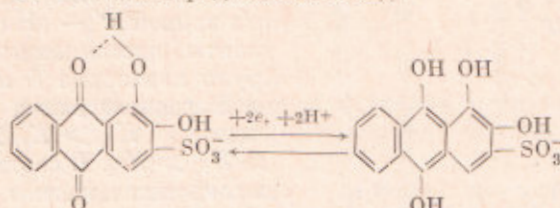


Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ, Н. М. АСАДУЛЛИНА

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИЗАРИНА S
И ЛЕЙКОАЛИЗАРИНА S

Ализарин S и его лейкоформа образует обратимую окислительно-восстановительную систему (¹⁻³). Равновесие между обеими формами красителя в кислой области можно представить в виде



Согласно Кларку (^{4, 5}), окислительный потенциал данной системы должен зависеть от концентрации ионов водорода в растворе. Исследования Мейера и Тридвелла (⁶) показали наличие функциональной зависимости окислительного потенциала φ от pH раствора в области 0,5—8,0 pH.

Если обозначить через K_{o_1} и K_{r_1} соответственно константы диссоциации гидроксильных групп окисленной и восстановленной формы красителя и принять, что концентрации последних равны, то уравнение для окислительного напряжения $\varepsilon^{o'}$ ($\varepsilon^{o'} = \varphi^{o'} + \nu \text{pH}$) (⁷⁻⁹) будет иметь вид:

$$\varepsilon^{o'} = \varepsilon^0 + \frac{\nu}{2} \lg \frac{a_{\text{H}}^4 + a_{\text{H}}^2 K_{r_1} + a_{\text{H}}^2 K_{r_1} K_{r_2} + a_{\text{H}} K_{r_1} K_{r_2} K_{r_3} + K_{r_1} K_{r_2} K_{r_3} K_{r_4}}{a_{\text{H}}^2 + a_{\text{H}} K_{o_1} + K_{o_1} K_{o_2}} - \nu \lg a_{\text{H}}, \quad (1)$$

где $\varepsilon^0 = \varphi^0 + \lg \frac{K_{o_1} K_{o_2}}{K_{r_1} K_{r_2} K_{r_3} K_{r_4}}$.

Кривая зависимости окислительного напряжения $\varepsilon^{o'}$ от pH раствора, согласно уравнению (1), должна состоять из ряда линейных участков, соединенных плавными переходами. Число линейных участков определяется числом продуктов окисленной и восстановленной форм вещества. Последовательность диссоциации протоногенных групп окисленной и восстановленной форм красителя, а также значения их констант диссоциации можно установить на основе анализа экспериментальной зависимости $\varepsilon^{o'}$ — pH.

Из-за большой чувствительности изучаемой системы к следам кислорода эксперимент проводился в специальной герметичной цельноспаянной установке (см. рис. 1) в атмосфере очищенного инертного газа (аргона).

Ализарин S очищали двойной перекристаллизацией из воды. Восстановление красителя производили на платиновом катализаторе в течение 10 час. В ячейку 6 заливали определенное количество окисленной формы красителя ($C \approx 10^{-4}$ мол/л) в 0,1 N HCl. Раствор освобождался от кислорода в течение 4—5 час., к нему из сосуда 2 прибавляли эквивалентное количество восстановленной формы ализарина S, и затем раствор титровали 0,2 N NaOH. Ионная сила поддерживалась равной $\mu = 0,1$ добавлением KCl. Измерительная цепь была составлена по обычной схеме. В качестве нуль-инструмента использовался лабораторный pH-метр ЛПУ-01. Для спектрофотометрических измерений из очищенного красителя по точ-

ной навеске готовился исходный раствор ализарина S ($C = 1,59 \cdot 10^{-3}$ мол/л), из которого готовились рабочие растворы ($C = 1,59 \cdot 10^{-3}$ мол/л). pH растворов задавался с помощью ацетатных и глициновых буферов. Постоянство ионной силы растворов $\mu = 0,1$ достигалось добавлением KCl. Измерения производили на спектрофотометре СФ-4А.

Экспериментально полученная зависимость окислительного напряжения $\epsilon^{0'}$ от pH раствора представлена на рис. 2. Общий ход кривой соответствует закономерностям, которые следуют из уравнения (1). Для кривых зависимости $\epsilon^{0'}$ — pH существуют правила (^{8, 9}), согласно которым каждая новая ступень диссоциации окисленной формы уменьшает тангенс

угла наклона (угловой коэффициент) кривой на $v/2$, а диссоциация продуктов восстановленной формы настолько же увеличивает его. Из анализа экспериментальной зависимости кривой $\epsilon^{0'}$ — pH следует, что константы диссоциации протоногенных групп ализарина S и лейкоализарина S располагаются по величине в ряд: $K_{r_1} > K_{o_1} > K_{r_2} > K_{o_2} > K_{r_3} > K_{r_4}$. В соответствии с такой последовательностью диссоциации угловые коэффициенты линейных участков кривой $\epsilon^{0'}$ — pH, согласно уравнению (1), должны иметь значения: 0, $+v/2$, 0, $+v/2$, 0, $+v/2$, $+v$, что и наблюдается в действительности (рис. 2).

