

УДК 541.49 : 546.72

Д.С. КОСЯКОВ, К.Г. БОГОЛИЦЫН, А.М. АЙЗЕНШТАДТ

Архангельский государственный технический университет



Косьяков Дмитрий Сергеевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, аспирант кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 2 печатных труда в области теории растворов.



Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 60 печатных трудов в области теории растворов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА СИСТЕМЫ ФЕРРИЦИАНИД – ФЕРРОЦИАНИД КАЛИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Потенциометрическим методом получены значения стандартного окислительного потенциала системы феррицианид–ферроцианид калия в неводных средах с различным содержанием этанола.

By potentiometric method the values of standard oxidizing potential of potassium ferricyanide – ferrocyanide system in anhydrous fluids with different ethanol content have been derived.

В процессе делигнификации древесины в водно-органической среде важную роль играют окислительно-восстановительные взаимодействия. В целях построения теории окислительно-восстановительных превращений при органосольвентных способах делигнификации и разработки аналитических методов контроля таких процессов большое значение приобретают исследования реакционной способности и поведения редокс-систем на основе модельных соединений структурного звена лигнина в водно-органических растворителях.

Основным параметром, характеризующим реакционную способность и редокс-состояние любой окислительно-восстановительной системы (ОВС), является ее окислительный потенциал. Для обратимых ОВС его измерение не представляет большой сложности. Прямое измерение потенциалов для таких соединений, как модельные соединения структурного звена лигнина и его препараты, практически невозможно. Однако, используя принципы оксредметрии, можно измерить этот потенциал относительно обратимой ОВС, выступающей в качестве медиатора. Такие ОВС должны отвечать следующим основным требованиям: устойчивость и воспроизводимость потенциала системы; ее термодинамическая обратимость. Таким требованиям наиболее полно отвечает ОВС на основе цианокомплексов железа [1]. Однако в настоящее время свойства этой ОВС в органических и смешанных водно-органических растворителях изучены мало, величина ее стандартного окислительного потенциала неизвестна.

Цель данной экспериментальной работы – определить стандартный окислительный потенциал ОВС феррицианид – ферроцианид калия (ФФК) в водно-спиртовых растворах с различным содержанием этанола.

Для определения окислительного потенциала ОВС ФФК воспользуемся уравнением Нернста, которое при температуре 25 °С и равенстве концентраций окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм запишем в виде

$$E = E^0 + 0,059(\lg \gamma_{-}^{\text{Ox}} - \lg \gamma_{-}^{\text{Red}}), \quad (1)$$

где E^0 – стандартный окислительный потенциал;

γ^{Ox} и γ^{Red} – соответственно коэффициенты активности анионов Ox - и Red- форм.

Для анионов логарифмы коэффициентов активности $\lg \gamma_{-}$ связаны со средними значениями γ_{-} солей соотношением

$$\lg \gamma_{-} \approx \frac{z}{z_{+}} \lg \gamma_{+}, \quad (2)$$

где z_{+} и z_{-} – соответственно заряды катиона и аниона.

Средние коэффициенты активности солей при малых ионных силах определим по уравнению Дебая:

$$\lg \gamma_{\pm} \approx -A |z_{+} z_{-}| I^{0,5}, \quad (3)$$

где A – предельный коэффициент Дебая;

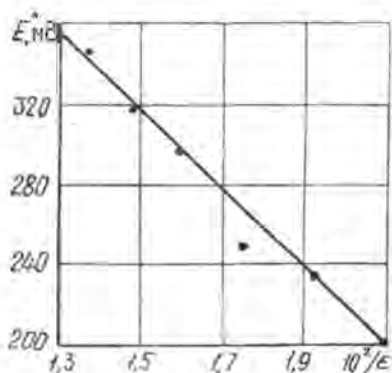
I – ионная сила раствора, моль/л.

С учетом (1) и (2) уравнение (3) представим как

$$E = E^0 + 0,413 I^{0,5} \quad (4)$$

Таким образом, для значений ионных сил, не превышающих 0,03 моль/л, зависимость E от \sqrt{I} линейна, и тангенс угла наклона прямой равен 0,413 А. При экстраполяции на нулевую ионную силу можно получить значение стандартного окислительного потенциала E^0 .

