

UDK 541.135

V. G. Panchenko¹,A. M. Dubyna²,Y. A. Svisheva²,E. N. Budvytskaya²¹V. N. Karazin Kharkiv National University²Kharkov national agrarian university named after V. V. Docuchaev

e-mail: svishheva.jana@rambler.ru

USING ION- MOLECULAR INTERACTION FOR THE ANALYSIS OF SINGLY CHARGED IONS IN THE SOIL

Abstract. *In the analysis of biochemical processes occurring in plants and the effects of soil composition often determine the quantitative content of singly charged cations such as potassium, sodium, chlorides, iodides, bromides. Basic research methods involve the use of flame photometry for the determination of cations and titrimetric method for the analysis of anions. The main drawback lies in the titrimetric method determination error is large enough, for example, the amount of equivalents of chloride ion to 2 mmol per 100 g of soil total relative error of 15%; whereas the method of direct ionometry -12% - equivalent to the amount of chloride ion to 0.5 mmol per 100 g of soil. To expand opportunities for the use of direct ionometry analysis of inorganic and organic ions, the latter are often components of polluting the soil, requires a detailed study of ion-molecule interactions in aqueous and non-aqueous medium. This will expand the possibilities for creating composite materials for membrane electrodes, which in turn will improve the sensitivity and lower detection limit of the particular ion. For the theoretical calculation of the limiting values of molar electrical conductance of ions at the moment, there are no data on the parameters of the translational and rotational diffusion of molecules in non-aqueous solutions. Using the data of electrical conductivity ionic investigate molecular interactions with the further possibility to predict these properties depending on the nature and size of the ion and solvent. As objects of study were selected monovalent inorganic cations (potassium, sodium, lithium) and anions (chloride, bromide, iodide). The data obtained were compared with the same parameters for organic cations: tetramethylammonium, tetraethylammonium, tetrabutylammonium, tetrapropylammonium. The work was carried out assessment calculations energy ion-dipole interaction in the framework of a simple electrostatic model. For the studied ions in acetone at the simplified assessment of change in the energy of ion - dipole interaction is in the range $(-61,7) \div (-1,37)$ kJ / mol for the alkali metals $(-61,7) \div (-14,3)$) kJ / mol for tetraalkylammonium $(-3,30) \div (-1,64)$ kJ / mol for anions $(-11,9) \div (-8,13)$ kJ / mol.*

From our own experimental and literature data on the limit of the molar electrical conductivity using phenomenology theory Wolynes defined general, viscous friction coefficients and attractions for singly charged ions in acetone. Found that in the studied systems attraction friction coefficient is positive, indicating that the positive ion solvation. Rsschitannye Δr values for alkali

metals are commensurate with the size of the solvent molecules, and for the tetraalkylammonium ions and anions differ little from zero.

Keywords: *electrolyte solutions, acetone, electrical conductivity, solvation, ion-molecular interaction.*

УДК 541.135

В. Г. Панченко¹,
О. М. Дубина²,
Я. О. Свіщова²,
Е. Н. Будвицкая²

¹*Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна*

²*Харківський національний аграрний університет ім. В. В. Докучаєва*
e-mail: svishheva.jana@rambler.ru

ВИКОРИСТАННЯ ІОН-МОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ДЛЯ АНАЛІЗА ВМІСТУ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ В ҐРУНТІ

Визначено коефіцієнти тертя (загальний, в'язкостний, атракційний) на основі даних по електричній провідності однозарядних іонів в ацетоні з використанням феноменології теорії Волінеса. Зміни атракційного коефіцієнта тертя обговорені в рамках теорії Самойлова про сольватації іонів. Визначено радіуси сольватних оболонок вивчених іонів. З простої електростатичного моделі оцінені значення енергії іон - молекулярної взаємодії.

