

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

УДК 544.77

СРАВНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПИСАНИЯ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Н.Н. Власова

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

Рассмотрены возможности моделей комплексообразования на поверхности для количественного описания кислотных свойств высокодисперсного кремнезема. На основании экспериментальных данных, полученных методом потенциометрического титрования суспензий кремнезема при различных ионных силах, с применением программы GRFIT рассчитаны константы диссоциации силанольных групп кремнезема. Показано, что основная модель Штерна (BSM) достаточно адекватно характеризует протолитические свойства кремнезема, их зависимость от ионной силы и pH, оперируя при этом небольшим набором параметров, которые имеют определенный физический смысл.

Введение

Поверхность раздела фаз между твердым телом и раствором влияет на многочисленные процессы, протекающие в водной среде и почвах, такие как растворение и осаждение минералов, транспорт, накопление и удаление загрязняющих и питательных веществ. Большинство минералов земной коры являются силикатами, их поверхность характеризуется наличием силанольных групп. Вследствие этого поверхность раздела фаз между кремнеземом и раствором электролита часто используется как модельная система для изучения адсорбционных взаимодействий между твердыми и растворенными веществами в водной среде.

Разработанная в 70-е годы прошлого века теория комплексообразования на поверхности рассматривает адсорбцию в терминах химических реакций между функциональными группами поверхности и молекулами растворенных веществ, и поэтому может быть объединена с моделями, учитывающими равновесия в водных растворах. Основные положения теории комплексообразования на поверхности [1, 2] состоят в том, что при взаимодействии функциональных групп оксидных минералов с протонами и молекулами растворенных веществ на поверхности образуются комплексы, вследствие чего возникают и изменяются электрические заряд и потенциал поверхности. Реакции ионизации и комплексообразования могут быть описаны законом действующих масс с учетом влияния двойного электрического слоя. Таким образом, кислотно-основные свойства амфотерных функциональных групп поверхности являются фундаментальными характеристиками теории комплексообразования.

Большие успехи в применении моделей комплексообразования на поверхности были достигнуты при анализе положений теории с помощью компьютерных программ. Все программы, созданные для расчетов равновесий реакций на поверхности, используют одинаковую процедуру подбора значений регулируемых параметров, характерных

для каждой модели, так, чтобы рассчитанные кривые как можно более точно совпадали с экспериментальными.

В настоящей работе проведено сравнение различных моделей комплексообразования на поверхности для количественного определения констант равновесия протолитических реакций высокодисперсного аморфного кремнезема.

Экспериментальная часть

В работе использовали высокодисперсный аморфный кремнезем аэросил А-300 (Degussa, Германия) с удельной поверхностью $300 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$. Исходные суспензии кремнезема с концентрацией 10 г/л на фоне 0,01, 0,05 и 0,1 моль/л NaCl («хч», Мерск, Германия) предварительно выдерживали при перемешивании 48 ч для установления равновесия. В качестве титранта применяли стандарт-титр NaOH (Titrisol, Merck, Германия). Все растворы и суспензии были приготовлены на бидистиллированной воде.

Потенциометрическое титрование суспензий кремнезема (25 мл, 10 г/л) на фоне 0,01, 0,05 и 0,1 моль/л NaCl было проведено в термостатированном при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ реакторе, снабженном комбинированным электродом (SenTix81, WTW Германия) от рН-метра Inolab pH Level 2p (WTW Германия), магнитной мешалкой и трубкой для пропускания аргона. Суспензию титровали 0,01 моль/л раствором NaOH. После каждого добавления щелочи суспензию выдерживали в течение 10 – 15 мин. Показания рН-метра считали стабильным, если в течение минуты они изменялись не больше чем на $\pm 0,005$ единиц рН. Измеренные величины $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}}$ были пересчитаны на концентрации протонов, $-\lg[H^+]$, по уравнению

$$-\lg a_{\text{H}} = -\lg \gamma [H^+],$$

где a_{H} – активность, а γ – коэффициент активности протонов.

