

М. С. ЗАХАРЬЕВСКИЙ

# ОКСРЕДМЕТРИЯ

Под редакцией члена-корр. АН СССР Б. П. Никольского  
и канд. хим. наук В. В. Пальчевского



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“  
Ленинградское отделение  
1967

В книге обстоятельно рассмотрены основные положения теории и практики метода оксредметрии. Этот метод, основанный на измерении величины окислительного потенциала, нашел широкое применение в физико-химических, биологических, санитарно-гигиенических исследованиях, в почвоведении; им пользуются также для решения ряда технологических задач.

Книга представляет большой интерес для химиков, биологов, медиков и работников текстильной, фармацевтической и других отраслей промышленности.

2-5-4

Темплан 1967 г., п. 11

МСТИСЛАВ СЕРГЕЕВИЧ ЗАХАРЬЕВСКИЙ

## ОКСРЕДМЕТРИЯ

Издательство „Химия“, Ленинградское отделение  
Невский пр., 28

с. 120

Редактор Л. Ф. Травина

Технический редактор З. Е. Маркова

Корректор Л. А. Любович

Сдано в набор 31/III 1967 г.  
Бумага типогр. № 2 60×90<sup>1/16</sup>  
Печ. л. 7,5 М-13369  
Цена 44 коп.

Подписано к печати 2/VI 1967 г.  
Уч.-изд. л. 7,35  
Тираж 6500 экз.  
Заказ 644

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР. Измайловский пр., 29

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателей монография «Оксредметрия» написана доцентом Ленинградского университета Мстиславом Сергеевичем Захарьевским. Автор в довольно сжатой форме излагает современное состояние этого раздела физической химии, характеризующееся значительным количеством нерешенных вопросов. Книга наряду с обстоятельным рассмотрением основных положений теории и практики оксредметрии включает результаты многолетних исследований автора в области оксредметрии и по применению ее для изучения протолитических равновесий и комплексообразования, а также в микробиологических, санитарно-гигиенических исследованиях, в почвоведении и для решения некоторых технологических задач.

Ввиду безвременной смерти автора перед нами при редактировании и подготовке рукописи к печати возник ряд трудностей. Мы были лишены возможности обсудить с автором отдельные дискуссионные или неясные места монографии. Поэтому, стремясь сохранить возможно точнее содержание и стиль изложения автора, мы все же были вынуждены внести в книгу отдельные изменения и дополнения. Это особенно относится к главе I и главе II (§§ 4, 5). Часть § 1 главы I написана нами заново. Нами введен также новый термин «окислительное напряжение», которым автор не пользовался. Этим термином обозначается величина окислительного потенциала, измеренная относительно потенциала водородного электрода в том же растворе. Окислительное напряжение равно электродвижущей силе элемента без переноса, составленного из окислительно-восстановительного и водородного (стеклянного) электродов.

Мы считаем приятным долгом выразить свою признательность канд. хим. наук В. И. Кравцову и А. А. Пендину за участие в обсуждении некоторых разделов рукописи.

Б. Никольский  
В. Пальчевский

## ВВЕДЕНИЕ

Под оксрeдметрией понимается ряд методов, основанных на измерении окислительных (или восстановительных) потенциалов в растворах. Окислительные (восстановительные) потенциалы могут быть измерены с помощью различных методов: потенциометрического, колориметрического, полярографического и метода поляризационных кривых. Наиболее распространенным является потенциометрический метод [1—9], основанный на измерении электродвижущей силы соответствующим образом составленного обратимого гальванического элемента.

Потенциометрический метод измерения окислительного потенциала обладает по сравнению с другими методами рядом преимуществ. Применение его дает возможность производить измерение окислительного потенциала в любых окислительно-восстановительных средах (включая, например, сложные производственные среды, бактериальные культуры и т. п.), состав которых неизвестен, т. е. неизвестно, какая из окислительно-восстановительных систем определяет потенциал среды. Этот метод позволяет осуществлять непрерывные измерения без отбора проб, что особенно существенно для контроля и регулирования технологических процессов [10, 11], изучения биологических процессов и т. д.

Потенциометрический метод отличается относительной простотой измерений по сравнению с полярографическим и методом поляризационных кривых, а также более высокой точностью и более широким диапазоном измерений, чем колориметрический метод. Однако последний все же иногда применяется ввиду простоты колориметрического определения окислительного потенциала.

Полярографический метод [12—17] позволяет в некоторых случаях измерить нормальный окислительный потенциал таких веществ, которые не могут быть измерены с помощью потенциометрического метода, как, например, растворы перекиси

водорода, разлагающиеся на электродах [18]. Метод поляризационных кривых [19, 20], строго говоря, является не методом измерения окислительного потенциала, а методом изучения механизма электродной окислительно-восстановительной реакции. Для растворов, содержащих сравнительно простые системы, состав которых известен, этот метод позволяет получать надежные значения величин окислительного потенциала, при том условии, что измерения производятся вблизи положения равновесия.

В связи со сказанным выше в дальнейшем мы будем называть оксрeдметрией потенциометрическое и колориметрическое измерение окислительных потенциалов в растворах.

Оксрeдметрия является в настоящее время наряду с рН-метрией одним из важнейших методов физико-химического исследования. Измерения окислительных потенциалов широко применяются в химии, медицине, физиологии, биологии, микробиологии, почвоведении, геохимии, в промышленности: химической, фармацевтической, текстильной, целлюлозно-бумажной, в гидрометаллургии, виноделии, санитарно-гигиенических исследованиях и в ряде других областей науки и производства.

Применения оксрeдметрии в настоящее время настолько широки, что имеются монографии только по частным вопросам измерения окислительных потенциалов и применения этих измерений [2—5, 7, 21].

Целью настоящего исследования является изучение теории методов измерения окислительного потенциала, установление значений этих измерений, а также рассмотрение применений оксрeдметрии как метода исследования и контроля в некоторых областях науки и производства.

Мы ограничимся рассмотрением применения оксрeдметрии только в тех областях, в которых автор непосредственно работал, а именно: в химии — для изучения протолитических процессов и комплексообразования, микробиологии, почвоведения, санитарно-гигиенических исследованиях, в некоторых областях промышленности (текстильная промышленность, гидрометаллургия).

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захарьевский, сб. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 165.
2. W. M. Clark, Oxidation-reduction Potentials of Organic Systems, Baltimore, 1960.
3. L. F. Hewitt, Oxidations-reduction Potentials in Bacteriology and Biochemistry, Edinburgh, 1950.
4. Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение, ОНТИ, 1936.

5. Р. Вюрмзер, Биологическое окисление и восстановление, ОНТИ, 1935.
6. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. Харьковск. гос. ун-та, 1959.
7. И. Л. Работнова, Роль физико-химических условий ( $pH$  и  $r_{H_2}$ ) в жизнедеятельности микроорганизмов, Изд. АН СССР, 1957.
8. В. А. Пчелин, Измерение активности водородных ионов ( $pH$ ), окислительно-восстановительных потенциалов и потенциометрическое титрование, Гизлегпром, 1957.
9. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951.
10. М. С. Захарьевский, Вестн. ЛГУ, № 22, 73 (1961).
11. М. С. Захарьевский, сб. «Современные методы и приборы для определения состава, свойств и состояния вещества», вып. 1, изд. ЦБТИ Электропрома, 1962, стр. 12.
12. Я. Гейровский, Полярографический метод, Химтеорет, 1937.
13. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959.
14. И. М. Кольтгоф, Дж. Дж. Лингейм, Полярография, Госхимиздат, 1948.
15. Е. Н. Виноградова, З. А. Галлай, З. М. Финогенова, Методы полярографического и амперометрического анализа, Изд. МГУ, 1960.
16. Ю. К. Делимарский, А. В. Городецкий, Электродные процессы и методы исследования в полярографии, Изд. АН УССР, Киев, 1960.
17. Сб. Полярография белков, энзимов и аминокислот, Изд. АН СССР, 1961.
18. В. С. Багоцкий, Д. Л. Мотов, ДАН СССР, нов. сер., 31, 501 (1950); 35, 599 (1952).
19. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
20. K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Berlin, 1961.
21. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.

