину поліакрилової кислоти (1) і її комплексу з міддю (II) (2) від pH суміші

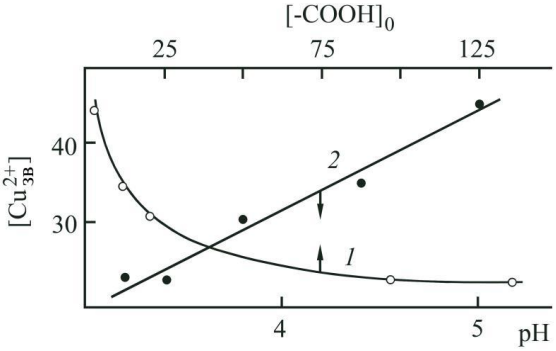

Рис. 3. Залежності концентрації зв'язаних йонів міді (II) (ммоль·л$^{-1}$) від початкової концентрації карбоксильних груп поліакрилової кислоти в розчині (ммоль·л$^{-1}$) та величини pH середовища

При збільшенні pH розчину відбувається збільшення концентрації зв'язаної міді та зниження початкової концентрації поліакрилової кислоти в розчині. Спостерігається лінійна залежність між кількістю зв'язаної міді і величиною pH середовища (рис. 3, крива 2). Очевидно, поліакрилова кислота сприяє осадженнюосновних солей міді, які утворюються в результаті гідролізу сульфату міді (II) в розбавлених водних розчинах.

Дійсно, збільшення початкової концентрації сульфату міді (II) у розчині при постійній концентрації поліакрилової кислоти призводить до лінійного збільшення концентрації зв'язаних іонів міді (II) (рис. 4).

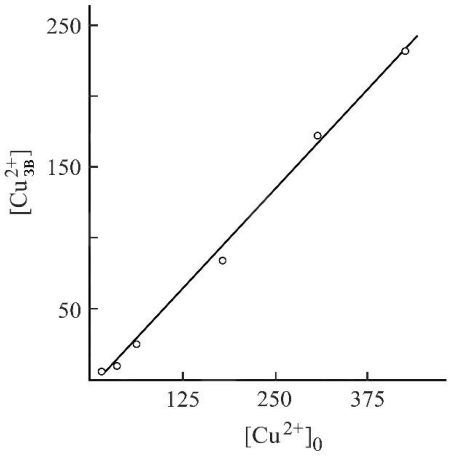

Рис. 4. Залежність концентрації зв'язаних йонів міді (II) (ммоль/л$^{-1}$) від початкової концентрації сульфату міді (II) в розчині (ммоль/л$^{-1}$)

Із рис. 5 (криві 1, 2) видно, що плато при pH, близькому до 5, що пов'язано з утворенням солей міді з поліакриловою кислотою (початкова концентрація гідроксиду міді (II) в дисперсії 6,3 г·л$^{-1}$). Молярне співвідношення іонів міді до карбоксильних груп поліакрилової кислоти рівне 1. Це дозволяє стверджувати, що при pH середовища в межах 4,5–5 утворюються основні солі міді (II) з поліакриловою кислотою. Збільшення концентрації поліакрилової кислоти призводить до зменшення довжини плато, що пов'язано із зміною величини глобули макромолекули в розчині.

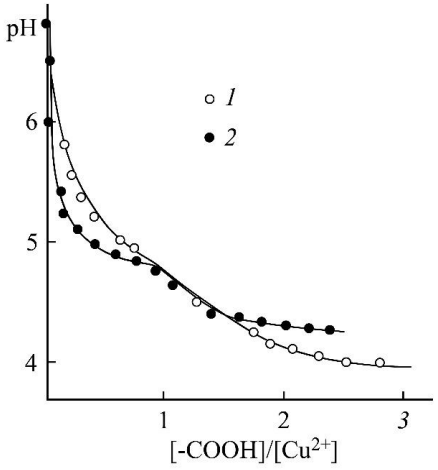

Рис. 5. Криві титрування дисперсії гідроксиду міді (II) поліакриловою кислотою (1, 2). Концентрації [-COOH], [Cu^{2+}], (ммоль/л$^{-1}$)

При нагріванні водних розчинів комплексів міді (II) з концентрацією йону міді (II) – 2,3 ммоль/л та поліакрилової кислоти (концентрація поліакрилової кислоти 17 г/л) до 55 °С при pH>8 забарвлення розчину змінюється від голубого до світло-коричневого. Результати спектрофотометричних досліджень показали, що смуга поглинання зникає в області 700–800 нм. Це характерно для гідратованих іонів міді (II) [17]. Інтенсивність поглинання в області, нижче 600 нм, значно зростає (рис. 6) із збільшенням ступеня перетворення комплексу. При низьких початкових концентраціях йонів міді (II) у розчині розчинність комплексів не зменшується і не спостерігається утворення осаду сполук міді (II).