Результаты потенциометрического титрования суспензии кремнезема были использованы для расчета заряда поверхности σ_0 (Кл/м²)

$$\sigma_0 = (F / Sm)((V_0 + V_B)([OH^-] - [H^+]) - V_B B), \quad (1)$$

где F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль, S – удельная поверхность, (м²/г), m – навеска кремнезема (г) в исходном объеме суспензии, V_0 , взятом для титрования (л), V_B – объем добавленной щелочи (л) с концентрацией B (моль/л).

Потенциометрическое титрование выполняли до величин $\text{pH} \geq 8$ для предотвращения растворения аморфного кремнезема, поскольку оно сопровождается выделением дополнительного количества протонов.

Результаты и их обсуждение

Анализ многочисленных экспериментальных данных [3] показывает, что количественные характеристики титрования отличаются не только для кремнезёмов различной природы, но даже для одного и того же типа кремнезема в зависимости от условий его получения, титрования и т.п. На рис. 1 представлены величины плотности поверхностного заряда, полученные и рассчитанные по уравнению (1), в зависимости от рН и ионной силы. Эти экспериментальные данные были использованы для количественной характеристики кислотных свойств поверхности высокодисперсного аморфного кремнезема. Наиболее часто применяемые модели комплексообразования на поверхности в сочетании с программой GRFIT [4] были протестированы для определения способности этих моделей количественно описывать экспериментальные данные. В программу GRFIT встроены различные модели комплексообразования на поверхности. Она удобна тем, что подбор регулируемых параметров сопровождается графическим построением кривой, по которой сразу можно судить, насколько удачен выбор уравнений реакций и

начальных величин регулируемых параметров. Важным этапом работы является определение компонентов раствора, твердого тела и заряда на различных плоскостях поверхности раздела фаз. Следующий шаг состоит в создании матрицы, в которой частицы, присутствующие в растворе и на поверхности, задаются как образующиеся путем комбинации компонентов. В качестве критерия адекватности применяемой модели

используется величина $\chi = \sqrt{\frac{\sum \delta^2}{n}}$, представляющая собой среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений от теоретически рассчитанных. Чем меньше эта величина, тем лучше соответствие между экспериментальными и рассчитанными значениями определяемого параметра.

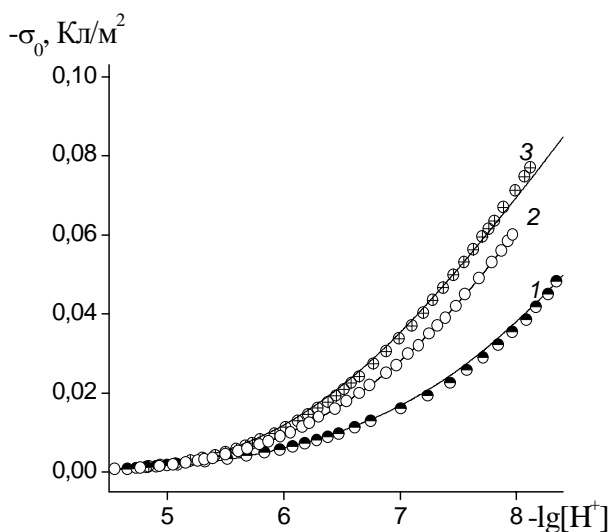


Рис. 1. Экспериментальные (символы) и рассчитанные по основной модели Штерна (сплошные линии) величины поверхностного заряда высокодисперсного кремнезема в зависимости от рН и ионной силы: 1– 0,01, 2– 0,05 и 3– 0,1 моль/л NaCl. Концентрация кремнезема в суспензии – 10 г/л.

