

УДК 541.123+541.123.52

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

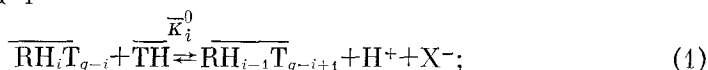
Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, Ш. К. НОРОВ,
В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ, А. А. ПЕНДИН

**О ВЗАИМОСВЯЗИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ,
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ
РЕДОКСИТОВ**

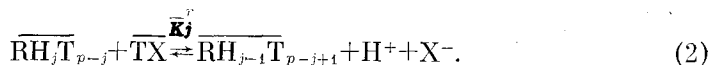
Большинство обратимых окислительно-восстановительных систем, компоненты которых обладают выраженными кислотно-основными свойствами, может быть использовано для приготовления жидких редокситов путем растворения неионизированных форм системы в малополярных органических растворителях, практически несмешивающихся с водой. Диссоциация протоногенных групп или протонизация протоноакцепторных групп приводят к образованию ионизированных форм, которые частично или полностью могут перейти в водную фазу, вследствие чего органическая фаза теряет свойства редоксита. В этом случае введение в состав органической фазы солей с большими гидрофобными катионами или анионами (удерживатель) позволяет практически полностью сохранить окислительно-восстановительную систему в органической фазе во всем диапазоне значений рН контактирующего водного раствора. В качестве удерживателя могут выступать высшие жирные кислоты или тетраалкиламмониевые соли (ТХ).

Задача настоящего исследования заключалась в установлении функциональной зависимости между величиной окислительного потенциала ф полувосстановленного редоксита и параметрами, характеризующими его кислотно-основные превращения. Протолитическая диссоциация окислительно-восстановительной системы в органической фазе в присутствии гидрофобного катиона может быть отождествлена с обменной реакцией, когда ион водорода замещается гидрофобным катионом удерживателя ТХ. Пусть окисления и восстановления формы редоксита содержат соответственно q и p протоногенных групп. Ступенчатому процессу обмена иона водорода на катион удерживателя отвечают равновесия (X^- — анион одноосновной кислоты):

а) окисленная форма



б) восстановленная форма

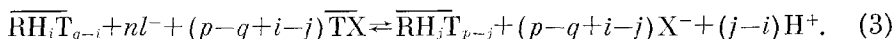


Черта сверху означает принадлежность к фазе редоксита, отсутствие ее — к контактирующему водному раствору;

$$\overline{K}_i^0 = \frac{h[X^-][\overline{RH_{i-1} T_{q-i+1}}]}{[\overline{TX}][\overline{RH_i T_{q-i}}]} \quad \text{и} \quad \overline{K}_j^r = \frac{h[X^-][\overline{RH_{j-1} T_{p-j+1}}]}{[\overline{TX}][\overline{RH_j T_{p-j}}]}$$

ступенчатые кажущиеся константы обмена окисленной и восстановленной форм редоксита соответственно, где h — активность ионов водорода, [] означают равновесные концентрации. Окислительно-восстановительное равновесие между сосуществующими протолитическими формами в фазе редоксита с учетом условия электронейтральности каждой из фаз, когда

$n=p-q$, можно представить уравнением



Уравнение окислительного потенциала полувосстановленного редоксита, т. е. редоксита с равными концентрациями окисленной (\overline{C}_o) и восстановленной (\overline{C}_r) форм, отражающее обменные процессы (1) и (2) и равновесие (3), имеет вид

$$\varphi = \varphi_0' + \frac{\nu}{n} \lg \left\{ [\overline{\text{TX}}]^p \prod_p \overline{K}_p^r + [\overline{\text{TX}}]^{p-1} [\text{X}^-] h \prod_{p-1} \overline{K}_{p-1}^r + \dots \right. \\ \left. \dots + [\overline{\text{TX}}] [\text{X}^-]^{p-1} h^{p-1} \overline{K}_1^r + h^p [\text{X}^-]^p \right\} / \left\{ \left([\overline{\text{TX}}]^q \prod_q \overline{K}_q^o + \right. \right. \quad (4)$$

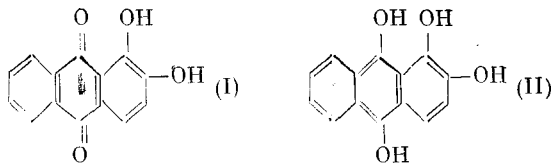
$$\left. + [\overline{\text{TX}}]^{q-1} [\text{X}^-] h \prod_{q-1} \overline{K}_{q-1}^o + \dots + [\overline{\text{TX}}] [\text{X}^-]^{q-1} h^{q-1} \overline{K}_1^o + h^q [\text{X}^-]^q \right) \cdot [\text{X}^-]^{p-q} \Big\},$$

$$\varphi_0' = \varphi_0 + \frac{\nu}{n} \lg \frac{\prod_q \overline{K}_q^o}{\prod_p \overline{K}_p^r},$$

где φ_0 — стандартный окислительный потенциал редоксита; n — число электронов; $[\overline{\text{TX}}]$ и $[\text{X}^-]$ — концентрации удерживателя в органической фазе и аниона X^- в контактирующем водном растворе соответственно.

