ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 6

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОБРАТИМЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Б. П. Никольский и В. В. Пальчевский

Окислительный потенциал органических обратимых окислительно-восстановительных систем в большинстве случаев сложным образом зависит от активности ионов водорода в растворе. Указанное свойство обусловлено тем, что окисленная и восстановленная формы вещества способны к присоединению или отщеплению иона водорода (или гидроксила).

В начале 20-х годов почти одновременно появилось несколько исследований [1—3], положивших начало широкому количественному изучению органических окислительно-восстановительных систем. Тогда же Конантом, Каном, Физером и Курцем [4] была предложена теория, объясняющая влияние ионов водорода на окислительный потенциал этих систем. Законченный вид теория получила в работах Кларка [5,6]. Одновременно Кларк предложил и обосновал потенциометрический метод исследования протолитической диссоциации окисленной и восстановленной форм обратимых органических окислительно-восстановительных систем, основанный на изучении зависимости окислительного потенциала системы от pH раствора. Это следует из теоретических уравнений зависимости окислительного потенциала от pH раствора.

Кривая указанной зависимости (рис. 1) состоит из прямолинейных участков, соединенных друг с другом плавными изгибами. Кларк сформулировал общие правила для анализа этих кривых и разработал графический метод определения констант диссоциации по точкам пересечения продолжений двух соседних линейных участков.

Дальнейшее развитие метода Кларка шло и основном не в направлении его совершенствования, а в направлении решения частных задач (работы Михаэлиса и других исследователей по изучению семихинонных радикалов [7—9]).

В то же время разработанный Кларком метод не лишен серьезных недостатков.

Во-первых, определение окислительного потенциала из э. д. с. цепи с переносом:

$$\text{Pt} \mid \text{исследуемый раствор} \,\vdots\, \text{KCl} \mid \text{каломельный электрод}, \qquad (1)$$

вносит в измерения некоторую неопределенность, связанную с неизвестной величиной диффузионного потенциала.

Во-вторых, нахождение констант диссоциации по изменению наклона кривой зависимости окислительного потенциала от pH дает удовлетворительные результаты только в тех случаях, когда константы значительно отличаются по величине. Определение констант, близких по значению, сводится в конечном счете к графическому подбору их значений, что приводит иногда к заметным ошибкам.

В-третьих, остается неопределенным вопрос о влиянии ионной силы раствора на величину окислительного потенциала системы.

Неопределенность, вносимую диффузионным потенциалом в значение окислительного потенциала, можно устранить, если применить элемент без переноса:

$$\text{Pt} \mid \text{окисленная форма, восстановленная форма}^{*} + \text{буферный раствор} \mid \text{H}_2\,(\text{Pt}). \qquad (2a)$$

* Концентрация окисленной и восстановительной форм вещества в этом элементе должна быть значительно меньше концентрации буферного раствора.

Вместо водородного электрода, измерения с которым возможны только при отсутствии окислительно-восстановительной системы, удобно применить стеклянный электрод, погрузив его непосредственно в равновесный раствор:

$$Pt \mid \text{окисленная форма, восстановленная форма} + \text{буферный раствор} \mid \begin{matrix}\text{стеклянный}\\ \text{электрод}\end{matrix} \quad (2б)$$

Э.д.с. E элементов (2) выражается уравнением

$$E = \varphi - \vartheta \lg a_{H^+} - A, \quad (3)$$

где φ — окислительный потенциал раствора,

$$\vartheta = \frac{RT}{F} \cdot 2{,}303.$$

Величина A в уравнении (3) в случае применения водородного электрода равна нулю, а в случае стеклянного электрода представляет собой константу (нормальный потенциал) стеклянного электрода.

Э.д.с цепи (2) и окислительный потенциал органических окислительно-восстановительных систем являются сложной функцией от активностей различных продуктов протолитической диссоциации окисленной и восстановленной форм вещества, констант их протолитической диссоциации и активности водородных ионов. Эту зависимость можно представить в общем виде уравнением:

$$E = E(c_o,\ c_r,\ f_{o_1}f_{o_2}, \ldots, f_{r_1},\ f_{r_2}, \ldots, K_{o_1},\ K_{o_2}, \ldots \ldots, K_{r_1},\ K_{r_2}, \ldots, a_{H^+}), \quad (4)$$

где c_o и c_r — суммарные концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм вещества *; f_{o_i} и f_{r_i} — коэффициенты активности соответствующих форм окислительно-восстановительной системы; K_{o_i} и K_{r_i} — константы протолитической диссоциации.

В уравнение (4) входят в качестве переменных коэффициенты активности различных продуктов окисленной и восстановленной форм, определение которых (в виде средних коэффициентов активности) хотя принципиально и возможно, но является весьма трудной задачей.