Для работы программы требуется знание таких характеристик твердого тела, как его удельная поверхность и концентрация функциональных групп или плотность активных центров. Последняя характеристика определяется как фундаментальное свойство поверхности. Во-первых, она определяет максимальную адсорбционную емкость по отношению к сорбируемым веществам. Во-вторых, эта величина является ключевой при работе со всеми моделями комплексообразования, поскольку все другие параметры модели в принципе связаны с плотностью активных центров. Встречающиеся в литературе величины плотности активных центров для одного и того же оксида охватывают, как правило, широкий концентрационный интервал. Это связано с тем, что при оценке значений этих величин используются различные расчетные или экспериментальные методы определения [5]. Для кремнезема введен термин силанольное число, величина которого равна количеству ОН-групп на единицу площади поверхности. Эта величина рассматривается некоторыми авторами как физико-химическая константа и имеет численное значение 4,6 ОН/нм² [6]. На самом деле силанольное число зависит от метода получения аморфного кремнезема, условий его гидроксирования, дисперсности и некоторых других факторов [7].

Параметры кислотно-основных свойств кремнезема были рассчитаны для 3-х величин плотности функциональных групп: одна из величин соответствует силанольному числу и составляет 2,3 ммоль/г, две другие – 1,25 (2,5 ОН/нм²) и 0,5 ммоль/г (1 ОН/нм²) являются величинами, наиболее часто используемым в литературе [3].

Необходимо отметить, что поверхность кремнезема в отличие от большинства оксидов заряжена отрицательно во всем обычно исследуемом интервале рН от 3 до 10. До сих пор нет единого мнения о том, существует ли вообще точка нулевого заряда

кремнезема и каково ее положение по шкале рН [3, 8]. Обычно за точку нулевого заряда принимается значение рН, при котором пересекаются кривые титрования суспензий оксидов при различных ионных силах, т.е. суммарный заряд поверхности равен нулю. Кривые титрования суспензии кремнезема не пересекаются, а скорее сходятся при низких значениях рН. Кроме того, точность определения плотности поверхностного заряда при низких значениях рН (т.е. высоких концентрациях протонов) невелика, поскольку расчет проводится по разности двух больших и почти равных величин концентраций протонов, добавленных к суспензии в виде кислоты, и оставшихся в растворе. При этом концентрация протонов, присоединившихся к поверхностным группам, гораздо меньше концентрации протонов, измеряемой как величина рН. Поэтому в большинстве случаев при определении кислотно-основных свойств кремнезема принимается, что заряд его поверхности изменяется за счет диссоциации поверхностных силанольных групп в соответствии с реакцией (2):



равновесие которой характеризуется соответствующей константой:

$$K_s^{int} = \frac{[SiO^-][H_s^+]}{[SiOH]}, \quad (3)$$

где $[SiOH]$ и $[SiO^-]$ – равновесные концентрации нейтральных и диссоциированных силанольных групп (моль/л). Поверхностная концентрация протонов, H_s^+ в 0-плоскости двойного электрического слоя связана с концентрацией протонов в объеме раствора уравнением распределения Больцмана:

$$[H_s^+] = [H^+] \exp(-F\Psi_0 / RT), \quad (4)$$

где Ψ_0 – значение потенциала в 0-плоскости относительно объема раствора. Отсюда,

$$K_s^{int} = \frac{[SiO^-][H_s^+]}{[SiOH]} = \frac{[SiO^-][H^+]}{[SiOH]} \exp(-F\Psi_0 / RT). \quad (5)$$

Уравнения материального баланса для активных центров поверхности имеют вид:

$$T_{SiOH} = [SiOH] + [SiO^-], \quad (6)$$

$$T_H = [H^+] - [OH^-] - [SiO^-], \quad (7)$$

где T_{SiOH} и T_H – общая концентрация поверхностных силанольных групп и сильной кислоты (или щелочи) в системе, соответственно.

Эти уравнения материального баланса и закона действующих масс одинаковы для всех моделей комплексообразования; различие между ними состоит в описании двойного электрического слоя, а именно, в определении и отнесении ионов в главной плоскости адсорбции, и электростатическом уравнении, связывающем потенциал поверхности и ее заряд.

