А.Г. Ахметшин, В.С. Барановський, О.М. Левчук

УДК 543.257:546.72

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ Cu(II)-Fe(II)-Br^--MoO_4^{2-}

Інтерес до дослідження системи, що містить галогенідні комплекси міді (I,II) у присутності молібдатів виник у зв'язку з встановленою раніше можливістю електрометричного визначення заліза [1,2] на цьому ж фоні при pH середовища в межах 5-6. Вплив молібдату на процес окиснення заліза (II) бромокупратами (II) описаний в роботах [3-5], але його механізм досить складний і потребує уточнення. Слід зауважити, що в досліджуваній системі відсутні речовини, здатні відновлювати шестивалентний молібден до нижчих валентних станів в даних умовах. Двохвалентне залізо відновлює молібден (VI) або в сильнокислому середовищі [5], або якщо він знаходиться у формі фосфорномолібденової кислоти [6]. Відновлення молібдату (VI) бромідом калію відбувається надзвичайно повільно в сильнокислому середовищі [6]. Теж саме джерело вказує на можливість кількісного відновлення молібдатів іонами одновалентної міді, але знову-таки при високій концентрації соляної кислоти. В системі. що вивчалась в даній роботі, створювалося оцтовокисле середовище, тобто діапазон значень pH складав в межах 3.9-5.8. Окрім зазначеного, наявність високої концентрації бромідів у фонових розчинах сприяла значному послабленню відновних властивостей міді (I) [1].

Вольтамперометричне дослідження даної системи дало цікаві результати, аналіз яких дозволяє зробити деякі припущення щодо процесів, що відбуваються в ній. Електродна система складалась з індикаторного графітового електроду та насиченого хлорсрібного Ag/AgCl/KCl (нас.) як електроду порівняння. Разом з вище вказаним, як індикаторний використовувався платиновий електрод. Електрохімічна комірка створювалася зануренням даних електродів в склянку з розчином відповідного складу. Для накладання різниці потенціалів і регулювання режиму розгортки застосовували універсальний полярограф ПУ-1. Запис вольтамперних кривих і кривих амперометричного та амперодинамічного титрування здійснювали за допомогою самопишучого потенціометра типу ЛКД-4 в координатах сила струму- накладений потенціал, або сила струму- час.

Показано, що присутність молібдатів (VI) не впливає на характер процесів відновлення двохвалентної міді в присутності бромідів за схемою:

$$Cu^{2+} + e^- + 2Br^- \rightleftharpoons [CuBr_2]^-$$

і окиснення бромокупратів (I):

$$[CuBr_2]^- - e^- \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Br^-$$

Анодно-катодні криві ізомолярних сумішей двох- і одновалентної міді як в присутності, так і у відсутності молібдатів характеризуються наявністю ізоелектричної точки, положення якої визначається, насамперед, концентрацією бромідів у фоновому розчині.

Електрохімічна поведінка двохвалентного заліза змінюється при введенні молібдатів у бромідний фон. Дана зміна полягає в зміщенні потенціалу його анодного окиснення від 0.4 В без молібдату до 0.2 В при концентрації молібдату амонію 0.18 моль/л. У присутності молібдату значення реальних редокс-потенціалів системи Fe^{3+}/Fe^{2+} значно знижується. Обидва факти можна пояснити зменшенням співвідношення концентрацій вказаних редокс-форм заліза, що свідчить на користь висновку про значно суттєвіший вплив молібдату на вміст у розчині іонів Fe^{3+}. Дані про розчинність молібдату заліза (II)

наводять на думку про те, що двохвалентне залізо в умовах експерименту повинно знаходитися в осаді, або утворювати пересичені розчини. [7]. Здатність двохвалентного заліза окиснюватися в присутності молібдату говорить на користь припущення про утворення пересичених розчинів молібдатів заліза (II).

Трьохвалентне залізо електрохімічно інертне в даній області потенціалів. Як свідчать дані потенціометричного дослідження системи Fe^{3+}/Fe^{2+}, в присутності твердої фази молібдату (слідові кількості Fe^{3+}) відбувається хемосорбція заліза (III). Саме це і зумовлює зниження потенціалу платинового електрода. Процес зниження потенціалу супроводжується значним зростанням анодних струмів в діапазоні 0.2-0.5 В. Даний факт можна пояснити відміченим вище характером пересування потенціалу напівхвилі анодного окиснення двохвалентного заліза в присутності молібдату.

Значно ускладнюється пояснення результатів вольтамперометричного дослідження сумішей, що утворюються при титруванні заліза (II) міддю (II) на бромідно-молібдатному фоні. У відсутності молібдату такі суміші дають ізопотенціальну точку, характерну для ізомолярної системи Cu^{2+}/Cu^{+}. Амперометричне титрування заліза (II) міддю можливе в даних умовах як за струмами катодного відновлення бромокупратів (II), так і за струмами анодного окиснення бромокупратів (I) (на електроди подається різниця потенціалів 0.6-0.7 В).