Дополнительные трудности вносит необходимость работать и в сильнокислых и сильнощелочных растворах с большими значениями ионной силы. Некоторые окислительно-восстановительные системы становятся неустойчивыми в таких растворах или подвержены повышенной адсорбции на поверхности сосуда, электрода и пр.

Все эти обстоятельства не позволяют дать в соответствии с уравнением (4) строгую теоретическую интерпретацию определяемой экспериментально зависимости э. д. с. цепей (2) или зависимости окислительного потенциала от pH раствора.

Таким образом экспериментальные трудности, граничащие с невозможностью, принуждают отказаться от применения уравнения (4) в общем виде и ограничиться частными случаями, для которых это уравнение может быть упрощено. Таким частным случаем будет являться проведение опытов при постоянной ионной силе раствора, когда все коэффициенты активности могут быть приняты за постоянные, а при очень малых ионных силах могут быть приравнены единице. В последнем случае уравнение (4) примет вид:

$$E = E(c_o,\ c_r,\ K_{o_1},\ K_{o_2}, \ldots, K_{r_1},\ K_{r_2}, \ldots, a_{H^+}). \quad (5)$$

Так как коэффициенты активности различных продуктов обычно входят как в числитель, так и в знаменатель, то их влияние на окислитель-

* Здесь и в дальнейшем индекс o указывает на то, что данная величина относится к окисленной форме вещества, а индекс r — к восстановленной.

ный потенциал до известной степени может компенсироваться. Поэтому можно ожидать, что, приравняв коэффициенты активности единице, мы все же сохраним приложимость уравнения (5) в достаточно широкой области ионных сил, причем значения кажущихся констант диссоциации, которые будут определены по такому уравнению, не будут сильно отличаться от их истинных термодинамических значений.

Уравнение (5) отражает в неявном виде сложную зависимость э. д. с. цепей (2) (и окислительного потенциала) от протолитических процессов, протекающих в окислительно-восстановительной системе. Протолитическое равновесие в системе существенным образом зависит от pH раствора и от способности тех продуктов, которые образуют окислительно-восстановительную систему, присоединять или отщеплять ион водорода (гидроксила).

Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда позволяет рассматривать диссоциацию как кислотной, так и основной группы с единой точки зрения, как диссоциацию кислотных групп, а сами группы, как протогенные, чем мы здесь и будем пользоваться. Иными словами, вместо того чтобы рассматривать диссоциацию основания:

$$R + H_2O = RH^+ + OH^-,$$

мы будем рассматривать диссоциацию сопряженной с ним кислоты;

$$RH^+ = R + H^+.$$

Предположим, что строение и химические свойства вещества допускают для восстановленной формы p возможных протолитических равновесий:

$$\begin{aligned} RH_p^{(p-1)+} &\rightleftarrows RH_{p-1}^{(p-2)+} + H^+ && (K_{r_1}),\\ RH_{p-1}^{(p-2)+} &\rightleftarrows RH_{p-2}^{(p-3)+} + H^+ && (K_{r_2}),\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ RH &\rightleftarrows R^- + H^+ && (K_{r_p}), \end{aligned} \tag{6}$$

а для окисленной формы q равновесий:

$$\begin{aligned} RH_{q-1}^{q+} &\rightleftarrows RH_{q-2}^{(q-1)+} + H^+ && (K_{o_1}),\\ RH_{q-2}^{(q-1)+} &\rightleftarrows RH_{q-3}^{(q-2)+} + H^+ && (K_{o_2}),\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ RH^{2+} &\rightleftarrows R^+ + H^+ && (K_{o_{q-1}}),\\ R^+ + H_2O &\rightleftarrows ROH + H^+ && (K_{o_q}). \end{aligned} \tag{7}$$

Области существования различных продуктов окисленной и восстановленной форм вещества определяются константами протолитической диссоциации и значением pH раствора. Поэтому в разных областях значений pH будут находиться в окислительно-восстановительном равновесии разные продукты восстановленной и окисленной форм вещества.

Чтобы вывести уравнение э. д. с. для элементов без переноса (2), которое учитывало бы как окислительно-восстановительное, так и протолитическое равновесие, поступим следующим образом.

За исходное равновесие между окисленной и восстановленной формами выберем следующее равновесие:

$$R^- \rightleftarrows R^+ + 2e.$$

Тогда уравнение э. д. с. цепей (2) можно представить в виде:

$$E = E_0' + \frac{\vartheta}{2} \lg \frac{c_{R^+}}{c_{R^-}} - \vartheta \lg a_{H^+}. \tag{8}$$

Общую концентрацию восстановленной формы c_r, равную сумме концентраций отдельных продуктов диссоциации, можно выразить через

константы диссоциации K_{r_1}, K_{r_2}, ..., K_{r_p} и концентрацию продукта R^- уравнением:

$$c_r = \frac{a_{H^+}^p + a_{H^+}^{p-1}K_{r_1} + \ldots + a_{H^+}K_{r_1}K_{r_2}\ldots K_{r_{p-1}} + K_{r_1}K_{r_2}\ldots K_{r_p}}{K_{r_1}, K_{r_2}\ldots K_{r_p}} c_{R^-}. \quad (9)$$