Согласно уравнению [4], окислительный потенциал φ полувосстановленного редоксита зависит от рН и концентрации аниона X^- в равновесной водной фазе и от концентрации удерживателя TX в органической фазе. Если $[\overline{\text{TX}}] > \overline{C}_o + \overline{C}_r$ и концентрацию аниона X^- в контактирующем с редокситом водном растворе поддерживать постоянной, то экспериментальные кривые зависимости φ — рН можно интерпретировать с помощью правил Кларка (4). Обменные процессы (1) и (2) вносят свои особенности в применение этих правил к редокситам. Например, координаты точек пересечения продолжений двух соседних линейных участков кривой зависимости окислительного потенциала φ от рН равновесной водной фазы представляют собой произведение $\overline{K}_{i(j)} [\overline{\text{TX}}] / [\text{X}^-]$, откуда и может быть найдено значение $\overline{K}_{i(j)}$. Из уравнения (4) следует, что окислительный потенциал φ полностью протонированного редоксита ($h \gg \overline{K}_1^r, \overline{K}_1^o$) зависит только от активности ионов водорода равновесной водной фазы. При контакте редоксита с достаточно щелочными водными растворами ($h < \overline{K}_p^r, \overline{K}_q^o$), когда обе формы редоксита полностью депротонированы, окислительный потенциал становится функцией концентрации (активности) аниона X^- в водной фазе.

С целью проверки корректности проведенного теоретического рассмотрения свойств жидкого редоксита, содержащего протоногенные или протонакцепторные группы, изучены свойства жидкого редоксита, представляющего собой раствор ализарина (I) и его лейкоформы (II) в дециловом спирте.



Окисленная форма редоксита концентрации $3 \cdot 10^{-3} M$ была получена прямым растворением ализарина (1) в дециловом спирте, а восстановленная — восстановлением окисленной формы током водорода на платиновом катализаторе. Полувосстановленный редоксит готовился смешением обеих форм в равных объемах. В качестве удерживателя применяли бромид тетрадецилammония (TBr), концентрация которого была в четыре раза больше общей концентрации ализарина и лейкоализарина. Ионную силу 1,0 контактирующих водных растворов поддерживали добавлением KBr. pH водного раствора изменяли прибавлением 0,1 M KOH раствора. Измерение окислительного потенциала производили в специальной герметичной установке, описанной в работе (2), в атмосфере очищенного аргона. Гладкий и сетчатый платиновый электроды помещали в фазе редоксита, а стеклянный (с водородной функцией) и вспомогательный (хлорсеребряный) электроды — в водной фазе. Для быстрого достижения межфазового равновесия гетерогенная система редоксит — водный раствор перемешивалась магнитной мешалкой. Измерения производились через 10–15 мин. после остановки мешалки.

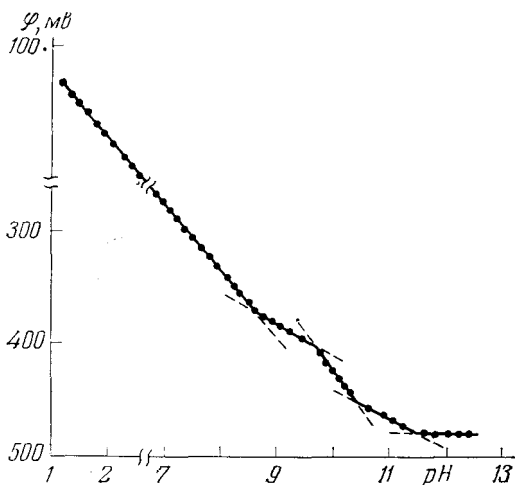


Рис. 1. Зависимость окислительного потенциала редоксита от pH контактирующего водного раствора

