

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ,
Л. А. ПОЛЯНСКАЯ, Н. П. КИСЕЛЕВА, Г. Ф. ПУСТАРНАКОВА

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕЙКО-НЕЙТРАЛЬНОГО КРАСНОГО В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методом окислительного потенциала в работе ⁽¹⁾ определены близкие по значению константы диссоциации нейтрального красного I и лейко-нейтрального красного II. Настоящее исследование проведено с целью определения констант диссоциации II независимым спектрофотометрическим методом и уточнения схемы его протолитической диссоциации. Низкий окислительный потенциал системы I—II и, как следствие, подверженность II окислению кислородом воздуха предъявили особые требования к методике эксперимента. Цельнопаянная стеклянная установка, принципиальная схема которой описана ранее ^(2, 3), позволяет осуществить все операции (восстановление красителя, приготовление раствора II заданной кислотности и ионной силы, контроль pH, переливание раствора в съемную кювету) в атмосфере инертного газа. Измерения выполнены на спектрофотометре с кварцевой оптикой СФ-4А, снабженном приспособлением для термостатирования растворов при температуре $t = 25 \pm 0,1^\circ \text{C}$. Воспроизводимость значений оптической плотности составляла около 0,8%. Растворы II приготавливались либо восстановлением I на платиновом катализаторе при различных значениях pH, либо сливанием стандартного раствора с буфером. Для определения молярных коэффициентов поглощения II необходимо было в первом случае учесть адсорбцию лейкоформы на массе катализатора, причем истинная концентрация II определялась переводом II в окисленное состояние I*. Электронные спектры поглощения II изучены в области pH 1—12 для ионной силы I равной 1 и 0,01 и концентрации $C = 2 \cdot 10^{-5}$ мол/л (рис. 1). Характер изменения спектра с pH показывает наличие двух протолитических равновесий, которые в соответствии

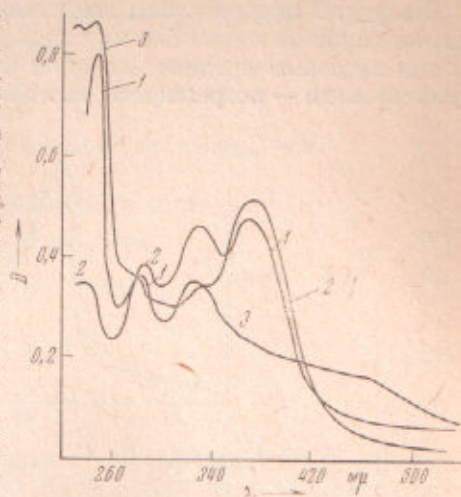
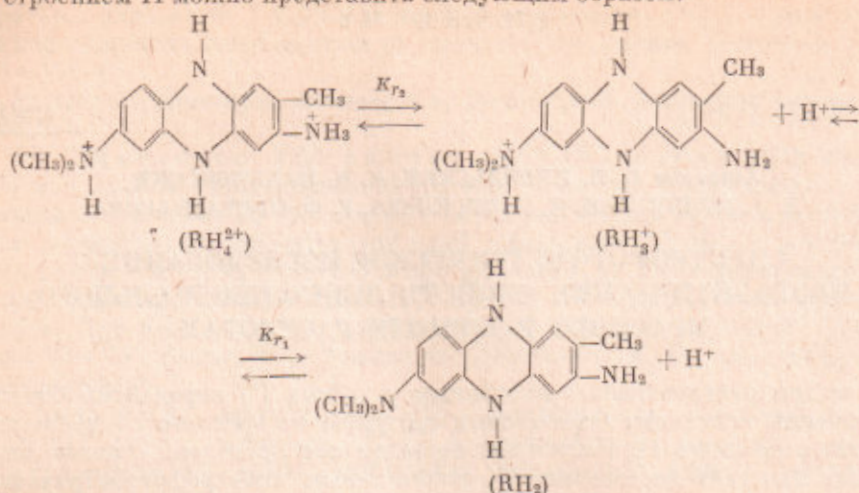


Рис. 1. Электронные спектры поглощения лейко-нейтрального красного в водных растворах при различных значениях pH: 1—2,86, 2—4,76, 3—7,47. Концентрация $C = 2 \cdot 10^{-5}$ мол/л, ионная сила $I = 1$.

* В области pH 2,5—7 при контакте с кислородом воздуха лейко-нейтральный красный переходит в промежуточный продукт, обладающий сильной флуоресценцией. Предварительное изучение флуоресцентного вещества, проведенное нами, показало, что лейко-форма в условиях, исключающих контакт с кислородом, не переходит в флуоресцентное вещество и что оно не образуется при смешении нейтрально-красного с лейко-формой.