Аналогичным образом общая концентрация окисленной формы c_o будет равна

$$c_o = \left(\frac{a_{H^+}^{q-1} + a_{H^+}^{q-2}K_{o_1} + \ldots + a_{H^+}K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-2}} + K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-1}}}{K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-1}}} + \frac{K_{o_q}}{a_{H^+}}\right) c_{R^+}. \quad (10)$$

Подстановка уравнений (9) и (10) в уравнение (8) позволяет получить уравнение э. д. с. элемента без переноса в следующем виде:

$$E = E_0 + \frac{\vartheta}{2}\lg\frac{c_o}{c_r} + \frac{\vartheta}{2}\lg(a_{H^+}^p + a_{H^+}^{p-1}K_{r_1} + \ldots$$

$$\ldots + a_{H^+}K_{r_1}K_{r_2}\ldots K_{r_{p-1}} + K_{r_1}K_{r_2}\ldots K_{r_p}) -$$

$$- \frac{\vartheta}{2}\lg\left(\frac{a_{H^+}^{q-1} + a_{H^+}^{q-2}K_{o_1} + \ldots + a_{H^+}K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-2}} + K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-1}}}{K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-1}}} + \frac{K_{o_p}}{a_{H^+}}\right) -$$

$$- \vartheta\lg a_{H^+}. \quad (11)$$

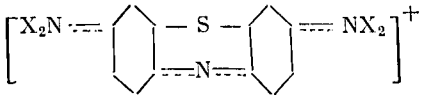
В уравнении (11) учитываются все теоретически возможные протолитические равновесия. В реально существующих окислительно-восстановительных системах часть протолитических процессов может быть осуществлено только в особых условиях (например, в концентрированных растворах сильных кислот), а в области обычных значений pH они не будут иметь места.

Поэтому практически мы первый номер присваиваем константам диссоциации, которые соответствуют продуктам окисленной и восстановленной форм, начинающим диссоциировать при значениях pH больше нуля. С другой стороны, иногда отдельные ступени диссоциации реально не осуществляются в силу того, что соответствующие протоногенные группы имеют очень сильное сродство к протону. Это обстоятельство приводит к тому, что константы диссоциации, отвечающие протолитическим равновесиям с участием таких групп, становятся величинами очень малыми, что позволяет упростить выражение (11), так как пропадают те члены уравнения, в которые входят эти константы.

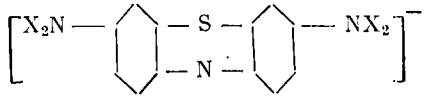
Окончательное уточнение числа реальных ступеней диссоциации, а, следовательно, и числа констант, входящих в уравнение (11), может быть произведено в каждом отдельном случае на основании анализа экспериментально полученной зависимости э. д. с. цепей 2 от pH. Кривая, выражающая зависимость э.д.с цепей без переноса (2) от pH раствора, согласно уравнению (11) представляет собой линию, состоящую из ряда линейных участков, соединенных плавными переходами аналогично кривой Кларка (рис. 1). Число линейных участков определяется числом продуктов окисленной и восстановленной форм вещества. Число таких участков равно $p + q + 1$. Если две соседние константы близки между собой по величине, то соответствующий линейный участок исчезает. Каждая новая ступень диссоциации окисленной формы уменьшает тангенс угла наклона кривой E—pH на $\vartheta/2$, а диссоциация продуктов восстановленной формы настолько же увеличивает его. Эти положения сходны с правилами, которые Кларк дал для кривых зависимости окислительного потенциала от pH.

Однако в общем характере кривых будут существенные различия, которые удобнее проследить на примерах реальных окислительно-восстановительных систем. В качестве таких систем рассмотрим системы, образованные некоторыми тиазиновыми красителями (являющимися ближайшими аналогами тионина) и их восстановленными формами.

По принятой классификации красителей тиазиновые красители отвечают общим формулам:



для окисленной формы,



для восстановленной формы,

где X — атом водорода или радикал. Возможны также заместители в бензольных кольцах, которые в приведенных выше формулах не показаны.

