

УДК 543.257.1

*А.М. АЙЗЕНШТАДТ, К.Г. БОГОЛИЦЫН,
В.Г. КРУНЧАК, Р. ГРИБОШ, А. САМОТУС*

Архангельский государственный технический университет
С.-Петербургская лесотехническая академия
Ягеллонский университет (г. Краков, Польша)

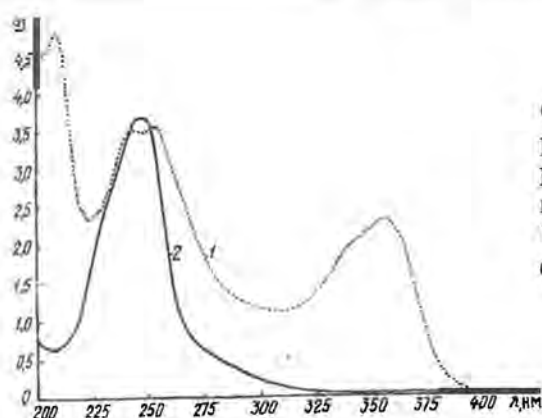
**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$
1. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ
В КАЧЕСТВЕ МЕДИАТОРА**

Определены оптимальные условия для приготовления окислительно-восстановительной системы на основе цианокомплексов фольфрама, при которых она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к медиатору в методе косвенной оксидметрии.

The optimal conditions for preparing the reduction-oxidation system on the basis of cyanocomplexing tungsten under which it meets the requirements for the mediator in the method of indirect redoxmetry have been determined.

Метод косвенной оксидметрии, благодаря его простоте и надежности, широко применяют для решения как научных, так и чисто практических задач [1, 3, 4, 7]. Однако из-за небольшого набора окислительно-восстановительных систем (ОВС), используемых в качестве медиатора и удовлетворяющих строгим требованиям термодинамической обратимости [6], область его применения ограничена. Одной из достаточно хорошо изученных ОВС на основе цианокомплексов металлов переменной валентности является система $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$. Обладая невысоким начальным потенциалом ($E_0 = 364$ мВ) [5], она служит мягким окислителем, способным взаимодействовать только с легкоокисляемыми химическими соединениями. В отличие от нее ОВС на основе цианокомплексов вольфрама $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$ имеет потенциал 457 мВ [5], что может служить основанием для использования ее в окислительно-восстановительных взаимодействиях с трудноокисляемыми веществами. Имеющиеся исследования посвящены изучению отдельных свойств комплексных соединений $[W(CN)_8]^{3-}$ и $[W(CN)_8]^{4-}$ в водных растворах [2, 10], а свойства этой ОВС как медиатора пока еще не известны.

Цель данной работы – изучить потенциометрические свойства оксид-системы $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$.



Спектры поглощения водных растворов $\text{Na}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ концентрацией $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1) и $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ концентрацией $1,60 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2) (толщина фотометрируемого слоя 1 см)

Основным критерием применимости медиатора в оксидометрии является подчиненность растворов ОВС уравнению Нернста. Область устойчивости водных растворов $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ и $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ находится в нейтральной и щелочной средах [2], поэтому исследования проводили в водных растворах при $\text{pH} > 7$.

Методически эксперимент был поставлен следующим образом. В термостатированную при температуре $t = (25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ стеклянную изолированную от доступа света реакционную ячейку помещали 100 мл растворителя с соответствующим значением pH . Измерение электродного потенциала осуществляли при помощи цифрового иономера pH-METR Тур N 5170 и подключенной к нему электродной пары, состоящей из платинового и хлорсеребряного электродов. Затем в ячейку при постоянном перемешивании вносили навеску $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, микродозатором – определенный объем раствора $\text{Na}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$. После этого фиксировали потенциал ОВС через 10 мин (время установления постоянного значения).

Синтез $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ осуществляли по методу Леопольда [11] с последующей перекристаллизацией в ацетоне, $\text{Na}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ – из $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ по методике [8]. Выход и качество конечного продукта контролировали по электронным спектрам в диапазоне длин волн $\lambda = 200 \dots 500$ нм на спектрофотометре Shimadzu UV-VIS 2101PC. Спектры растворов $\text{Na}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ и $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$, приведенные на рис. 1, хорошо согласуются со спектральными данными авторов работ [2, 10, 11].

Рассчитанные нами (числитель) и определенные по литературным источникам (знаменатель) коэффициенты молярного погашения для характеристических длин волн представлены в табл. 1.