со строением II можно представить следующим образом:



Характеристики основных полос поглощения протолитических форм II приведены в табл. 1.

На рис. 2 представлены зависимости молярного коэффициента поглощения на длине волны 330 мμ от pH для I равной 0,01 и 1. Сплошными линиями показаны средние значения молярных коэффициентов поглощения, пунктирными — погрешность определения, оцененная в 2%.

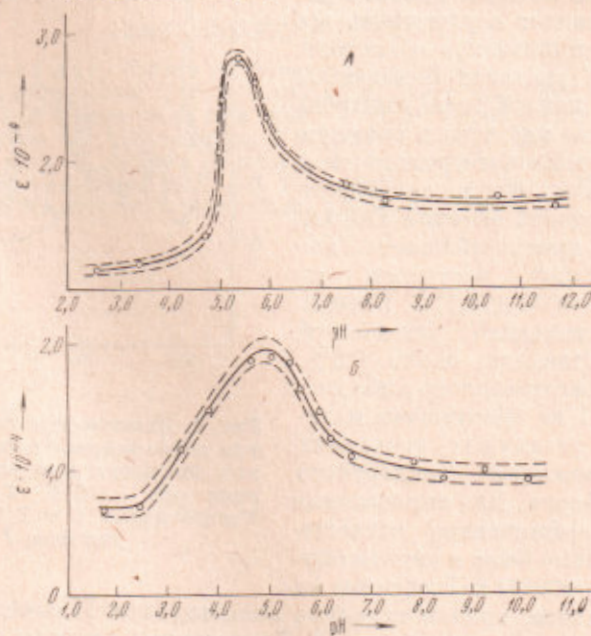


Рис. 2. Зависимость молярного коэффициента поглощения ϵ на длине волны $\lambda = 330$ мμ от pH для водных растворов лейко-нейтрального красного при ионной силе $I = 0,01$ (А) и ионной силе $I = 1$ (Б)

Оптическая плотность D раствора II определяется выражением

$$D = \epsilon C l = \epsilon_{\text{RH}_4^{2+}} C_{\text{RH}_4^{2+}} l + \epsilon_{\text{RH}_3^+} C_{\text{RH}_3^+} l + \epsilon_{\text{RH}_2} C_{\text{RH}_2} l, \quad (1)$$

где ϵ_i — молярные коэффициенты поглощения протолитических форм II, C_i — концентрации протолитических форм II, связанные с общей концент-

рацией II C соотношением

$$C = C_{\text{RH}_4^{2+}} + C_{\text{RH}_3^+} + C_{\text{RH}_2} \quad (2)$$

Уравнение (1) может быть преобразовано:

$$D = \left(\varepsilon_{\text{RH}_4^{2+}} + \frac{K_{r_2} \varepsilon_{\text{RH}_3^+}}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_{r_1} K_{r_2} \varepsilon_{\text{RH}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) Cl \left/ \left(1 + \frac{K_{r_2}}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_{r_1} K_{r_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) \right. \quad (3)$$

где a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе и

$$K_{r_1} = C_{\text{RH}_2} a_{\text{H}^+} / C_{\text{RH}_3^+} \quad (4)$$

$$K_{r_2} = C_{\text{RH}_3^+} a_{\text{H}^+} / C_{\text{RH}_4^{2+}} \quad (5)$$

константы диссоциации

Существует несколько расчетных методов определения констант диссоциации по зависимости $D - \text{pH}$ ($\varepsilon - \text{pH}$) (4). Мы воспользовались методами Анга (5) и Тамера — Фойгта (6). Зависимость $\varepsilon - \text{pH}$ в области преобладания формы RH_3^+ имеет экстремум. По Ангу, на кривой $\varepsilon - \text{pH}$ выбираются точки, лежащие на наклонных участках, имеющие общую ординату (ε) и разные абсциссы, отвечающие двум значениям активности водородных ионов a_1 и a_2 . Из уравнений (1) и (3) для сопряженных растворов с активностями ионов водорода a_1 и a_2 следует:

$$a_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_{\text{RH}_4^{2+}}) + a_1 K_{r_2} (\varepsilon - \varepsilon_{\text{RH}_3^+}) + K_{r_1} K_{r_2} (\varepsilon - \varepsilon_{\text{RH}_2}) = 0, \quad (6)$$

$$a_2^2 (\varepsilon - \varepsilon_{\text{RH}_4^{2+}}) + a_2 K_{r_2} (\varepsilon - \varepsilon_{\text{RH}_3^+}) + K_{r_1} K_{r_2} (\varepsilon - \varepsilon_{\text{RH}_2}) = 0. \quad (7)$$