Если ядро тиазинового красителя обозначить через R, то продукт, получающийся в сильнокислых растворах в результате присоединения протонов к каждому из атомов азота лейкоформы, может быть обозначен символом RH_3^{2+}. Можно предполагать, что при диссоциации этого продукта, представляющего собой кислоту, последовательно образуются катион RH_2^+,

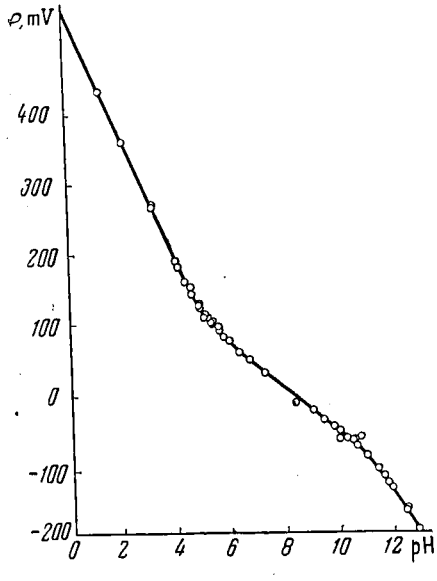


Рис. 1

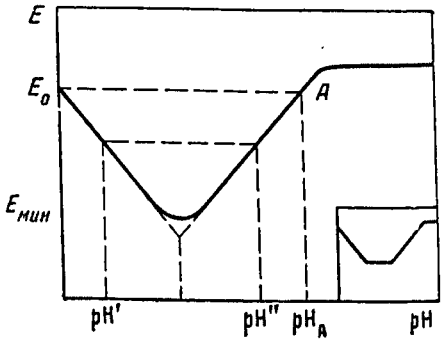


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость окислительного потенциала φ от pH. Система толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий

Рис. 2. Зависимость E — pH. Определение величины $pH_{мин}$

молекула RH и, наконец, анион R^-:

$$RH_3^{2+} \rightleftarrows RH_2^+ + H^+ \quad (K_{T_1});$$
$$RH_2^+ \rightleftarrows RH + H^+ \quad (K_{T_2});$$
$$RH \rightleftarrows R^- + H^+ \quad (K_{T_3}).$$

В окисленном состоянии можно ожидать следующее протолитическое равновесие:

$$R^+ + H_2O \rightleftarrows ROH + H^+,$$

константу которого обозначим через K_o. Следовательно, в данном случае $p = 3$ и $q = 1$.

Уравнение э. д. с. цепи без переноса для рассматриваемого случая может быть получено из уравнения (11). Для $p = 3$ и $q = 1$ при условии $c_o / c_r = 1$, принимая во внимание, что, как показал Кларк [10], константа K_{r_3} всегда очень мала, получим

$$E = E_0 + \frac{\vartheta}{2} \lg \left(a_{H^+} + K_{r_1} + \frac{K_{r_1} K_{r_2}}{a_{H^+}} \right) - \frac{\vartheta}{2} \lg \left(1 + \frac{K_o}{a_{H^+}} \right) \qquad (12)$$

и

$$\frac{dE}{d\,\mathrm{pH}} = -\frac{\vartheta}{2} \frac{2a_{H^+}^2 + K_{r_1} a_{H^+}}{a_{H^+}^2 + K_{r_1} a_{H^+} + K_{r_1} K_{r_2}} + \frac{\vartheta}{2} \frac{a_{H^+}}{a_{H^+} + K_o}. \qquad (13)$$

Анализ выражения (13) позволяет сделать следующие заключения (если $K_o \ll K_{r_2}$). В кислой области, когда $a_{H^+} \gg K_{r_1}$, угловой, коэффициент (тангенс угла наклона) линейного участка кривой E — pH равен $-\vartheta/2$ (угловой коэффициент соответствующего линейного участка кривой φ — pH $\frac{\partial \varphi}{d\,\mathrm{pH}} = -\frac{3}{2}\vartheta$). При дальнейшем увеличении pH, когда заканчивается диссоциация катиона RH_3^{2+}, т. е. когда $K_{r_1} \gg a_{H^+} \gg K_{r_2}$, угловой коэффициент $dE/d\,\mathrm{pH} = 0$ ($d\varphi/d\,\mathrm{pH} = -\vartheta$). Диссоциация продукта восстановленной формы RH_2^+ приводит к наклону $dE/d\,\mathrm{pH} = \vartheta/2$ ($d\varphi/d\,\mathrm{pH} = -\vartheta/2$). Таким образом для случая, когда константы диссоциации значительно отличаются по величине ($K_{r_1} \gg K_{r_2}$), мы получим чашевидную кривую (рис. 2, кривая внизу). Образование кривой чашевидной формы следует из дифференциального уравнения:

$$\frac{dE}{d\,\mathrm{pH}} = \frac{d\varphi}{d\,\mathrm{pH}} + \vartheta. \qquad (14)$$

В действительности у тиазиновых красителей константы диссоциации лейкоформы K_{r_1} и K_{r_2} мало отличаются друг от друга, что приводит к исчезновению линейного участка с нулевым наклоном, образующего дно чашевидной кривой, и кривая E — pH, отвечающая реально существующим системам, приобретает вид кривой с минимумом (рис. 2). В точке минимума

$$\mathrm{pH}_{\text{мин}} = \frac{pK_{r_1} + pK_{r_2}}{2} \quad \text{или} \quad (a_{H^+})^2_{\text{мин}} = K_{r_1} K_{r_2} \qquad (15)$$

и

$$E_{\text{мин}} = E_0 + \frac{\vartheta}{2} \lg \left(K_{r_1} + 2\sqrt{K_{r_1} K_{r_2}} \right). \qquad (16)$$

Непосредственное определение на графике положения точки минимума на оси pH обычно сопряжено с большой ошибкой. Более точно значение $\mathrm{pH}_{\text{мин}}$ можно получить, если провести горизонтальную линию выше точки минимума и определить положение точек пересечения этой горизонтали с правой и левой ветвями (линейными участками) кривой E — pH. Полусумма значений pH в точках пересечения дает значение pH в точке минимума.

