

Исследование кислотно-основных свойств суспензий карбонатов магния, кальция, стронция, марганца и кобальта

И. В. Артамонова, И. Г. Горичев, Ю. А. Лайнер, Е. Б. Годунов

Исследованы кислотно-основные свойства поверхности карбонатов металлов (MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , MnCO_3 , CoCO_3). Предложены методы расчета кислотно-основных равновесий с учетом строения двойного электрического слоя (ДЭС). Используя методы потенциометрического титрования, определены кислотно-основные равновесия, устанавливающиеся на границе карбонат – раствор электролита, рассчитаны константы, характеризующие эти равновесия и проведен их сравнительный анализ.

Ключевые слова: карбонаты; кислотно-основные свойства, заряд поверхности, титрование суспензий.

Введение

Кислотно-основные свойства поверхности карбонатов металлов определяют характеристики, которые регулируют протекание равновесных и кинетических процессов на границе карбонат – раствор. Методы потенциометрического титрования суспензий карбонатов позволяют рассчитать константы равновесий, устанавливающихся на границе карбонат – раствор. Используемые ранее классические методы титрования не достаточно точно описывают данные потенциометрического титрования, поэтому нами предложены методы расчета кислотно-основных равновесий с учетом строения двойного электрического слоя (ДЭС).

Кислотно-основные свойства карбонатов применяют для выбора оптимальных катализаторов, и обоснования механизма каталитических органических процессов, протекающих на поверхности солей [1, 2].

Карбонаты стронция, кальция и т.п. являются катализаторами при получении полиэтиленоксидов [1]. Карбонаты используют в технологии производства порошкообразных катализаторов гидрирования эфиров жирных кислот.

Кислотно-основные свойства карбонатов плохо изучены, что затрудняет оптимизацию каталитических процессов при их применении.

Существуют разные методы определения кислотно-основных свойств солей [3, 4]. В данной ра-

боте использованы методы потенциометрического титрования суспензий карбонатов раствором щелочи.

Известны разные уравнения титрования суспензий карбонатов, и оксидов металлов, основанные на учете электронейтральности, ионного произведения воды, баланса масс частиц, концентрацию которых определяют методом титрования [4 – 8].

В современной литературе установлено, что кислотно-основные равновесия суспензий оксидов и солей на границе твердое тело – раствор являются двухосновными кислотами, осложненными адсорбцией анионов и катионов [7, 8].

Математическая модель системы равновесий позволяет количественно охарактеризовать особенности кривых титрования, представленных в координатах pH раствора – объем добавленной щелочи [8 – 13].

Цель работы — исследование кислотно-основные свойств карбонатов магния, кальция, стронция, марганца и кобальта методом потенциометрического титрования и определение значений констант равновесий на границе твердое тело – раствор для перечисленных соединений с учетом теории строения двойного электрического слоя.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны порошкообразные MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , MnCO_3 ,

CoCO₃; препараты с целью идентификации анализировали с помощью термоанализа, масс-спектрографии, РФА, ИК-спектроскопии (ИК-фурье спектрометр Nexus фирмы “Nicolet”, ФСМ-1201, Equinox 55 фирмы Bruker в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см⁻¹); дифференциальный термический анализ (приборы ДТА-М-5, STA 44 F3 Jupiter® (NETZSCH, Германия)); рентгенофазовый анализ РФА (прибор ДРОН-3М, ДРОН-7, Shimadzu X-ray diffractometer 6000). Найденные экспериментальные характеристики карбонатов кальция, магния, стронция, марганца и кобальта соответствуют литературным данным [9].

Методика проведения потенциометрического титрования суспензий карбонатов

Карбонаты магния, кальция, стронция, марганца и кобальта (квалификации “х.ч.”) отмывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид и сульфат ионы, затем высушивали в течении суток при $T = 378$ К. Для фонового раствора использовали переэкстализованный хлорид калия квалификации “х.ч.”. Подкисление раствора проводили с помощью HCl, приготовленного из фиксаля. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Титрование проводили раствором КОН, предварительно очищенным от карбонатов по методике [2], в герметичной термостатированной ячейке при 298 К. Растворы деаэрировали аргоном, предварительно очищенном от O₂ и CO₂ и постоянно перемешивали магнитной мешалкой. Масса навески составляла 5 г на 50 мл раствора. Титрование осуществляли с использованием автоматического титратора Titroline Alfa 10 Plus.

Эквивалентный объем щелочи (V_e), использованный на титрование 50 мл суспензии (V_0) составил для CaCO₃ — 0,526 мл; MgCO₃ — 3,168 мл; SrCO₃ — 0,484 мл; MnCO₃ — 0,07 мл; CoCO₃ — 0,696 мл. Концентрация щелочи 0,5 М.

Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлены экспериментальные данные по титрованию суспензий карбонатов магния, кальция, стронция, марганца и кобальта в координатах pH–V.

Для обработки экспериментальных данных необходимо перестроить кривые в координатах pH–V/V_e, рис. 1б.

Из анализа данных рис. 1а, 1б следует, что на поверхности карбонатов происходит адсорбция: в кислой области — ионов водорода, в щелочной — OH– групп.

Классическое описание кривых титрования суспензий карбонатов и фонового электролита начинается с проверки применимости уравнения титрования фонового электролита и суспензий для описания экспериментальных значений кривых pH–V.

Для описания фоновых кривых использовано уравнение [4]:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \gamma_{KOH} \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - K_w = 0, \quad (1)$$

где γ — коэффициент активности ионов водорода,

$$\gamma = \frac{(a_{H^+}^2 - K_w)(V_0 + V_i)}{a_{H^+} c_{KOH} (V_e - V_i)};$$

a_{H^+} — активная концентрация ионов водорода,

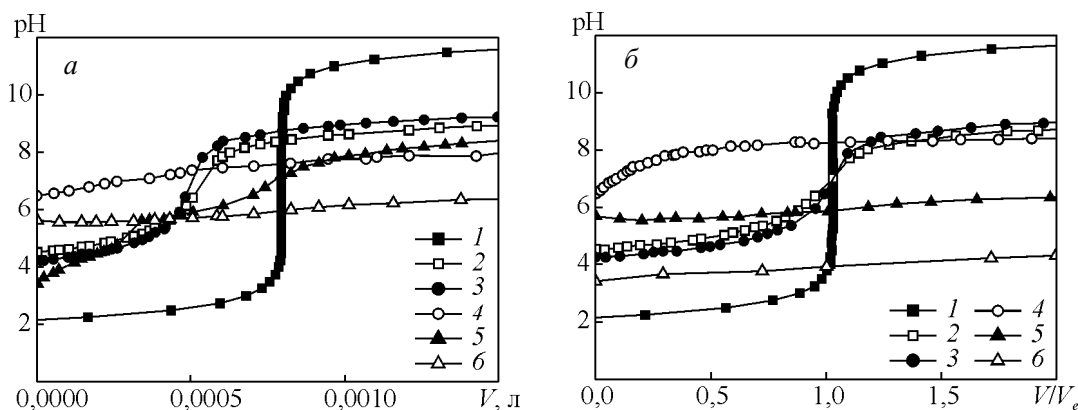


Рис. 1. а — кривые титрования, б — приведенные данные результатов потенциометрического титрования, суспензий карбонатов магния, кальция, стронция, марганца и кобальта 0,5 М КОН при концентрации фонового электролита KCl 0,01 М: 1 — фоновая кривая (0,01 М KCl и 0,01 М HCl); 2 — CaCO₃; 3 — SrCO₃; 4 — MgCO₃; 5 — MnCO₃; 6 — CoCO₃.

моль/л; V_0 — объем исходного раствора, л; V_e — объем раствора щелочи, соответствующий точке эквивалентности, л; V_i — объем добавленной щелочи, л; K_w — ионное произведение воды; $c_{\text{кон}}$ — концентрация раствора щелочи, моль/л.

Найденное значение γ сопоставляется с теоретическим, которое должно соответствовать уравнению Девиса [4]:

$$\gamma = 10^{(0,11 - A\sqrt{I/(1+\sqrt{I})})}, \quad (2)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{c_{\text{H}^+}}{\gamma} + \frac{K_w}{\gamma} + 2 \frac{c_0 V_0}{(V_0 + V_i)} + \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} c_{\text{кон}} \right),$$

где I — ионная сила раствора, моль/л; A — постоянная, равная 0,508; c_0 — исходная концентрация фонового электролита.

Уравнение кривых титрования суспензий и расчет поверхностной концентрации ионов водорода

Для описания кривых титрования, представленных на рис. 1б в координатах $pH - V/V_e$, можно использовать классические уравнения титрования суспензий.

Используя коэффициент γ (по величине pH) из полинома Ланггража, рассчитана поверхностная концентрация ионов водорода ($[H_s^+]$, моль/м²) по уравнению [10, 11]:

$$a_{\text{H}^+}^2 - a_{\text{H}^+} \gamma c_{\text{кон}} \left(\frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - [H_s^+] \right) - K_w = 0, \quad (3)$$

$$[H_s^+] = \left(\frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} c_{\text{кон}} - \frac{a_{\text{H}^+}^2 - K_w}{a_{\text{H}^+} \gamma} \right). \quad (4)$$

Как видно из рис. 1 теоретические и экспериментальные значения кривых титрования совпадают.