Модель двойного электрического слоя постоянной емкости (Constant Capacitance Model, ССМ) основана на первой численной модели двойного электрического слоя (ДЭС), которая была предложена Гельмгольцем. Согласно этой модели противоионы, компенсирующие поверхностный заряд, располагаются в виде сплошного слоя на некотором удалении от поверхности, поэтому связь между зарядом и потенциалом поверхности

можно определить по аналогии с плоским конденсатором. В уравнении связи заряд – потенциал входит эмпирическая величина, удельная электрическая емкость ДЭС, C^{CCM} (Φ/M^2):

$$\sigma_0 = C^{CCM} \Psi_0. \quad (8)$$

Предполагается, что на поверхности раздела фаз имеется только одна плоскость, в которой адсорбируются H^+ , OH^- и специфически сорбирующиеся растворенные вещества (рис. 2, *a*). В результате протекания поверхностных реакций образуются только внутрисферные комплексы. Ионы фоновых электролитов считаются инертными по отношению к поверхности.

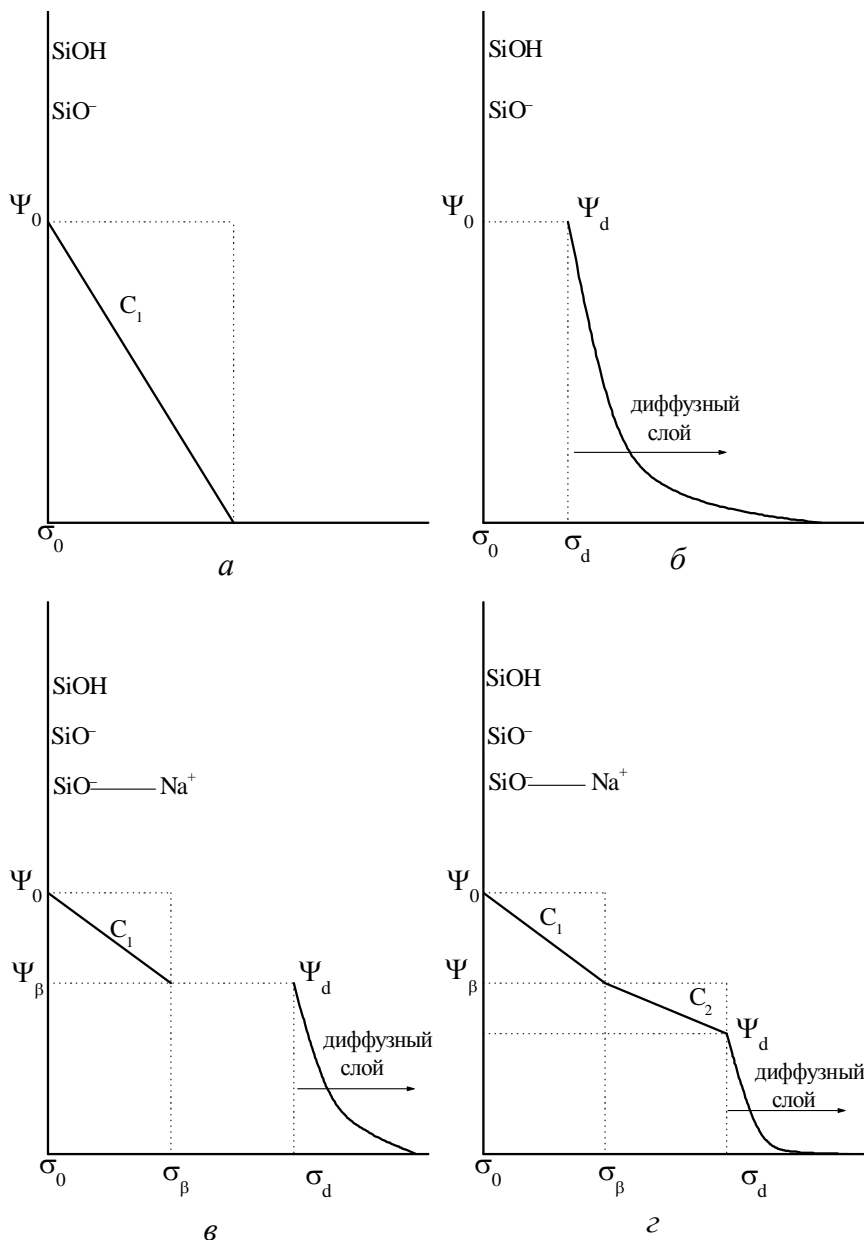


Рис. 2. Схематическое изображение моделей строения двойного электрического слоя на поверхности раздела фаз кремнезем – раствор электролита: CCM (*a*), DDLM (*б*), BSM (*в*) и TLM (*г*) (ψ – потенциал, σ – заряд поверхности).

Эти принципы были широко использованы для количественного описания адсорбции ионов металлов и анионов на поверхности оксидов.

Величины плотности заряда, σ_0 (Кл/м²), рассчитанные по данным потенциометрического титрования (уравнение (1)), можно сравнить с величинами заряда, выраженными через концентрации определяющих заряд частиц:

$$\sigma_0 = -(F / SC_s)([SiO^-]). \quad (9)$$

Эти величины рассчитываются по программе GRFIT в результате подбора регулируемых параметров. Регулируемыми или подбираемыми параметрами в данном случае являются константа диссоциации силанольных групп и емкость двойного электрического слоя (C^{CCM}). Полученные нами экспериментальные данные по титрованию суспензии кремнезема, обработанные в соответствии с этой моделью, приводят к значениям величин $\lg K_s^{int}$ и C^{CCM} , представленным в табл. 1. Из этих данных видно, что величины констант