Действительно, если для некоторого значения E активность водородных ионов на ветви кривой с угловым коэффициентом $-\vartheta/2$ будет a'_{H^+} и на ветви с наклоном $+\vartheta/2$ она будет равна a''_{H^+}, то

$$E_0 + \frac{\vartheta}{2} \lg \left(a'_{H^+} + K_{r_1} + \frac{K_{r_1} K_{r_2}}{a'_{H^+}} \right) = E_0 + \frac{\vartheta}{2} \lg \left(a''_{H^+} + K_{r_1} + \frac{K_{r_1} K_{r_2}}{a''_{H^+}} \right).$$

После преобразования, учитывая уравнение (15), получим

$$a'_{H+}a''_{H+} = K_{r_1}K_{r_2} = (a_{H+})^2_{мин}$$

или

$$pK_{r_1} + pK_{r_2} = pH' + pH'' = 2pH_{мин}. \qquad (17)^*$$

Частным случаем определения $pH_{мин}$ является случай, когда горизонтальная секущая проводится через точку, отвечающую значению $E=E_0$. Тогда значение pH на правой ветви кривой E—pH будет равно удвоенному значению pH в точке минимума.

Графическое определение э. д. с. в точке минимума не представляет трудности и по точности лежит в пределах ошибки опыта.

После того как определено положение минимума по обеим осям координат, совместное решение уравнений (15) и (16) дает значение как первой, так и второй констант диссоциации восстановленной формы.

В щелочной области на ход кривой E—pH влияет переход катиона окисленной формы R^+ в свободное основание ROH. При достаточно больших значениях pH справедливо неравенство $a_{H+} \ll K_0$ ($K_0 \ll Kr_2$). Поэтому уравнение (12) переходит в уравнение:

$$E = E_0 + \frac{\vartheta}{2}\lg K_{r_1}K_{r_2} - \frac{\vartheta}{2}\lg K_0, \qquad (18)$$

т. е. э. д. с. при высоких значениях pH приобретает постоянное значение, не зависимое от pH, а наклон кривой E—pH становится равным нулю (рис. 2).

Образование свободного основания приводит также к изменению хода кривой зависимости φ—pH от $-\vartheta/2$ к $-\vartheta$ (рис. 1).

В методе Кларка, как и в нашем методе, угол, под которым пересекаются два соседних линейных участка кривой, зависит от угла наклона кривой к оси абсцисс. Эти углы пересечения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Углы пересечения соседних линейных участков кривой φ — pH и кривой E — pH

Угловой коэффициент кривой φ — pH	Угловой коэффициент кривой E — H	Угол пересечения соседних линейных участков	
		в методе Кларка	в нашем методе
$-{}^3/_2\vartheta$	$-{}^1/_2\vartheta$	~11°	~26°
$-\vartheta$	0	~19°	~26°
$-{}^1/_2\vartheta$	$+{}^1/_2\vartheta$	~26°	~19°
0	$+\vartheta$		

Примечание. При вычислении углов пересечения линейных участков за единицу длины по ординате принята величина ϑ, а по абсциссе — единица pH.

* При выводе уравнения (17), а также уравнений (15) и (16), мы исходили из предположения, что $K_0 \ll K_{r_2}$, что справедливо для тиазиновых красителей в широкой области pH (например, до pH = 10). При этом условии последний член уравнения (12) в рассматриваемой области pH практически равен нулю, и уравнение (12) принимает вид:

$$E = E_0 + \frac{\vartheta}{2}\lg\left(a_{H+} + K_{r_1} + \frac{K_{r_1}K_{r_2}}{a_{H+}}\right).$$

Из таблицы видно, что для наиболее часто встречающихся случаев, когда тангенс угла наклона кривой φ—pH изменяется от — ϑ до ϑ/2 или от $^3/_2\vartheta$ до — ϑ (или обратно), углы пересечения линейных участков в нашем методе оказываются значительно большими, чем в методе Кларка. Следовательно, и определение точки их пересечения в нашем методе может быть сделано более точно. Это позволяет с большей точностью графически определить соответствующую константу диссоциации. Кроме того, при нанесении экспериментальных данных на график E—pH ошибки измерений, как правило, выступают более четко, чем на графике φ—pH.