Определив величину ($[H_s^+]$, моль/м²) можно рассчитать величину заряда и константы кислотно-основных равновесий с использованием основных параметров ДЭС.

Теоретические представления о строении ДЭС на границе карбонат – раствор

В данной работе мы исходим из того, что ДЭС возникает не только на поверхности оксидов, но и карбонатов металлов.

Для определения констант кислотно-основных равновесий и параметров ДЭС необходимо рас-

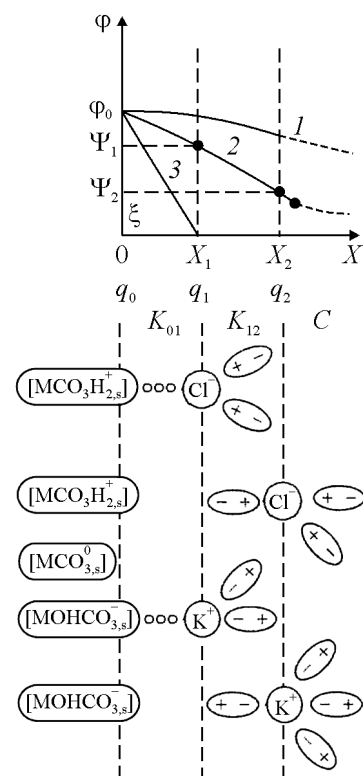


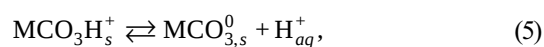
Рис. 2. Схематическая модель двойного электрического слоя на границе раздела карбонат – раствор электролита.

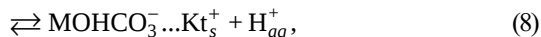
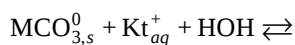
считать зависимость заряда и потенциала на границе карбонат – раствор от pH .

Как видно из рис. 2 ДЭС в карбонатах включает: твердую поверхность карбоната (ϕ_0, q_0) и две плоскости (внутреннюю (X_1, ψ_1, q_1) и внешнюю (X_2, ψ_2, q_2)), прилегающие к поверхности, в которых происходит адсорбция анионов и катионов.

Представленные на рис. 1 экспериментально полученные кривые титрования позволяют рассчитать заряд (q_0), возникающий за счет адсорбции на поверхности карбонатов потенциалопределяющих ионов (H^+, OH^-), величины pH точки нулевого заряда ($pH_{\text{т.н.з}}$) для исследуемых карбонатов. Используя полученную зависимость величины заряда поверхности карбонатов от pH раствора, можно рассчитать константы равновесия.

При погружении карбонатов в раствор происходит адсорбция потенциалопределяющих ионов H^+ и OH^- . В результате адсорбции поверхность приобретает заряд и потенциал при разных значениях pH и устанавливаются кислотно-основные равновесия, которые имеют следующий вид:





где $[\text{MCO}_{3,s}^0]$, $[\text{MCO}_3\text{H}_s^+]$, $[\text{MCO}_3\text{H}^+ \dots \text{An}_s^-]$, и $[\text{MONCO}_3^-]$ — поверхностные концентрации адсорбированных частиц, моль/см² или Кл/см²; Φ_0 — потенциал на границе раздела карбонат – раствор; Ψ_1 — потенциал на границе раздела внутренней и внешней плоскостей ДЭС, Ψ_2 — потенциал во внешнем слое ДЭС.

Таким образом, на поверхности исследуемых карбонатов находятся пять различных частиц, вид которых для разных карбонатов аналогичен. Для вывода зависимости $pH - V_i$ для карбонатов использовали методику, разработанную Батлером [4], позволяющую рассчитать поверхностную концентрацию образующихся частиц [4].

Расчет констант основан на схеме ионной части ДЭС на границе карбонат – электролит.

Константы кислотно-основных равновесий (5)–(8) могут быть выражены следующими уравнениями:

$$K_1 = K_1^0 \exp \left[\frac{\Phi_0 F}{RT} \right] = \frac{[\text{MCO}_{3,s}^0] \cdot [\text{H}_{aq}^+]}{[\text{MCO}_3\text{H}_s^+]}, \quad (9)$$

$$K_2 = K_2^0 \exp \left[\frac{\Phi_0 F}{RT} \right] = \frac{[\text{MONCO}_{3,s}^-] \cdot [\text{H}_{aq}^+]}{[\text{MCO}_{3,s}^0]}, \quad (10)$$

$$K_3 = K_3^0 \exp \left[\frac{(\Phi_0 - \Psi_1) F}{RT} \right] = \frac{[\text{MCO}_{3,s}^0] \cdot [\text{H}_{aq}^+] \cdot [\text{An}_{aq}^-]}{[\text{MCO}_3\text{H}^+ \dots \text{An}_s^-]}, \quad (11)$$

$$K_4 = K_4^0 \exp \left[\frac{(\Phi_0 - \Psi_1) 2F}{RT} \right] = \frac{[\text{MONCO}_3^- \dots \text{Kt}_s^+] \cdot [\text{H}_{aq}^+]}{[\text{MCO}_{3,s}^0] \cdot [\text{Kt}_{aq}^+]}, \quad (12)$$

