УДК 544.723.54

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ КРЕМНЕЗЕМА

Шаров А.В.

ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет», Курган, e-mail: sharow84@gmail.com

Модели комплексообразования на поверхности применены для описания кислотно-основных свойств силанольных групп аморфного кремнезема. Использована численная обработка экспериментальных данных, полученных методами потенциометрического титрования и синхронного термического анализа. Установлено протекание трех процессов депротонирования с разной константой равновесия при титровании гидроксидом калия. Величины констант определены при нулевой ионной силе.

Ключевые слова: силикагель, константа ионизации, модель распределения констант равновесия

THE COMPLEXATION ON A SURFACE MODELS APPLICATION FOR A SILICA ACID SITES DIFFERENTIATION

Sharov A.V.

Kurgan State University, Kurgan, e-mail: sharow84@gmail.com

Surface complexation models applied to describe the acid-base properties of amorphous silica silanol groups. The numerical processing of experimental data, obtained by potentiometric titration and synchronous thermal analysis was used. Existence of the three deprotonation processes with different equilibrium constant revealed when titrated with potassium hydroxide. These constant identified by at zero ionic strength.

Keywords: silica, ionization constant, model of equilibrium constants distribution

Кислотно-основные свойства поверхности кремнеземов являются предметом исследований достаточно давно. Существуют многочисленные экспериментальные данные об определении условной константы кислотности силанольных групп. Известно, что ее показатель зависит от заряда поверхности и при нулевом заряде колеблется по разным данным от 6,8 до 7,8 [4, 6]. Такой разброс в результатах, полученных разными авторами, возможен по причине разной плотности силанольных гидроксилов, а так же в силу наличия разных типов групп на поверхности. Исходя из этого, важна дифференциация силанольных групп по энергиям депротонирования. Решение такой задачи может быть полезным при описании процессов модифицирования кремнеземов, образования соединений с участием силанольных групп или групп модификатора. Эффективным методом решения представляется использование современных численных алгоритмов обработки экспериментальных данных. Они позволяют получить многообразную информацию о процессах, протекающих в исследуемой системе. Экспериментальные данные целесообразно получать методом потенциометрического титрования суспензий кремнезема в сочетании с простыми и доступными способами определения концентрации силанольных групп. Таким методом является синхронный термический анализ. Разделение кривых ДТГ на составляющие позволяет разделить силанольные группы на типы согласно температурным интервалам дегидратации и определить их концентрации.

В настоящей работе модели комплексообразования применены для идентификации различных типов поверхностных кислотных центров силикагеля. Определены константы кислотности поверхностных групп при разных значениях ионной силы.

Материалы и методы исследования

Для синтеза силикагеля применялся гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) в кислой среде в присутствии этилового спирта. Полученный гель прокаливался при температуре 500 ºС для удаления остаточных этоксигрупп, выдерживался в атмосфере насыщенных паров воды для восстановления гидратно-гидроксильного покрова и высушивался при температуре 150 ºС до постоянной массы. Удельная площадь поверхности силикагеля равна 370 $м^2$/г.

Титрование суспензий силикагеля при температуре 25 ºС в среде растворов хлорида калия проводилось с применением иономера «Эксперт 001» с индикаторной системой, состоящей из хлорсеребряного электрода и электрода сравнения. Прибор калибровался по величинам pH стандартных буферных растворов. В качестве титранта применялся 0,05 М раствор гидроксида калия, очищенный от карбонатов гидроксидом бария [5]. Титрант стандартизировался соляной кислотой. Титрование проводили до достижения pH=8,5.

Термогравиметрический анализ осуществлялся на приборе системы «Паулик-Паулик-Эрдей» при нагреве со скоростью 10 ºС/мин.

Для аппроскимации кривых дифференциального термогравиметрического анализа суммой гауссианов применялся метод покоординатного спуска анало-

гично изложенному в работе [3]. Метод реализован автором настоящей статьи в программе, написанной в среде Visual Basic for Applications. В качестве минимизируемого функционала использовался квадрат разности между экспериментальными и расчетными точками. Оптимизируемыми параметрами для каждого пика являлись его площадь, координата максимума и стандартное отклонение. Поиск каждого параметра в рамках одной итерации осуществлялся по методу золотого сечения. Для тестирования программы использовали $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe(OH)_3$ и другие соединения с известными механизмами термодеструкции.