Функции Анга P и Q определяются следующим образом:

$$P = (\varepsilon - \varepsilon_{\text{RH}_2}) (a_1 + a_2) / a_1 a_2, \quad (8)$$

$$Q = (\varepsilon_{\text{RH}_3^+} - \varepsilon) / (a_1 + a_2). \quad (9)$$

Тогда

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{RH}_4^{2+}} + K_{r_2} Q, \quad (10)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{RH}_3^+} - K_{r_1} P. \quad (11)$$

Из наклона экспериментальной зависимости $\varepsilon - P$ определяется K_{r_1} и $\varepsilon_{\text{RH}_3^+}$. K_{r_2} определяется либо из уравнений (9) и (10), либо из экспериментальной зависимости $\varepsilon - Q$.

Таблица 1

Характеристики основных полос поглощения (положение полосы и молярный коэффициент поглощения ε) протолитических форм лейко-нейтрального красного II при ионной силе $I = 0,01$

Протолит. формы II	λ_1 , мμ	$\varepsilon_1 \cdot 10^{-4}$	λ_2 , мμ	$\varepsilon_2 \cdot 10^{-4}$	λ_3 , мμ	$\varepsilon_3 \cdot 10^{-4}$
RH_4^{2+}	250	4,1	280	0,6	365—370	1,0
RH_3^+	300	1,2	330	2,0	380—390	1,2
RH_2	285	3,5				

Уравнения для определения констант диссоциации по Тамеру — Фойгту получаются при дифференцировании (3) по pH и несложных преобразований выражения для точки экстремума:

$$K_{r_1} K_{r_2} = a_0^2 \frac{\varepsilon_{\text{экс}} - \varepsilon_{\text{RH}_4^{2+}}}{\varepsilon_{\text{экс}} - \varepsilon_{\text{RH}_3^+}}, \quad (12)$$

$$K_{r_2} = \frac{1}{\varepsilon_{\text{экс}} - \varepsilon} [(\varepsilon - \varepsilon_{\text{РН}_4^{2+}}) a_{\text{H}^+} - a_0 (\varepsilon_{\text{экс}} - \varepsilon)] + \frac{a_0}{\varepsilon_{\text{экс}} - \varepsilon} \left[\frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\text{РН}_3^+}) (\varepsilon_{\text{экс}} - \varepsilon_{\text{РН}_4^{2+}})}{\varepsilon_{\text{экс}} - \varepsilon_{\text{РН}_3^+}} \frac{a_0}{a_{\text{H}^+}} - \varepsilon_{\text{экс}} - \varepsilon_{\text{РН}_3^+} \right], \quad (13)$$

где ε — молярный коэффициент поглощения раствора, имеющего активность ионов водорода a_{H^+} , произвольно выбираемую на кривой ε — pH, ε_0 — экстремальный коэффициент поглощения раствора с активностью водородных ионов a_0 . Результаты определения констант диссоциации обоими методами представлены в табл. 2. Анализ погрешностей показал, что значения pK

Таблица 2
Константы диссоциации лейко-нейтрального красного

Метод	I	pK_{r_1}	pK_{r_2}
Тамера — Фойгта	0,01	$6,1 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,3$
	1	$6,4 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,3$
Анга	1	$6,2 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,3$
Потенциометрические данные (2)	0,01	$6,2 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$
	1	$6,4 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$

диссоциации определены с интервалом $\pm 0,3$ при доверительной вероятности 90%. Константы диссоциации, полученные двумя расчетными методами, совпадают в пределах погрешности опыта и не противоречат потенциометрическим значениям.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
30 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский и др. ДАН, 194, № 6 (1970).
² Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, ЖФХ, 32, в. 7, 1506 (1958). ³ X. M. Якубов, В. В. Пальчевский, Г. Г. Селихов, Вести. Ленингр. ун-та., № 4, сер. физ. и химии, в. 1, 87 (1965). ⁴ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, В кн.: Спектрофотометрические методы в химии комплексных соединений, под ред. В. М. Вдовенко, М. — Л., 1964. ⁵ K. P. Ang, J. Phys. Chem., 62, 1109 (1958). ⁶ B. I. Thamer, A. F. Voigt, J. Phys. Chem., 56, 225 (1952).