диссоциации и емкости ДЭС зависят от ионной силы раствора. Влияние ионов электролита проявляется в увеличении электрической емкости и облегчении диссоциации протонов силанольных групп при повышении концентрации фонового электролита. Сравнение величин подбираемых параметров, полученных для различных плотностей функциональных групп, показывает, что для адекватного описания экспериментальных данных при понижении концентрации функциональных групп требуется повышение кислотности кремнезема. Таким образом, обработка экспериментальных данных в соответствии с положениями этой модели приводит к константам и величинам электрической емкости, которые зависят от ионной силы.

Таблица 1. Параметры кислотных свойств кремнезема, рассчитанные по модели постоянной емкости ДЭС

C(SiOH), ммоль/г	0,01 моль/л			0,05 моль/л			0,1 моль/л		
	$\lg K_s^{int}$	C^{CCM}	$\chi \cdot 10^4$	$\lg K_s^{int}$	C^{CCM}	$\chi \cdot 10^4$	$\lg K_s^{int}$	C^{CCM}	$\chi \cdot 10^4$
2,3	-8,03	0,52	2,62	-7,75	0,77	1,39	-7,67	0,93	1,02
1,25	-7,77	0,53	2,63	-7,48	0,79	1,40	-7,40	0,94	1,04
0,5	-7,37	0,57	2,67	-7,10	0,88	1,49	-7,02	1,10	1,25

Модель диффузного двойного электрического слоя (Diffuse Double Layer Model, DDLM) основана на работах Гюи и Чепмена. Согласно этой модели ионы, компенсирующие заряд поверхности, расположены в виде диффузного слоя в соответствии с распределением Больцмана. Модель диффузного слоя была разработана в теории поверхностного комплексообразования в работах Штумма [9]. Все адсорбирующиеся ионы рассматриваются как координационные комплексы, образующиеся в плоскости поверхности, за исключением противоионов, которые образуют диффузный слой (рис. 2, б). Эта модель объясняет влияние ионной силы на адсорбцию посредством зависимости заряда диффузного слоя, σ_d , от ионной силы, I :

$$\sigma_d = -\sqrt{(8\varepsilon_0\varepsilon_w RTI)} \sinh\left(\frac{F\psi}{2RT}\right), \quad (10)$$

где ε_0 и ε_w – диэлектрические проницаемости вакуума и воды, соответственно, ψ – потенциал, соответствующий началу диффузного слоя, который принимается равным потенциалу поверхности, R – газовая постоянная.