## ЧАСТЬ I

# ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

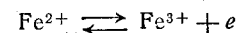
## Глава I

### ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

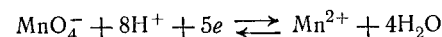
#### § 1. Основные понятия и определения

Окислительный потенциал является количественной мерой окислительно-восстановительной способности вещества. Реакциями окисления-восстановления называются реакции, которые сопровождаются (хотя бы на некоторых возможных стадиях этих реакций) переходом электронов от одной частицы (или группы частиц) к другой частице (или к другой группе частиц) [1].

Такой переход может осуществляться путем непосредственной передачи электронов от одних частиц к другим. Например, в реакциях окисления двухвалентного железа

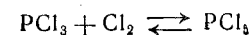
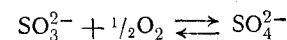


или восстановления перманганат-иона

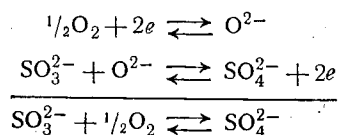


потеря электрона ионом двухвалентного железа или приобретение пяти электронов окисленной частью второй системы ( $MnO_4^- + 8H^+$ ) приводит к изменению валентности железа или марганца, понимаемой как степень их окисления.

Электроны могут передаваться не только непосредственно от одной частицы или группы к другой частице или группе частиц, но также и путем присоединения или отщепления электроноакцепторной частицы (атом кислорода, молекула хлора и т. п.) или электронодонорной частицы (молекула водорода, атом металла и т. д.). В этом случае электронный переход осуществляется внутримолекулярно, как, например, в реакциях:

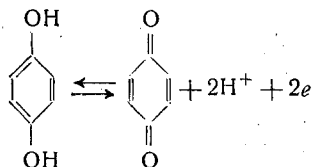


В приведенных примерах наблюдается изменение степени окисления серы и фосфора. Для первой реакции это формально можно представить следующей схемой:

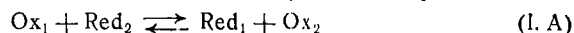


Таким образом, в целом эта реакция является окислительно-восстановительным процессом, в котором кислород восстанавливается, а сера (ион  $\text{SO}_3^{2-}$ ) окисляется.

Аналогичным путем можно представить окисление  $\text{PCl}_3$  в  $\text{PCl}_5$ . Следует обратить внимание на то обстоятельство, что изменение степени окисления не является обязательным условием для протекания окислительно-восстановительных реакций. Как правило, процессы окисления и восстановления органических веществ не сопровождаются изменением степени окисления образующих их элементов. Например, в реакциях гидрирования и дегидрирования органических веществ электроны переносятся с помощью электронодоноров — атомов водорода, с сохранением валентности всех элементов как в окисленном, так и в восстановленном состояниях. В обратимых органических окислительно-восстановительных системах, простейшей из которых является система хинон-гидрохинон, переход электронов может быть осуществлен непосредственно:

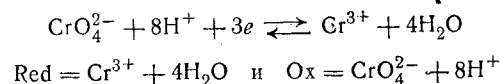


Так как свободные электроны не могут накапливаться в растворе, то прохождение реального окислительного процесса сопровождается одновременным протеканием другого процесса, при котором потребляются электроны, т. е. всякое окисление одного вещества есть одновременное восстановление другого вещества, как мы это видели уже на примере окисления  $\text{SO}_3^{2-}$ . Однако восстановление осуществляется только при условии одновременно идущей реакции окисления. Следовательно, в общем виде окислительно-восстановительная реакция может быть записана следующим образом:



где  $\text{Ox}_1$ ,  $\text{Ox}_2$ ,  $\text{Red}_1$  и  $\text{Red}_2$  — окисленная и восстановленная формы обеих систем, участвующих в реакции.

Под символами  $\text{Ox}$  или  $\text{Red}$  может подразумеваться одна частица или целая группа частиц [1], как, например, в реакции восстановления хромат-ионов



Реакцию (I, A) можно рассматривать как суммарный процесс двух сопряженных окислительно-восстановительных реакций с участием электронов:



Величиной, определяющей направление, в котором протекает окислительно-восстановительный процесс, является химический потенциал электронов  $\mu_e$ . Последний связан с активностью электронов обычным термодинамическим соотношением

$$\mu_e = \mu_e^\circ + RT \ln a_e \quad (\text{I. 1})$$

где  $\mu_e^\circ$  — стандартный химический потенциал электронов;  $a_e$  — активность электронов.

Активность электронов понимается здесь в термодинамическом смысле, т. е. в смысле вероятности появления электронов, вероятности их соединения с электроноакцепторными частицами, находящимися в данном растворе. Эта вероятность тем больше, чем сильнее восстановительные свойства раствора, содержащего какую-либо окислительно-восстановительную систему. Сильные восстановители обладают высокой электродонорной способностью. Поэтому в их присутствии относительно велика вероятность появления свободных электронов в растворе. Чем слабее выражена восстановительная способность окислительно-восстановительной системы в данном растворе, тем меньше активность электронов в нем. Окислительная способность раствора, т. е. его электроноакцепторные свойства, очевидно, будет тем больше, чем меньше активность электронов в растворе. Таким образом, активность электронов (или их химический потенциал) определяет окислительно-восстановительные свойства раствора, содержащего окислительно-восстановительную систему.

Активность электронов в окислительно-восстановительной системе может быть определена (в относительных единицах) путем измерения разности электрических потенциалов между каким-либо металлическим (инертным) электродом и раствором, в который он погружен.

$\varphi^0 = -\frac{\Phi}{n} \lg K$  (где  $K$  — константа равновесия окислительно-восстановительной реакции между исследуемой и стандартной системами). В качестве стандартной окислительно-восстановительной системы обычно принимают систему: водород — ионы водорода. Подробнее этот вопрос рассмотрен в § 2.

Активность электронов в растворе или их химический потенциал зависят от присутствия в растворе окислительно-восстановительных систем (одной или нескольких), т. е. от присутствия веществ, способных отдавать или присоединять электроны. Системы, находящиеся в растворе, могут быть как химически обратимыми, так и необратимыми. Если раствор содержит хотя бы одну обратимую систему, то он при достаточной концентрации веществ, образующих систему, приобретает устойчивую активность электронов и, следовательно, устойчивый окислительный потенциал. Такие системы называются буферными в окислительно-восстановительном отношении. В системах, химически необратимых, а так же в обратимых окислительно-восстановительных системах с очень малой концентрацией составляющих их веществ, активность электронов не будет устойчивой. Она может сильно меняться от различных случайных обстоятельств, как, например, введения ничтожных количеств окислителей или восстановителей, катализаторов и т. п. Эти системы являются незабуференными. Для них окислительный потенциал обычно является неопределенным.

