

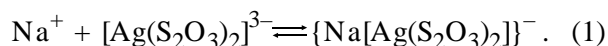
УДК 544.354:544.34 + 543.429.23 + 543.554.4

Э.А.Стезерянский, И.А.Гурьянова-Доскоч, В.В.Грачевский, А.А.Омельчук

ВЛИЯНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМИДОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ИОННОЙ ПАРЫ $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$

Методами потенциометрического титрования с натрий-селективным электродом и ЯМР на ядрах ^{23}Na изучены химические равновесия в системе $Ag(S_2O_3)_2^{3-}-NaClO_4$ в водно-амидных средах и определены константы устойчивости ионной пары $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$. При ионной силе $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ константы устойчивости увеличиваются в ряду вода < вода—карбамид < вода—диметилформамид (28.4 , 28.9 и $29.3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$).

ВВЕДЕНИЕ. Образование внешнесферных комплексных соединений представляет собой пространственное явление. Внутрисферные отрицательно заряженные комплексы часто образуют с присутствующими в растворе катионами внешнесферные ассоциаты в виде ионных пар (ИП), при этом степень образования ИП в растворе возрастает с увеличением заряда частиц [1—3]. Присоединение катионов фонового электролита к многозарядному комплексному аниону изменяет реакционную способность образующихся частиц — ускоряет перенос электронов в гомогенных и гетерогенных реакциях. Так, например, образование ИП катионами щелочных металлов и гексацианидными комплексами Fe(III) и Fe(II) увеличивает токи обмена процесса перезарядки этих комплексов и сдвигает равновесный потенциал в сторону более положительных значений [4, 5]. Процесс переноса электрона при электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов серебра также зависит от концентрации катионов Na^+ . Токи обмена этой реакции, определенные в растворах с соотношением $Ag : S_2O_3 = 1:25$, где состав внутренней координационной сферы комплекса $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ не изменяется, возрастают с увеличением содержания катионов натрия. При малых концентрациях катионов Na^+ реакция переноса электрона осложнена предшествующей химической реакцией образования электрохимически активной частицы — ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ [6, 7]:



Образование внешнесферных комплексов

характеризуется небольшими величинами констант устойчивости ($K_n = 0.1-50$ [2]), поэтому следует ожидать, что влияние ион-дипольного взаимодействия на внешнесферное комплексообразование будет проявляться сильнее, чем на внутрисферное. Воздействовать на образование ИП можно, изменяя сольватацию ионов и структуру раствора. Для водных растворов это достигается введением некоторых органических соединений, например, амидов — карбамида или диметилформамида (ДМФА). Действие этих амидов на сольватацию ионов и структуру раствора различно. Карбамид разрушает сетку водородных связей воды и изменяет сольватацию ионов [8, 9]. ДМФА — растворитель с высокой сольватирующей способностью, в смеси с водой образует гетероассоциаты, которые разрушают первичную структуру воды и формируют собственную структуру. Катионы натрия Na^+ в смеси вода—ДМФА преимущественно сольватированы молекулами ДМФА [10].

Цель работы — определение констант устойчивости ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ в водных, водно-карбамидных и водно-диметилформамидных средах методами ЯМР на ядрах ^{23}Na и потенциометрического титрования с Na^+ -селективным электродом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследования проводили в водной, водно-карбамидной ($1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ карбамида) и водно-диметилформамидной (смесь 50:50 % об. воды с ДМФА, мольная доля ДМФА $\chi = 0.189$) средах. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. ДМФА очищали вакуумной перегонкой (0.8 кПа , $52 \text{ }^\circ\text{C}$).