Ключові слова: *розчини електролітів, ацетон, електрична провідність, сольватація, іон-молекулярне взаємодія.*

УДК 541.135

В. Г. Панченко¹,
А. М. Дубына²,
Я. А. Свищева²,
Е. Н. Будвицкая²

¹*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,*

²*Харьковский национальный аграрный университет им. В. В. Докучаева*
e-mail: svishheva.jana@rambler.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ В ПОЧВЕ

Из данных по электрической проводимости однозарядных ионов в ацетоне с использованием феноменологии теории Волінеса определены коэффициенты трения (общий, вязкостный, атракционный). Изменения атракционного коэффициента трения обсуждены в рамках теории

Самойлова о сольватации ионов. Определены радиусы сольватных оболочек изученных ионов. По простой электростатической модели оценены значения энергии ион-молекулярного взаимодействия.

Ключевые слова: Растворы электролитов, ацетон, электрическая проводимость, сольватация, ион-молекулярное взаимодействие.

Актуальность. При анализе биохимических процессов, происходящих в растениях и влияние на них состава почвы, часто определяют количественное содержание однозарядных катионов: калия, натрия, хлоридов, йодидов, бромидов. Основные методы исследования связаны с использованием пламенных фотометров для определения катионов и титриметрического метода для анализа анионов (Тихоненко Д.Г., 2009). Основным недостатком титриметрического метода заключается в достаточно большой погрешности определения, например, для количества эквивалентов иона хлорида до 2 ммоль в 100 г почвы суммарная относительная погрешность составляет 15 %; тогда как для метода прямой ионометрии -12% - для количества эквивалентов иона хлорида до 0,5 ммоль в 100 г почвы. Кроме того, метод прямой ионометрии позволяет существенно сократить время исследования. Для расширения возможности использования прямой ионометрии для анализа неорганических и органических ионов, последние часто являются компонентами, загрязняющими почву, необходимо детальное исследование ион-молекулярного взаимодействия в водной и неводной среде. Это расширит возможности по созданию композиционных материалов для мембран электродов, что в свою очередь позволит повысить чувствительность и снизить предел обнаружения конкретного иона (Камман К., 1980).

Целью данной работы было – с использованием данных по электрической проводимости исследовать ион-молекулярное взаимодействие с возможностью в дальнейшем прогнозировать данные свойства в зависимости от природы и размера иона и растворителя. В качестве объектов исследования были выбраны однозарядные ионы K^+ , Na^+ в сравнении с однозарядными неорганическими (Cs^+ , Rb^+ , Li^+) и органическими катионами: тетраметил, тетраэтил, тетрапропил, тетрабутил аммония (Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , соответственно). Такой выбор ионов позволит проанализировать влияние радиуса иона на ион-молекулярные взаимодействия при постоянном значении заряда. Для подтверждения наблюдаемых эффектов и оценки влияния знака заряда изучено поведение ряда неорганических однозарядных ионов: Cl^- , Br^- , I^- . Электрическая проводимость растворов электролитов является чувствительным параметром к изменению ион-молекулярного взаимодействия, поэтому кондуктометрический метод исследования является одним из наиболее надежных методом исследования ион-молекулярных взаимодействий. Для теоретического расчета значений предельной молярной электрической проводимости ионов в настоящее время, к сожалению, отсутствуют данные по параметрам трансляционной и вращательной диффузии молекул в неводных растворах. Поэтому в данной работе была сделана попытка решения обратной задачи – с использованием феноменологии молекулярной теории Волинеса (Wolynes P.G., 1980) и литературных (Вьюнник И.Н., 1998; Schmelzer N., 1990; Krumgalz B.S., 1983) данных по предельной молярной электрической проводимости ионов, рассчитать коэффициент аттракционного

трения, связанные с мягким ион-молекулярным взаимодействием. Для расчета аттракционных коэффициентов трения использовали уравнение:

$$\zeta^* = \frac{z_i e F}{\lambda_0'} - 4\pi\eta_0 = \zeta_{об} - \zeta_{\eta}, \quad (1)$$

Радиусы ионов брали из (Barthel J., 1983), физико-химические свойства растворителя - из (Полторацкий Г.М., 1984). Рассчитанные значения общего ($\zeta_{об}$), вязкостного (ζ_{η}) и аттракционного коэффициентов (ζ^*) трения для изученных ионов в ацетоне приведены на рис. 1-3.