Встречаются растворы, содержащие химически необратимые системы, в которых идут более или менее медленные самопроизвольные процессы. В таких системах могут также идти два противоположных окислительно-восстановительных процесса. В этом случае активность электронов, а следовательно, и окислительный потенциал не соответствуют равновесию ни с одной из имеющихся в растворе окислительно-восстановительных систем и будут определяться кинетическими факторами. Однако, потенциал может оказаться устойчивым в определенных условиях. Такой потенциал называется стационарным потенциалом. Он имеет значение, промежуточное между окислительными потенциалами обратимых систем, одновременно находящихся в растворе. Стационарный потенциал понятие чисто инструментальное в отличие от понятия «окислительный потенциал», величина которого может быть вычислена без непосредственного потенциометрического его измерения.

Окислительный (соответственно восстановительный) потенциал является электрической мерой изменения свободной энергии окислительно-восстановительной реакции взаимодействия данной системы со стандартной. В литературе [3—10]

нередко окислительный потенциал определяется как потенциал, возникающий в результате окислительно-восстановительной реакции на индифферентном электроде, т. е. на электроде не взаимодействующем химически с раствором (золото, платина и т. п.). Такое определение по ряду причин вызывает возражения.

Во-первых, из-за невозможности измерения потенциала отдельного электрода измеряется не потенциал, а электродвижущая сила элемента, соответствующего реакции взаимодействия двух систем: исследуемой и стандартной. Далее, окислительный потенциал можно вычислить термодинамически из значений констант равновесия или термохимических данных [11, 12]; можно так же измерить потенциал колориметрически [3—5, 13], что делается, в частности, при внутриклеточном его определении. Кроме того, согласно уравнению (I.9) окислительный потенциал связан с активностью окисленной и восстановленной форм вещества. Из-за невозможности определения коэффициентов активности окисленной и восстановленной форм вещества (соответственно  $f_{Ox}$  и  $f_{Red}$ ) при одновременном их присутствии обычно определяют приближенное значение окислительного потенциала, т. е. пренебрегают членом, содержащим коэффициенты активности:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\Phi}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{\Phi}{n} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} \approx \varphi^0 + \frac{\Phi}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (I.10)$$

где  $[Ox]$  и  $[Red]$  — соответственно концентрации окисленной и восстановленной форм.

Для многовалентных ионов, как, например, в случае феррицианид-ферроцианидной системы, величина этого слагаемого уже при ионной силе порядка 0,01 может составлять несколько десятков милливольт. Если ионная сила постоянна, то отношение коэффициентов приближенно может считаться постоянным, и величина  $\frac{\Phi}{n} \lg f_{Ox}/f_{Red}$  может быть введена в  $\varphi^0$ .

Определение понятия «окислительный потенциал» как потенциал индифферентного электрода в растворе окислительно-восстановительной системы приводит к делению систем на обратимые и необратимые. Считается, что в последних потенциал принципиально не может быть измерен. В свою очередь, за критерий обратимости или необратимости окислительно-восстановительной системы принимается не ее действительная химическая необходимость, а возможность или невозможность получения в ней воспроизводимых значений потенциала с помощью гладкого платинового или золотого электродов [3, 5—9].

Если подобные утверждения справедливы, то отпадает необходимость в работе по получению новых типов электродов

для измерения окислительных потенциалов, применяемых в таких системах, в которых металлические электроды непригодны (например, в растворах перекиси водорода, разлагающихся при введении платины или золота). Отличающимися по свойствам от металлических являются в частности стеклянные полупроводниковые электроды [14] или примененные нами станнатные полупроводниковые электроды [15]. Связывание свойств системы с воспроизводимостью потенциала в ней вызывает возражения потому, что обратимость системы зависит от самой системы, тогда как устойчивость потенциала в ней (т. е. возможность его непосредственного измерения) определяется в первую очередь каталитическими свойствами материала электрода [16, 17]. Обоснования этого положения приводятся в §§ 5 и 7.

Кроме того, понятие индифферентный электрод не является достаточно определенным. Как было показано нами [18], некоторые факты позволяют предполагать, что электрод, применяемый для измерения окислительного потенциала, является не индифферентным электродом, а окислительно-восстановительной системой, участвующей в реакции с раствором. Если учесть, что различные электроды обладают различным каталитическим эффектом в отношении реакций, протекающих в растворе, то в принципе для каждой окислительно-восстановительной системы можно подобрать соответствующий индифферентный электрод [17].

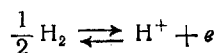
Таким образом, под окислительным (восстановительным) потенциалом в настоящее время фактически понимается условная величина, являющаяся приближенной мерой изменения свободной энергии окислительно-восстановительной реакции между данной системой и стандартной.

Приводимое в литературе (см. выше) определение понятия окислительного (восстановительного) потенциала будет находиться в соответствии с изложенной здесь концепцией только в случаях:

- 1) если окислительно-восстановительная реакция протекает с большой скоростью;
- 2) если электрод взаимодействует с этой системой обратимо;
- 3) если диффузионным потенциалом можно пренебречь.

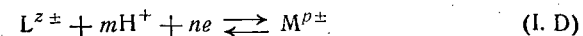
## § 2. Нуль отсчета и единицы измерения

За стандартную окислительно-восстановительную реакцию принимается, как указывается выше, реакция

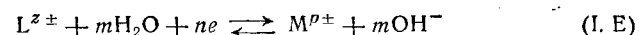


Другими словами, за стандартную окислительно-восстановительную систему условно принимается система  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$ , определяющая действие водородного электрода. За стандартное состояние водородного электрода принимается такое состояние, при котором давление водорода  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ , а активность ионов водорода в растворе  $a_{\text{H}} = 1$ . Тогда окислительный потенциал  $\phi$  измеряется в вольтах или милливольты по отношению к нормальному водородному электроду. (В литературе его обозначают также символом  $E_h$ ). Такой способ отсчета удобен для растворов, в которых протекают окислительно-восстановительные реакции без участия ионов водорода или гидроксила и процесс окисления сводится только к изменению степени окисления участников реакции. Для таких реакций, если нет процессов комплексообразования и протолитических процессов, окислительный потенциал по отношению к нормальному водородному электроду не должен зависеть от pH раствора, если изменения pH не влияют на коэффициенты активности. Для неорганических систем в качестве нуля отсчета, как правило, принимают потенциал нормального водородного электрода. Так, в частности, составлены таблицы окислительных (восстановительных) потенциалов [11, 12, 19—21].

Если окислительно-восстановительная реакция протекает с участием ионов водорода или гидроксила, то значение окислительного потенциала будет зависеть от величины pH. В общем виде процесс восстановления вещества  $\text{L}^{z\pm}$  с участием ионов водорода или окисления вещества  $\text{M}^{p\pm}$  с участием ионов гидроксила могут быть записаны следующим образом:



или



причем  $\pm z + m - n = \pm p$ .

Для этих реакций окислительный потенциал равен

$$\phi = \phi^\circ + \frac{\phi}{n} \lg \frac{a_{\text{L}}}{a_{\text{M}}} - \frac{m}{n} \phi_{\text{pH}} \quad (\text{I. 11})$$

Если реакция протекает только с участием ионов водорода (или гидроксила), но без изменения степени окисления, что имеет место в подавляющем большинстве органических и биологических систем, то для исключения непосредственного влияния pH в качестве нуля отсчета удобнее пользоваться водородным электродом при том же pH, что и в изучаемой среде, как это было предложено нами в 1939 г. [22]. Такой

способ отсчета потенциала является единственно возможным при измерениях в неводных средах, в которых сравнение с нормальным водородным электродом крайне ненадежно из-за большой величины диффузионного потенциала и отсутствия единой шкалы рН.