где поверхностные концентрации адсорбированных частиц измеряют в моль/см², Кл/см²; Φ_0 и Ψ_1 — значения потенциалов в разных плоскостях ионной части ДЭС; $F = 96485$ Кл/моль; $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Расчет заряда поверхности карбонатов без учета строения ДЭС

Заряд поверхности (q_0) может быть рассчитан с использованием следующего уравнения без использования модельных представлений о строении ДЭС:

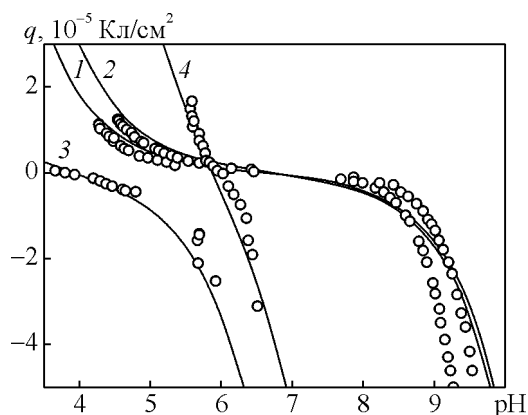


Рис. 3. Сопоставление теоретических и экспериментальных зависимостей заряда поверхности от pH раствора для карбонатов: 1 — CaCO_3 ; 2 — SrCO_3 ; 3 — MnCO_3 ; 4 — CoCO_3 .

$$q_0 = \frac{\Delta v M F \cdot 100}{S A V}, \quad (13)$$

где Δv — разница между объемом титранта, использованным на титрование фона и суспензии карбоната; M — молярная концентрация титранта, моль/л; F — постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); S — удельная поверхность карбоната, м²/г; A — масса навески карбоната 5 г/л; V — объем, л.

Расчет заряда можно проводить из анализа данных кривых титрования, используя для этого уравнение:

$$q_{0,i} = [\text{H}_s^0] \cdot \frac{F}{S m}, \quad (14)$$

где m — масса карбоната в суспензии, г/л, S — удельная поверхность карбоната, м²/г.

Результаты расчета заряда, полученные с использованием уравнения (14) представлены на рис. 3.

Как видно из данных рис. 1б и 3 теоретическое уравнение титрования суспензий карбонатов хорошо описывает кривые титрования, представленные в координатах $pH - V$ и заряда $q_0 - pH$ [11–16].

Кривая зависимости заряда поверхности от pH для изученных карбонатов имеет схожий вид и может быть описана уравнением (14). Экспериментальные данные зависимости заряда от pH , представленные на рис. 3 при перестроении в координатах $q - (pH - pH_{\text{т.н.3}})$ совмещаются. Это подтверждает, что основные различия кислотно-основных свойств карбонатов определяются значением $pH_{\text{т.н.3}}$.

Полученные параметры заряда от pH позволяют рассчитать константы равновесий (5)–(8).

Расчет констант кислотно-основных равновесий включает в себя следующие этапы:

I этап. Теоретическое определение величин зарядов в разных плоскостях ДЭС из анализа равновесий (5) – (8).

Экспериментальную величину заряда поверхности, которую определили из кривой титрования можно сопоставить с теоретическим значением из электрохимических представлений о строении ДЭС [10].

Величина заряда поверхности оксида q_0 компенсируется противоионами, образующими заряд q_1 на плоскости, проходящей через центры дегидратированных ионов (X_1), а также суммарным зарядом диффузионного слоя q_2 (рис. 2) [14 – 16]:

$$q_0 + q_1 + q_2 = 0. \quad (15)$$

Используя представления о существовании кислотно-основных равновесий (5) – (8), имеем [10]:

$$q_0 = F([MCO_3H^+ \dots An_s^-] + [MOHCO_{3,s}^-] -$$

$$- [MOHCO_3^- \dots Kt_s^+] - [MCO_3H_s^+]),$$

$$q_1 = F([MOHCO_3^- \dots Kt_s^+] - [MCO_3H^+ \dots An_s^-]),$$

$$q_2 = F([MCO_3H_s^+] - [MOHCO_{3,s}^-]). \quad (16)$$

II этап. Расчет скачка потенциала.