Отримані таким чином, в присутності молібдату, вольтамперні характеристики сумішей відрізняються поганою відтворюваністю і відсутністю певних закономірностей. Вказане є наслідком вже згаданих адсорбційних процесів, для досягнення рівноважного стану яких необхідний певний проміжок часу. За нашими даними, навіть через 5 хв. після введення заліза (II) в систему, потенціал ще спадає, тобто адсорбція переважає над десорбцією. Якщо вольтамперні криві сумішей знімати з врахуванням цього явища, тоді на них чітко фіксується три різних за характером процеси. В області потенціалів 0-0.2 В будь-які процеси відсутні, окрім відновлення іонів двохвалентної міді. Інтервал 0.20-0.58 В характеризується посиленням процесів окиснення двохвалентного заліза, що зумовлює значне послаблення катодних струмів відновлення бромокупратів (II). Від потенціалу 0.58 В і вище домінує процес окиснення бромокупратів (I), який при потенціалах вище 0.75 В доповнюється процесом анодного окиснення бромід-іонів. Потенціал 0.58 В є ізопотенціальною точкою, але в даному випадку вона не є перетином анодно-катодних кривих редокс-форм одного елемента, а є результатом незбігу потенціальних областей окиснення відновлених форм двох різних редокс-систем (бромокупратів (I) і заліза (II)). В сумішах, вольтамперні криві яких вивчались, разом із збільшенням концентрації одновалентної міді відбувається зменшення концентрації двохвалентного заліза в еквівалентних кількостях. Тому ці суміші є ізомолярними не лише за сумою концентрацій одно- і двохвалентної міді, а і за сумою концентрацій зазначених вище відновників. Обидва процеси окиснення є одноелектронними, тому в області потенціалів окиснення бромокупратів (I), що значно позитивніше , ніж початок процесів окиснення залізо(II)-молібдатних комплексів, зниження анодних струмів, внаслідок зменшення концентрації заліза (II), повинно компенсуватися їх зростанням, зумовленим збільшенням концентрації бромідних комплексів міді (I). Аналіз результатів вольтамперометричних досліджень свідчить про те, що цієї компенсації не відбувається. Одним з можливих пояснень даного факту є вплив міграційних струмів, які для бромокупратів (I) повинні в три рази перевищувати дифузійні, тоді як для катіонів заліза (II) вони є меншими за дифузійні [8]. Хоча при таких високих концентраціях фонових електролітів міграційні струми є мізерними в порівнянні з дифузійними. В даних умовах імовірнішим є виникнення різниці анодних струмів за рахунок відмінності коефіцієнтів дифузії відповідних іонів, але і це пояснення недосконале, оскільки вказана причина не здатна викликати такої суттєвої різниці, що спостерігається.

Проведені дослідження з використанням платинового електроду як індикаторного дають майже аналогічні результати. Загалом, характер вольтамперних кривих в обох ви-

падках подібний, а деякі відмінності викликані, насамперед, різницею в площі робочої поверхні вищезазначених електродів.

Вивчення впливу іншої форми молібдену (VI) - молібденової кислоти на процес взаємодії компонентів в досліджуваній системі дозволило встановити, що ступінь впливу на іони заліза (II) і (III) в даному випадку значно послаблюється. Це підтверджує зроблений раніше висновок про утворення комплексних сполук між іонами Fe (II) і Fe(III) та молібдат-іонами. Аналіз кривих амперодинамічного титрування розчинів солі Мора розчином $CuSO_4$ в області значень pH=3.8-4.2 дозволяє наочно пересвідчитися в тому, що молібденова кислота впливає на редокс-процеси в даній системі через концентрацію молібдат-іонів. Разом з цим можна запропонувати ще одну версію пояснення зниження значимості впливу при переході від молібдатів до молібденової кислоти, яка полягає в зміні структури поверхні твердої фази цих форм молібдену (VI), адже молібденова кислота є більш дрібнокристалічною.Саме цей параметр впливає на адсорбційні процеси в системі, які зумовлюють наведені вище закономірності поведінки її компонентів.

Потенціометричне дослідження системи мідь(II)-залізо(II)- бромід-молібденова кислота, а саме, вивчення динамічних характеристик зміни редокс-потенціалів, показує, що адсорбуюча здатність молібдатів значно перевищує аналогічний показник H_2MoO_4.

На основі експериментальних даних, отриманих в результаті дослідження системи мідь(II)-залізо(II)-бромід-молібденова кислота і мідь(II)-залізо(II)-бромід-молібдат, ми можемо зробити ряд важливих висновків.