Окислительный потенциал по отношению к водородному электроду при том же рН назовем окислительным напряжением и обозначим  $\varepsilon^*$ . Эта величина отличается от окислительного потенциала на произведение  $\Phi \lg a_H$ :

$$\varepsilon = \varphi - \Phi \lg a_H = \varphi + \Phi pH \quad (I. 12)$$

Применение в качестве нуля отсчета водородного электрода при том же рН позволяет производить измерения окислительного потенциала в элементе без переноса: стеклянный электрод — индифферентный электрод, что позволяет исключить влияние диффузионного потенциала. Измерения окислительного потенциала в элементе без переноса достаточно полно описаны в литературе {см., например, [18, 23—26]}.

Процессы протолитической диссоциации и комплексообразования с анионами слабых кислот приводят к тому, что величины  $\varphi$  и  $\varepsilon$  становятся функциями рН [4, 23—26].

Зависимость величины  $\varepsilon$  от рН раствора для реакции (I. D), которая протекает с участием ионов водорода, может быть установлена с помощью уравнений (I. 11) и (I. 12):

$$\varepsilon = \varphi^\circ + \frac{\Phi}{n} \lg \frac{a_L}{a_M} + \frac{n-m}{n} \Phi pH \quad (I. 13)$$

Подробно вопросы протолитической диссоциации и комплексообразования в окислительно-восстановительных системах будут рассмотрены в главах V и VI.

Если реакции окисления-восстановления осуществляются с участием ионов водорода таким путем, что заряды частиц всех других веществ, принимающих участие в этой реакции, не меняются, то окислительное напряжение  $\varepsilon$  не зависит от рН, тогда как окислительный потенциал  $\varphi$  меняется с изменением рН. Это следует из того, что при  $p=z$ ,  $m=n$  (по условию электронейтральности реакции) последнее слагаемое в уравнении (I. 13) обращается в нуль.

Помимо выражения окислительного потенциала в вольтах или милливольты по отношению к водородному нулю в 1923 г. Кларком [27] для характеристики окислительно-восстановительных свойств среды была введена величина  $r_H$

\* Термин «окислительное напряжение» был введен нами, и автор книги им не пользовался. Мы считаем, что применение указанного термина облегчает понимание ряда вопросов, изложенных в книге (Прим. ред.)

(или  $r_{H_2}$ ) \* по аналогии с рН. По определению  $r_H$  равно отрицательному десятичному логарифму равновесного давления водорода в исследуемой системе. Тем самым все окислительно-восстановительные системы рассматриваются как системы, в которых восстановителем является водород. Нетрудно показать, что

$$r_H = -\lg P_{H_2} = \frac{2\varphi}{\Phi} + 2pH \quad (I. 14)$$

В связи с тем, что «нейтральная» в окислительно-восстановительном смысле точка шкалы  $r_H$  находится в области давлений водорода и кислорода, лишенных физического смысла, в дальнейшем подавляющее большинство исследователей, в том числе и сам Кларк, отказались от употребления символа  $r_H$ . Однако некоторые исследователи, например, микробиологи [13] и иногда технологи [28], до сих пор почему-то считают, что  $r_H$  лучше характеризует окислительно-восстановительные свойства, чем окислительный потенциал. Следует подчеркнуть, что  $r_H$  непосредственно не измеряется, а вычисляется из экспериментально определяемой величины окислительного напряжения  $\varepsilon$ .

### § 3. Нормальные окислительные потенциалы и их обозначения

Нормальным или стандартным окислительным (восстановительным) потенциалом  $\varphi^\circ$  называется потенциал при равенстве единице активностей окисленной и восстановленной форм исследуемой и стандартной окислительно-восстановительных систем. Термином нормальное (стандартное) окислительное напряжение  $\varepsilon^\circ$  обозначим окислительное напряжение при равенстве единице активностей окисленной и восстановленной форм исследуемой системы.

Протолитические процессы и комплексообразование приводят к тому, что окислительный потенциал становится функцией рН и состава среды. Кроме того, незнание активностей окисленной и восстановленной форм вызывает необходимость связывать величину окислительного потенциала в растворе с концентрациями окисленной и восстановленной форм. Наконец, в растворах из-за комплексообразования и протолитических процессов нередко неизвестна не только концентрация, но и формульный состав веществ, определяющих величину окислительного потенциала в данных условиях. Поэтому обычно величину окислительного потенциала связывают с брутто-концентрацией исходных веществ. Значение нормального окислительного потенциала может быть получено путем экстраполяции на бесконечное разбавление. Такой

способ, однако, применим только к системам, у которых окислительный потенциал не зависит от pH и разбавления, т. е. при изучении свойств простых ионов и прочных комплексных ионов, реакции окисления-восстановления которых сводятся только к изменению степени окисления. Во всех других случаях понятие нормальный окислительный потенциал оказывается по существу условным, так как для его определения должны быть зафиксированы pH раствора, его ионная сила и состав. Трудности, возникающие при определении нормального окислительного потенциала, очевидно, сохраняются и в случае нахождения нормального окислительного напряжения.

За стандартное значение pH принимается или  $\text{pH}=0$  или  $\text{pH}=14$ . В связи с этим в таблицах окислительных потенциалов нередко значения нормальных потенциалов приводятся отдельно для кислой и щелочной областей [11, 20]. В биологии, биохимии и органической химии значения нормальных окислительных потенциалов часто относят к  $\text{pH}=7$  [3—6, 13]. Как правило, стандартной температурой для нормальных окислительных потенциалов является температура  $25^\circ\text{C}$ . При биологических исследованиях окислительные потенциалы определяют при других температурах — обычно при  $30^\circ\text{C}$  [3—6, 13].

Все сказанное выше приводит к необходимости различать окислительные потенциалы, измеренные при различных условиях, что, естественно, требует и различия в обозначениях потенциалов. Кларк [4] вводит следующие понятия окислительных (у Кларка окислительно-восстановительных) потенциалов:

$E_h$  — определяемый экспериментально по отношению к нормальному водородному электроду окислительный потенциал при любых pH, соотношениях концентраций окисленной и восстановленной форм и концентрациях системы;

$E^\circ$  — нормальный окислительный потенциал, т. е. потенциал, когда активности всех веществ, в том числе и ионов водорода равны единице;

$E_0$  — окислительный потенциал при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм и  $a_H=1$ ;

$E_m$  — окислительный потенциал при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм и любом pH; он отвечает половине кривой титрования исследуемой системы;

$E_{m7}$  — значение  $E_m$  при  $\text{pH}=7$ ;

$E_0$  — значение  $E_0$  при любом pH; величина, меняющаяся с изменением pH.

Величины  $E_m$ ,  $E_{m7}$  имеют смысл только при симметричности кривой титрования.

По Шарло [12] следует различать:

$E_0$  — нормальный окислительный потенциал, т. е. потенциал при равенстве единице всех активностей;

$E'_0$  — формальный окислительный потенциал, т. е. потенциал при равенстве единице концентраций всех веществ;

$E''_0$  — кажущийся окислительный потенциал, т. е. потенциал при отличии от единицы концентрации одного или нескольких веществ.

Наконец, в литературе под кажущимся окислительным потенциалом иногда понимают потенциал при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм, а под формальным окислительным потенциалом — потенциал, измеренный при определенной ионной силе, чаще всего равной единице.

За нуль отсчета окислительного потенциала и у Кларка и у Шарло везде принят потенциал нормального водородного электрода. Как уже указывалось в § 2, в ряде случаев целесообразно измерять окислительное напряжение, т. е. потенциал по отношению к потенциалу водородного электрода при том же pH.