Молекулярные положения этих двух моделей несколько отличаются. Предполагается, что на поверхности раздела фаз существует две плоскости: (1) плоскость адсорбции протонов и гидроксильных групп и всех, специфически адсорбирующихся частиц; (2) плоскость диффузного слоя, соответствующая ближайшему расстоянию, на которое приближены противоионы.

При обработке данных по титрованию суспензии кремнезема была учтена только реакция диссоциации (2) так же, как и для модели постоянной емкости слоя. При этом подбираемым параметром является только величина константы диссоциации. Значения этих констант для различных ионных сил приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры кислотных свойств кремнезема, полученные при использовании диффузной модели (DDLМ)

C(SiOH), ммоль/л	0,01 моль/л		0,05 моль/л		0,1 моль/л	
	$\lg K_s^{\text{int}}$	$\chi \cdot 10^5$	$\lg K_s^{\text{int}}$	$\chi \cdot 10^5$	$\lg K_s^{\text{int}}$	$\chi \cdot 10^5$
2,3	-7,63	5,10	-7,63	11,0	-7,67	33,6
1,25	-7,35	5,94	-7,34	7,50	6,87	27,0
0,5	-6,89	12,0	-6,86	8,33	-7,02	4,81

Сравнение рассчитанных величин показывает, что для одной и той же плотности поверхностных центров величины констант практически не зависят от ионной силы раствора и могут быть использованы в данном интервале концентраций фонового электролита. Кроме того, подбор одного параметра вместо двух (как это требуется при использовании модели постоянной емкости слоя, ССМ) представляет собой более простую математическую задачу.

Трехслойная модель двойного электрического слоя (Triple Layer Model, TLM). Поскольку модели ССМ и DDLМ оперируют только одной плоскостью адсорбции на межфазной поверхности, они не способны различить слабо и сильно адсорбирующиеся ионы. Штерн, признавая это ограничение, предложил первую трехплоскостную модель строения двойного электрического слоя. Согласно этой модели существуют две плоскости на поверхности раздела фаз: одна – для адсорбции потенциал-определяющих ионов и вторая – для адсорбции слабо связывающихся противоионов (внутренний слой Гельмгольца, ИНР, также обозначаемый как β -слой). Удельной электрической емкостью между этим слоем и плоскостью ближайшего приближения противоионов (внешний слой Гельмгольца, ОНР) пренебрегают, т.е. потенциал β -слоя принимается равным потенциалу начала диффузного слоя. Эта модель получила название *основной модели Штерна (BSM)* (рис. 2, в), она наиболее часто и успешно по сравнению с другими моделями применяется в настоящее время.

Множество литературных данных свидетельствует о том, что ионы фонового электролита образуют с поверхностными гидроксильными группами комплексы [1, 2]. Весьма вероятно, что между этими слабо сорбируемыми ионами и поверхностью расположен, как минимум, один слой молекул воды, который отделяет эти ионы от атомов кислорода или металла на поверхности, т.е. они образуют ионные пары или внешнесферные комплексы. Поэтому для описания протолитических свойств кремнезема, кроме реакции диссоциации, необходимо учитывать реакцию образования внешнесферных комплексов с катионами электролита:



$$K_{M^+}^{\text{int}} = \frac{[\text{SiO}^- - M^+][H_s^+]_s}{[\text{SiOH}][M_s^+]} = \frac{[\text{SiO}^- - M^+][H^+]}{[\text{SiOH}][M^+]} \exp\left(\frac{F(\Psi_\beta - \Psi_0)}{RT}\right), \quad (12)$$

где Ψ_β – значение потенциала в плоскости β , в которой, как предполагается, локализуются ионы M^+ .

