

for bromide- and iodide-ions in a series of primary alcohols from methanol to octanol are calculated at 278.15—328.15 K on the basis of this modification. The latter consider the mechanism of ions solvation better. This mechanism takes into account reduction of a free energy of system at the expense of neutralization of an ion charge and redistribution of a charge with environmental solvent molecules.

1. *Щукарев С.А.* Неорганическая химия. -М.: Высш. шк., 1970. -С. 62—67.
2. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. -М.: Химия, 1973.
3. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. -Л.: Химия, 1968.
4. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. - Л.: Химия, 1984.
5. *Friedman H.L.* Theoretical model for electrolyte solutions. // 33 Rinn. Soc. Int. electrochim. -Lion, 6—10 Sept. 1982. -Res. Develop. -V. 1. S. 1. -s.a. -P. 247—288.
6. *Симкин Б.Я., Шейхет И.И.* Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. -М.: Химия, 1989.
7. *Abraham M.N., Liszi J., Kristof E.* // Austr. J. Chem. -1982. -**35**, № 7. -P. 1273—1279.
8. *Булавин В.И., Вьюнник И.Н.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 1. -С. 37—39.
9. *Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Губский С.М.* // Журн. общ. химии. -1988. -**58**, вып. 3. -С. 665—669.
10. *Булавин В.И.* // Вестн. Харьков. гос. политехн. ун-та. -1999. -Вып. 26. -С. 37—44.
11. *Караетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. -М.: Химия, 1989.
12. *Stokes R.H.* // J. Amer. Chem. Soc. -1964. -**86**, № 1. -P. 979—982.
13. *Булавин В.И.* // Журн. общ. химии. -1999. -**69**, вып. 12. -С. 1962—1965.
14. *Александров В.В., Бережная Т.А., Шихова Т.М. и др.* // Термодинамика и строение растворов. -Иваново, 1978. -С. 106—112.
15. *Панькова С.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Днепропетровск, 1969.
16. *Daniil de Namor A.F., Contreras S.E., Sigstad E.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -P. I, 1983. -**79**. -P. 1001—1007.
17. *Marcus Y.* // Ibid. -P. I, 1991. -**87**. -P. 2995—2999.
18. *Теренин А.Н.* // Успехи физ. наук. -1937. -**27**. -Вып. 1. -С. 1—54.
19. *Бирюков Н.Д.* // Изв. АН СССР. -1962. -№ 8. -С. 40—52.
20. *Паулинг Л.* Природа химической связи. -М.;Л.: Госхимиздат, 1947.
21. *Михайлов В.А., Дракин С.И.* // Журн. физ. химии. -1955. -**29**, № 12. -С. 2133—2144.
22. *Грибов Л.А., Мерзляк Т.Т., Перелыгин И.С.* // Там же. -1980. -**54**, № 8. -С. 2610—2616.

Национальный технический университет “ХПИ”
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 02.09.2008

УДК 541.13.001.2

И.В. Смирнова, В.В. Шелепенко, З.П. Попович

ЗАВИСИМОСТЬ АНИОННОЙ АДСОРБЦИИ ДИТИЗОНА ОТ pH ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Предложена математическая модель анионной адсорбции дитизона, объясняющая экспериментально полученную зависимость величины адсорбции от pH фонового электролита. Модель рассматривает адсорбцию двухкомпонентной смеси анионов дитизона, количественный состав которой регулируется pH фонового электролита. Модель позволяет количественно оценить величины адсорбционных коэффициентов и предельной адсорбции.

При определении микроколичеств тяжелых металлов в электроаналитической практике для увеличения аналитического сигнала часто используют поверхностно-активные комплексанты. Изучение адсорбционной активности ряда ком-

плексантов (8-оксихинолина, комплексона II, комплексона III, дитизона) в зависимости от концентрации комплексанта и pH позволило установить, что наиболее адсорбционно-активным является дитизон [1]. Поскольку дитизон является группо-

© И.В. Смирнова, В.В. Шелепенко, З.П. Попович, 2009

вым комплексантом, представляется интересным изучение механизма его адсорбции на ртутно-плёночном электроде.