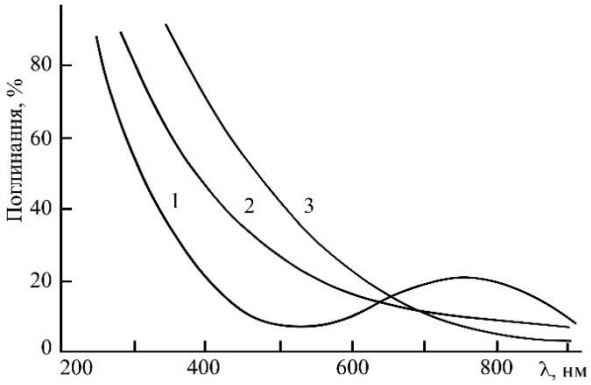

Рис. 6. Спектри комплексу поліакрилової кислоти з міддю при кімнатній температурі (1) і після нагрівання при 70 ^{0}С протягом 20 (2) і 100 хв (3) pH 9,5

Розчини зберігаються без змін протягом декількох місяців, оскільки при нагріванні комплексів міді (II) із поліакриловою кислотою слабо зв'язана вода у внутрішній сфері випаровується:

$$[(RCOO)Cu(OH)(H_2O)_3] \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [(RCOO)Cu(OH)(H_2O)] + H_2O.$$

Також можливі реакції:

$$[(RCOO)Cu(OH)_2Cu(RCOO)] \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [(RCOO)CuOCu(RCOO)] + H_2O.$$

Аналізуючи літературні дані, можна стверджувати, що аналогічні реакції спостерігаються при нагріванні комплексів міді (II) з оцтовою кислотою [17, 18]. На рис. 7 показано залежність оптичної густини розчину комплексу йону міді (II) з поліакриловою кислотою від концентрації йону міді при довжині хвилі 550 нм. Розчин комплексу йону міді (II) з поліакриловою

кислотою одержували при концентрації поліакрилової кислоти 4,3–17 г/л, pH 8,5–10 нагріваючи при температурі 55–80 °С протягом 3 год, від початкової концентрації йона міді в розчині (1). При цьому постадійно додавали розчин солей міді (II) до вже одержаного і нагрітого при 70 °С протягом 2 год комплексу міді з поліакриловою кислотою при концентрації поліакрилової кислоти 17 г/л, pH 9,6.

Після завершення реакції інтенсивність поглинання в області 550 нм практично пропорційна концентрації іонів міді (II) в суміші, і майже не залежить від концентрації поліакрилової кислоти і pH суміші в межах 8–11 (рис. 7, пряма 1).

Аналогічні дані одержанні у процесі дослідження утворення комплексів міді з дендримерами поліамідоаміна і поліпропіленіміна [7; 19]. Взаємодія солей міді (II) із сполуками, одержаними при нагріванні розчинів комплексів міді (II) з поліакриловою кислотою при 70 °С призводить до збільшення інтенсивності поглинання в області нижче 500 нм. Дисперсії оксидів міді не утворюються при концентраціях іонів міді (II) 14–15 ммоль/л (рис. 7, пряма 2). При концентрації іонів міді (II) вище 18 ммоль/л, після охолодження суміші утворюється дисперсія з частинками оксиду міді (II) і стабілізована комплексом міді (II) з поліакриловою кислотою. Добавлення до дисперсії розчину аміаку призводить до її швидкого розчинення з утворенням розчину світло-синього кольору [20].