Плотность поверхностного заряда определяется теперь уравнением:

$$\sigma_0 = -(F / SC_s)([SiO^-] + [SiO^- - M^+]), \quad (13)$$

где все величины те же, что и в уравнении (9), кроме равновесной концентрации комплекса, образованного диссоциированными силанольными группами и катионами электролита, $[SiO^- - M^+]$ (моль/л).

Таким образом, подбираемыми параметрами являются три величины: константы равновесия двух реакций (2) и (11) и емкость ДЭС. Следует отметить, что одновременный подбор более чем 2-х параметров представляет собой математическую задачу, которая не всегда имеет однозначное решение. Наиболее часто встречающейся в литературе и теоретически обоснованной является величина емкости слоя $1,2 \text{ Ф/м}^2$ [10], которая и была использована как постоянная величина. Рассчитанные константы равновесия реакций диссоциации силанольных групп и их комплексообразования с ионами натрия представлены в табл. 3. Полученные константы равновесия реакций остаются практически постоянными для трех ионных сил.

Таблица 3. Параметры кислотных свойств кремнезема, полученные при использовании основной модели Штерна (BSM)

C(SiOH), ммоль/г	0,01 моль/л			0,05 моль/л			0,1 моль/л		
	$\lg K_S^{\text{int}}$	$\lg K_{Na}^{\text{int}}$	$\chi \cdot 10^5$	$\lg K_S^{\text{int}}$	$\lg K_{Na}^{\text{int}}$	$\chi \cdot 10^5$	$\lg K_S^{\text{int}}$	$\lg K_{Na}^{\text{int}}$	$\chi \cdot 10^5$
2,3	-7,61	-7,18	6,1	-7,60	-7,19	2,2	-7,64	-7,21	1,7
1,25	-7,35	-6,88	6,6	-7,36	-6,87	2,7	-7,41	-6,89	2,1
0,50	-6,97	-6,35	8,9	-7,05	-6,29	6,8	-7,31	-6,24	9,9

Количественное приложение *трехслойной модели ДЭС (TLM)* для поверхности (гидр)оксидов получило развитие в работах Дэвиса и др. [11].

На границе раздела фаз предполагается наличие трех плоскостей: 0-плоскость адсорбции потенциал-определяющих и сильно адсорбирующихся ионов; β -плоскость для слабо сорбирующихся частиц; плоскость диффузного слоя, определяющая ближайшее расстояние для частиц, компенсирующих заряд поверхности в слое β .

Для выражения связи между зарядом и потенциалом используется модель Штерна-Грехема для межфазной поверхности, состоящей из двух областей между тремя слоями. Теория Гюи-Чепмена применяется для описания диффузного слоя (рис. 2, з). Для определения кислотно-основных свойств кремнезема с использованием трехслойной модели ДЭС были подобраны константы диссоциации и образования внешнесферных комплексов с ионами натрия, а величины емкостей C_1^{TLM} и C_2^{TLM} задавались как постоянные параметры, равные соответственно 1,2 и 0,2 Ф/м^2 . Хотя в принципе существует возможность подбора и величин обеих емкостей ДЭС. Результаты расчетов представлены в табл. 4. Константы диссоциации и комплексообразования с ионами натрия практически не зависят от ионной силы раствора.

Таблица 4. Параметры кислотных свойств кремнезема, полученные при использовании трехслойной модели (TLM)

C(SiOH), ммоль/г	0,01 моль/л			0,05 моль/л			0,1 моль/л		
	$\lg K_S^{\text{int}}$	$\lg K_{Na}^{\text{int}}$	$\chi \cdot 10^5$	$\lg K_S^{\text{int}}$	$\lg K_{Na}^{\text{int}}$	$\chi \cdot 10^5$	$\lg K_S^{\text{int}}$	$\lg K_{Na}^{\text{int}}$	$\chi \cdot 10^5$
2,3	-7,17	-6,89	10,0	-7,20	-6,95	13,0	-7,28	-7,02	13,0
1,25	-6,88	-6,60	9,4	-6,98	-6,65	11,0	-7,10	-6,71	9,5
0,5	-6,54	-6,11	7,8	-6,76	-6,14	5,9	-7,16	-6,16	7,6

