

ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

УДК 544.43:546.47

ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ЦИНКА (II) С ПОЛИСТИРОЛ-АЗО-РОДАНИНОМ

М. А. Бабуев, Р. Х. Арсланбейков

Дагестанский государственный университет

На основании априорной информации и первичных физико-химических исследований составлены вероятные механизмы взаимодействия ионов цинка (II) с полистирол-азо-роданином. С применением методов расчета феноменологической кинетики к данной химической системе составлена и решена ее кинетическая модель. Атомно-абсорбционным и потенциометрическим методами установлены зависимости изменений концентраций ионов цинка (II) и водорода в ходе взаимодействия с сорбентом. На основании вычисленных кинетических параметров предложен наиболее вероятный механизм взаимодействия ионов цинка (II) с полистирол-азо-роданином.

Probable mechanisms of interaction of ions of zinc (II) with polystyrene-azo-rhodanine are offered. Applying calculation of the phenomenological kinetics to the given chemical system we composed and solved its kinetic model. Dependences of changes of concentration of zinc ions (II) and hydrogen during interaction with a sorbent are fixed by AA-spectroscopic and potentiometric methods. On the basis of the calculated kinetic parameters the most probable mechanism of interaction of zinc ions (II) with polystyrene-azo-rhodanine is offered.

Ключевые слова: полистирол-азо-роданин; цинк (II); кинетические кривые; константа скорости реакции; механизм взаимодействия.

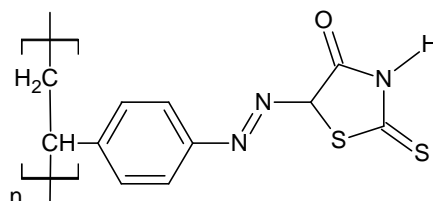
Keywords: polystyrene-azo-rhodanine; zinc (II); kinetic curves; constant of reaction speed; mechanism of interaction.

Расчет кинетических систем и оценка кинетических параметров взаимодействия реагентов в гомогенной среде рассмотрены в [1, 2]. Однако в литературе практически не встречаются работы по оценке кинетических параметров взаимодействия органических реагентов, закрепленных на полимерных матрицах, с металлами в гетерогенной среде [3].

Настоящая работа посвящена оценке кинетических параметров взаимодействия функционально-аналитических групп (ФАГ) сорбента с ионами цинка (II) в условиях планируемого эксперимента, на основании которых можно будет судить о наиболее вероятном механизме их взаимодействия.