Следовательно, предложенный метод, основанный на изучении зависимости э. д. с. цепи без переноса от pH, наряду с большей термодинамической строгостью, позволяет представить экспериментальные данные таким образом, что представляется возможным получить более точные значения констант диссоциации различных протолитических равновесий. Кроме того, соблюдение условия постоянства ионной силы в растворах с переменными значениями pH позволяет получить истинные термодинамические значения констант диссоциации.

Экспериментальная проверка изложенного выше теоретического обоснования приложимости метода цепей без переноса к изучению органических обратимых окислительно-восстановительных систем проведена на двух системах: метиленовый синий— лейкометиленовый синий [11] и толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Низкий окислительный потенциал системы тиазиновый краситель — его лейкоформа и, как следствие, сильная подверженность восстановленной формы окислению кислородом воздуха требуют соблюдения ряда условий, которые значительно усложняют опыт и предъявляют обязательные требования к экспериментальной установке. Условиями получения воспроизводимых и устойчивых экспериментальных данных являются:

полная герметичность изучаемой системы, предохраняющая ее от соприкосновения с кислородом воздуха в течение всего опыта;

работа в атмосфере инертного газа (азота), освобожденного от следов кислорода.

Общий вид установки представлен на рис. 3. Соединение отдельных частей установки осуществлялось без применения резиновых трубок, только стеклом (пайка и шлифы).

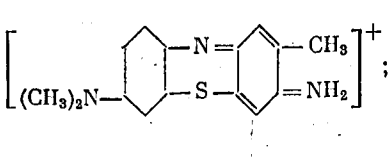
Измерение э. д. с. для всех сочетаний электродов (окислительно-восстановительный, стеклянный, водородный, каломельный) производилось по методу компенсации с применением электрометрической лампы. Термостатирование полуэлементов осуществлялось при помощи ультратермостата, что позволяло поддерживать постоянную температуру 20+0,1°C.

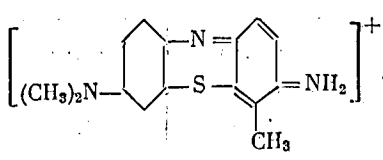
Очистку толуидинового синего мы производили тройной перекристаллизацией. Краситель растворялся в небольшом количестве горячей воды, затем добавлялся полуторный объем спирта. После охлаждения на льду кристаллы отсасывались на воронке Бюхнера. Бумажная хроматограмма очищенного перекристаллизацией препарата красителя явственно показывает наличие двух фракций. Вероятно, две фракции отвечают двум изомерным формам красителя*.

Изучение потенциала окислительно-восстановительной системы в зависимости от pH и ионной силы раствора потребовало составления буферных растворов с достаточной буферной емкостью и с переменным значением ионной силы. Как правило, компоненты буферных растворов подбирались так, что ионная сила равнялась 0,013. Большие значения указанной величины достигались прибавлением хлористого калия. Исходные вещества брались с маркой «х. ч.» с дальнейшей очисткой известными методами.

---

* Структурные формулы этих изомеров обычно представляются в следующем виде:





Результаты потенциометрических измерений и их обсуждение. График зависимости э. д. с. цепей (2) без переноса для системы толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий приведен на рис. 4. Из графика видно, что экспериментальные данные хорошо соответствуют закономерностям, которые следуют из уравнения (12). Действительно, кривая имеет вид кривой с минимумом, причем линейные участки кривой имеют угловые коэффициенты: левый (от минимума) участок $-9/2$, а правый $+9/2$. В щелочной области образование окисленной формой свободного основания приводит к угловому коэффициенту dE/d pH $= 0$.

Кривая зависимости E—pH (рис. 4) позволяет графически определить значение э. д. с. при pH $= 0$ и $c_0/c_r = 1$, т. е. значение E_0. Для изученной системы $E_0 = 534$ mV.