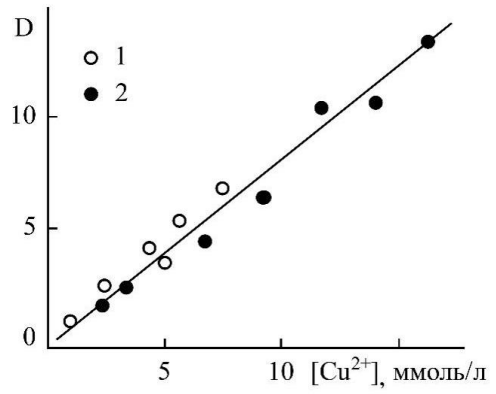

Рис. 7. Залежність оптичної густини розчину комплексу йону міді (II) з поліакриловою кислотою від концентрації йонів міді в розчині (I1)

Дослідження процесу дегідратації комплексів показало, що на кривих (рис. 8, 9) можна умовно виділити три ділянки: швидкого зростання швидкості, пов'язаної з нагріванням реакційної суміші до заданої температури, ділянки сталої швидкості і ділянки сповільнення, пов'язаної з витратою гідратованого комплексу міді (II) з поліакриловою кислотою.

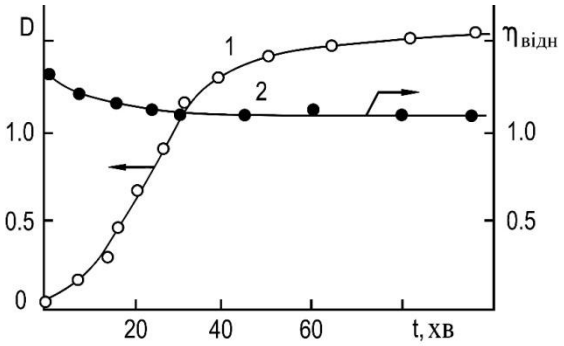

Рис. 8. Зміна оптичної густини розчину комплексу поліакрилової кислоти з міддю (1) і його відносної в'язкості (2) з часом при початковій концентрації поліакрилової кислоти 2,7 г/л, йону міді (II)–2,3 ммоль/л, pH 9,2, температурі 70 °С і довжині хвилі 430 нм

В процесі реакції в'язкість розчину незначно зменшується (рис. 8, крива 2). Збільшення температури суміші, початкових концентрацій іонів міді (II) та поліакрилової кислоти і pH приводить до зростання швидкості реакції на лінійній ділянці кривої (рис. 9).

Початкова концентрація поліакрилової кислоти 17 г/л, йону міді (II) 6,9 ммоль/л, pH суміші становить 10, температура реакційної суміші 80 (1) 72(2), 65 (3), 55(4) °С і довжина хвилі 430 нм. Розрахована ефективна енергія активації процесу, рівна 39±6 кДж/моль.

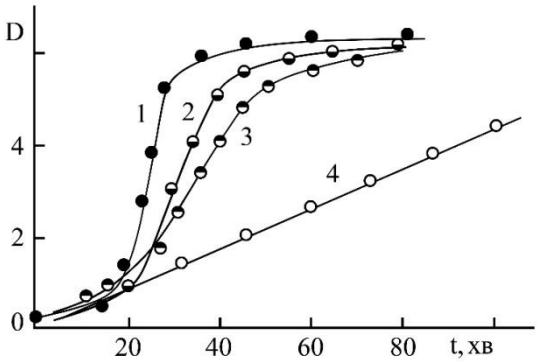

Рис. 9. Зміна з часом оптичної густини розчину комплексу поліакрилової кислоти з міддю при температурі 80 (1), 72(2), 65 (3), 55(4) °С

Було досліджено реакцію аміачних комплексів міді з амонієвими солями поліакрилової кислоти при нижчому pH розчину. Результати титрування поліакрилату амонію соляною кислотою (рис. 10, крива 1) показують, що при pH, близькому до 6, на кривій спостерігається згин, пов'язаний із конформаційними змінами макромолекули поліакрилової кислоти. При pH 2,5–3 утворюється осад поліакрилової кислоти. На кривій титрування аміачного комплексу міді соляною кислотою спостерігається два плато (рис. 10, крива 2). Перше плато спостерігається при pH, близькому до 8, що, пов'язано з утворенням солей аміачного комплексу міді та соляної кислоти. Друге плато спостерігається при pH 5–5,5 і повному руйнуванні комплексу та утворенні осаду гідроксиду міді. Подальше зниження величини pH призводить до розчинення осаду та утворення хлориду міді.