© Э.А.Стезерянский, И.А.Гурьянова-Доскоч, В.В.Грачевский, А.А.Омельчук, 2014

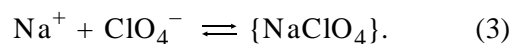
Растворы для измерения спектров ЯМР ^{23}Na в среде вода—ДМФА содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgClO_4 , $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{Ag}:\text{S}_2\text{O}_3 = 1:25$) и разное количество NaClO_4 . Аналитическая концентрация ионов Na^+ составляет $0.05\text{--}0.30 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, концентрации растворов NaClO_4 — $0.03\text{--}0.30$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — $0.015\text{--}0.15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Растворы для потенциометрического титрования содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgClO_4 , $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и перхлорат натрия NaClO_4 — $1.8 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ в исследуемом растворе и $1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в титранте. При титровании изменялась только концентрация NaClO_4 . Необходимое значение кислотности ($\text{pH } 9.2 \pm 0.2$) создавали добавлением гидроксида натрия NaOH . Квалификация реактивов ч.д.а.

Спектры ЯМР ^{23}Na снимали на спектрометре Avance 400 (Bruker, Германия) при использовании одноимпульсной последовательности в режиме накопления при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Химические сдвиги (δ , м.д.) определяли относительно стандарта $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствора NaCl в D_2O с учетом вклада ионов натрия в составе стеклянной ампулы.

Химические равновесия в исследуемых растворах изучали методом потенциометрического титрования с натрий-селективным электродом. Равновесную концентрацию катионов натрия определяли по величине э.д.с. гальванического элемента, составленного из Na^+ -селективного электрода ЭЛИС-112 (“Измерительная техника ИТ”, РФ) и хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1 МЗ с насыщенным водным раствором NaCl . Солевой мостик между исследуемым раствором и электродом сравнения заполняли $5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ водным раствором NaClO_4 в агар-агаре. Значение э.д.с. при температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ измеряли иономером И-160 МИ (“ИТ”, РФ) с точностью 0.1 мВ . Исследуемые растворы для удаления следов O_2 продували аргоном после каждого добавления дозы титранта из микробюретки. Гальванический элемент калибровали в водной, водно-карбамидной и водно-диметилформамидной средах с помощью растворов, содержащих $0.01\text{--}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaCl , подщелоченных до $\text{pH} \geq 9.0$ парами аммиака.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В растворах, содержащих систему $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}\text{—NaClO}_4$, параллельно с реакцией образования ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ (уравнение (1)) протекают реакции образования ИП $\{\text{NaS}_2\text{O}_3\}^-$ и $\{\text{NaClO}_4\}$:



(Применение фигурных скобок для обозначения ИП подчеркивает отличие их природы от сольватированных ионов и молекул).

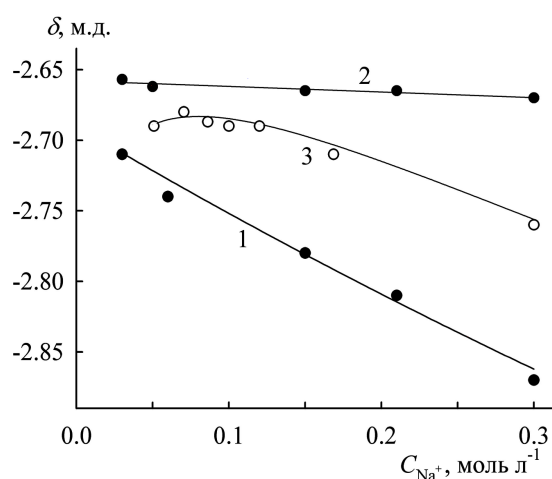


Рис. 1. Зависимость химических сдвигов δ сигналов ЯМР ^{23}Na от концентрации катионов натрия Na^+ в растворах, содержащих NaClO_4 (1); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2); $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaClO_4 (3). Среда: вода—ДМФА. Точки — эксперимент, линии — расчет.