Потенциал между карбонатом и раствором, согласно представлению теории Грэма – Парсонса, может быть выражен слагаемыми [10]:

$$\Phi_0 = (\Phi_0 - \Psi_1) + (\Psi_1 - \Psi_2) + \Psi_2 =$$

$$= \frac{q_0}{K_{01}} - \frac{q_2}{K_{12}} + \Psi_2, \quad (17)$$

где K_{01} , K_{12} — интегральные емкости между поверхностью оксида и внутренней плоскостью Гельмгольца, и между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца, соответственно. При этом мы предполагаем, что скачок потенциала между оксидом и раствором, обусловленный адсорбцией растворителя при выполнении условия (15), равен нулю.

III этап. Расчет поверхностной концентрации различных частиц.

Концентрация различных частиц на поверхности может быть рассчитана из равновесий (5) – (8) с использованием закона действующих масс; материального баланса по различным ионам, электронейтральности и протонного баланса [4]. В результате выполненных расчетов имеем выражения концентрации поверхностных частиц:

$$[MOHCO_{3,s}^-] = N_s K_3 \frac{[H^+]^2}{B}, \quad (18)$$

$$[MCO_3H^+ \dots An_s^-] = N_s K_1 \frac{[H^+]^2 c}{B}, \quad (19)$$

$$[MCO_{3,s}^0] = N_s K_1 K_3 \frac{[H^+]}{B}, \quad (20)$$

$$[MOHCO_{3,s}^-] = N_s K_1 K_2 K_3 \frac{K_4}{B}, \quad (21)$$

$$[MOHCO_3^- \dots Kt_s^+] = N_s K_1 K_2 K_3 \frac{c}{B}, \quad (23)$$

$$B = K_3[H^+]^2 + cK_1[H^+]^2 + K_1K_3[H^+] +$$

$$+ K_1K_3K_4c + K_1K_2K_3, \quad (24)$$

где c — концентрация фонового электролита, N_s — суммарная концентрация адсорбционных центров при этом составит:

$$N_s = [MCO_3H^+ \dots An_s^-] + [MOHCO_{3,s}^-] +$$

$$+ [MOHCO_3^- \dots Kt_s^+] + [MCO_3H_s^+] +$$

$$+ [MCO_{3,s}^0]. \quad (25)$$

Более подробно методика расчета констант была представлена в [10, 14 – 16].

Используя уравнение (16) можно найти величину q_0 , которая может быть выражена через константы диссоциации, концентрации ионов водорода и фонового электролита. Подставив значения концентраций частиц, представленных уравнением (23), в уравнение (16) для заряда получим:

$$q = -N_s F \times$$

$$\times \frac{(K_3c_{H^+}^2 + K_1c_{H^+}^2c) - (K_3K_2K_1 + K_4K_3K_1c)}{K_3c_{H^+}^2 + K_2c_{H^+}^2c + K_1K_2c_{H^+} + K_3K_2K_1 + K_4K_3K_1c}. \quad (26)$$

Особенностью полученного уравнения (26) является то, что в нем не учитывается зависимости констант от потенциала Φ_0 и заряда q_0 .

Согласно трехслойной модели строения ДЭС [5, 6, 14 – 16] константы равновесия имеют вид:

$$K_1 = K_1^0 \exp\left[\frac{\Phi_0 F}{RT}\right], \quad K_2 = K_2^0 \exp\left[\frac{\Phi_0 F}{RT}\right], \quad (27)$$

а константы равновесия K_3 и K_4 зависят от заряда q_0 :

$$K_3 = K_3^0 \exp\left[\frac{q_0 F}{RTK_{01}}\right], \quad K_4 = K_4^0 \exp\left[\frac{q_0 F}{RTK_{01}}\right]. \quad (28)$$

Подставив значения констант в уравнения (27), (28), используя математические гиперболические функции, получим зависимость q от Φ_0 и pH :

$$q_0 = -N_S F \left[\frac{K_1^0 c}{K_3^0} \operatorname{sh} \left(\frac{q_0 F}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{c_{H_0^+}}{c_{H^+}} \right) \right) + \operatorname{sh} \left(\frac{\Phi_0 F}{RT} + \ln \left(\frac{c_{H_0^+}}{c_{H^+}} \right) \right) \right] / \left[\frac{K_1^0 c}{K_3^0} \operatorname{ch} \left(\frac{q_0 F}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{c_{H_0^+}}{c_{H^+}} \right) \right) + \operatorname{ch} \left(\frac{\Phi_0 F}{RT} + \ln \left(\frac{c_{H_0^+}}{c_{H^+}} \right) \right) + \frac{K_1^0}{2c_{H_0^+}} \right]. \quad (29)$$

Таким образом, уравнение (29) позволяет рассчитать теоретическое значение заряда на поверхности карбонатов. Результаты расчетов с использованием уравнения (29) представлены на рис. 3.