Таблица 1

Комплекс	Длина волны, нм	Коэффициент молярного погашения, л/(моль·см)
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$	247,4 / 246,0 [10]	2314 ± 6 / 2340 [10]
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$	356,6 / 352,0 [2]	1844 ± 2 / 1880 [2]

Исследования проведены в буферных растворах с pH 7,0; 8,0; 8,5; 9,0 [9] и растворах с концентрацией NaOH 0,001; 0,010 и 0,100 М. Диапазон изменения соотношения концентраций C окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм $C_{Ox} : C_{Red}$ составлял от 1 : 1 до 100 : 1. Концентрация C_{Ox} в реакционной ячейке – 0,001 моль/л, (концентрация $Na_3[W(CN)_8]$ в исходном растворе после его синтеза – 0,020 моль/л). Во всех экспериментах ионную силу растворов поддерживали постоянной ($I = 0,4$) за счет добавления определенной навески NaCl.

Полученные экспериментальные данные для различных растворителей (в табл. 2) были аппроксимированы уравнением вида

$$E = B + a \ln (C_{Ox} / C_{Red}).$$

В табл. 3 приведены значения коэффициента B , определенного с погрешностью ± 2 , для различных растворителей. Коэффициент $a = 25,6 \pm 0,2$. Относительная погрешность аппроксимации составила 0,6 %.

Таблица 2

Соотношение C_{Ox} / C_{Red}	Потенциал ОВС, мВ, в растворителе						
	при pH				с концентрацией NaOH		
	7,0	8,0	8,5	9,0	0,001 М	0,010 М	0,100 М
1:1	282	294	299	303	324	335	340
5:1	324	333	338	342	359	368	373
10:1	338	348	352	358	377	387	392
25:1	356	369	374	381	406	422	428
50:1	375	388	394	400	426	439	445
75:1	385	396	402	407	431	442	446
100:1	390	402	408	410	435	446	448

Примечание. Потенциал ОВС измерен с погрешностью ± 1 мВ.

Таблица 3

Растворитель	pH 7,0	pH 8,0	pH 8,5	pH 9,0	0,001М	0,010М	0,100М
Коэффициент B	284	294	299	304	322	333	337

Сравнение значений коэффициента a с величиной RT / F (R – универсальная газовая постоянная; T – температура; F – число Фарадея) в уравнении Нернста показало, что a достаточно хорошо совпадает с теоретическим значением (25,5) при $t = 25$ °C и $n = 1$ (n – число электронов, участвующих в реакциях).

Таким образом, в исследуемых условиях реализуется одноэлектронный переход, а ОВС $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$ в изученных диапазонах pH и соотношений концентраций окисленной и восстановленной форм является термодинамически обратимой и может быть использована как медиатор в методе косвенной оксидометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 1742705 СССР, МКИ⁵ G 01 N 27/416. Способ определения концентрации общих и сахарных редуцирующих веществ в технологических растворах производств химической переработки растительного сырья / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов, О.С. Бровко (СССР). - № 47977106 / 25; Заявлено 09.01.90; Опубл. 23.06.92, Бюл. № 23 // Открытия. Изобретения. - 1992. - № 23. - С. 165. [2]. Богданов М.В. Свойства цианокомплексов металлов переменной валентности и их спользование в косвенной оксредметрии: Автореф. дис... канд. хим. наук. - Архангельск. 1993. - 18 с. [3]. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Юлина Т.А. Применение оксредметрии для характеристики сточных вод сульфит-целлюлозного производства // Лесн. журн. - 1991. - № 6. - С. 91-94. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Кинетический метод анализа углеводов / В.Г. Крунчак, К.Г. Боголицын, И.В. Иоффе, А.М. Айзенштадт // Химия древесины. - 1984. - № 6. - С. 97-103. [5]. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1989. - 448 с. [6]. Оксредметрия / Под ред. Б.П. Никольского, В.В. Пальчевского. - Л.: Химия, 1975. - 304 с. [7]. Оперативный аналитический контроль технологических процессов ЦБП / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, С.А. Романенко, Ю.А. Коробовский // Бум. пром-сть. - 1989. - № 10. - С. 33-35. [8]. Basson S.S., Bok L.D., Grobler S.R. Titrimetric and potentiometric determination of aqueous sulphide by octacyanomolybdate (V) and tungstate (V) ions // Z. Anal. Chem. - 1974. - Vol. 268. - P. 287-288. [9]. Bates R.G. Determination of pH. Theory and Practice. - Printed in the United States of America, 1965. - 325 p. [10]. Elektrontransfer kinetics and mechanism of the reduction of octacyanometallates (V) (M-Mo, W) hydroxide in aqueous solution / M. Bogdanov, R. Grybos, A. Samotus, K. Bogolitsyn // Transition an Met. Chem. - 1993. - Vol. 18. - P. 2940 - 2944. [11]. Leipoldt J.G., Bok L.D., Cilliers P.J. The preparation of potassium octacyanotungstate (IV) dihydrate // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1974. - Vol. 407. - P. 350 - 352.

Поступила 5 июля 1995 г.