Константы устойчивости этих ИП устанавливали методом ЯМР ^{23}Na . На рис. 1 приведено изменение химических сдвигов δ от концентрации катионов натрия Na^+ в растворах, содержащих перхлорат NaClO_4 (рис. 1, кривая 1), тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (кривая 2) и систему $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}\text{—NaClO}_4$ ($\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaClO_4) (кривая 3). Значение наблюдаемого химического сдвига δ для системы $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}\text{—NaClO}_4$ определяется величинами химических сдвигов катионов натрия Na^+ (δ_{Na}), ионных пар $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ (δ_{NaAg}), $\{\text{NaS}_2\text{O}_3\}^-$ (δ_{I}), $\{\text{NaClO}_4\}$ (δ_{II}) и величинами их мольных долей χ соответственно:

$$\delta = \delta_{\text{Na}}\chi_{\text{Na}} + \delta_{\text{NaAg}}\chi_{\text{NaAg}} + \delta_{\text{I}}\chi_{\text{I}} + \delta_{\text{II}}\chi_{\text{II}}. \quad (4)$$

Константы устойчивости ИП находили по изменению химического сдвига от концентрации ионов натрия Na^+ методом нелинейной регрес-

сии с помощью программы EQNMR [11]. Значения химических сдвигов δ_{Na} и δ_{II} , вычисленные по зависимостям δ для раствора NaClO_4 (рис. 1, кривая 1), составили соответственно -2.67 и -5.37 м.д. Рассчитанная величина константы устойчивости ИП $\{\text{NaClO}_4\}$ $K_{\text{II}}=0.21$ (ионная сила $I=0.03\text{--}0.3$ моль·л $^{-1}$) близка к значениям констант, определенным методом Рамановской спектроскопии для концентрированных водных растворов NaClO_4 : 0.37 (4 моль·л $^{-1}$) [12] и 0.27 (насыщенный раствор) [13].

Величина константы устойчивости ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ K_{NaAg} рассчитана с использованием значений химических сдвигов δ для системы $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}\text{--NaClO}_4$ (рис. 1, кривая 3) с учетом расчетных значений δ_{Na} , δ_{II} , K_{II} и не меняющимся от концентрации катионов натрия вкладом δ_{I} (кривая 2). Значение K_{NaAg} составило 25.7 ($I=0.08\text{--}0.15$ моль·л $^{-1}$). Зависимости $\delta\text{--}C_{\text{Na}}$, рассчитанные на основании определенных констант устойчивости (линии 1, 3 на рис. 1), близки к экспериментальным значениям.

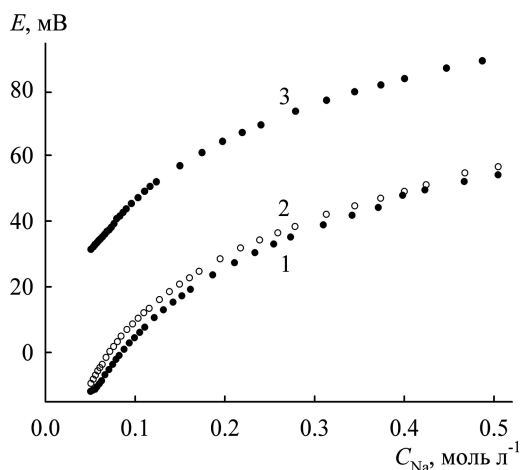


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования с Na^+ -селективным электродом в водной (1), воднокарбамидной (2) и водно-ДМФА (3) средах.

Кривые потенциометрического титрования с Na^+ -селективным электродом приведены на рис. 2. Обработка кривых проведена с использованием программы CLINP 2.1 [14] с учетом химических равновесий по уравнениям (1)–(3). При этом использованы значения констант устойчивости ИП — $K_{\text{II}}=0.21$ для $\{\text{NaClO}_4\}$ и $K_{\text{I}}=1.45$ для $\{\text{NaS}_2\text{O}_3\}^-$ [15]. Адекватность моделей

равновесий в растворах оценена по критерию χ^2 . Экспериментальная величина $\chi^2_{\text{эксп}}$ найдена по уравнению

$$\chi^2_{\text{эксп}} = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2, \quad (5)$$