Нам представляется целесообразным ввести следующие обозначения:

$\Phi$  — окислительный потенциал, измеренный по отношению к нормальному водородному электроду при любых концентрациях окислительно-восстановительной системы, составе среды и pH;

$\epsilon$  — окислительное напряжение — величина, измеренная в тех же условиях по отношению к водородному электроду при том же pH;

$\Phi'$  — кажущийся нормальный окислительный потенциал, т. е. окислительный потенциал при  $[\text{Ox}]=[\text{Red}]$  и при любых pH, ионной силе и составе раствора;

$\epsilon'$  — кажущееся нормальное окислительное напряжение, равное величине  $\epsilon$  при  $[\text{Ox}]=[\text{Red}]$  и при любых pH, ионной силе и составе раствора;

$\Phi^\circ$  — нормальный окислительный потенциал, соответствующий величине  $\Phi'$  при ионной силе, равной нулю.

$\epsilon^\circ$  — нормальное окислительное напряжение, соответствующее величине  $\epsilon'$  при ионной силе раствора, равной нулю.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Окислительно-восстановительные реакции в растворах. Лекции семинара по повышению научной и методической квалификации преподавателей курса общей химии, Изд. «Химия», 1966, стр. 77.
2. Е. А. Гуггенгейм, Современная термодинамика, Госхимиздат, 1941.
3. Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение, ОНТИ, 1936.
4. W. M. Clark, Oxidation-reduction Potentials of Organic Systems, Baltimore, 1960.
5. L. F. Hewitt, Oxidation-reduction Potentials in Bacteriology and Biochemistry, Edinburg, 1950.
6. Р. Вюрмзер, Биологическое окисление и восстановление, ОНТИ, 1935.
7. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
9. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. Харьковск. гос. ун-та, 1959.
10. Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, Изд. «Вышая школа», 1965.
11. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в растворах, ИЛ, 1954.
12. G. Chaplot, Selekted Constants Oxydo-reduction Potentials, London — Paris—New York—Los Angeles, 1958.
13. И. Л. Работнова, Роль физико-химических условий ( $pH$  и  $r_{H_2}$ ) в жизнедеятельности микроорганизмов, Изд. АН СССР, 1957.
14. А. А. Белюстин, А. М. Писаревский, М. М. Шульц, Б. П. Никольский, ДАН СССР, 154, 404 (1964).
15. М. С. Захарьевский, Т. И. Львова, И. Н. Кузнецова, Б. П. Крыжановский, Зав. лаб. 30, 1196 (1964).
16. М. С. Захарьевский, Вестн. ЛГУ, № 22, 73 (1961).
17. М. С. Захарьевский, сб. «Современные методы и приборы для определения состава, свойств и состояния веществ», вып. 1, Изд. ЦБТИ Электропрома, 1962, стр. 12.
18. М. С. Захарьевский, К. М. Василенко, Уч. зап. ЛГУ, № 272, 48 (1959).
19. Справочник химика, под ред. Б. П. Никольского, т. 3, Госхимиздат, 1964.
20. Я. И. Михайленко, Таблица окислительно-восстановительных потенциалов и выводы из нее, Изд. Кубуч, 1932.
21. Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, Госхимиздат, 1947.
22. М. С. Захарьевский, Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., № 7—8, 156 (1939).
23. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, Уч. зап. ЛГУ, № 211, 26 (1957).
24. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Известия АН СССР. Отд. хим. наук, № 5, 532 (1957).
25. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, ЖФХ, 32, 1280 (1958).
26. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Р. Г. Горбунова, ЖНХ, 6, 606 (1961).
27. W. M. Clark, B. Cohen, Publ. Health Repts., 38, 666 (1923).
28. G. Meyer, E. Greuter, SVF Fachorgan Textilveredlung, 13, 492 (1958).

## Глава II

### ИЗМЕРЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

#### § 4. Потенциометрический метод измерения окислительных потенциалов

Для измерения окислительного потенциала составляется гальванический элемент, включающий окислительно-восстановительный полуэлемент. В качестве второго (стандартного) полуэлемента обычно применяется не нормальный водородный электрод, а какой-либо вспомогательный электрод. Широкое использование насыщенного каломельного электрода в качестве вспомогательного объясняется малой величиной диффузионного потенциала, возникающего на границе соприкосновения насыщенного раствора хлористого калия с раствором окислительно-восстановительного полуэлемента. В концентрированных сильно кислых и сильно щелочных растворах диффузионный потенциал возрастает, что вносит неопределенность в величину окислительного потенциала. При определении окислительного напряжения мы имеем дело с гальваническим элементом без жидкостной границы. Это устраняет неопределенность, хотя сохраняются принципиальные трудности при переходе к шкале окислительных потенциалов, в которой нулевой потенциал приписывается потенциалу нормального водородного электрода.

Измерение окислительных потенциалов основывается на следующих предпосылках:

1. Компоненты двух систем (измеряемой и стандартной) способных к взаимодействию, должны быть разделены в полуэлементах, чтобы исключить непосредственное их взаимодействие.

2. Разделение в полуэлементах должно быть таким, чтобы не было заметной диффузии. В особенности диффузия не должна сказываться на потенциалах полуэлементов.

3. Взаимодействие между разделенными системами возможно только путем обмена электронами через металл.

4. Либо с катализатором, либо без него каждая из двух систем должна быстро взаимодействовать с электродом. Небольшой сдвиг потенциометрического баланса, т. е. нарушение компенсации измеряемой э. д. с., которая достигается при помощи потенциометра, не должен вызывать необратимых изменений в составе окислительно-восстановительных систем (измеряемой и стандартной).

5. Незначительное изменение химического состава не должно влиять на величину потенциала.

6. При изучении неактивных систем используются катализаторы и медиаторы\*.

Из литературы известно, что во многих органических, а тем более в биологических системах, время установления потенциала на электроде может исчисляться не только часами, но иногда сутками [1—9]. В приводимых выше работах [5, 6, 8, 9] нами неоднократно отмечалось влияние кинетики установления потенциала на его величину и было показано, что конечное значение потенциала в ряде систем зависит от способа предварительной обработки электродов. Кроме того, нами [10—12] была найдена зависимость между скоростью установления потенциала и изменением его каталитических свойств. Однако, ввиду сложности окислительно-восстановительных процессов, наличия побочных реакций на электроде и в растворе, отсутствия достаточных сведений о механизме реакций, протекающих на электроде и в растворе, в настоящее время не представляется возможным получить количественные зависимости, которые учитывали бы многообразные кинетические факторы, а также каталитическое действие электродов.

## § 5. Вопросы кинетики в потенциометрическом методе измерения окислительного потенциала

При отсутствии равновесия между раствором и электродом на последнем может установиться стационарный потенциал, практически постоянный в продолжение какого-то промежутка времени. Если система электрод—раствор находится в равновесии и в растворе идут обратимые окислительно-восстановительные реакции, то потенциал электрода будет обратимым окислительным потенциалом. Таким образом, окислительный потенциал можно рассматривать, как частный случай стационарного потенциала.

Электрохимическая теория стационарных потенциалов была разработана А. Н. Фрумкиным [13, 14]. Согласно этой теории при стационарном состоянии в отсутствие поляризации электрода внешним током сумма катодных токов на электроде равна сумме анодных токов, что можно записать следующим образом:

$$\sum_i k_{Ox_i} [Ox_i] e^{-\frac{\alpha_i n_i F \varphi}{RT}} = \sum_i k_{Red_i} [Red_i] e^{\frac{\beta_i n_i F \varphi}{RT}} \quad (II. 1)$$

где  $k_{Ox_i}$  и  $k_{Red_i}$  — константы скоростей катодной и анодной реакций;

$\varphi$  — потенциал электрода;

$\alpha_i$  и  $\beta_i$  — коэффициенты, характеризующие измененные энергии активации катодной и анодной реакций, в зависимости от потенциала электрода.