Введення в систему молібдатів дозволяє збільшити кількість електродних процесів, які можуть бути використані для індикації моменту еквівалентності при амперометричному визначенні заліза (II). Одночасно це дозволяє підвищити селективність визначення. Це зв'язано з тим, що при індикації закінчення титрування за струмами окиснення бромокупратів (I), або за струмами відновлення бромідних комплексів міді (II), фіксується тільки участь міді (II) в окисно-відновному процесі, тоді як при титруванні за струмами анодного окиснення заліза (II) підтверджується перебіг реакції:

$$Fe^{2+} + Cu^{2+} + 2Br^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + [CuBr_2]^-$$

Можливість використання декількох електродних процесів для електрометричного титрування дозволяє диференціювати визначення декількох компонентів складної суміші, здатних реагувати з іонами міді (II). Крім того, молібдат значно збільшує кількісність проходження процесу, що безперечно підтверджується даними амперометричного, амперодинамічного і потенціометричного титрування. Наявність молібдату в системі зумовлює такий самий вплив, як і підвищення температури при титруванні [2], але з тією перевагою, що небажані сторонні ефекти, зв'язані з нагріванням розчину, наприклад, окиснення двохвалентного заліза, автоматично усуваються. Порівняльна характеристика впливу молібденової кислоти і молібдатів на проходження процесів в досліджуваній системі дозволила цілковито відкинути версії про каталітичний вплив сполук молібдену (VI). Різниця в ступені впливу пояснюється, насамперед, в зміні швидкості проходження адсорбційних і комплексоутворюючих процесів при переході від молібдату до молібденової кислоти.

Криві амперодинамічного титрування дозволяють простежити зміну концентрації одного з компонентів системи під час проходження редокс-реакції. Це було використано при визначенні порядку реакції, кількісних характеристик швидкості проходження процесу і константи рівноваги. Результати роботи використані для розробки нових методик електрометричного визначення заліза (II).

ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметшин А.Г., Кос.Н.М., Трендовацкий П.И. Об использовании меди (II) как реагента при электрохимических определениях малых количеста железа. // Современные

методы анализа и исследования хим. сост. материалов металлургии, машиностр., объектов окр. среды. -Устинов. -1985. - С.7.
2. Кос Н.М., Митлошук А.П., Ахметшина А.Г., Ахметшин А.Г., Супрунович В.И. Электрохимическое титрование железа (II) медью в присутствии бромидов. // Зав. лаб. - 1993. - №7. - С.16.
3. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Царьова Н.В. Вплив молібдату при потенціометричному визначенні заліза (II) міддю (II). // Прогр. технол. і облад. в машино- і приладобудуванні. - Тернопіль.- 1992.- С.105.
4. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Митлошук А.П. Про механізм окислення заліза (II) бромідними комплексами міді (II) в присутності молібдатів. // Прогр. технол. і облад. в машино- і приладобудуванні. -Тернопіль. - 1993. - С.92.
5. Ахметшин А.Г., Барановський В.С., Левчук О.М., Супрунович В.І. Вплив молібдатів на рівновагу в системі бромідні комплекси міді-залізо(II) // Тез. доп. XIV Укр. конф. з неорг. хім. - Київ. -1996. - С.38.
6. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Изд. АН СССР, 1962. - 301с.
7. Краткая хим. энциклопедия. М.:Сов. энцикл.- 1964. Т.3. - С. 299.
8. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М:Мир,1965. - 559 с.

В.П. Бодров

УДК 541.128.13

ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДНОСНОЇ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ІЗОМЕРІВ КСИЛОЛУ З ОКСИДОМ АЗОТУ НА СКЛАДНОМУ ОКИСНОМУ СВИНЦЕВО-ТИТАНОВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

Перші дані про можливість неповного каталітичного окиснення вуглеводів оксидом азоту (II) у відповідні нітрили містяться в американських патентах фірми Ди Попі у 1952-1965 рр. [1-5].

Реакцію утворення нітрилів у загальному вигляді можна подати наступним рівнянням:

$$R–CH_3 + 2NO \longrightarrow RCN + 1.5H_2O + 0.5N_2O$$

Перетворення вуглеводнів у нітрили проходить з високою вибірковістю. Нітрили утворюються тільки з алкілароматичних та олефінових вуглеводнів. При цьому оксид азоту реагує тільки з метильною або метиленовою групою, що знаходиться в α-положенні до ароматичного ядра або подвійного зв'язку, перетворюючи її в групу CN. На цю особливість вказується в патенті [1]. Так, наприклад, з толуолу утворюється бензонітрил, а з ксилолів - нітрили відповідних фталевих кислот, з пропілену - акрилонітрил.

Якщо в структурі вуглеводню відсутні подвійний зв'язок або ароматичне ядро, або при наявності їх немає метильних чи алкільних замісників, то утворюється CO_2 при дуже малих ступенях перетворення вуглеводнів, що підтверджується дослідами по окисненню бензолу, парафінових та циклопарафінових вуглеводнів. Деструкція вуглецевого скелету вихідного вуглеводню може бути частковою або повною. Так, наприклад, при окисненні ксилолів в продуктах реакції присутні бензонітрил та бензол. Надлишок вуглекислого газу, в порівнянні з кількістю відщеплених метильних або CN-груп при окисненні ксилолів, вказує на повну деструкцію вихідних речовин.

Перші наукові роботи, присвячені вивченню каталітичного окиснення оксидом азоту проведені в 1966-1970 рр. Е. Фішером [6], В.М. Бєлоусовим та І.Я. Муликом [7,8] та японськими дослідниками [9]. В останній роботі було показано, що титанат свинцю ак-