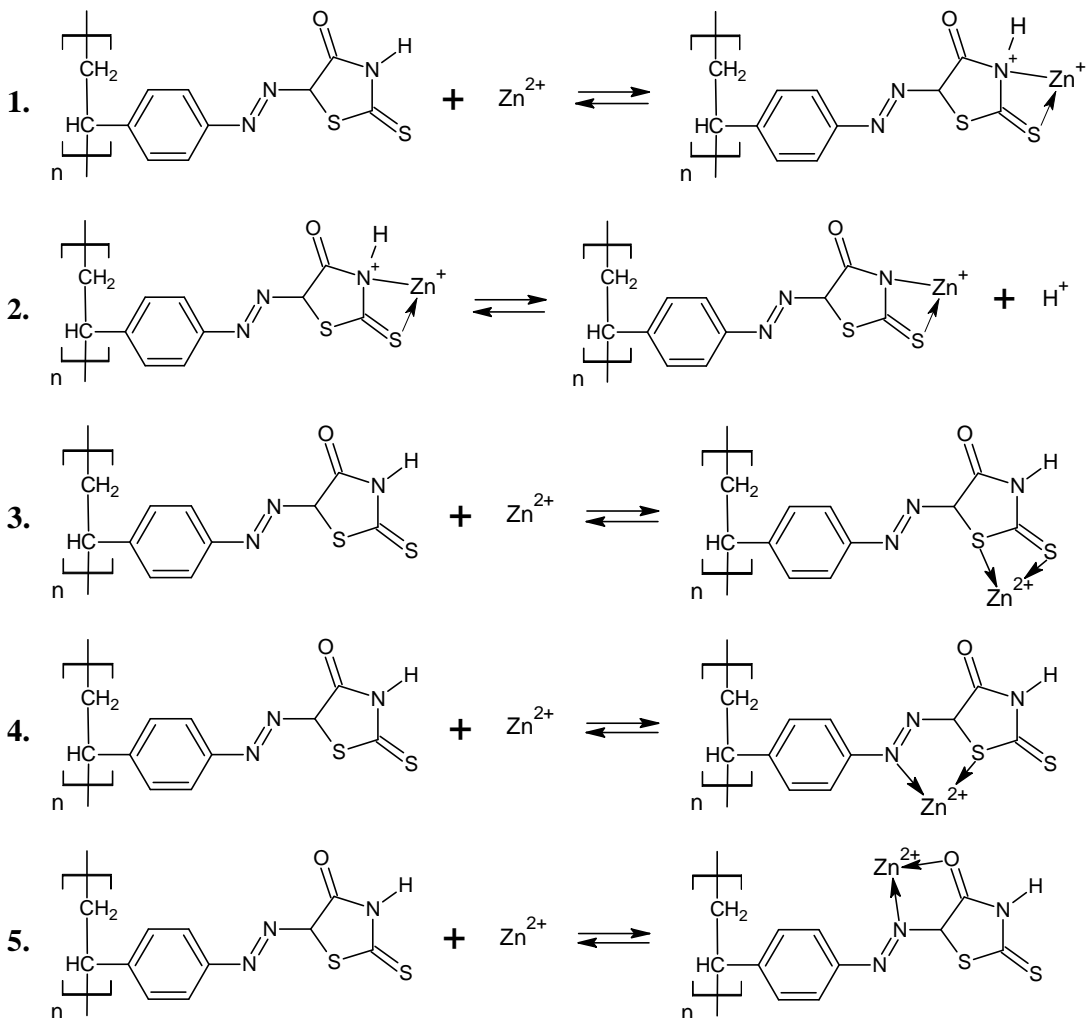
Экспериментальная часть

Исходные вещества. Стандартный раствор цинка (II) с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески металла марки «х.ч.» в соляной кислоте по методике [4]. Рабочий раствор цинка (II) с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ М готовили разбавлением исходного раствора бидистиллятом. pH растворов поддерживали 0.1 М растворами NaOH и HCl. Сорбент представляет собой гранулированный полимер (диаметр частиц $0.16 < d < 0.25$ мм) оранжевого цвета (содержание ФАГ равно 2 ммоль/г), нерастворимый в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях, имеющий предположительно следующее строение:



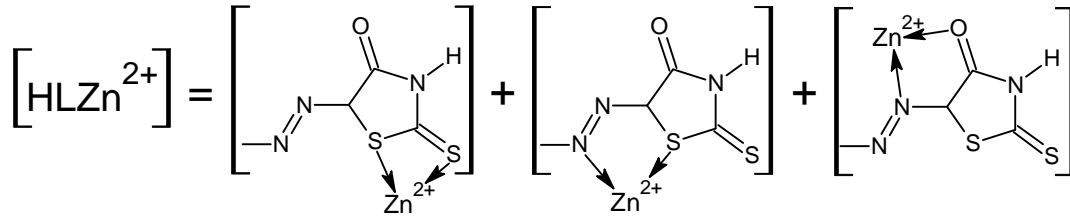
Аппаратура. Значения pH раствора измеряли универсальным иономером «Эксперт-001». Содержание ионов цинка (II) определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Квант-Z.ЭТА» с электротермическим атомизатором. Перемешивание растворов осуществляли магнитной мешалкой «ММ-5».

На основе априорной информации о природе взаимодействующих реагентов, а также первичных физико-химических исследований представлены вероятные схемы процесса взаимодействия ионов цинка (II) с ФАГ сорбента:



В результате имеем пять наборов схем процесса взаимодействия ионов цинка (II) с ФАГ сорбента; из них первые два набора являются стадиями механизма взаимодействия по одной позиции, существование которых основывается на экспериментальных данных (начальный участок кинетической кривой по ионам водорода (рис. 1) имеет вогнутость, характерную для стадийных реакций).

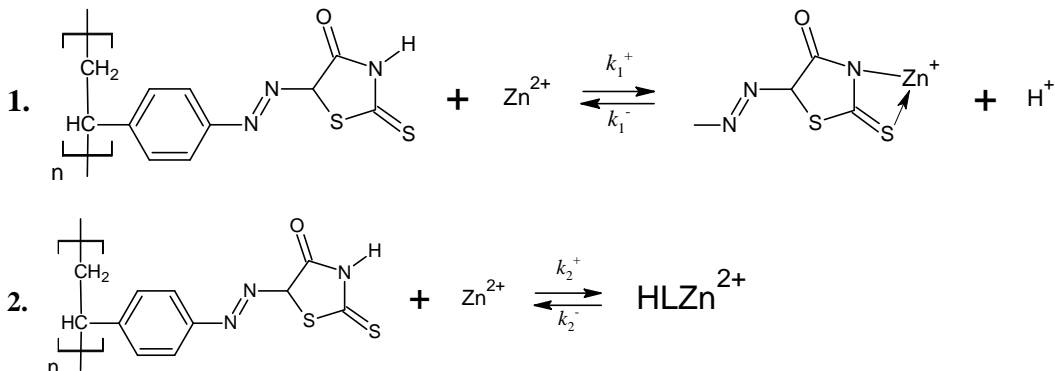
Так как в ходе эксперимента невозможно контролировать концентрации всех образующихся комплексов (все комплексы находятся на одной полимерной матрице, а для численной оценки и сравнения кинетических параметров необходимо определять эти концентрации), для дальнейших расчетов концентрации комплексов третьей, четвертой и пятой схемы процесса будут братья в сумме, которую можно будет определять экспериментально:



Следовательно, найденные константы скоростей прямой и обратной реакции также будут суммами констант скоростей трех схем процесса взаимодействия.

Концентрацию промежуточного комплекса в первом механизме также невозможно определить. В этом случае можно воспользоваться принципом квазистационарных концентраций или высокоактивных промежуточных реактантов, то есть изменением концентрации во времени для этого комплекса можно пренебречь, так как положительно заряженные комплексы чрезвычайно неустойчивы и скорость второй стадии по сравнению с первой намного выше.

С учетом сделанного допущения и суммирования уравнений последних трех схем взаимодействия уравнения можно переписать в виде:



Дальнейшие преобразования и расчеты будут проводиться с применением чисто математических преобразований феноменологической кинетики, описанной в [3, 5].

Для численной оценки кинетических параметров, необходимы зависимости изменений концентраций ключевых реактантов во времени, т.е. кинетические кривые по концентрациям ионов цинка (II) и водорода.

Для определения этих зависимостей раствор цинка (II) объемом 1 л и концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ М помещают в коническую колбу. Затем создают pH 8.0 (интервал изменений pH раствора должен быть в пределах $\text{pH}_{\text{опт}}$ сорбции ионов цинка (II) данным сорбентом, который равен 6.5–10.0), добавляют 0.1 г сорбента и перемешивают раствор в течение 20 мин (оптимальное время сорбции ионов цинка (II) данным сорбентом). По ходу сорбции каждые 2 мин с момента добавления сорбента измеряют концентрации ионов водорода и цинка (II) (см. таблицу).

Экспериментальные и расчетные данные

t , мин	C_2 , М	C_4 , М	$\frac{dC_2}{dt}$	$\frac{dC_4}{dt}$	$C_2^2 + C_2(C_1^0 - C_2^0)$	C_4^2
0	$1.00 \cdot 10^{-6}$	$1.00 \cdot 10^{-8}$	$-2.57 \cdot 10^{-7}$	$1.37 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-10}$	$1.00 \cdot 10^{-16}$
2	$5.68 \cdot 10^{-7}$	$2.35 \cdot 10^{-7}$	$-1.65 \cdot 10^{-7}$	$8.48 \cdot 10^{-8}$	$1.13 \cdot 10^{-10}$	$5.51 \cdot 10^{-14}$
4	$3.28 \cdot 10^{-7}$	$3.59 \cdot 10^{-7}$	$-8.38 \cdot 10^{-8}$	$4.36 \cdot 10^{-8}$	$6.54 \cdot 10^{-11}$	$1.29 \cdot 10^{-13}$
6	$2.02 \cdot 10^{-7}$	$4.25 \cdot 10^{-7}$	$-4.78 \cdot 10^{-8}$	$2.52 \cdot 10^{-8}$	$4.02 \cdot 10^{-11}$	$1.81 \cdot 10^{-13}$
8	$1.24 \cdot 10^{-7}$	$4.66 \cdot 10^{-7}$	$-3.14 \cdot 10^{-8}$	$1.64 \cdot 10^{-8}$	$2.47 \cdot 10^{-11}$	$2.17 \cdot 10^{-13}$
10	$7.37 \cdot 10^{-8}$	$4.92 \cdot 10^{-7}$	$-1.96 \cdot 10^{-8}$	$1.02 \cdot 10^{-8}$	$1.47 \cdot 10^{-11}$	$2.42 \cdot 10^{-13}$
12	$4.32 \cdot 10^{-8}$	$5.08 \cdot 10^{-7}$	$-1.13 \cdot 10^{-8}$	$5.93 \cdot 10^{-9}$	$8.59 \cdot 10^{-12}$	$2.58 \cdot 10^{-13}$
14	$2.59 \cdot 10^{-8}$	$5.17 \cdot 10^{-7}$	$-6.60 \cdot 10^{-9}$	$3.44 \cdot 10^{-9}$	$5.16 \cdot 10^{-12}$	$2.67 \cdot 10^{-13}$
16	$1.62 \cdot 10^{-8}$	$5.22 \cdot 10^{-7}$	$-3.10 \cdot 10^{-9}$	$1.55 \cdot 10^{-9}$	$3.22 \cdot 10^{-12}$	$2.72 \cdot 10^{-13}$