При проведении эксперимента в термостатированную при температуре $(25,0 \pm 0,5)$ °С стеклянную ячейку вводили 100 мл водно-этанольного раствора ОВС ФФК с равными концентрациями Ох- и Red-форм. Для измерений использовали гладкий платиновый электрод ЭПВ-1, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3. Через 20 мин непрерывного перемешивания фиксировали равновесное значение потенциала при помощи цифрового милливольтметра с точностью $\pm 0,5$ мВ. Путем варьирования суммарной концентрации Ох- и Red-форм от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (следовательно и ионной силы раствора) получены зависимости E от



\sqrt{I} и найдены значения E^0 для растворов с объемной долей этанола до 60 %. Выбор такого диапазона концентраций спирта обусловлен низкой растворимостью солей ФФК в концентрированных растворах этанола. По тангенсам угла наклона прямых получены значения параметра А в уравнении (3). Все расчеты проведены с использованием метода наименьших квадратов.

Полученные экспериментальные результаты (см. таблицу) свидетельствуют о том, что зависимость E^0 (мВ) ОВС ФФК от объемной доли этанола C (%) линейна (погрешность аппроксимации σ не превышает 3 %):

$$E^0 = 362,2 - 2,76 C. \quad (5)$$

Близка к линейной и зависимость E^0 от обратной величины диэлектрической проницаемости ϵ растворителя, рассчитанной по правилу объемно-долевой аддитивности (см. рисунок).

Такое поведение системы хорошо согласуется с теорией сильных электролитов. Для всех гальванических элементов с электродами, обратимыми относительно катионов или анионов, выражение для ЭДС можно представить в общем виде [2]:

$$E^0 = \text{const} + \frac{\sum A_r}{zF} \quad (6)$$

Здесь $\sum A_r$ – сумма энергий сольватации анионов и катионов;
 F – число Фарадея.

**Стандартный окислительный потенциал ОВС ФФК
в растворах с различным содержанием этанола**

| <i>C</i> , % | <i>A</i> | <i>E</i> ⁰ , мВ | <i>σ</i> , мВ |
|--------------|----------|----------------------------|---------------|
| 0 | 0,43 | 365 | 2 |
| 10 | 0,51 | 331 | 1 |
| 20 | 0,49 | 307 | 3 |
| 30 | 0,51 | 286 | 2 |
| 40 | 0,83 | 249 | 4 |
| 50 | 0,92 | 231 | 3 |
| 60 | 1,14 | 200 | 2 |

Как видно из уравнения (6), стандартная ЭДС цепи без переноса определяется двумя слагаемыми: первое зависит только от свойств солей, второе – от свойств растворителя и ионов, точнее, от суммы энергий сольватации катионов и анионов. При смене растворителя изменяется только второе слагаемое. Если рассматривать раствор с активностью растворенного вещества, равной единице, то химическая свободная энергия сольватации ионов молекулами растворителя приближенно может быть описана выражением

$$\Sigma A_x = \frac{z^2 e^2 N_a}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) + \frac{n_s \mu \epsilon z N_a}{r}, \quad (7)$$

где e – элементарный заряд;

N_a – число Авогадро;

r – радиус сольватированного иона;

n_s – число молекул растворителя, сольватирующих ион;

μ – дипольный момент молекул растворителя.

Первое слагаемое уравнения (7) учитывает борновские вклады в энергию сольватации, а второе суммирует энергию всех видов взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя. Поэтому зависимость ЭДС цепи без переноса от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя должна быть линейна. Этот вывод справедлив с точностью, с которой можно считать, что ионные радиусы не изменяются при переходе от одного растворителя к другому.

Имеющиеся литературные данные [3] показывают, что ЭДС и электродный потенциал тем выше, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, но условный стандартный электродный потенциал не является линейной функцией от $1/\epsilon$. Теоретически выведенная Бродским линейная зависимость строго соблюдается лишь в узком интервале значений диэлектрической проницаемости и только для растворителей с близкой химической природой.