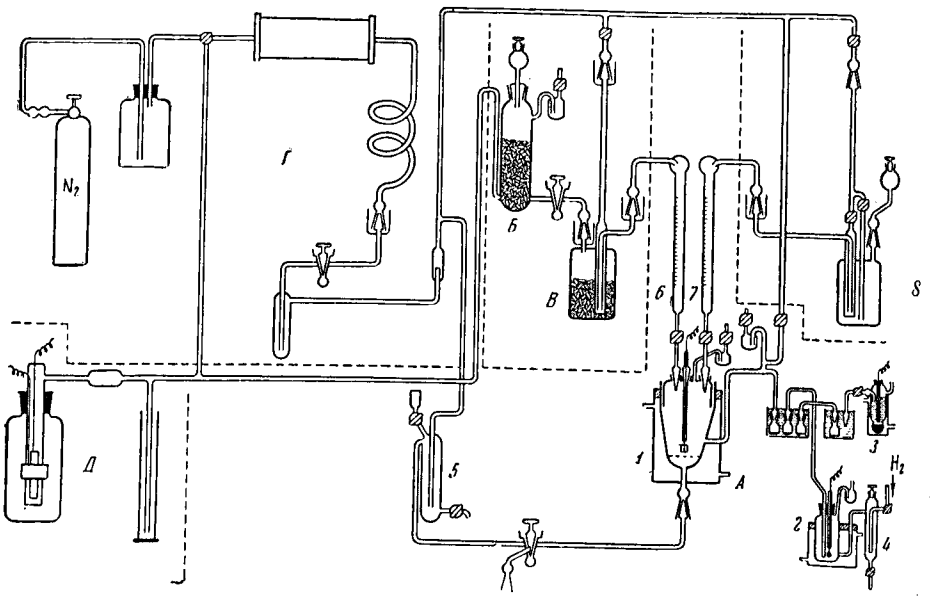


Рис. 3. Установка для потенциометрических измерений. *А* — электрометрическая часть: *1* — окислительно-восстановительный полуэлемент; *2* — водородный и *3* — каломельный полуэлементы; *4,5* — сатураторы; *6,7* — микробюретки; *Б* — прибор для восстановления красителя; *В* — сосуд для хранения раствора лейкоформы красителя; *8* — сосуд для хранения раствора красителя; *Г* — часть установки, предназначенная для очистки азота; *Д* — электролизер для получения водорода

Из уравнения (3) следует, что в случае применения водородного электрода в цепях (2) $E_0 = \varphi_0$. Это условие позволяет определить E_0 также из графика зависимости окислительного потенциала от pH (рис. 1).

Для определения констант диссоциации восстановленной формы красителя K_{r_1} и K_{r_2} воспользуемся соотношениями (15), (16) и (17). Из графика (рис. 4) находим: $E_{\text{мин}} = 503$ mV и $\text{pH}_{\text{мин}} = 10{,}22/2 = 5{,}11$. Подставим эти значения, а также значение E_0 в уравнения (15) и (16), получим искомые величины K_{r_1} и K_{r_2} (табл. 2).

Таблица 2

Значения констант для системы толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий при 20° С

$K_{r_1} \cdot 10^5$	$K_{r_2} \cdot 10^6$	$K_0 \cdot 10^{12}$	$\varphi_0 = E_0$, mV
1,55	3,9	9,12	534

Из уравнения (12) следует, что уравнение линейного участка с наклоном $+\vartheta/2$ имеет вид:

$$E_3 = E_0 - \frac{\vartheta}{2}(pK_{r_1} + pK_{r_2}) + \frac{\vartheta}{2}\text{pH}.$$

Линейный участок с нулевым наклоном описывается уравнением

$$E_4 = E_0 - \frac{\vartheta}{2}(pK_{r_1} + pK_{r_2}) + \frac{\vartheta}{2}\text{pH}.$$

Так как в точке пересечения $E_3 = E_4$, то получим

$$pK_0 = \text{pH} \text{ или } K_0 = a_{H^+}.$$

На рис. 4 показано графическое определение константы диссоциации окисленной формы.

Войславский [12] определил значения константы диссоциации K_0 титрованием раствора толуидинового синего едким натром и спектрофотометрически в спирто-водных растворах. В первом случае он получил,

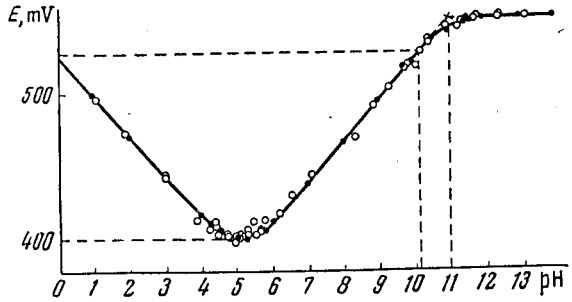


Рис. 4. Зависимость E — pH. Система толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий

что $pK_0 = 7{,}2$, а во втором 10,8. Значение 7,2 является совершенно невероятным и не согласуется с химическими свойствами этого красителя, являющегося ближайшим аналогом тионина и метиленового синего. Качественное же сопоставление результатов спектрофотометрического определения константы K_0 показывает, что значение, полученное Войславским, близко к нашему.

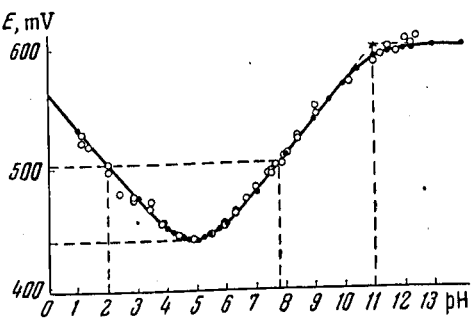


Рис. 5. Зависимость E — pH. Система тионин — лейкотионин

В табл. 2 даны значения констант, определенные на основании разработанного нами метода.