18	$1.23 \cdot 10^{-8}$	$5.23 \cdot 10^{-7}$	$-1.35 \cdot 10^{-9}$	$7.30 \cdot 10^{-10}$	$2.45 \cdot 10^{-12}$	$2.74 \cdot 10^{-13}$
20	$1.25 \cdot 10^{-8}$	$5.23 \cdot 10^{-7}$	$-1.06 \cdot 10^{-9}$	$4.13 \cdot 10^{-10}$	$2.55 \cdot 10^{-12}$	$2.74 \cdot 10^{-13}$
$C_2^0 - C_2 - C_4$	$\frac{1}{C_4} \cdot \frac{dC_4}{dt}$	$\frac{C_2^2 + C_2(C_1^0 - C_2^0)}{C_4^2}$	$\frac{\frac{dC_2}{dt} + \frac{dC_4}{dt}}{C_2^0 - C_2 - C_4}$	$\frac{C_2^2 + C_2(C_1^0 - C_2^0)}{C_2^0 - C_2 - C_4}$		
$-1.00 \cdot 10^{-8}$	$1.37 \cdot 10^9$	$2.00 \cdot 10^6$	$1.20 \cdot 10^1$	$-2.00 \cdot 10^{-2}$		
$1.97 \cdot 10^{-7}$	$1.54 \cdot 10^6$	$2.06 \cdot 10^3$	$-4.05 \cdot 10^{-1}$	$5.74 \cdot 10^{-4}$		
$3.13 \cdot 10^{-7}$	$3.38 \cdot 10^5$	$5.06 \cdot 10^2$	$-1.28 \cdot 10^{-1}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$		
$3.73 \cdot 10^{-7}$	$1.39 \cdot 10^5$	$2.22 \cdot 10^2$	$-6.07 \cdot 10^{-2}$	$1.08 \cdot 10^{-4}$		
$4.11 \cdot 10^{-7}$	$7.56 \cdot 10^4$	$1.14 \cdot 10^2$	$-3.66 \cdot 10^{-2}$	$6.01 \cdot 10^{-5}$		
$4.35 \cdot 10^{-7}$	$4.21 \cdot 10^4$	$6.07 \cdot 10^1$	$-2.17 \cdot 10^{-2}$	$3.38 \cdot 10^{-5}$		
$4.49 \cdot 10^{-7}$	$2.30 \cdot 10^4$	$3.34 \cdot 10^1$	$-1.20 \cdot 10^{-2}$	$1.91 \cdot 10^{-5}$		
$4.58 \cdot 10^{-7}$	$1.29 \cdot 10^4$	$1.93 \cdot 10^1$	$-6.91 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-5}$		
$4.62 \cdot 10^{-7}$	$5.69 \cdot 10^3$	$1.18 \cdot 10^1$	$-3.36 \cdot 10^{-3}$	$6.97 \cdot 10^{-6}$		
$4.64 \cdot 10^{-7}$	$2.66 \cdot 10^3$	$8.93 \cdot 10^0$	$-1.33 \cdot 10^{-3}$	$5.27 \cdot 10^{-6}$		
$4.64 \cdot 10^{-7}$	$1.51 \cdot 10^3$	$9.30 \cdot 10^0$	$-1.39 \cdot 10^{-3}$	$5.49 \cdot 10^{-6}$		

По найденным экспериментальным зависимостям построены кинетические кривые для ионов цинка (II) и водорода (рис. 1).

По расчетным данным построены графики в координатах $\frac{1}{C_4} \times \frac{dC_4}{dt}$ - $\frac{C_2^2 + C_2 \times (C_1^0 - C_2^0)}{C_4^2}$

(рис. 2) и $\frac{\frac{dC_2}{dt} + \frac{dC_4}{dt}}{C_2^0 - C_2 - C_4}$ - $\frac{C_2^2 + C_2 \times (C_1^0 - C_2^0)}{C_2^0 - C_2 - C_4}$

(рис. 3) и графическим способом найдены значения кинетических параметров исследуемой химической системы (параметры уравнений приведенных на графиках). Коэффициенты корреляции (R^2) приведены.

