

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ,  
Н. М. ОКУНЬ, А. М. АНТОНОВА

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С АДДЕНДАМИ, СОСТАВЛЯЮЩИМИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНУЮ СИСТЕМУ

Метод относительного потенциала (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) находит широкое применение для исследования комплексообразования с ионами переменной валентности. В предлагаемой работе этот метод применен для изучения комплексообразования металлов III группы с ализарином S ( $H_2R_6^-$ ) и лейкоализарином S ( $H_4R_7^-$ ). Из-за большой чувствительности исследуемой системы к следам кислорода эксперимент проводился в специальной установке в атмосфере очищенного инертного газа (аргона) (<sup>3</sup>). Рабочие растворы красителя и лейкокрасителя имели концентрации  $1,0 \cdot 10^{-4}$  мол/л. Концентрации исходных растворов солей  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Ga_2(SO_4)_3$ ,  $In(NO_3)_3$  были равны  $1,0 \cdot 10^{-3}$  мол/л.

Окислительный потенциал системы ализарин S — лейкоализарин S является сложной функцией от pH (<sup>3</sup>). При изучении комплексообразования в системе ализарин S — лейкоализарин S —  $M^{3+}$  ( $M^{3+}$  — катион алюминия, галлия или индия) исследование проводилось при избыточном содержании ионов  $M^{3+}$  ( $[M^{3+}] : [\text{краситель}] + [\text{лейкокраситель}] = 4:1$ ), что позволило исключить наложение зависимости  $\varphi$  — pH системы краситель — лейкокраситель на кривые аналогичной зависимости в присутствии ионов металлов. Кривые зависимости  $\varphi$  — pH состоят из трех участков (см. рис. 1, 1, 3, 4), первый из которых характеризуется угловым наклоном —  $\theta$ , второй имеет наклон —  $\theta/2$ , а третий —  $3/2\theta$ . Сравнение кривых  $\varphi$  — pH системы ализарин S — лейкоализарин S (рис. 1, кривая 2) и систем ализарин S — лейкоализарин S —  $M^{3+}$  (рис. 1, кривые 1, 3, 4) показывают, что первые участки с наклоном —  $\theta$  смещаются и идут параллельно друг другу. Наблюдаемые изменения потенциала красителя в присутствии ионов металлов в кислой области обусловлены образованием комплексов и координацией катионами  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  анионов  $H_2R_6^-$  ализарина S и  $H_4R_7^-$  лейкоализарина S, и находятся в согласии с нашими спектрофотометрическими данными (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Дальнейший ход кривых  $\varphi$  — pH систем ализарин S — лейкоализарин S —  $M^{3+}$  может быть вызван изменением состава комплексов или их

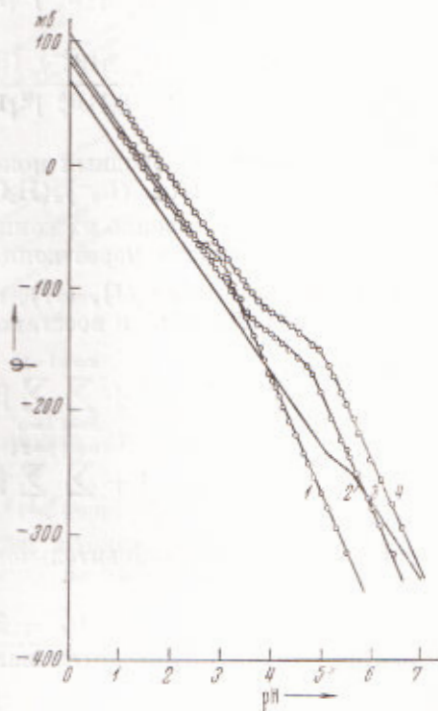
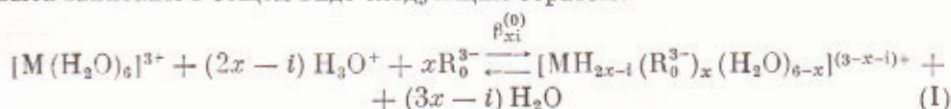
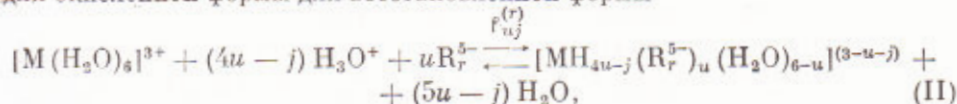


Рис. 1. Зависимости окислительного потенциала  $\varphi$  от pH для систем: ализарин S — лейкоализарин S (2); ализарин S — лейкоализарин S —  $Ga^{3+}$  (1); то же —  $Al^{3+}$  (3); то же —  $In^{3+}$  (4)