Таким образом, все модели дают удовлетворительное количественное описание кислотных свойств поверхности кремнезема. Рассчитанные кривые зависимости поверхностного заряда от рН достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, так что визуально не всегда можно выбрать наиболее подходящую модель. На рис. 1 в качестве примера представлены кривые, рассчитанные с использованием модели Штерна, такие же кривые получены для всех тестируемых моделей. Однако критерием выбора лучшей модели должен служить параметр, характеризующий среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений от теоретически рассчитанных. Для количественного описания кислотных, адсорбционных и других свойств оксида при выборе подходящей модели следует учитывать условия проведения эксперимента и необходимость расчета определенных параметров. Как правило, выбор между сложной моделью, которая работает лучше, и простой моделью, которая работает хуже, не всегда однозначен. Чем большим числом параметров оперирует модель, тем меньше степень понимания явления, и тем меньше достоверность результатов математического анализа (т.е. однозначность оптимизации модельных параметров – констант равновесия, величин удельной электрической емкости, и др.).

Выводы

Трехслойная модель Штерна представляется наиболее простой и удобной для количественного описания протолитических и адсорбционных свойств поверхности оксидов. Она позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые зависимости физико-химических параметров от ионной силы и рН, не будучи при этом перегруженной по сравнению с другими моделями дополнительным количеством подбираемых параметров.

Литература

1. Westall J.C., Hohl H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1980. – V. 12. – P. 265 – 294.
2. Davis J.A., Kent D.B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry // *Rev. Mineral.* – 1990. – V. 23. – P. 177 – 260.
3. Kosmulski M. *Chemical properties of material surfaces.* – New-York – Basel: Marcel Dekker, 2001. – 780 p.
4. Ludwig Chr. GRFIT, a Program for Solving Speciation Problems, Evaluation of Equilibrium Constants, Concentrations, and Other Physical Parameters. Internal Report of University of Bern, 1992.
5. Limitations of the potentiometric titration technique in determining the proton active site density of goethite surfaces / J. Lützenkirchen, J.-F. Boily, L. Lövgren, S. Sjöberg // *Geochim Cosmochim Acta.* – 2002. – V. 66, № 19. – P. 3389 – 3396.
6. Zhuravlev L.T. Surface characterization of amorphous silica – a review of work from former USSR// *Colloids Surfaces A.: Physicochem. Aspects.* – 1993. – V. 74. – P. 71 – 90.
7. Тарасевич Ю.И. Взаимосвязь между строением и гидрофильностью дисперсных кремнеземов // *Укр. хим. журн.* – 1985. – Т. 51, № 2. – С. 133 – 141.
8. Sahai N. Is silica really an anomalous oxide? Surface acidity and aqueous hydrolysis revisited // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – V. 36, № 3. – P. 445 – 452.
9. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems // *Croat. Chim. Acta.* – 1970. – V. 42. – P. 223 – 244.
10. Sverjensky D.A. Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide – electrolyte – water interactions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2001. – V. 65, № 21. – P. 3643 – 3655.

11. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes // J. Colloid Interface Sci. – 1978. – V. 63. – P. 480 – 499.

A COMPARISON OF SURFACE COMPLEXATION MODELS FOR QUANTITATIVE DESCRIPTION OF ACIDIC PROPERTIES OF FUMED SILICA

N.N. Vlasova

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

The possibilities of different surface complexation models to describe quantitatively acidic properties of fumed silica have been studied. The dissociation constants of silanol groups of amorphous silica have been calculated using potentiometric titration data, different electrostatic models, and GRFIT program package. It has been shown that basic Stern model can sufficiently characterize protolytic properties of silica, their dependence on ionic strength and pH, operating with reasonable set of parameters which have certain physical sense.