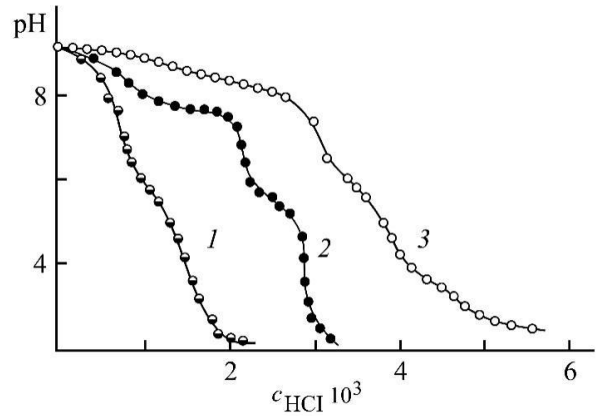

Рис. 10. Криві титрування дисперсії гідроксиду міді (II) поліакриловою кислотою

Титрування розчином соляної кислоти суміші поліакрилату амонію і аміачного комплексу міді показало (рис. 10, крива 3), що на першій стадії при pH, близькому до 8, утворюються солі аміачного комплексу міді з поліакриловою кислотою. Подальше зниження величини pH розчину призводить до поступового розпаду аміачного комплексу міді та утворення основних солей міді з поліакриловою кислотою. Випадання осаду поліакрилатів міді спостерігається тільки при pH 3–3,5. Світло-зелене забарвлення розчину над осадом при pH 3 вказує про часткове утворення хлориду міді.

Висновки

Вивчено комплексоутворення іонів міді з поліакриловою кислотою. Показано, що комплексні сполуки утворюються при взаємодії йонів міді (II) з поліакриловою кислотою в широкому діапазоні pH. При pH<4 утворюється осад комплексних сполук, тоді як при збільшенні pH утворюються водорозчинні комплекси міді (II) із поліакриловою кислотою. Розчинність таких комплексів залежить від кількості іонізованих карбоксильних груп макромолекули.

Дослідження комплексоутворення полікислот із йонами міді (II) показало, що при низьких концентраціях йонів міді (II) в суміші утворюються комплекси, зв'язані з двома карбоксильними групами полікислоти, тоді як при високих концентраціях іонів міді (II) один йон міді (II) зв'язує лиш одну карбоксильну групу і утворюються гідроксокомплеки міді (II).

При нагріванні водних розчинів комплексів міді (II) із поліакриловою кислотою втрачається слабо зв'язана вода у внутрішній сфері. Утворення дисперсії оксидів міді не спостерігається при вищих концентраціях іонів міді (II) в процесах взаємодії комплексів міді (II) із поліакриловою кислотою.

Після остигання суміші утворюється дисперсія, яка містить частинки оксиду міді (II). Стабілізована комплексом міді (II) із поліакриловою кислотою. Добавлення до дисперсії розчину аміаку призводить до її швидкого розчинення з утворенням розчину світло-синього кольору.

References

1. Khutoryanskiy, V. V., Smyslov, R. Y., Yakimansky, A. V. (2018). Modern methods for studying polymer complexes in aqueous and organic solutions. *Polymer Science Series A*, 60 (5), 553–576. ISSN 1555-6107. doi: https://doi.org/10.1134/S0965545X18050085. http://centaur.reading.ac.uk/79019/.

2. Starchevskyy, V., Bernatska, N., Typilo, I., Oliynyk, L., Kvit, R. (2018). Determination of the Cavitation Influence on the Destruction Process of Microorganism Cells Agglomerates. *Chemistry, Chemical, Technol.*, 12, 462. https://doi.org/10.23939/chcht12.04.462.

3. Aneli, J., Shamanauri, L., Markarashvili, E., Tatrishvili, T. (2017). Polymer-silicate composites with modified minerals.*Chemistry, Chemical, Technol*, 11, 201. https://doi.org/10.23939/chcht11.02.201.

4. Dzhardimaliyeva, G., Pomogaylo, A. (2009). *Monomernyye i polimernyye karboksilaty metallov. Fizmatlit.* Moskva.

5. Kolawole, E. G., Mathieson, S. M. (1979). Binding of Cu (II) to poly(metacrylic acid). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 17, 9, 573–577.

6. Skopenko, V. V., Zub, V. YA. (2003). *Praktykum z koordynatsiynoyi khimiyi*. Kyyiv: Vyd. KNU.

7. Crooks, R. C., Zhao, M., Sun, L., et al. (2001). Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 34, 181. https://doi.org/10.1021/ar000110a.