протолитической диссоциацией. Поскольку металлы III группы с ализарином S и его лейкоформой образуют только одноядерные комплексы ( $4-7$ ), то реакции комплексообразования в исследуемых системах могут быть записаны в общем виде следующим образом:



для окисленной формы для восстановленной формы



где  $x, u = 0, 1, \dots, 6$ ;  $i = 0, 1, \dots, 2x$  и  $j = 0, 1, \dots, 4u$ . Константы, соответствующие этим равновесиям, имеют вид:

$$\beta_{xi}^{(0)} = \frac{[MH_{2x-i}(R_0^{3-})_x(H_2O)_{6-x}]}{[M(H_2O)_6][R_0^{3-}]^x [H_3O^+]^{2x-i}} \equiv \frac{C_{xi}^{(0)}}{C_M C_{R_0}^x h^{2x-i}}; \quad (1)$$

$$\beta_{uj}^{(r)} = \frac{[MH_{4u-j}(R_r^{5-})_u(H_2O)_{6-u}]}{[M(H_2O)_6][R_r^{5-}]^u [H_3O^+]^{4u-j}} \equiv \frac{C_{uj}^{(r)}}{C_M C_{R_r}^u h^{4u-j}}, \quad (2)$$

где  $h$  — активность водородных ионов;  $\beta_{xi}^{(0)}$  и  $\beta_{uj}^{(r)}$  — константы образования комплексов  $[MH_{2x-i}(R_0^{3-})_x(H_2O)_{6-x}]$  и  $[MH_{4u-j}(R_r^{5-})_u(H_2O)_{6-u}]$ , а  $C_{xi}^{(0)}$  и  $C_{uj}^{(r)}$  — соответственно их концентрации. Выразив концентрации всех комплексов в растворе через концентрации  $R_0^{3-}$  ( $C_{R_0}^{3-}$ ) и  $R_r^{5-}$  ( $C_{R_r}^{5-}$ ) и константы равновесий (I), (II), получим выражения для общих концентраций окисленной  $C_0$  и восстановленной  $C_r$  форм красителя:

$$C_0 = C_{R_0}^{3-} \left( 1 + \sum_{x=0}^{x=6} \sum_{i=0}^{i=12} \beta_{xi}^{(0) 1/x} C_M^{1/x} h^{(2x-i)/x} C_{xi}^{(0) (x-1)/x} \right), \quad (3)$$

$$C_r = C_{R_r}^{5-} \left( 1 + \sum_{u=0}^{u=6} \sum_{j=0}^{j=24} \beta_{uj}^{(r) 1/u} C_M^{1/u} h^{(4u-j)/u} C_{uj}^{(r) (u-1)/u} \right). \quad (4)$$

Для окислительно-восстановительного равновесия ализарин S — лейкоализарин S:



уравнение окислительного потенциала имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\vartheta}{2} \lg \frac{C_{R_0}^{3-}}{C_{R_r}^{5-}}. \quad (5)$$

Подставляя в уравнение (5) значения  $C_{R_0}^{3-}$  из (3) и  $C_{R_r}^{5-}$  из (4) получим:

$$\begin{aligned} \varphi = \varphi^0 + \frac{\vartheta}{2} \lg \frac{C_0}{C_r} + \\ + \frac{\vartheta}{2} \lg \left( \left( 1 + \sum_{u=0}^{u=6} \sum_{j=0}^{j=24} \beta_{uj}^{(r) 1/u} C_M^{1/u} h^{(4u-j)/u} C_{uj}^{(r) (u-1)/u} \right) \times \right. \\ \left. \times \left( 1 + \sum_{x=0}^{x=6} \sum_{i=0}^{i=12} \beta_{xi}^{(0) 1/x} C_M^{1/x} h^{(2x-i)/x} C_{xi}^{(0) (x-1)/x} \right)^{-1} \right). \quad (6) \end{aligned}$$

Таким образом, окислительный потенциал исследуемой системы зависит от общих концентраций окисленной и восстановленной форм красителя, концентрации свободных ионов металла, концентрации водородных ионов.

При условии  $C_M = \text{const}$  графическое изображение уравнения (6) представляет собой поверхность в трехмерном пространстве. Сечения этой поверхности по одному из параметров, при условии постоянства остальных, должны дать кривые, состоящие из линейных участков, соединенных плавными изгибами. На линейном участке кривой зависимости окислительного потенциала соответствующего параметра ( $\text{pH}$ ,  $\text{p}C_0$  или  $\text{p}C_r$ ), по крайней мере концентрации двух комплексов (если происходит одно-