где k — номер точки кривой титрования; N — число точек; $w_k = 1/\sigma_{\text{lg}[\text{Na}]}$ — статистический вес k -го измерения; $\sigma_{\text{lg}[\text{Na}]}$ — среднее квадратическое отклонение $\text{lg}[\text{Na}]$; $\Delta_k = \text{lg}[\text{Na}]_{\text{расч}} - \text{lg}[\text{Na}]_{\text{эксп}}$ — невязка между рассчитанным по модели и измеренным значениями $\text{lg}[\text{Na}]$. Значение $\sigma_{\text{lg}[\text{Na}]}$ обусловлено точностью измерений э.д.с. элемента 0.1 мВ, при расчетах принято равным 0.0017 . Модель являлась адекватной эксперименту при выполнении неравенства $\chi^2_{\text{эксп}} < \chi^2_f(0.05)$, где $\chi^2_f(0.05)$ — 5%-я точка распределения χ^2 для $f=N-z$ степеней свободы, $z=1$ — число рассчитываемых констант равновесия.

Анализ результатов потенциометрического титрования показал, что модель равновесий в растворе, описываемых уравнениями (1)–(3), адекватна до значения общей концентрации катионов натрия ≈ 0.2 моль·л $^{-1}$. Величины э.д.с. гальванического элемента измерены при разной концентрации NaClO_4 и, соответственно, разной ионной силе раствора I . Для учета влияния величины I в узком интервале концентраций перхлората натрия NaClO_4 по величинам э.д.с. рассчитано значение K_{NaAg} ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, которое отнесено к величине I раствора, среднего в этом интервале концентраций.

Концентрационная константа устойчивости β_C в общем случае зависит от ионной силы раствора I . Взаимосвязь концентрационной β_C и термодинамической констант устойчивости β_0 описывается уравнением Васильева [16]:

$$\text{lg}\beta_C - \frac{\Delta z^2 A I^{1/2}}{1 + 1.6I^{1/2}} = \text{lg}\beta_0 + bI, \quad (6)$$

здесь $A = 1.825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ моль $^{-0.5}$ ·л $^{0.5}$ ·К $^{1.5}$ — константа уравнения предельного закона Дебая–Хюккеля; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; b — эмпирическая константа. Для водных растворов при 25°C $A = 0.509$ моль $^{-0.5}$ ·л $^{0.5}$ [17]; Δz^2 — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, которая для реакции (1) равна $\Delta z^2 = -6(-2^2 - (-3^2 + 1^2))$.

Константы устойчивости ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ в водных растворах амидов с разной ионной силой I

Среда	$\lg\beta_0$	K , л·моль ⁻¹	I , моль·л ⁻¹	Метод
Вода	1.96 (0.02)*	18.2 (1.80)	0.09–0.15	Гидродинамическая
Вода—карбамид	—	25.0 (2.42)	0.11–0.15	вольтамперометрия
Вода—ДМФА	—	28.0 (2.20)	0.11–0.12	[6], [7]
Вода—ДМФА	—	25.7 (2.31)	0.08–0.15	ЯМР ²³ Na
Вода	2.34 (0.02)	28.4 (1.89)	0.1	Потенциометрия
Вода—карбамид	2.37 (0.02)	28.9 (1.94)	0.1	с Na-селективным электродом
Вода—ДМФА	2.38 (0.02)	29.3 (1.84)	0.1	

* В скобках приведены величины стандартных отклонений.