Величины  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  не равны, в общем случае, друг другу, но могут меняться в пределах от нуля до единицы так, что в сумме они составляют единицу, т. е.  $\alpha_i + \beta_i = 1$ .

Уравнение (II. 1) в общем виде относительно потенциала  $\varphi$  не решается. Нередко встречаются процессы, у которых  $\alpha_i = \beta_i = 0,5$ . В этом случае, при условии  $n_i = n = \text{const}$  уравнение (II. 1) решается относительно потенциала  $\varphi$ :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\varphi}{n} \frac{\sum_i k_{Ox_i} [Ox_i]}{\sum_i k_{Red_i} [Red_i]} \quad (II. 2)$$

Потенциал электрода может быть найден так же и в случае, когда как среди катодных, так и среди анодных реакций существенно преобладает какая-либо одна реакция. Тогда при установившемся стационарном состоянии

$$k_{Ox} [Ox] e^{-\frac{\alpha n_1 F \varphi}{RT}} = k_{Red} [Red] e^{\frac{\beta n_2 F \varphi}{RT}}$$

и

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\varphi}{\alpha n_1 + \beta n_2} \lg \frac{k_{Ox}}{k_{Red}} + \frac{\varphi}{\alpha n_1 + \beta n_2} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \varphi^0 + \frac{\varphi}{\alpha n_1 + \beta n_2} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (II. 3)$$

Если катодной и анодной реакциями являются электродные процессы, протекающие в обратимой окислительно-восстановительной реакции  $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ , то  $\alpha + \beta = 1$ ,  $n_1 = n_2$  и уравнение (II. 3) превращается в обычное термодинамическое уравнение окислительного потенциала.

Как видно из уравнений (II. 2) и (II. 3), величина потенциала зависит от кинетических характеристик — констант скоростей  $k_{Ox_i}$  и  $k_{Red_i}$  и коэффициентов переноса  $\alpha$  и  $\beta$ .

Особенно сложны и трудно интерпретируемы процессы установления потенциала в биологических и многих органических окислительно-восстановительных системах. Действительно, в литературе уже давно отмечалось, что, например, в бактериальных культурах окислительный потенциал (как аэробный, так и анаэробный) обусловлен кинетическими

\* Применение медиаторов и катализаторов рассматривается в § 5.

факторами [15]. Впервые вопрос о кинетической природе окислительного потенциала в биохимических системах при потенциометрических измерениях был поставлен в работах Н. И. Некрасова [16]. Автором было показано, что при достижении «предельного потенциала» в неравновесных системах или окислительного потенциала в равновесных, но медленно реагирующих системах, величина его определяется кинетическими факторами. Вместе с тем Некрасов считал, что окислительный потенциал медленно реагирующих систем, как например, янтарная кислота — фумаровая кислота, ацетальдегид — спирт и т. п., «лишен термодинамического значения», т. е. не пропорционален изменению свободной энергии. Это положение Некрасова вызывает серьезные возражения, так как экспериментально измеренные величины потенциала в приведенных выше системах совпадают с вычисленными теоретически [3].

Некрасовым были рассмотрены некоторые частные количественные зависимости, исходя из предположения, согласно которому индифферентный электрод в окислительно-восстановительной системе рассматривается как водородный (или кислородный). Для медленно реагирующих обратимых систем стационарный потенциал будет связан с концентрацией водорода (вероятностью его появления в растворе) соотношением

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{1}{n} \lg \frac{[H^+]}{C_H} \quad (\text{II. 4})$$

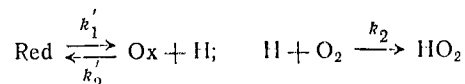
где  $C_H$  — поверхностная концентрация атомов водорода на электроде;

$[H^+]$  — концентрация ионов водорода в растворе.

В медленно реагирующей системе при стационарном состоянии в присутствии кислорода

$$\frac{dC_H}{dt} = k'_1 [\text{Red}] - k'_2 C_H [\text{Ox}] - k_2 C_H [\text{O}_2] = 0 \quad (\text{II. 5})$$

здесь  $k'_1$ ,  $k'_2$  и  $k_2$  — константы скоростей нижеследующих реакций:



( $\text{HO}_2$  — продукт окисления водорода кислородом на поверхности электрода \*.) Из уравнения (II. 4) и (II. 5) следует

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{1}{n} \lg \frac{k'_2 [\text{Ox}] + k_2 [\text{O}_2]}{k'_1 [\text{Red}]} - \frac{1}{n} \text{pH}$$

\* Позже было показано [14], что на ртутном (и серебряном) электроде восстановление молекул кислорода происходит по электрохимиче-

В зависимости от соотношения величин  $k'_2 [\text{Ox}]$  и  $k_2 [\text{O}_2]$  потенциал будет либо равен термодинамическому (при  $k'_2 [\text{Ox}] \gg k_2 [\text{O}_2]$ ), либо же стационарному (при  $k_2 [\text{O}_2] \gg k'_2 [\text{Ox}]$ ):

$$\varphi = \varphi_1^\circ + \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} - \frac{1}{n} \text{pH}$$

или

$$\varphi = \varphi_2^\circ + \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{O}_2]}{[\text{Red}]} - \frac{1}{n} \text{pH} \quad (\text{II. 6})$$

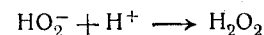
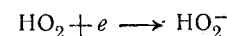
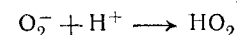
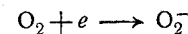
В. А. Рабинович в 1955 г. [17], исходя из представлений Н. И. Некрасова, вывел уравнение зависимости стационарного потенциала от констант скоростей и концентраций необратимо окисляющихся и восстанавливающихся веществ, присутствующих в растворе. Это уравнение является обобщением уравнения (II. 6). Согласно Рабиновичу

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{1}{n} \lg \frac{\sum_i k_i [\text{Ox}_i]^{b_i}}{\sum_j k_{i+l} [\text{Red}_{i+l}]^{b_{i+l}}} \quad (\text{II. 7})$$

где  $b_i$  и  $b_{i+l}$  — стехиометрические коэффициенты реакций необратимого окисления и восстановления (индексы принимают следующие значения:  $l=1, 2, \dots; j=i+l$ ).

Н. И. Некрасов не только постулировал кинетический характер окислительного потенциала в неравновесных или равновесных медленно реагирующих системах, но и аргументировал это положение рядом экспериментальных фактов. Например, потенциал системы цистин—цистеин и ряда других систем снижается при добавлении катализаторов дегидрирования. Добавление к биохимическим системам различных окислительно-восстановительных индикаторов, имеющих одинаковые нормальные потенциалы, нередко приводит к различию в показаниях индифферентных электродов, помещенных в такие растворы. Нами в 1964 г. [18] было указано, что из-за наличия побочных реакций на электроде и в растворе,

скому механизму путем последовательного присоединения электронов и протонов, например:



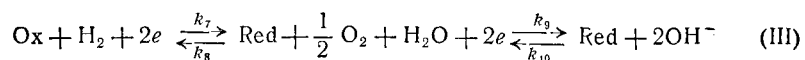
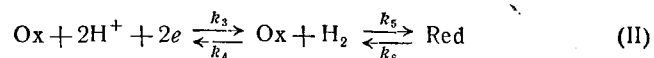
(Прим. ред.)