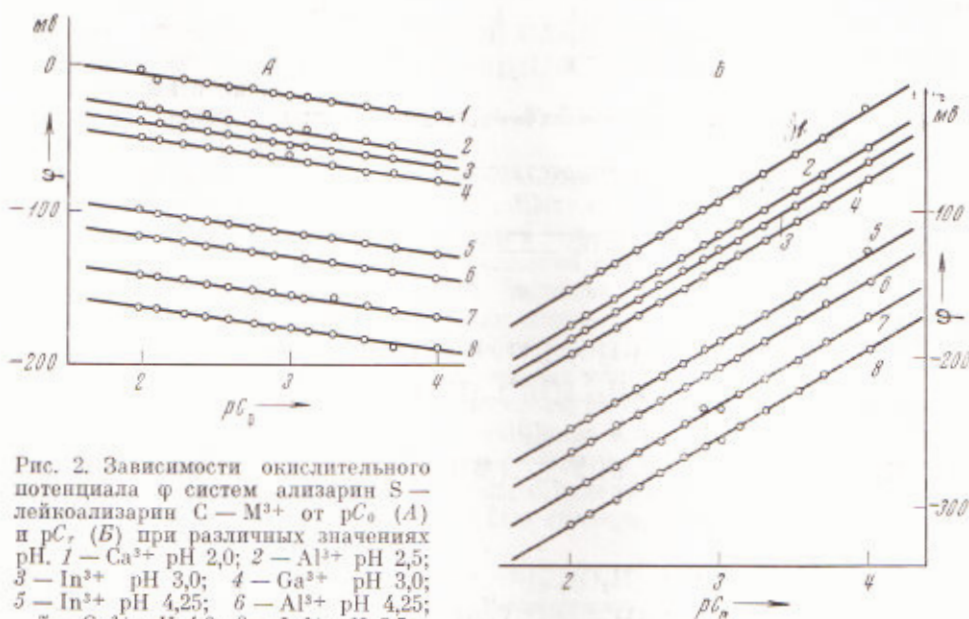


Рис. 2. Зависимости окислительного потенциала  $\phi$  систем ализарин S — лейкоализарин C —  $M^{3+}$  от  $\text{p}C_0$  (A) и  $\text{p}C_r$  (B) при различных значениях  $\text{pH}$ . 1 —  $\text{Ca}^{3+}$   $\text{pH}$  2,0; 2 —  $\text{Al}^{3+}$   $\text{pH}$  2,5; 3 —  $\text{In}^{3+}$   $\text{pH}$  3,0; 4 —  $\text{Ga}^{3+}$   $\text{pH}$  3,0; 5 —  $\text{In}^{3+}$   $\text{pH}$  4,25; 6 —  $\text{Al}^{3+}$   $\text{pH}$  4,25; 7 —  $\text{Ga}^{3+}$   $\text{pH}$  4,0; 8 —  $\text{In}^{3+}$   $\text{pH}$  5,5

временное комплексообразование обеих форм красителя), должны значительно превышать все остальные слагаемые, стоящие под знаком суммы в уравнении (6), т. е. на линейном участке

$$C_0 \approx [\text{MH}_{2x-i}(\text{R}_0^3)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}] \equiv C_{xi}^{(0)};$$

Учитывая эти приближенные равенства, найдем частные производные окислительного потенциала  $\phi$  по каждому из параметров при условии постоянства остальных:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \text{pH}}\right)_{\text{p}C_0, \text{p}C_r} = \frac{\phi}{2} \left(\frac{2x-i}{x} - \frac{4u-i}{u}\right); \quad (7)$$

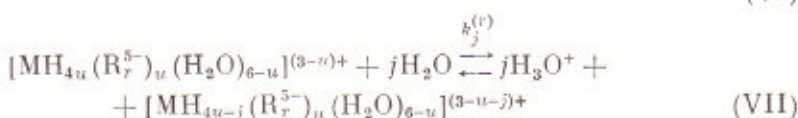
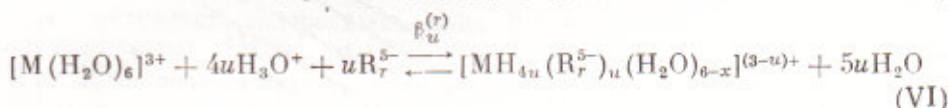
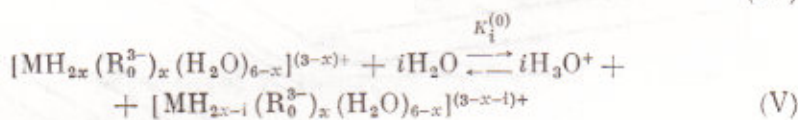
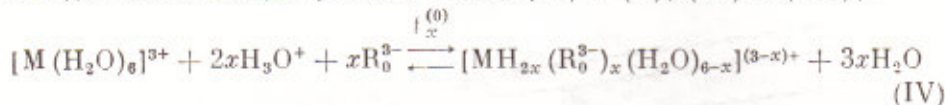
$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \text{p}C_0}\right)_{\text{pH}, \text{p}C_r} = -\frac{\phi}{2x}; \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial \text{p}C_r}\right)_{\text{pH}, \text{p}C_0} = \frac{\phi}{2u}. \quad (8)$$