Как видно из уравнений соответствующих графиков, $k_1^+ = 745.7$ л/моль·мин; $k_1^- = 0.004$ л/моль·мин; $k_2^+ = 696.9$ л/моль·мин; $k_2^- = 0.005$ мин⁻¹. По этим данным видно, что константа скорости реакции комплексообразования по первой схеме взаимодействия (k_1^+) больше суммы констант скоростей по остальным схемам процесса взаимодействия (k_2^+). Учитывая тот факт, что k_2^+ - суммарная константа скорости реакции, можно предположить, что сорбция ионов цинка (II) полистирол-азо-роданином по первой схеме взаимодействия является более вероятной.

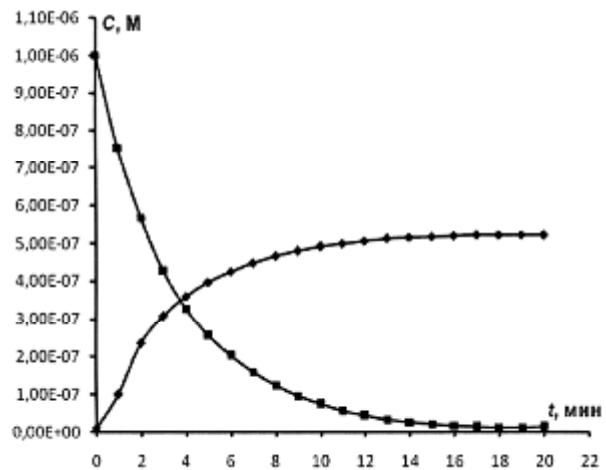


Рис. 1. Кинетические кривые по ионам цинка (II) (нисходящая) и водорода (восходящая)

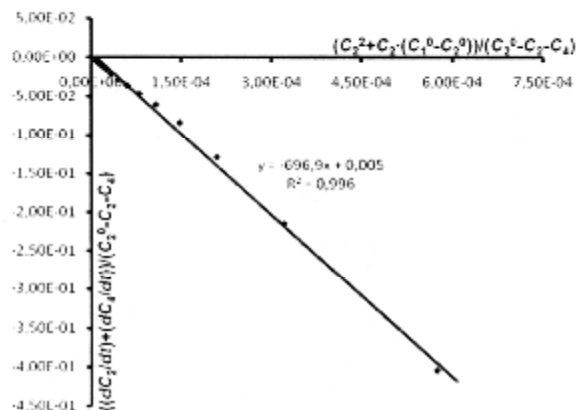
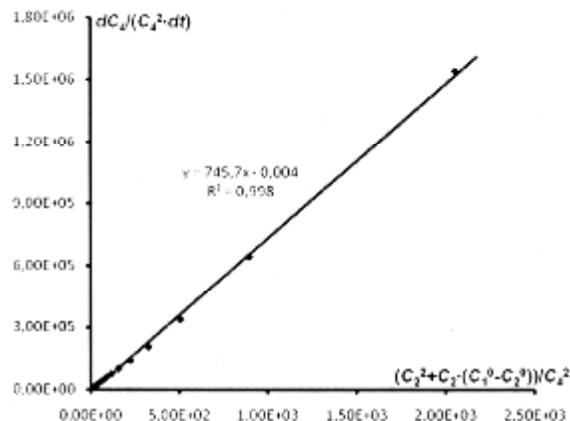


Рис. 2. Графическое определение значений k_1^+ и $-k_1^-$

Рис. 3. Графическое определение значений

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Госконтракт № 14.740.11.08.03.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зейналов М.З., Горский В.Г. Анализ вероятных механизмов реакции образования амидов из аминов и карбоновых кислот // Вестн. Дагест. гос. ун-та. 1996. Вып. 1. С. 142-145.
2. Зейналов М.З., Джамалова С.А., Исаева Ф.К. Исследование кинетики гидролиза N-МФА в концентрированных водных растворах КОН // Тез. докл. IV регион. науч. конф. Махачкала, 1996. С. 53.
3. Кинетический анализ системы кадмий (II) – полистирол-азо-роданин / М.А. Бабуев, Р.Х. Арсланбейков, С.И. Сулейманов, М.А. Касумова // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 2010. № 6. С. 60-64.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 280 с.
5. Горский В.Г., Зейналов М.З. Физико-химические и математические основы феноменологической кинетики сложных реакций. Махачкала: Изд-во ДГУ, 1997. 293 с.

Поступила в редакцию 14.12.2011 г.
Принята к печати 26.06.2013 г.