При исследовании адсорбционной активности дитизона методом синусоидальной переменноточковой вольтамперометрии [1] по характеру электрокапиллярных кривых было выяснено, что дитизон при $pH < 7$ адсорбируется по молекулярному типу, а при $pH > 7$ — по анионному типу. Причем в последнем случае наблюдалась явная зависимость адсорбции от pH фонового электролита. Величина адсорбции (Γ) рассчитывалась по уравнению Гиббса.

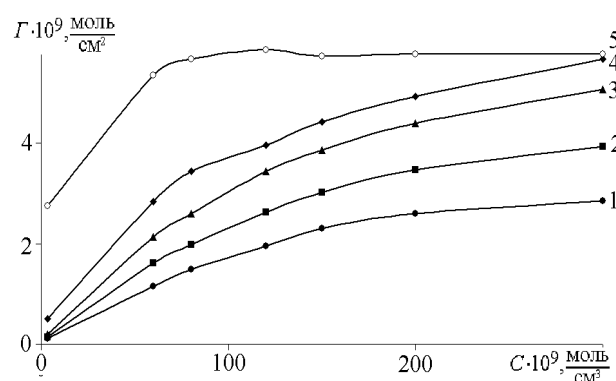


Рис. 1. Зависимость адсорбции (Γ) дитизона от его концентрации (C) при различных значениях pH фонового электролита: 1 — 7; 2 — 8; 3 — 9; 4 — 10; 5 — 11.

На рис. 1 представлены зависимости величины адсорбции Γ от концентрации (C) дитизона при различных значениях pH фонового электролита. Из рисунка видно, что адсорбция дитизона с увеличением его концентрации стремится к предельному значению, причем величина предельной адсорбции зависит от pH . Для адсорбата одного типа явная зависимость предельной адсорбции от pH невозможна, так как определяется она эффективной площадью адсорбированной молекулы [2]. Объясняя представленные на рис. 1 экспериментальные зависимости, можно представить механизм адсорбции дитизона в интервале pH 7—11 как адсорбцию смеси веществ, состав которой определяется pH .

Дитизон, являясь слабой двухосновной кислотой [3], диссоциирует ступенчато:



Равновесная адсорбция смеси анионов HDz^-

и Dz^{2-} описывается уравнением:

$$\Gamma = \theta_1 \cdot \Gamma_\infty^1 + \theta_2 \cdot \Gamma_\infty^2, \quad (3)$$

где θ_1 и θ_2 — степени заполнения поверхности ионами HDz^- и Dz^{2-} ; Γ_∞^1 и Γ_∞^2 — максимальные степени заполнения поверхности ионами HDz^- и Dz^{2-} соответственно.

Величины θ_1 и θ_2 определяются изотермой Ленгмюра для адсорбции двухкомпонентной смеси анионов [4]:

$$\theta_1 = b_1 \cdot [HDz^-] \cdot (1 - \theta); \quad (4)$$

$$\theta_2 = b_2 \cdot [Dz^{2-}] \cdot (1 - \theta), \quad (5)$$

где b_1 и b_2 — адсорбционные коэффициенты ионов HDz^- и Dz^{2-} ; $[HDz^-]$ и $[Dz^{2-}]$ — концентрации ионов HDz^- и Dz^{2-} ; $\theta = \theta_1 + \theta_2$ — суммарная степень заполнения поверхности адсорбированными ионами.

Концентрации $[HDz^-]$ и $[Dz^{2-}]$ определяются равновесием двухступенчатой диссоциации, протекающей в соответствии со схемами (1) и (2):

$$[HDz^-] = \frac{K_1 \cdot C}{[H^+]}; \quad (6)$$

$$[Dz^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HDz^-]}{[H^+]} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C}{[H^+]^2}, \quad (7)$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия первой (1) и второй (2) ступеней диссоциации дитизона; $[H^+]$ — концентрация ионов водорода; C — концентрация дитизона H_2Dz .