Для установления состава образующихся комплексов были изучены зависимости окислительного потенциала  $\phi$  от  $\text{p}C_0$  и  $\text{p}C_r$  при выбранных значениях  $\text{pH}$ , которые отвечают линейным участкам кривой  $\phi - \text{pH}$  (см. рис. 2). Эти зависимости выражаются прямыми линиями с наклонами  $-\phi/4$  (кривые  $\phi - \text{p}C_0$ ) и  $+\phi/2$  (кривые  $\phi - \text{p}C_r$ ). Подстановка найденных значений угловых коэффициентов (наклонов) в уравнения (8) соответственно дает  $x=2$ ,  $u=1$  во всем исследованном интервале  $\text{pH}$ , что согласуется с результатами наших спектрофотометрических исследований (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Постоянство значений  $u$  и  $x$  означает, что число ядер ализарина S и его лейкоформы в комплексе сохраняется неизменным. Сходство кривых зависимости  $\phi - \text{pH}$  для систем ализарин S — лейкоализарин S —  $M^{3+}$  (рис. 1, 1, 3, 4) с кривой аналогичной зависимости системы краситель — лейкокраситель (рис. 1, 2) позволяет объяснить ход первых кривых протолитической диссоциацией координированных в комплекс адден-

Таблица 1\*

| Комплексообразующий ион | $\lg(\beta_1^{(r)}/\beta_2^{(0)1/2})$ | $pK_1^{(r)}$ | $-\lg K_1^{(0)}K_2^{(0)}$ |
|-------------------------|---------------------------------------|--------------|---------------------------|
| Al                      | 0,60<br>0,55                          | 3,6<br>3,6   | 9,5<br>9,6                |
| Ga                      | 0,36<br>0,40                          | 2,5<br>4,4   | 6,0<br>5,9                |
| In                      | 1,16<br>1,25                          | 3,75<br>3,80 | 10,2<br>10,1              |

\*Числа над чертой—потенциометрический метод, под чертой—спектрофотометрический (\*, 2),  
ем на два составляющих (соответственно (IV) и (V), (VI) и (VII)):



Принимая такую последовательность процессов, преобразуем (6) с учетом равновесий (I), (II), (IV) — (VII), введя соответствующие им константы  $\beta_{xi}^{(0)}$ ,  $\beta_{uj}^{(r)}$ ,  $\beta_x^{(0)}$ ,  $\beta_u^{(r)}$ ,  $K_1^{(0)}$ ,  $K_j^{(r)}$  значения  $x = 2$ ,  $u = 1$  (при  $C_0 = C_r$ ):

$$\varphi' = \varphi^0 + \frac{\theta}{2} \lg \frac{\beta_1^{(r)} C_x^{1/2} (h^4 + h^3 K_1^{(r)} + h^2 K_1^{(r)} K_2^{(r)} + \dots + K_1^{(r)} K_2^{(r)} K_3^{(r)} K_4^{(r)})}{\beta_2^{(0)1/2} C_2^{(0)1/2} (h^2 + h K_1^{(0)} + K_1^{(0)} K_2^{(0)})} \quad (9)$$

Уравнение (9) будет соответствовать экспериментальной зависимости, если принять, что  $j$  принимает значения 0,1; а  $i = 0,2$ . Последнее возможно, если отщепление ионов водорода от каждого координированного аниона  $H_2R_0^-$  ализарина S происходит практически одновременно. Возможность такой диссоциации была показана нами на основании рассмотрения вероятной структуры комплекса  $[M(H_2R_0^-)_2(H_2O)_4]^{+}$  (\*). В табл. 1 приведены значения констант протолитической диссоциации комплексов, найденные графически с помощью кривой  $\varphi - pH$  и спектрофотометрическим методом (\*, 2). Сравнение кривых  $\varphi - pH$  систем ализарин S — лейкоализарин S и ализарин S — лейкоализарин S —  $M^{2+}$  позволяет также найти величину отношения  $\beta_1^{(r)}/\beta_2^{(0)1/2}$  (см. табл. 1).

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
8 II 1971

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, В сборн. Химия и термодинамика растворов, 1964, стр. 184. 2 М. С. Захарьевский, Оксфордметрия, 1967.  
3 Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Н. М. Асадуллина, ДАН, 193, 831 (1970). 4 Б. П. Никольский, Н. М. Окунь и др., Вестн. Ленингр. ун-та, в. 1, № 4 (1971). 5 Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Н. М. Окунь, ДАН, 198, № 4 (1971). 6 Roshan Sal Seth, A. K. Deu, J. Pract. Chem., 19, 296 (1963). 7 С. Н. Дроздова, М. З. Ямпольский, ЖНХ, 15, 595 (1970).