Если рассчитать значения E при разных pH по уравнению (12) и данным табл. 2 и провести через эти значения кривую, то экспериментальные точки хорошо отвечают теоретической кривой зависимости E—pH (рис. 4). Это служит подтверждением того, что значения констант, приведенные в табл. 2, являются достаточно точными.

Расчетные уравнения вида (15), (16) и (17) позволяют произвести проверку правильности определений констант ранее изученных окислительно-восстановительных систем. Покажем это на примере системы тионин — лейкотионин, тщательно изученной Кларком и его сотрудниками

[10]. Считая, что значение $\varphi_0 = 536$ mV определено Кларком с достаточной точностью, мы воспользуемся преимуществом нашего метода для определения близких по значению констант лейкоформы.

По данным Кларка мы вычислили по формуле (3) значения э. д. с. элементов (2) и построили график зависимости E от pH (рис. 5). При помощи графика и уравнений (15), (16) и (17) были определены значения констант диссоциации лейкотионина, которые отличаются от значений Кларка: K_{r_1} на 5% и K_{r_2} на 40% (табл. 3).

Таблица 3

Значения констант для системы тионин—лейкотионин при 30° С

Значения констант	$K_{r_1} \cdot 10^5$	$K_{r_2} \cdot 10^6$	$K_0 \cdot 10^{11}$	$\varphi_0 = E_0$
Найденные по методу Кларка	4,2	5,0	1	536
Рассчитанные по методу цепей без переносов	4,4	3,59	1	

Принимая найденную Кларком величину $K_0 = 10^{-11}$, мы вычислили по уравнению (12) и данным нижней строки табл. 3 значения E, которые приведены на рис. 5 в виде сплошной теоретической кривой. Из рисунка видно, что экспериментальные данные, изображенные кружочками, хорошо ложатся на теоретическую кривую за исключением области, где pH больше 11. Если же принять те значения констант лейкоформы, которые даются Кларком, то теоретическая кривая пройдет на 4 mV выше (начиная от pH = 5), чем изображено на рисунке, и соответствие ее с экспериментальными данными будет хуже. Расхождение теории с опытом в щелочной области вызвано, вероятно, экспериментальными ошибками, которые являются особенно большими в щелочной области.

Выводы

1. Теоретически и экспериментально обоснован метод определения констант диссоциации окислительно-восстановительных обратимых органических систем при помощи гальванических элементов без переноса, образованных окислительно-восстановительным и водородным (стеклянным) электродами.

2. Метод позволяет представить экспериментальные данные таким образом, что оказывается возможным получить более точные значения констант, отвечающих различным протолитическим равновесиям.

3. Этим методом определены константы протолитической диссоциации толуидинового синего и лейкотолуидинового синего.

4. Предложенный метод, как показано на примере системы тионин—лейкотионин, позволяет уточнить значения констант протолитической диссоциации, полученных по методу Кларка.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 25.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Granger, J. M. Nelson, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1401, 1921.
2. E. Biilman, Ann. Chimie, 15, 109, 1921.
3. W. M. Clark, J. Wash. Acad. Sci., 10, 255, 1920.
4. J. B. Conant, H. M. Kohn, L. F. Fieser, S. S. Kurz, J. Amer. Chem. Soc., 44, 1382, 1922.
5. W. M. Clark, Chem. Rev., 2, 127, 1925.
6. W. M. Clark, B. Cohen, M. V. Sullivan, H. D. Gibbs, R. K. Cannon, Bull. Hyg. Lab. U. S. P. H. S., № 151, 1928.

7. Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы, ОНТИ, 1936.
8. L. Michaelis, M. P. Shubert, Chem. Rev., 22, 437, 1938.
9. Л. Михаэлис, Потенциометрия. Физические методы органической химии, т. 4, гл. 28, ИИЛ, 1955.
10. W. M. Clark, B. Cohen, H. D. Gibbs, Publ., Health Reports, 40, 1131, 1925.
11. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, Уч. зап. ЛГУ, № 211, Сер. хим. н., в. 15, 26, 1957.
12. S. Woislawski, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5201, 1953.

THE POTENTIOMETRIC METHOD OF STUDYING REVERSIBLE ORGANIC REDOX SYSTEMS

B. P. Nikol'skiĭ and *V. V. Pal'chevskiĭ (Leningrad)*

Summary

A theoretical and experimental grounding has been presented of the method of determining the dissociation constants of organic systems with the aid of transport-less galvanic cells formed by redox and hydrogen (glass) electrodes.

The method allows the experimental data to be so presented as to make for a more accurate evaluation of the constants corresponding to various protolytic equilibria.

With the aid of this method the protolytic dissociation constants have been determined of toluidine blue and leucotoluidine blue.

As shown on the example of the system thionine — leucothionine the proposed method allows a more precise determination to be made of the protolytic dissociation constants obtained by Clark's method.