Путем несложных преобразований из выражений (4)—(7) вычисляем θ_1 и θ_2 :

$$\theta_1 = b_1 \cdot K_1 \cdot C \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]^2 + K_1 \cdot C \cdot (b_1 \cdot [H^+] + b_2 \cdot K_2)}; \quad (8)$$

$$\theta_2 = b_2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C \cdot \frac{1}{[H^+]^2 + K_1 \cdot C \cdot (b_1 \cdot [H^+] + b_2 \cdot K_2)}. \quad (9)$$

Подставив выражения (8) и (9) в уравнение (3), получим зависимость адсорбции смеси анионов от концентрации ионов водорода $[H^+]$:

$$\Gamma = K_1 \cdot C \cdot \frac{[H^+] \cdot b_1 \cdot \Gamma_\infty^1 + b_2 \cdot K_2 \cdot \Gamma_\infty^2}{[H^+]^2 + K_1 \cdot C \cdot (b_1 \cdot [H^+] + b_2 \cdot K_2)}. \quad (10)$$

Выражение (10) является моделью анионной адсорбции дитизона, зависящей от концентрации ионов H^+ (pH фонового электролита).

Для проверки соответствия теоретической модели экспериментальным данным линеаризуем уравнение (10):

$$\frac{C}{\Gamma} = \alpha + \beta \cdot C, \quad (11)$$

где коэффициенты α и β определяются следующим образом:

$$\alpha = [\text{H}^+]^2 \cdot \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{[\text{H}^+] \cdot b_1 \cdot \Gamma_\infty^1 + b_2 \cdot K_2 \cdot \Gamma_\infty^2}; \quad (12)$$

$$\beta = \frac{b_1 \cdot [\text{H}^+] + b_2 \cdot K_2}{[\text{H}^+] \cdot b_1 \cdot \Gamma_\infty^1 + b_2 \cdot K_2 \cdot \Gamma_\infty^2}. \quad (13)$$

На рис. 2 представлены линейные зависимости отношения C/Γ от C дитизона при различных значениях pH фонового электролита. Методом наименьших квадратов находим коэффициенты $\alpha([\text{H}^+])$ и $\beta([\text{H}^+])$ (таблица).

Теперь можно определять величины максимальной адсорбции Γ_∞^1 , Γ_∞^2 и адсорбционные

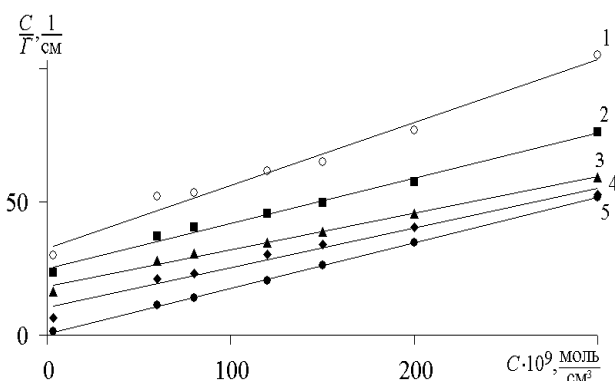


Рис. 2. Зависимость отношения C/Γ от C при различных значениях pH: 1 — 7; 2 — 8; 3 — 9; 4 — 10; 5 — 11.

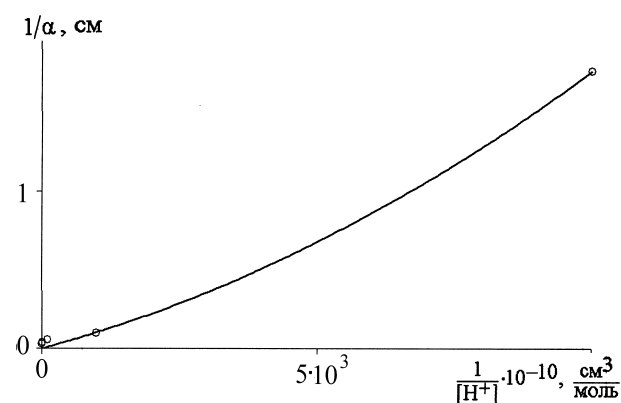


Рис. 3. Зависимость $1/\alpha$ от $1/[\text{H}^+]$.

Значения коэффициентов α и β при различных pH фонового электролита

pH	α , см ⁻¹	$\beta \cdot 10^{-8}$, моль/см ²
7	32.69	2.37
8	25.06	1.70
9	18.20	1.38
10	10.28	1.49
11	0.56	1.71

коэффициенты b_1 и b_2 .

Запишем уравнение (12) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha} &= K_1 \cdot b_1 \cdot \Gamma_\infty^1 \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} + K_1 \cdot b_2 \cdot K_2 \cdot \Gamma_\infty^2 \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = \\ &= \chi \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} + \tau \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]^2}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\chi = K_1 \cdot b_1 \cdot \Gamma_\infty^1$, а $\tau = K_1 \cdot b_2 \cdot K_2 \cdot \Gamma_\infty^2$.