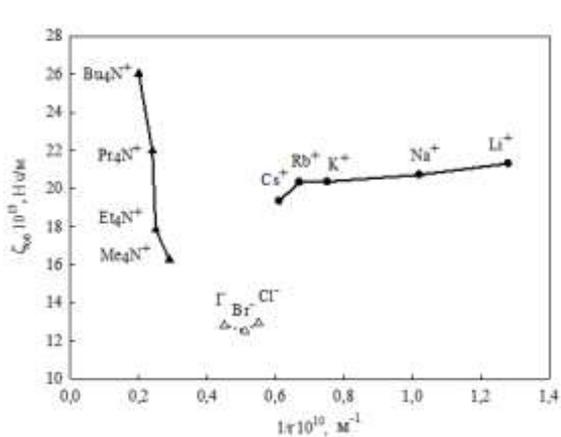


Рис. 1. Зависимость общего коэффициента трения от обратной величины радиуса иона в ацетоне.

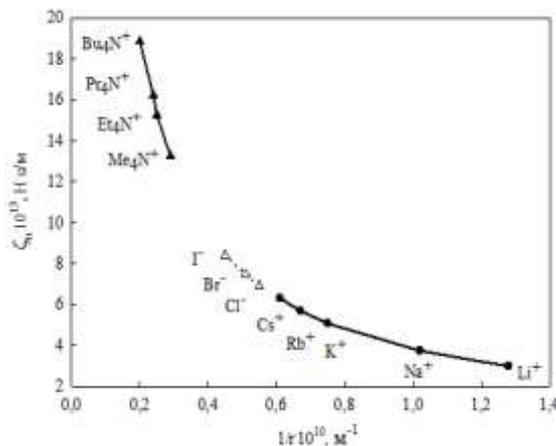


Рис. 2. Зависимость вязкостного коэффициента трения от обратной величины радиуса иона в ацетоне

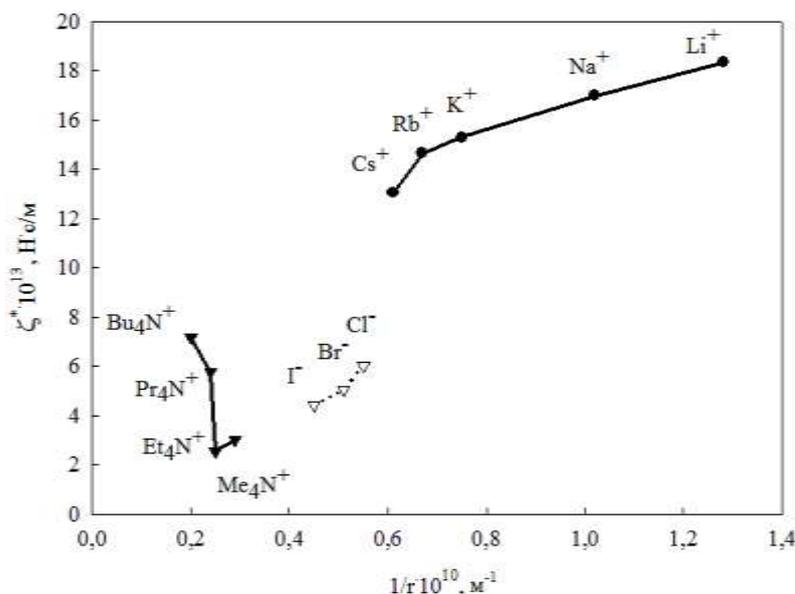


Рис. 3. Зависимость аттракционного коэффициента трения от обратной величины радиуса иона в ацетоне