Для демонстрации адекватности аппроксимации на рис. 1 представлена кривая ДТГ пятиводного сульфата меди.

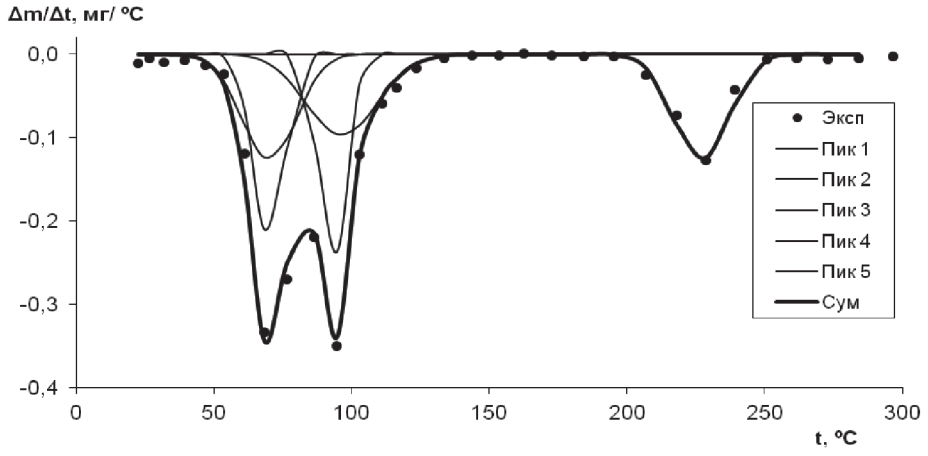

Рис. 1. Кривая дифференциального термогравиметрического анализа $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, аппроксимированная функциями Гаусса

Экспериментальные точки удовлетворительно описываются суммой пяти гауссианов, имеющих одинаковую площадь, равную 3,15 мг, что соответствует удалению пяти молекул кристаллизационной воды. Отклонение площадей под экспериментальной и расчетной кривыми друг от друга составило: для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 3,8 %, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ – 3,1 %, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 3,6 %, $Fe(OH)_3$ – 3,2 %.

Расчет констант ионизации силанольных групп по точкам кривых титрования осуществлялся с использованием моделей химических реакций, полидентатного связывания и распределения констант равновесия. Учитывалось протекание равновесия:

$$\overline{\equiv SiOH} + \leftrightarrow \overline{\equiv SiO^-} + H^+ \qquad (1)$$

Модель химических реакций предполагает протекание поверхностных равновесий с константами, не зависящими от степени заполнения поверхности. Модель полидентатного связывания подразумевает наличие на поверхности адсорбционных центров с дентатностью Z, равной 1, 2, 3 и т.д. Модель монодентатных центров эквивалентна модели химических реакций с одним процессом [9].

Для аппроксимации кривых в рамках первых двух моделей применяли программу CLINP 2.1 [10]. В программе искомыми параметрами являются константы равновесия, сходимость экспериментальных и расчетных точек осуществляется с применением модифицированных алгоритмов Ньютона и Гаусса-Ньютона.

При использовании модели распределения констант предполагалось, что набор адсорбционных центров делится на группы с различной кислотностью. При этом центры в пределах одной группы считаются энергетически однородными, а адсорбция на них описывается уравнением Лэнгмюра [9].

Подбираемыми параметрами являлись константы адсорбционного равновесия и доля групп, обладающих данными константами. Сумма долей нормировалась на единицу. В случае описания сорбционных процессов предусматривалось определение предельной адсорбции в монослое. Аппроксимация проводилась так же с использованием метода покоординатного спуска с применением программы, написанной в Visual Basic for Applications. Тестирование программы осуществлялось анализом кривых титрования смесей бензойной, уксусной, пропионовой кислот в различных мольных соотношениях в среде 0,1 М хлорида калия.