кинетические факторы следует учитывать при измерениях потенциала в любых системах и что, регулируя соответствующим образом кинетику установления потенциала, по крайней мере, принципиально возможно осуществить измерение окислительного потенциала в любой химически обратимой системе.

При потенциометрическом измерении потенциала необходимо учитывать не менее четырех групп реакций, протекание которых возможно в растворе и на электроде:

- 1) окислительно-восстановительную реакцию в растворе;
- 2) электродную реакцию, т. е. реакцию взаимодействия окислительно-восстановительной системы с электродом;
- 3) побочную электродную реакцию (реакции), т. е. реакцию (реакции) взаимодействия электрода с примесями, мешающими измерению (чаще всего с кислородом);
- 4) побочную реакцию (реакции) в растворе, т. е. реакцию (реакции) взаимодействия окислительно-восстановительной системы с примесями, присутствующими в растворе (чаще всего с кислородом).

Рассмотрим следующие три типа окислительно-восстановительных реакций, записанных в упрощенном виде:



Хотя в некотором смысле все эти реакции равноценны, так как каждая из них включает присоединение (отдачу) электронов, но кинетически они резко отличаются. В реакциях типа (I) окислительный потенциал в большинстве случаев устанавливается на электроде быстро и не зависит от материала индифферентного электрода (например, в системах ферри—ферро, феррицианид—ферроцианид, хинон—гидрохинон и т. п.).

В окислительно-восстановительных реакциях типа (II), идущих с отщеплением (присоединением) водорода, скорость установления потенциала на электроде зависит как от скорости отрыва (присоединения) молекулы водорода, т. е. величин констант  $k_5$  и  $k_6$ , так и от скорости ионизации водорода, определяемой константами  $k_3$  и  $k_4$ . В этих реакциях потенциал устанавливается медленно и при малой скорости реакции (малом давлении водорода) не может быть измерен без применения специальных методов, как например в системах янтарная—фумаровая кислоты или ацетальдегид—спирт [1—4].

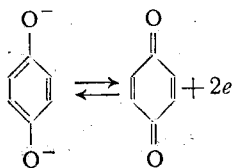
Скорость отщепления водорода можно увеличить, добавляя соответствующий катализатор, лучше всего фермент — де-гидрогеназу. Роль катализатора в реакции отщепления водорода может выполнять и сам металл электрода, например, платинированная платина. Однако эффект будет значительно меньше, чем при применении ферментов. Скорость ионизации водорода также можно увеличить, применяя электрод, обладающий каталитическими свойствами — платинированную платину или палладий. Такие электроды, однако, катализируют и побочные реакции, в частности, реакцию окисления водорода кислородом, и поэтому не всегда применимы.

Более общим путем ускорения электродной реакции является добавление посредников (медиаторов). Посредниками являются ионные окислительно-восстановительные системы, относительно быстро реагирующие с водородом, отщепляемым восстановителем, находящемся в растворе, и непосредственно взаимодействующие с электродом. Таким образом, обмен электронами с электродом осуществляется посредником, который восстанавливается (или окисляется) окислительно-восстановительной системой. Для того чтобы ионная окислительно-восстановительная система могла выполнять роль посредника, ее нормальный окислительный потенциал должен быть близок к нормальному окислительному потенциалу изучаемой системы и, кроме того, должна быть велика скорость восстановления или окисления посредника. Тем самым посредник выполняет роль катализатора электродной реакции. Естественно, что концентрация посредника (метиленовый синий, ионы церия, феррицианид-ферроцианид и др.) должна быть достаточно мала, чтобы концентрации окисленной и восстановленной форм изучаемой системы не изменились за счет добавления посредника. Применение посредников и ферментов при измерениях окислительных потенциалов достаточно освещено в литературе [1, 3].

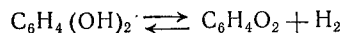
В системах типа (II) величина потенциала зависит от материала индифферентного электрода. Так, например, при микробиологических измерениях потенциала иногда [19] применяют не гладкий, а платинированный (платиновый) электрод. Это связано с тем, что некоторые микробиологические процессы протекают с выделением свободного водорода. В системах, обладающих слабой тенденцией к образованию на электроде определенного потенциала [3], нередко применяют тонкослойные платиновые электроды [8—11], имеющие иные каталитические свойства по сравнению с гладкими платиновыми [12, 20].

По какому типу — (I) или (II) — пойдет реакция, зависит как от природы, так и от соотношения концентраций ионов и молекул, обладающих окислительно-восстановитель-

ными свойствами. Так, например, реакцию окисления гидрохинона можно рассматривать как реакцию, идущую по схеме



и как реакцию, идущую с отщеплением молекулы водорода



В окислительно-восстановительных системах типа (III), в которых процесс окисления связан с присоединением кислорода (например, в системах ацетальдегид—уксусная кислота, сульфат—сульфит, нитрат—нитрит и т. п.) медленным может быть либо процесс отщепления кислорода, либо процесс его восстановления. Измерение окислительного потенциала в системах рассматриваемого типа принципиально можно осуществить таким же путем, как и для реакций, в которых процесс связан с отщеплением водорода, добавляя соответствующие катализаторы (ферменты) и посредники (ионные системы, восстановленная форма которых быстро окисляется кислородом). Однако такой путь возможен только в тех случаях, когда процесс окисления идет с участием атома кислорода, выделяемым окисленной формой, причем равновесное давление кислорода значительно превышает давление примесного кислорода. Это требует значительно более полной эвакуации примесного кислорода, чем в случае систем, в которых окисление осуществляется путем отщепления водорода. Концентрация примесного кислорода должна быть значительно меньше, чем концентрация посредника, а последняя — много меньше концентрации измеряемой системы. В противном случае как электродная реакция, так и окисление посредника может осуществляться за счет примесного кислорода. Кроме того, при измерениях окислительного потенциала посредник должен добавляться в восстановленной форме. Это условие, наряду с требованием легкой окисляемости посредника кислородом, создает значительные трудности при измерении окислительного потенциала таких систем. Возможно, что перечисленными обстоятельствами объясняется отсутствие в литературе данных по измерению потенциала реакций типа (III) даже в системах с высоким значением потенциала.

Если медленной стадией является ионизация кислорода, то потенциал индифферентного электрода может не зависеть от концентрации окисленной формы, но возможно его изме-

нение с концентрацией восстановленной формы. Так, известно, что потенциал индифферентного электрода меняется в какой-то степени с изменением концентрации сульфита или нитрита, но не зависит от концентрации сульфата или нитрата.

Таким образом, измерение окислительного потенциала систем, в которых окислительно-восстановительный процесс протекает с участием кислорода, связано с выполнением ряда условий и в том числе с применением электродов, катализирующих ионизацию кислорода.

## § 6. Колориметрическое измерение окислительных потенциалов

Колориметрическое измерение окислительных потенциалов основано на изменении окраски окислительно-восстановительных индикаторов при изменении окислительного потенциала среды. Если окисленная форма индикатора окрашена в один цвет, а восстановленная в другой, то, определив концентрации окисленной и восстановленной форм индикатора, можно вычислить величину потенциала по формуле:

$$\varphi = \varphi_{\text{инд}}^{\circ'} + \frac{\Phi}{2} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \alpha \text{pH} \quad (\text{II. 8})$$

Здесь  $\varphi_{\text{инд}}^{\circ'}$  — кажущийся нормальный окислительный потенциал индикатора;

$[\text{Ox}]$  и  $[\text{Red}]$  — определенные экспериментально концентрации окисленной и восстановленной форм индикатора.