Величина всех активных центров, на которых могут адсорбироваться ионы H^+ и анионы A_n^- определяется из геометрических размеров элементарной ячейки. Для исследуемых карбонатов величин N_S указаны в таблице.

Таблица

Значения констант кислотно-основных равновесий (5) – (8) для суспензий карбонатов магния, кальция, стронция, марганца и кобальта

Карбонат	$pH_{\text{т.н.з}} \pm \pm 0,2$	$pK_1^0 \pm \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm \pm 0,2$	$N_S, 10^4, \text{ Кл/см}^2$
MgCO ₃	8,2	6,9	9,5	9,1	7,3	1,3
CaCO ₃	6,7	4,3	9,1	5,7	7,7	4,0
SrCO ₃	6,5	3,8	9,3	5,3	7,8	5,0
MnCO ₃	3,9	1,9	5,9	3,5	4,3	3,2
CoCO ₃	5,8	4,3	7,3	6,5	5,2	2,6

Используя методы оптимизации, подобраны значения констант $K_1^0, K_2^0, K_3^0, K_4^0, N_S$ в уравнении (29) таким образом, чтобы экспериментальные и теоретические значения q_0 при различных pH совпадали (рис. 3).

Расчет значений констант $pK_1^0 - pK_4^0$ осуществляли по величине заряда рассчитанного с использованием уравнения (29) с учетом следующей зависимости:

$$\Phi_0 = \beta \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{H^+}}{c_{H_0^+}} \right), \quad (30)$$

где $\beta = 0,8 - 0,9$.

Проведенное нами компьютерное моделирование кривых титрования с учетом потенциала и заряда позволяет предложить математическую модель зависимости $pH - V/V_e$.

Расчет pH точки нулевого заряда осуществляли с учетом уравнения:

$$pH_0 = \frac{pK_1^0 + pK_2^0}{2} = \frac{pK_3^0 + pK_4^0}{2}. \quad (31)$$

Расчет констант диссоциации кислот K_i по экспериментальным кривым титрования осуществляли по программам, использующим принципы нелинейных методов наименьших квадратов с минимизацией суммы квадратных отклонений [3, 4]:

$$\sigma^2 = \frac{1}{M - K_i} \sum_{m=1}^M (pH_m^{\text{эксп}} - pH_m^{\text{расч}})^2 \sigma^2 m, \quad (32)$$

где M — количество экспериментальных точек, m — номер точки.

Рассчитанные значения констант представлены в табл. 1.

Выводы

Учет заряда поверхности карбонатов на границе твердое тело — раствор приводит к более правильному описанию кривых титрования, что является убедительным доказательством необходимости учета скачка потенциала и заряда поверхности карбонатов при анализе кривых титрования.

При pH меньше $pH_{\text{т.н.з}}$ поверхность исследуемых карбонатов имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции ионов водорода, при pH больше $pH_{\text{т.н.з}}$ поверхность заряжена отрицательно.

Экспериментальные данные (pK_i^0) показывают, что карбонаты кобальта и марганца проявляют более кислотные свойства, чем карбонат кальция, а карбонат магния проявляет наиболее сильные основные свойства.

Используя полученные константы кислотно-основных равновесий и $pH_{\text{т.н.з}}$, можно более целенаправленно проводить подбор катализаторов на основе кислотно-основных свойств карбонатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 14-03-0265_a и 14-03-31347_мол_a.

Литература

1. Серенсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. Пер. с англ. под редакцией С.Р. Рафикова. М.: Издательство, 1963, 400 с.

2. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. Пер. с японского. М.: Мир, 1993, 176 с.
3. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
4. Батлер Д.Л. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973, 448 с.
5. Горичев И.Г., Изотов А.Д., Кишкина Н.А., Кузнецов А.В., Курилкин В.В., Хлупов А.Ю. Использование представлений о строении двойного электрического слоя в методах экспериментального определения и расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит. М.: Изд-во РУДН, 2001, 85 с.
6. Горичев И.Г., Батраков В.В., Шаплыгин К.С., Дятлова Н.М. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа. Методы изучения и модельное описание кислотно-основных свойств на границе раздела оксид/электролит. Неорганические материалы, 1994, т. 30, № 10, с. 330 – 346.
7. Горичев И.Г., Батраков В.В., Шаплыгин И.С., Дятлова Н.М., Михальченкова И.С. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа. Экспериментальные данные по адсорбции ионов и поверхностному комплексообразованию. Неорганические материалы, 1994, т. 30, № 10, с. 346 – 352.
8. Blesa M.A., Kallay N. The metal oxide-electrolyte solution interface revisited. Adv. Colloid Interface Sci., 1988, v. 28, no. 1, p. 111 – 134.
9. Риббе П.Х., Ридер Р.Р. Карбонаты. Минералогия и химия. Под ред. Р.Дж. Ридера. М.: Мир, 1987, 494 с.
10. Дамаскин Б.Б., Горичев И.Г., Батраков В.В. Эквивалентная схема ионного двойного электрического слоя на границе оксид/электролит. Электрохимия, 1990, т. 26, № 4, с. 400 – 406.
11. Горичев И.Г., Коньков С.А., Батраков В.В. Определение констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/раствор методом потенциометрического титрования. Электрохимия, 1993, т. 29, № 3, с. 310 – 314.
12. Wiese G.R., James R.O., Jates D.E., Healy T.W. Electrochemistry of the Colloid/Water Interface. International Review of Science. Ed. J.Bockris. 1976, v. 6, p. 53 – 103.
13. Westall J., Hohl H.A. Comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. Adv. Colloid Interface Sci., 1980, v.12, no. 2, p. 265 – 294.
14. Горичев И.Г., Батраков В.В. Использование теории Грэма-Парсона для расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит. Электрохимия, 1993, т. 29, № 3, с. 304 – 309.
15. Горичев И.Г., Батраков В.В., Дорофеев М.В. Расчет параметров двойного электрического слоя и констант кислотно-основных равновесий для границы оксид/электролит. Электрохимия, 1994, т. 30, № 1, с. 119 – 125.
16. Горичев И.Г., Батраков В.В. Зависимость заряда поверхности от потенциала на границе оксид/электролит. Электрохимия, 1992, т. 28, № 1, с. 14 – 17.

References

1. Sorenson W.R., Campbell T.W., Preparative methods of polymer chemistry, 1961, Interscience Publishers, Inc., New York Interscience Publishers, Ltd., London 400 p.
2. Tanabe K. *Katalizatory i kataliticheskie processy* [Catalysts and catalytic processes]. Trans. Japanese, Moscow, Mir Publ., 1993, 176 p.
3. Albert A., Sergeant E. *Konstanty ionizacii kislot i osnovanij* [The ionization constants of acids and bases]. Moscow, Chemistry Publ., 1964, 179 p.
4. Butler D.L. *Ionnye ravnovesija* [Ion balance]. Leningrad, Chemistry Publ., 1973. 448 p.
5. Gorichev I.G., Izotov A.D., Kishkin N.A., Kuznetsov A.V., Kurilkin V.V., Hlupov A.Y. *Ispol'zovanie predstavlenij o stroenii dvojnogo jelektricheskogo sloja v metodah jeksperimental'nogo opredelenija i rascheta konstant kislotno-osnovnyh ravnovesij na granice oksid/jelektrolit* [Using the concepts of the structure of the electric double layer in the methods of calculation and experimental determination of the constants of acid-base equilibria at the oxide/electrolyte interface]. Moscow, Publishing House of the People's Friendship University, 2001, 85 p.
6. Gorichev I.G., Batrakov V.V., Shaplygin K.S., Dyatlova N.M. *Kompleksoobrazovanie na poverhnosti gidroksidov zheleza. Metody izuchenija i model'noe opisanie kislotno-osnovnyh svojstv na granice raz dela oksid/jelektrolit* [Complexation on the surface of iron hydroxides. Methods of study and model description of acid-base properties at the interface just makes the oxide / electrolyte interface]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic Materials*, 1994, vol. 30, no. 10, pp. 330 – 346.
7. Gorichev I.G., Batrakov V.V., Shaplygin I.S., Dyatlov N.M., Mihalchenkova I.S. *Kompleksoobrazovanie na poverhnosti gidroksidov zheleza. Jeksperimental'nye dannye po adsorbicii ionov i poverhnostnomu kompleksoobrazovaniju* [Complexation on the surface of iron hydroxides. Experimental data on the adsorption of ions and surface complexation]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic Materials*, 1994, vol. 30, no. 10, pp. 346 – 352.
8. Blesa M.A., Kallay N. The Metal Oxide-Electrolyte Solution Interface Revisited. Adv. Colloid Interface Sci., 1988, vol. 28, no. 1, pp. 111 – 134.
9. Ribby P.H., Reader R.R. *Karbonaty: Mineralogiya i khimiya* [Carbonates: Mineralogy and chemistry]. Ed. R.J. Reader. Moscow, Mir Publ., 1987, 494 p.
10. Damascus B.B., Gorichev I.G., Batrakov V.V. *Jekvivivalentnaja shema ionnogo dvojnogo jelektricheskogo sloja na granice oksid/jelektrolit* [The equivalent circuit of the ion electric double layer at the oxide / electrolyte interface]. *Elektrokhimiya — Russian journal of electrochemistry*, 1990, vol. 26, no. 4, pp. 400 – 406.
11. Gorichev I.G., Skating S.A., Batrakov V.V. *Opredelenie konstant kislotno-osnovnyh ravnovesij na granice oksid/rastvor metodom potenciometricheskogo titrovaniya* [Determination of the constants of acid-base equilibria at the oxide / solution by potentiometric titration]. *Elektrokhimiya — Russian journal of electrochemistry*, 1993, vol. 29, no. 3, pp. 310-314.