Показатели констант ионизации кислот, определенные при их различном соотношении в смесях, составили 4,20±0,07 для бензойной кислоты, 4,69±0,07 для уксусной кислоты и 4,81±0,08 для пропионовой кислоты, что согласуется с литературными данными [7]. Рассчитанные доли кислот в растворе отличаются от заданных не более чем на 5 %.

Во всех использованных алгоритмах сходимость экспериментальных и расчетных точек определялась величиной средней взвешенной невязки:

$$\chi^2_{эксп} = \sum_{i=1}^{n} w_i \frac{(Y_i - y_i)^2}{f} \qquad (2)$$

Y_i, y_i – расчетные и экспериментальные величины, f – число степеней свободы, w_i – статистический вес

каждого измерения. Аппроксимация считалась адекватной, если $\chi^2_{эксп}$ меньше, чем 5%-я точка распределения χ^2.

Результаты исследования и их обсуждение

Аппроксимация кривых ДТГ исследуемого силикагеля указала на наличие четырех процессов удаления воды с температурными интервалами 20 – 190 ºС, 60 – 750 ºС, 530 – 900 ºС и 750 – 1100 ºС. Первый пик связан с удалением физически сорбированной воды, последующие три соответствуют разрушению силанольных групп. Эти результаты согласуются с классическими представлениями о строении поверхности аморфного кремнезема и с данными полученными ранее другими авторами при аналогичной обработке кривых ДТА и ДТГ силикагеля [2]. Известно, что, начиная с температуры около 800 ºС, с поверхности удаляются терминальные группы, что позволяет отнести последний пик к разрушению именно этого типа силанольных гидроксилов [1]. Два предыдущих пика соответствуют разрушению вицинальных и геминальных групп. Количество силанольных групп на поверхности составило: 2,03±0,08, 0,69±0,06 и 0,61±0,05 ммоль/г. Приведенные концентрации использованы при расчете условных констант кислотности.

При аппроксимации экспериментальных точек с применением модели распределения констант выявлено, что предельная адсорбция гидроксида калия в монослое составляет 0,62±0,03 ммоль/г. Это дает основания предполагать, что в исследуемом диапазоне pH депротонируются либо терминальные группы, либо, один из типов вицинальных групп. Возможным вариантом является так же взаимодействие одного гидроксид-иона с несколькими силанольными группами. Наиболее адекватна экспериментальным данным модель, предполагающая наличие трех процессов депротонирования с разными константами (табл. 1). Представленные в таблице величины условных констант не зависят от степени депротонирования поверхности, и, следовательно, заряда поверхности.

Аппроксимация зависимости заряда от pH, проводимая по результатам обработки моделью распределения констант представлена на рис. 2а. При этом предполагалось, что заряд определяется наличием депротонированных центров $\equiv SiO^-$. Удовлетворительная аппроксимация свидетельствует об адекватности применения модели с тремя процессами депротонирования.

Таблица 1

Показатели условных констант кислотности силанольных групп, рассчитанные с применением модели непрерывного распределения констант (концентрация KCl равна 0,1 М)

Число кислотных центров	pK_i^Z			$\chi^2_{эксп}$	χ^2 (5%)
	i=1	i=2	i=3		
1	7,99±0,12 (0,99)*	–	–	40,00	1,05
2	6,65±0,09 (0,21)	8,28±0,11 (0,79)	–	4,12	1,11
3	6,76±0,11 (0,19)	8,43±0,15 (0,62)	9,16±0,13 (0,19)	0,88	1,18

* в скобках указана доля групп с указанной константой относительно их общего числа.

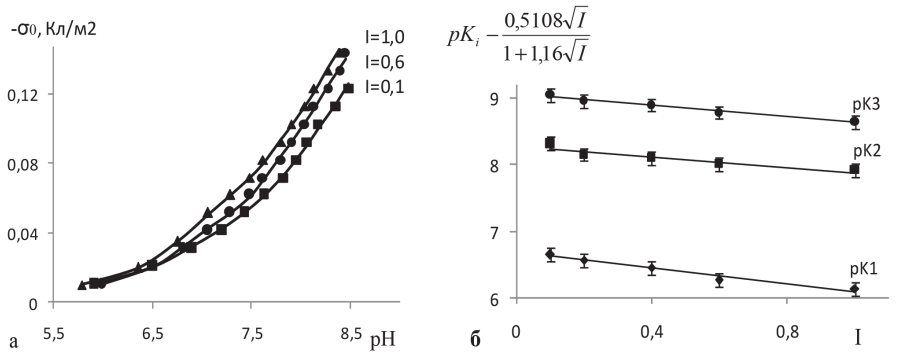

Рис. 2. Результаты обработки кривых титрования с применением модели распределения констант:
а – зависимость заряда поверхности от pH (точки – эксперимент, линии – расчет);
б – линейные формы зависимости концентрационных констант от ионной силы