Рассчитанные значения аттракционного коэффициента трения для изученных систем имеют положительное значение. Согласно представлениям Самойлова (Самойлов О.Я., 1957) о сольватации под аттракционным ион-

молекулярным взаимодействием (ζ^*) следует понимать не притяжение или отталкивание между частицами, а действие иона на динамику ближайших молекул растворителя. В случае положительного значения аттракционного коэффициента трения ($\zeta^* > 0$) следует понимать положительную сольватацию ионов, т.е. замедление трансляционного движения молекул растворителя или другими словами частота обмена молекул растворителя, находящихся вблизи иона, уменьшается по сравнению с обменом в растворителе, что приводит к повышению локальной вязкости, а, следовательно, торможению иона. Для ряда щелочных металлов и галогенид-ионов в ацетоне значение аттракционного коэффициента трения уменьшается с ростом радиуса иона, что является следствием уменьшения плотности заряда иона. С ростом радиуса катиона уменьшается доля вклада аттракционного коэффициента (ζ^*) в общий коэффициент трения ($\zeta_{об}$).

Для тетраалкиламмониевых ионов наблюдается увеличение значения аттракционного коэффициента трения с ростом радиуса катиона, для этих ионов значения ζ^* более низкие, чем для катионов щелочных металлов, что подтверждает существующее мнение о слабой их сольватации.

Одним из сложных вопросов в теории растворов является величина размера иона в растворе. Растворение ионного кристалла соли в растворе приводит к изменению размера иона вследствие его взаимодействия с ближайшими молекулами растворителя. Радиус сольватированного иона отличается от кристаллографического и зависит от природы иона и растворителя.

Из данных кондуктометрического эксперимента можно оценить величину стоксовского радиуса частицы (Робинсон Р., 1963)

$$R_{st} = \frac{z_i e F}{4\pi\eta_0 \lambda_i^0} \quad (2)$$

Если ион сольватирован в данном растворителе, то стоксовский радиус больше кристаллографического. В качестве характеристики сольватируемости иона используют величину Δr – толщину сольватной оболочки иона (3)

$$\Delta r = R_{st} - r_i \quad (3)$$

Результаты расчетов радиуса Стокса и величины Δr представлены в табл. 1. Как и следовало ожидать, наибольшие значения Δr получены для катионов щелочных металлов, причем с уменьшением радиуса катиона величина Δr увеличивается, и для иона Li^+ становится практически соизмерима с величиной диаметра молекулы растворителя.

Для тетраалкиламмониевых ионов величина Δr небольшая. Мало отличается от нуля эта величина и для анионов, что свидетельствует о слабой сольватируемости этих частиц в ацетоне.

В работе были проведены оценочные расчеты энергии ион - дипольного взаимодействия в рамках простой электростатической модели (Энтелис С. Г., 1973)

$$E = -\frac{z_i e F}{\epsilon R^2} \quad (4)$$

**1. Значения радиуса Стокса и величины Δr при 298.15 К
для однозарядных ионов в ацетоне**

Ион	$r_i \cdot 10^{10}$, м	$\Delta r \cdot 10^{10}$, м	$R_{ст} \cdot 10^{10}$, м
Li ⁺	0.78	4.80	5.58
Na ⁺	0.98	4.45	5.43
K ⁺	1.33	4.00	5.33
Rb ⁺	1.49	3.84	5.33
Cs ⁺	1.65	3.42	5.07
Me ₄ N ⁺	3.47	0.79	4.26
Et ₄ N ⁺	4.00	0.67	4.67
Pr ₄ N ⁺	4.25	1.51	5.76
Bu ₄ N ⁺	4.94	1.89	6.82
Cl ⁻	1.81	1.58	3.39
Br ⁻	1.96	1.32	3.29
I ⁻	2.20	1.16	3.36

Так, для изученных ионов в ацетоне по самой упрощенной оценке изменение энергии ион-дипольного взаимодействия находится в пределах $(-1,37) \div (-61,7)$ кДж/моль, для щелочных металлов $(-14,3) \div (-61,7)$ кДж/моль, для тетраалкиламмониевых $(-1,64) \div (-3,30)$ кДж/моль и для анионов $(-8,13) \div (-11,9)$ кДж/моль. Таким образом, энергия ион-дипольного взаимодействия ослабевает с ростом радиуса иона.