Квадратичная зависимость $1/\alpha$ от $1/[\text{H}^+]$ представлена на рис. 3. Методом наименьших квадратов вычисляем χ и τ : $\chi = 9 \cdot 10^{-15}$ моль \cdot см⁻²; $\tau = 8 \cdot 10^{-29}$ моль² \cdot см⁻⁵.

Используя выражение (12), запишем уравнение (13) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{\alpha} &= K_1 \cdot b_1 \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} + K_1 \cdot b_2 \cdot K_2 \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = \\ &= \gamma \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} + \lambda \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]^2}, \end{aligned} \quad (15)$$

где $\gamma = K_1 b_1$, а $\lambda = K_1 \cdot b_2 \cdot K_2$.

Квадратичная зависимость β/α от $1/[\text{H}^+]$ представлена на рис. 4. Методом наименьших квадратов вычисляем γ и λ : $\gamma = 10^{-6}$; $\lambda = 2 \cdot 10^{-20}$ моль \cdot см⁻³.

Величины максимальной адсорбции Γ_∞^1 , Γ_∞^2 и адсорбционные коэффициенты b_1 и b_2 определяются следующими соотношениями:

$$\Gamma_\infty^1 = \frac{\chi}{\gamma}; \quad \Gamma_\infty^2 = \frac{\tau}{\lambda}; \quad b_1 = \frac{\gamma}{K_1}; \quad b_2 = \frac{\lambda}{K_1 \cdot K_2}.$$

Получаем, что $\Gamma_\infty^1 = 9 \cdot 10^{-9}$ моль/см² и $\Gamma_\infty^2 = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/см². Зная порядок величин $K_1 \approx 10^{-5}$ моль/см³ и $K_2 \approx 10^{-12}$ моль/см³ [3], можно оценить $b_1 \approx 0.1$ см³/моль и $b_2 \approx 0.002$ см³/моль.

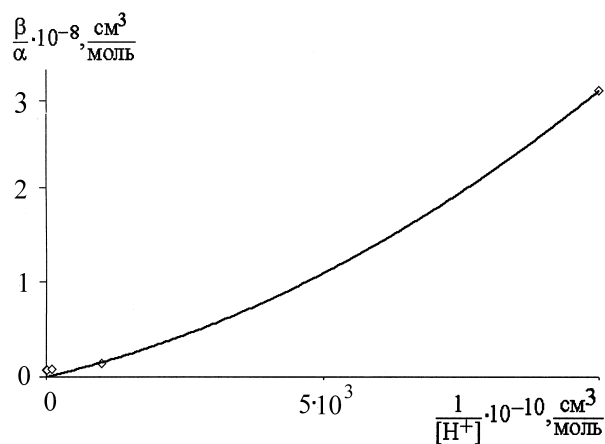


Рис. 4. Зависимость β/α от $1/[H^+]$.

Таким образом, зависимость предельной анионной адсорбции дитизона от pH фонового электролита можно объяснить механизмом адсорбции двухкомпонентной смеси анионов дитизона, состав которой определяется pH. Предложенная модель позволяет количественно оценить значения предельной адсорбции и адсорбционных коэффициентов дитизона. Кроме того, данную модель можно использовать для изучения механизма

адсорбции ступенчато диссоциирующих комплексантов.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано математичну модель аніонної адсорбції дитизону, що пояснює експериментально отриману залежність величини адсорбції від pH фонового електроліту. Модель розглядає адсорбцію двокомпонентної суміші аніонів дитизону, кількісний склад якої регулюється pH фонового електроліту. Модель дозволяє кількісно оцінити величини адсорбційних коефіцієнтів і граничної адсорбції.

SUMMARY. The mathematical model of dithizon anionic adsorption, explaining the experimental adsorption value dependence on pH of inert electrolyte, is offered. A model considers adsorption of double-component mixture of dithizon anions, quantitative composition of which is regulated by pH of inert electrolyte. A model allows to estimate values of adsorption coefficients and maximum adsorption.

1. Смирнова И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 1996.
2. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. -М.: Химия, 1988.
3. Иванчев Г. Дитизон и его применение. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. -М.: Наука, 1967.