8. Pomogaylo, A. D., Rozenberg, I. Ye., Uflyand, I. Ye. (2000). Nanochastitsy metallov v polimerakh Khimiya. Moskva.

9. Kislenko, V. N., Oliynyk, L. P. (2002). Complex formation of polyethyleneimine with copper (II), nickel (II), and cobalt (II) ions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 914. https://doi.org/10.1002/pola.10157.

10. Kolawole, E. G., Bello, M. A. (1980). Interaction of divalent ions of copper, magnesium and zinc with isotactic polymethacrylic acid. *European Polymer Journal*,16, 325. https://doi.org/10.1016/0014-3057(80)90077-4.

11. Lázaro-Martínez, J. M., Monti, G. A., Chattah, A. K. (2013). Insights into the coordination sphere of copper ion in polymers containing carboxylic acid and azole groups. *Polymer*, 54, 19, 5214–5221**.** https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.07.036.

12. Annenkov, V. V., Danilovtseva, E. N., Saraev, V. V., Mikhaleva, A. I.(2003). Complexation of copper (II) ions with imidazole – carboxylic polymeric systems**.** *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41, 2256. doi:10.1002/pola.10769**.**

13. Kislenko , V. N. Verlinskaya, R. M. (2003). Kinetics of copper dissolving in the water solution of polyacrylic acid or its copolymers with acrylonitrile and hydrogen peroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 129–133. https:// www.elsevier.com/locate/jcis.

14. Filenko, M., Demchenko, Z., Mustafaeva, M. (2000). Behavior of ternary complex: bovine serum albumin – Cu- copolymer of acrylic acid with N-isopropylamide (fluorescent approach). *Living physics*, T. 8, 2, 72–81.

15. Generalova, A. N., Zubov, V. P. (2016). Dispersions of polyacrolein-based multifunctional microspheres for the creation of bioanalytical and visualizing reagents. *Polymer Science Series B,* 58*(4),* 385–410. https://doi.org/10.1134/S1560090416040023.

16. Kotton, F., Uilkinson, Dzh. (1969). *Sovremennaya neorganicheskaya khimiya*. M. : Mir,T. 3, 620.

17. Patel**,** K. N., Patel, N. H., Patel, K. M., Patel, M. N. (2000). Synthesis and Characterization of Cobalt (II), Nickel (II), Copper (II) and Zinc (II) Mixed-Ligand Complexes *Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 30(5), 921–930. doi.org/10.1080/00945710009351809.

18. Bekturov, Ye. A., Bimendina, L. A., Mamitbekov, G. K. (2002). *Kompleksy vodorastvorimykh polimerov i gidrogeley*. Ġilim. Almata.

19. Bimendina, L. A., Yashkarova, M. G., Kudaibergenov, S. Ê., Bekturov, Ye. A. (2003). *Polimernyye kompleksy (polucheniye, svoystva, primeneniye)* : monografiya. Semipalatinskiy gosudarstvennyy universitet im. Shakarima. Semipalatinsk.

20. Oliynyk, L. P., Vretsena, N. B., Chernyak, B. I. (1999). Sintez i fiziko-khimicheskiye issledovaniya slozhnokationnykh nitrozopentatsianoferratov. *Koordinatsionnaya khimiya*, T. 25, 7, 513–515.

L. P. Oliynyk

STUDY OF COMPLEXFORMATION COPPER (II) IONS WITH POLYACRYLIC ACID

Lviv Polytechnic National University,
Department of Physical, Analytical and General Chemistry

The process of interaction of copper ions with polyacrylic acid is investigated in this paper. It is shown that complexes are formed by the interaction of polyacrylic acid with copper ions (II) in a wide range of pH. At pH <4 the precipitate of complexes falls, the pH of the solution increases, water-soluble copper complexes (II) with polyacrylic acid are formed. The solubility of such complexes depends on the number of ionized carboxyl groups of the macromolecule. At low concentrations of copper ions (II) in the mixture, complexes associated with two carboxyl groups of polyacids are formed. At high concentrations of copper ions (II), one ion of copper (II) binds only one carboxyl group and hydroxocomplex copper (II) is formed. It was established that the viscosity of aqueous solutions of polyacrylic acid decreases with an increase in the concentration of copper ions (II) due to the formation of complexes between them. The influence of the pH of the solution, the concentration of polyacrylic acid and copper ions (II) in the solution on the amount of bound copper during the formation of copper salt sediment with polyacids is shown.

Key words: complexes; polyacrylic acid; polyacids; copper ions (II); carboxyl-containing polymers.