12. Wiese G.R., James R.O., Jates D.E., Healy T.W. Electrochemistry of the colloid/water interface. International Review of Science, ed. J.Bockris. London, 1976, vol. 6, pp. 53 – 103.
13. Westall J., Hohl H.A. Comparison of Electrostatic Models for The Oxide/Solution Interface. Adv. Colloid Interface Sci., 1980, vol.12, no. 2, pp. 265 – 294.
14. Gorichev I.G., Batrakov V.V. Ispol'zovanie teorii Grjema-Parsona dlja rascheta konstant kislotno-osnovnyh ravновесij na granice oksid/jelektrolit [Using the theory of Graham Parsons, to calculate the constants of acid-base equilibria at the oxide / electrolyte interface]. *Elektrokhimiya — Russian journal of electrochemistry*, 1993, vol. 29, no. 3, pp. 304 – 309.
15. Gorichev I.G., Batrakov V.V., Dorofeev M.V. Raschet parametrov dvojnogo jelektricheskogo sloja i konstant kislotno-osnovnyh ravновесij dlja granicy oksid/jelektrolit [Calculation of parameters of the electrical double layer and constants of acid-base equilibria for the oxide / electrolyte interface]. *Elektrokhimiya — Russian journal of electrochemistry*, 1994, vol. 30, no. 1, pp. 119 – 125.
16. Gorichev I.G., Batrakov V.V. Zavisimost' zarjada poverhnosti ot potenciala na granice oksid/jelektrolit [The dependence of the surface charge of the potential at the oxide / electrolyte interface]. *Elektrokhimiya — Russian journal of electrochemistry*, 1992, vol. 28, no. 1, pp. 14 – 17.

Статья поступила в редакцию 20.04.2015 г.

Артамонова Инна Викторовна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)” (г. Москва, 107023, ул. Б.Семеновская, д. 38), кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой, специалист в области карбонатных и коррозионных отложений на поверхности металлов и сплавов. E-mail: artamonova@mami.ru.

Горичев Игорь Георгиевич — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)” (г. Москва), доктор химических наук, профессор, специалист в области изучения влияния нерастворимых продуктов на адсорбцию и эффективность действия ингибиторов и ингибирующих веществ.

Лайнер Юрий Абрамович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук” (г. Москва), доктор технических наук, заведующий лабораторией, специалист в области физико-химии и технологии алюминия.

Годунов Евгений Борисович — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)” (г. Москва), старший преподаватель, специалист в области изучения кинетических закономерностей растворения оксидов металлов с учетом адсорбционных, кислотно-основных и электрохимических свойств поверхности. E-mail: gen225@mail.ru.

Study of the acid-base properties of the suspensions of carbonates of magnesium, calcium, strontium, cobalt and manganese

I. V. Artamonova, I. G. Gorichev, Y. A. Layner, E. B. Godunov

Studied the acid-base properties of the surface of the metal carbonates (MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , MnCO_3 , CoCO_3). The method of calculation of acid-base equilibria, taking into account the structure of the electrical double layer (EDL). Using the methods of potentiometric titration, defined acid-base balance, aligning on the border of the carbonate electrolyte solution, calculated constants describing these equilibrium and conducted comparative analysis.

Key words: carbonates; acid-base properties, surface charge, titration of suspensions.

Artamonov Inna — Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI, 38, B.Semenovskaya st., 107023 Moscow), Ph.D., associate professor, head of department Chemistry of metals, expert in carbonate and corrosion deposits on the surface of metals and alloys. E-mail: artamonova@mami.ru.

Gorichev Igor — Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI, 38, B.Semenovskaya st., 107023 Moscow), Dr Sci (Chem), professor, department Chemistry of metals, specialist in influence of adsorption of insoluble products and the effectiveness of inhibitors and inhibitory substances.

Liner Yuri — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences (49 Leninsky pr., 119991 Moscow), Dr Sci (Eng), head of laboratory of Physical chemistry and technology of aluminum, specialist in physical chemistry and technology of aluminum.

Godunov Eugeny — Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI, 38, B.Semenovskaya st., 107023 Moscow), senior lecturer in chemistry of metals, specialist in kinetics of dissolution of metal oxides with the adsorption, acid-base and electrochemical properties of surface. E-mail: gen225@mail.ru.