а лейкоализарин четырехосновную кислоту, следовало ожидать (1) проявления на кривой $\varphi - \text{pH}$ редоксита 7 линейных участков. В действительности экспериментальная кривая $\varphi - \text{pH}$ состоит из 5 участков, причем первый из них имеет большую протяженность (pH 1–8,8). При изучении системы ализарин S — лейкоализарин S (2, 3) в кислых растворах обнаружена диссоциация OH-групп обеих форм с близкими по значению константами диссоциации. Спектрофотометрическим методом нами показано, что ализарин в фазе редоксита диссоциирует в кислых растворах ($\text{p} \bar{K}_1^0 = 3,80$). Исходя из этих фактов нами было принято, что в исследуемом редоксите $\bar{K}_1^r = \bar{K}_1^0$. Обменные реакции, обусловленные одновременно протекающей диссоциацией OH-групп ализарина и лейкоализарина, не должны отражаться на ходе кривых зависимости $\varphi - \text{pH}$ редоксита, поскольку диссоциация окисленной формы уменьшает, а диссоциация восстановленной формы увеличивает угловой коэффициент кривой на величину $\sqrt{2}$ (при $n=2$). Из полного анализа экспериментальной кривой зависимости $\varphi - \text{pH}$ следует, что ступенчатые константы обмена протонных групп редоксита в окисленной и восстановленной форме располагаются по величине в ряд: $\bar{K}_1^r \approx \bar{K}_1^0 > \bar{K}_2^r > \bar{K}_2^0 > \bar{K}_3^r > \bar{K}_4^r$. В соответствии с такой последовательностью обменных процессов угловые коэффициенты линейных участков кривой $\varphi - \text{pH}$, согласно уравнению (4), должны иметь значения $-v$; $-\frac{v}{2}$; $-v$; $-\frac{v}{2}$; 0, что и наблюдается в действительности

Экспериментальная зависимость окислительного потенциала φ редоксита от pH равновесной водной фазы представлена на рис. 1. Вид кривой соответствует закономерностям, которые следуют из уравнения (4), и, в общем, сходен с кривой зависимости $\varphi - \text{pH}$ для системы ализарин S — лейкоализарин S (2), которая является водорастворимым аналогом редоксита.

Исходя из того, что ализарин представляет собой двух-,

следовало ожидать (1) проявления на кривой $\varphi - \text{pH}$ редоксита 7 линейных участков. В действительности экспериментальная кривая $\varphi - \text{pH}$ состоит из 5 участков, причем первый из них имеет большую протяженность (pH 1–8,8). При изучении системы ализарин S — лейкоализарин S (2, 3) в кислых растворах обнаружена диссоциация OH-групп обеих форм с близкими по значению константами диссоциации. Спектрофотометрическим методом нами показано, что ализарин в фазе редоксита диссоциирует в кислых растворах ($\text{p} \bar{K}_1^0 = 3,80$). Исходя из этих фактов нами было принято, что в исследуемом редоксите $\bar{K}_1^r = \bar{K}_1^0$. Обменные реакции, обусловленные одновременно протекающей диссоциацией OH-групп ализарина и лейкоализарина, не должны отражаться на ходе кривых зависимости $\varphi - \text{pH}$ редоксита, поскольку диссоциация окисленной формы уменьшает, а диссоциация восстановленной формы увеличивает угловой коэффициент кривой на величину $\sqrt{2}$ (при $n=2$). Из полного анализа экспериментальной кривой зависимости $\varphi - \text{pH}$ следует, что ступенчатые константы обмена протонных групп редоксита в окисленной и восстановленной форме располагаются по величине в ряд: $\bar{K}_1^r \approx \bar{K}_1^0 > \bar{K}_2^r > \bar{K}_2^0 > \bar{K}_3^r > \bar{K}_4^r$. В соответствии с такой последовательностью обменных процессов угловые коэффициенты линейных участков кривой $\varphi - \text{pH}$, согласно уравнению (4), должны иметь значения $-v$; $-\frac{v}{2}$; $-v$; $-\frac{v}{2}$; 0, что и наблюдается в действительности

(рис. 1). Ступенчатые константы обмена иона водорода редоксита на катион тетрадециламмония ($\bar{K}_{i(j)} = h[X^-]/[\overline{TX}]$) были найдены графически по координатам точек пересечения двух соседних линейных участков кривой. Значения констант уточнялись последовательным подбором величин, незначительно отличающихся от найденных графически с тем, чтобы теоретически рассчитанная и экспериментально полученная зависимости $\varphi - \text{pH}$ редоксита совпадали наилучшим образом. Величина \bar{K}_1^0 была найдена спектрофотометрически по зависимости оптической плотности ($\lambda_{\text{max}} = 435 \pm 2$ нм) ализарина в дециловом спирте от кислотности равновесной водной фазы при соответствующих условиях. Значения констант приведены ниже.

$\text{p}\bar{K}_1^r$	$\text{p}\bar{K}_1^0$	$\text{p}\bar{K}_2^r$	$\text{p}\bar{K}_2^0$	$\text{p}\bar{K}_3^r$	$\text{p}\bar{K}_4^r$
(3,80)	3,80	6,75	7,60	8,30	9,30

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
30 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, В кн.: Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, в. 2, Душанбе, 1973, стр. 89. ² Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Н. М. Асадулина, ДАН, т. 193, в. 4, 831 (1970). ³ Н. W. Meyer, W. D. Treadwell, Helv. chim. acta, v. 35, 1444 (1952).