Выводы. 1. Из собственных экспериментальных и литературных данных по предельной молярной электрической проводимости с использованием феноменологии теории Волинеса определены общий, вязкостный и аттракционный коэффициенты трения для однозарядных ионов в ацетоне.

2. Установлено, что в изученных системах аттракционный коэффициент трения имеет положительное значение, что указывает на положительную сольватацию ионов.

3. Расчитанные величины Δr для щелочных металлов соизмеримы с размерами молекул растворителя, а для тетраалкиламмониевых ионов и анионов мало отличаются от нуля.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

Практикум з ґрунтознавства: навч. посібник / [Д. Г. Тихоненко, В. В. Дегтярьов, С. В. Крохін та ін.]. – Х.: Майдан, 2009. – 447 с.

Tihonenko D. G., Degtyarev V. V., Krohin S. V., 2009, "Gruntoznavstva s Workshop: Navchalna posibnik", Kh.: Maidan, 447p.

Камман К. Работа с ионоселективными электродами / Камман К. – М.: Мир, 1980. – 283 с.

Kammann K., 1980, «Working with ion-selective electrodes», New York: Wiley, 283 p.

Wolynes P. G., 1980, "Dynamics of electrolyte solutions", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 31, P.345–376.

Вьюнник И.Н. Влияние температуры на динамику ионной сольватации в ацетоне / И.Н. Вьюнник, О.Н. Калугин, В.Г. Панченко, Е.Н. Свид // Вестник Харьк-го ун-та. – 1998. Серия Химия, №2. – С.158-164.

Vyunnik I. N., Kalugin O. N., Panchenko V. G., 1998, "Effect of temperature on the dynamics of ion solvation in acetone", Herald Kharjk th Univ., Chemistry Serie, no 2, pp. 158-164.

Schmelzer N., Einfeldt J., Grigo M., 1990. "Vergleichende Untersuchungen zum Verhalten einiger Ionen in aprotischen protophoben Lösungsmitteln anhand von Leitfähigkeit-Smessungen", *Wiss. Z. Uni, ISSN 2225-8701. Bulletin of Kharkiv National Agrarian University. 2014. № 2*

Rotock, V.5, № 39. pp.41–78.

Krumgalz B.S., 1983, “Separation of Limiting Equivalent Conductances into Ionic Contributions in Non-Aqueous Solutions by Indirect Methods”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, V.79, № 3. pp.571–587.

Barthel J., Gores H. J., Schmeer G., 1983, «Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology», *Phys. and Ind. Chem.*, V.111, № 1, pp.33–144.

Полторацкий Г. М. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов: справочник / Г. М. Полторацкий – М.: Мир, 1984. – 304 с.

Poltoratsky G. M., 1984, “*Thermodynamic characteristics of non-aqueous electrolytes ractvorov: Directory*”, Wiley, 304 p.

Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О. Я. Самойлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. –183с.

Samoilov O. J., 1957, “*Structure of aqueous solutions of electrolytes and hydration of ions*”, Moscow, Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 183 p.

Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – М.: Изд-во ИЛ, 1963.– 647 с.

Robinson R., Stokes R., 1963, “*Electrolyte solutions*”, Moscow, Publishing House of the IL, 647 p.

Энтелис С. Г. Кинетика реакций в жидкой фазе / С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер – М.: Химия, 1973. – 416с.

Entelis S. G., Tiger R. P., 1973, “*Kinetics of reactions in the liquid*”, M., Chemistry, 416 p.