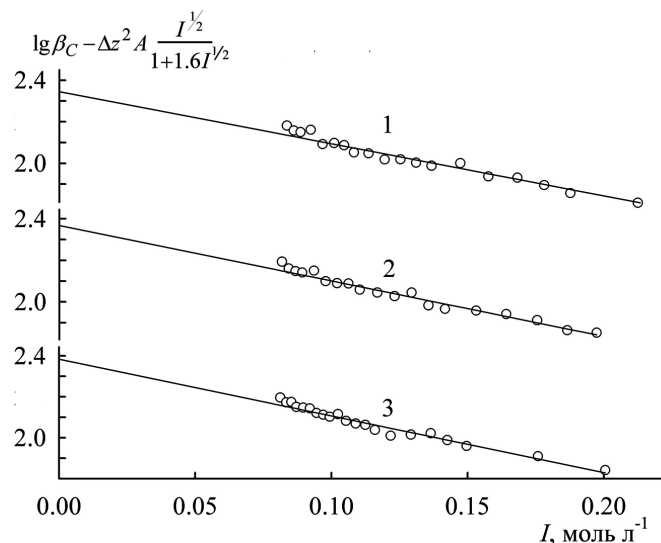


Рис. 3. Зависимости констант устойчивости ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ от ионной силы раствора. Обозначение рабочих сред, как на рис. 2.

Экспериментальные зависимости констант устойчивости ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ приведены на рис. 3. Зависимость линейна, значения констант устойчивости при нулевой ионной силе $\lg\beta_0$ определены при экстраполяции прямой на ось ординат ($I=0$). Полученные величины приведены в таблице. Значения констант устойчивости ИП $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$, определенные разными методами, при ионной силе $I=0.1$ близки по величине и возрастают в ряду: вода < вода—карбамид < вода—диметилформамид.

РЕЗЮМЕ. Методами потенциометричного титрования з натрій-селективним електродом і ЯМР на ядрах ²³Na вивчено хімічні рівноваги в системі $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ — $NaClO_4$ у водно-амідних середовищах і визначено константи стійкості іонної пари $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$. При іонній силі 0.1 моль·л⁻¹ і температурі 25 °С константи стійкості збільшуються в наступній послідовності: вода < вода—карбамід < вода—диметилформамід (28.4, 28.9 і 29.3 л·моль⁻¹).

SUMMARY. Chemical equilibria in the system $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ — $NaClO_4$ in water-amide solutions have been studied by potentiometric titration with a sodium — selective electrode and ²³Na NMR methods. Stability constants of ion pair $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ have been determined. At an ionic strength of 0.1 mol·L⁻¹ and a temperature of 25 °C, stability constants increase in the order water < water—urea < water—dimethylformamide (28.4, 28.9 and 29.3 L·mol⁻¹).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.: Мир, 1973.
2. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
3. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
4. Peter L.M., Durr W., Bindra P., Gerischer H. // J. Electroanal. Chem. -1976. -71, № 1. -P. 31—50.
5. Bindra P., Gerischer H., Peter L.M. // Ibid. -1974. -57, № 3. -P. 435—438.
6. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 1. -С. 34—39.
7. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А. // Там же. -2012. -78, № 2. -С. 106—109.
8. Вандышев В.Н. // Журн. физ. химии. -2008. -82, № 6. -С. 1089—1092.
9. Королев В.П. // Журн. структур. химии. -2008. -49, № 4. -С. 688—695.
10. Kobara H., Wakisaka A., Takeuchi K., Ibusuki T. // J. Phys. Chem. B. -2003. -107, № 43. -P. 11827—11829.
11. Hynes M.J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1993. -№ 2. -P. 311—312.
12. Frost R.L., James D.W., Appleby R., Mayes R.E. // J. Phys. Chem. -1982. -86, № 19. -P. 3840—3845.
13. Guo X., Shou J.J., Zhang Y.H., Reid J.P. // Analyst. -2010. -135, № 3. -P. 495—502.

14. *Холін Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
15. *Manuela Santos M., Pinto J.D.L., Ferreira J.B., Guedes de Carvalho R.A.* // J. Solution Chem. -1975. -4, № 1. -Р. 31—35.
16. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. -М.: Высш. шк., 1982.
17. *Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М.Сухотина.* -Л.: Химия, 1981.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова
НАН Украины, Киев

Поступила 18.06.2014