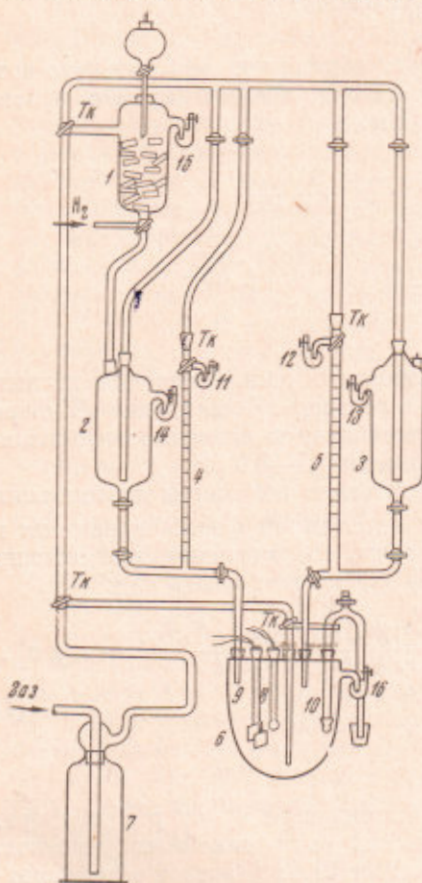


Рис. 1

Рис. 1. Общий вид установки для потенциметрических измерений. 1 — сосуд для получения восстановленной формы; 2 — сосуд для хранения восстановленной формы; 3 — сосуд для титрующего реагента; 4, 5 — бюретки; 6 — ячейка для потенциметрических измерений; 7 — сатуратор; 8 — стеклянный электрод; 9 — платиновые электроды; 10 — соединительный мостик; 11, 12, 13, 14, 15 — гидравлические затворы отдельных частей установки; T — трехходовые краны

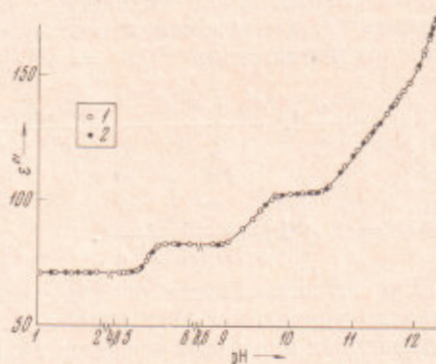


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость окислительного напряжения $\epsilon^{0'}$ от pH раствора. 1 — экспериментально полученные значения; 2 — значения, рассчитанные по уравнению (1). В интервалах pH (2,0—4,8) и (6,0—8,6) функция $\epsilon^{0'}$ — pH сохраняется линейной

Константы протолитической диссоциации ализарина S и лейкоализарина S были найдены графически по точкам пересечения соответствующих прямолинейных участков. Значения констант уточнялись последовательным подбором величин, незначительно отличающихся от найденных графически, так, чтобы теоретически рассчитанная и экспериментально полученная зависимости $\epsilon^{0'}$ — pH совпадали наилучшим образом.

Таблица 1

Значения констант диссоциации ализарина S и лейкоализарина S

Метод	pK_{r_1}	pK_{o_1}	pK_{r_2}	pK_{o_2}	pK_{r_3}	pK_{r_4}	Источник
Потенциометрический	5,20	5,55	8,90	9,75	10,65	11,90	Наши данные
Спектрофотометрический		$5,54 \pm 0,03$		$9,80 \pm 0,05$			* * *
Потенциометрический	4,14	4,55					(6)
Спектрофотометрический		5,55		9,60			(11)
То же		5,54		11,01			(12)
» »		8,18		11,96			(13)
» »		5,76		10,78			(14)

Для проверки правильности найденных значений констант диссоциации окисленной формы был применен спектрофотометрический метод. Спектры поглощения ализарина S были сняты в области 300—700 м μ в интервале pH 1,0—12,5. Как показали эти измерения, однозарядный анион ализарина S имеет полосу поглощения с максимумом при длине волны λ 420 м μ ($\epsilon = 6,18 \cdot 10^3$ л/моль·см). Двухзарядный анион красителя имеет две полосы поглощения, максимумы которых лежат при λ 395 м μ ($\epsilon = 12,30 \cdot 10^3$ л/моль·см) и λ 518 м μ ($\epsilon = 8,69 \cdot 10^3$ л/моль·см). Трехзарядные ионы полностью ионизированного красителя имеют широкую полосу поглощения с максимумом при λ 558 м μ ($\epsilon = 17,45 \cdot 10^3$ л/моль·см). С помощью этих спектров по известным методам ⁽¹⁰⁾ были рассчитаны константы K_{o_1} и K_{o_2} .

В табл. 1 приведены полученные нами и взятые из литературы значения констант диссоциации окисленной и лейкоформы ализарина S.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Ждапова

Поступило
12 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. H. Furman, K. J. Stone, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3055 (1948). ² R. Jill, T. J. Stonehill, J. Chem. Soc., **1952**, 1845. ³ И. А. Церковницкая, В. Н. Ермаков, ЖАХ, **20**, 668 (1965). ⁴ W. M. Clark, Chem. Rev., **2**, 127 (1925). ⁵ W. M. Clark, V. Cohen et al., Bull. Hyg. Lab., U.S.P.H.S., № 151 (1928). ⁶ H. W. Meyer, W. D. Treadwell, Helv. chim. acta, **35**, 1444 (1952). ⁷ М. С. Захарьевский, Окредметрия, 1967, стр. 48. ⁸ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 532 (1957). ⁹ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, ЖФХ, **32**, 1280 (1958). ¹⁰ Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, Под ред. В. М. Вдовенко, 1964. ¹¹ А. К. Бабко, Наук. зап. Киев. унив., **3**, 49 (1937). ¹² L. Sacconi, J. Phys. Coll. Chem., **54**, 829 (1950). ¹³ J. F. Hüttig, Zs. phys. Chem., **87**, 129 (1914). ¹⁴ О. В. Конькова, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. хим. реактивов, **28**, 154 (1966).