На рис. 2б показана зависимость условных констант кислотности от ионной силы, обработанная в соответствии с теорией Дебая-Хюккеля. Согласно теории линейной является зависимость величины $pK_i - \frac{0,5108\sqrt{I}}{1+1,16\sqrt{I}}$ от ионной силы, где K_i – концентрационная константа кислотности [8]. Определенные как отрезки, отсекаемые линиями на рис. 2б от оси ординат, показатели констант кислотности при нулевой ионной силе равны 6,68±0,12, 8,28±0,10 и 9,06±0,12.

В табл. 2 представлены результаты аппроксимации кривых титрования с применением моделей химических реакций (Z=1) и полидентатного связывания (Z=2 и Z=3). Общую концентрацию силанольных групп принимали равной 0,61 ммоль/г. Величины $\chi^2_{эксп}$ указывают на то, что эти модели неадекватно описывают экспериментальные данные. Кроме того, наблюдается зависимость условных констант от степени протекания процесса. По этой причине в таблице указаны константы, приведенные к нулевой степени оттитрованности.

Таблица 2

Показатели условных констант кислотности силикагеля, рассчитанные с применением модели полидентатного связывания

Z	pK_i^Z			$\chi^2_{эксп}$	χ^2 (5%)
	i=1	i=2	i=3		
1	8,43±0,12	–	–	79,9	1,1
2	7,78±0,14	8,94±0,15	–	58,3	1,1
3	7,25±0,13	8,56±0,13	9,01±0,15	24,7	1,2

Неадекватная аппроксимация экспериментальных зависимостей не позволяет применять модели химических реакций, бидентатного и тридентатного связывания для определения констант ионизации терминальных силанольных групп.

Заключение

Среди рассмотренных моделей наиболее подходящей для описания кислотно-основных свойств поверхности силикагеля является модель распределения констант равновесия. На основании результатов ее применения сделан вывод о существовании среди них трех типов кислотных центров, различающихся по силе. Определенные при нулевой ионной силе константы нельзя считать термодинамическими, так как учитывалась равновесная концентрация ионов водорода во внешнем растворе, а не в порах сорбента. Довольно условным является отнесение числа моль всех равновесных форм к единице массы, поверхности сорбента или объема раствора. Закономерности, полученные в работе, следует относить, скорее, к феноменологическим, однако их можно использовать в оценке реакционной способности силанольных групп в кислотно-основных процессах, равновесиях комплексообразования и других.

Список литературы

1. Satu E. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with 1H MAS NMR results // Thermochimica Acta. 2001. № 2. P. 201-212.

2. Авдин В.В., Кривцов И.В., Матвейчук Ю.В. Физико-химические характеристики смешанных гелей кремневой кислоты и оксигидрата лантана // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2010. Вып. 4. № 31. С. 66-71.

3. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В. Новый способ обработки данных дифференциального термического анализа // Вестник ЮУрГУ. Серия «Метематика, физика, химия». 2006. № 7. С. 211-214.

4. Айлер Р.К. Химия кремнезема: Пер. с англ. Ч. 2. – М.: Мир, 1982. Ч. 2. С. 912-915.

5. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований: Пер. с англ. – М.: Химия, 1964. 179 с.

6. Власова Н.Н. Сравнение моделей комплексообразования на поверхности для количественного описания кислотных свойств высокодисперсного кремнезема // Химия, физика и технология поверхности. 2008. № 14. С. 6-15.

7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. 454 с.

8. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963, 647 с.

9. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. 290 с.

10. Холин Ю.В., Коняев Д.С. Программа «CLINP» // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 5. С. 918.