В уравнение (II. 8)  $\alpha = \pm m \frac{\Phi}{2}$  (где  $m$  принимает значения 0, 1, 2 и т. д.). Появление коэффициента  $\alpha$  связано с тем, что окислительно-восстановительные индикаторы представляют собой кислоты и основания, способные к ступенчатой диссоциации. Уравнение (II. 8) является частным случаем уравнения (I. 11), при условии, что  $n=2$ . Величина  $\alpha$  обычно меняется с изменением pH. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в главе IV при изложении применения оксидометрии для изучения протолитических равновесий.

Измерение концентраций окисленной и восстановленной форм индикатора может быть проведено спектрофотометрически, например, на спектрофотометре СФ-4. Такие измерения были получены даже в случае, когда одна из форм красителя присутствует в коллоидном состоянии [21, 22]. Эти измерения можно осуществить также на универсальном фотометре ФМ [23].

Рассмотрим зависимость между окислительным потенциалом и оптической плотностью раствора. Введем следующие обозначения:

$D_{\lambda_i}$  — оптическая плотность при длине волны  $\lambda_i$ ;

$\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — длины волн на максимумах поглощения окисленной и восстановленной форм индикатора соответственно;

$K_{\lambda_i}^{Ox}$ ,  $K_{\lambda_i}^{Red}$  — молярный коэффициент поглощения на максимумах поглощения, соответственно для окисленной и восстановленной форм индикатора;

$C = [Ox] + [Red]$  — общая концентрация индикатора.

$d$  — толщина слоя раствора (кюветы).

Если определить на максимумах полос поглощения оптическую плотность отдельно для окисленной и восстановленной форм индикатора, то молярный коэффициент поглощения для каждой из форм может быть найден из уравнения закона Бугера—Бера при условии, что раствор содержит только одну из форм, т. е.  $C = [Ox]$  или  $C = [Red]$ :

$$K_{\lambda_i} = \frac{D_{\lambda_i}}{Cd} \quad (II. 9)$$

С другой стороны, оптическая плотность раствора, содержащего обе формы индикатора на максимумах полос поглощения соответственно равна:

$$\begin{aligned} D_{\lambda_1} &= \{K_{\lambda_1}^{Red} [Red] + K_{\lambda_1}^{Ox} [Ox]\} d \\ D_{\lambda_2} &= \{K_{\lambda_2}^{Red} [Red] + K_{\lambda_2}^{Ox} [Ox]\} d \end{aligned} \quad (II. 10)$$

Из уравнений (II. 9 и II. 10) можно вычислить  $[Ox]$ ,  $[Red]$  и окислительный потенциал:

$$[Red] = \frac{D_{\lambda_1} K_{\lambda_2}^{Ox} - D_{\lambda_2} K_{\lambda_1}^{Ox}}{(K_{\lambda_1}^{Red} K_{\lambda_2}^{Ox} - K_{\lambda_1}^{Ox} K_{\lambda_2}^{Red}) d} \quad (II. 11)$$

$$[Ox] = \frac{D_{\lambda_2} K_{\lambda_1}^{Red} - D_{\lambda_1} K_{\lambda_2}^{Red}}{(K_{\lambda_1}^{Red} K_{\lambda_2}^{Ox} - K_{\lambda_1}^{Ox} K_{\lambda_2}^{Red}) d} \quad (II. 12)$$

$$\varphi = \varphi_{инд}^{or} + \frac{\theta}{2} \lg \frac{D_{\lambda_2} K_{\lambda_1}^{Red} - D_{\lambda_1} K_{\lambda_2}^{Red}}{D_{\lambda_1} K_{\lambda_2}^{Ox} - D_{\lambda_2} K_{\lambda_1}^{Ox}} \quad (II. 13)$$

Зная при заданном pH величину  $\varphi_{инд}^{or}$  и определив величины  $K_{\lambda_1}^{Red}$ ,  $K_{\lambda_2}^{Red}$ ,  $K_{\lambda_1}^{Ox}$ ,  $K_{\lambda_2}^{Ox}$ , можно по двум измерениям оптической плотности вычислить окислительный потенциал раствора по формуле (II. 13).

Для одноцветных индикаторов, у которых восстановленная форма бесцветна, достаточно одного измерения оптической плотности на максимуме поглощения. Для этого случая справедливы равенства

$$D = [Ox] K_{\lambda}^{Ox} d; \quad D' = C K_{\lambda}^{Ox} d \quad (II. 14)$$

где  $C = [Ox] + [Red]$  — общая концентрация индикатора;

$D'$  — оптическая плотность полностью окисленного индикатора при его концентрации  $C$ .

Окислительный потенциал исследуемой системы определяется по уравнению:

$$\varphi = \varphi_{инд}^{or} + \frac{\theta}{2} \lg \frac{D}{D' - D} \quad (II. 15)$$

Недостатком колориметрических измерений является сравнительно узкий диапазон изменений потенциала, который можно измерить с помощью одного индикатора. Этот диапазон соответствует области перехода окислительно-восстановительного индикатора:  $\varphi_{инд}^{or} \pm 30$  (мВ).

Необходимым условием определения окислительного потенциала колориметрическим методом является быстрое установление равновесия между индикатором и исследуемой системой. Поэтому в системах, в которых процессы окисления-восстановления осуществляются с участием водорода или кислорода, измерение окислительных потенциалов следует производить в присутствии катализаторов, ускоряющих окислительно-восстановительную реакцию. Кроме того, необходимо, чтобы при измерениях потенциала систем типа (II), в которых процесс восстановления осуществляется водородом, окисленная форма индикатора достаточно быстро восстанавливалась. Аналогично для окислительно-восстановительных систем типа (III) измерения потенциала в принципе возможны только в случае, если восстановленная форма индикатора быстро окисляется кислородом. Это требует, в свою очередь, тщательного удаления примесного кислорода, концентрация которого должна быть меньше, чем равновесная концентрация кислорода, выделяемого в течение окислительно-восстановительной реакции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Clark, Oxidation-reduction Potentials of Organic Systems, Baltimore, 1960.
2. L. F. Hewitt, Oxidation-reduction Potentials in Bacteriology and Biochemistry, Edinburgh, 1950.
3. Л. Михаллис, Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение, ОНТИ, 1936.

Параметры платиновых электродов

	Электроды					
	1	2	3	4	5	6
Наружная поверхность, см <sup>2</sup> . . . . .	0,56	0,78	0,21	0,60	0,33	0,0034
Отношение наружной поверхности к объему наружной части электрода . . . . .	200	80	200	80	57	∞
Отношение наружной поверхности ко всему объему электрода . . . . .	114	36	82	45	37	2,0
Характер поверхности электрода . . . . .	блестящая	блестящая	матовая	шероховатая	шероховатая	шероховатая

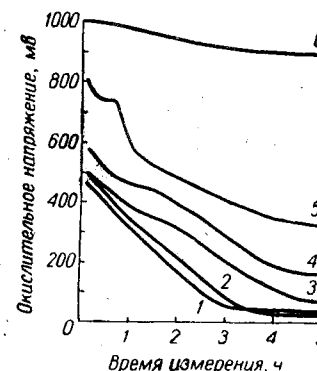
4. Р. Вюрмзер, Биологическое окисление и восстановление, ОНТИ, 1935.
5. М. С. Захарьевский, Микробиология, 9, 872 (1940).
6. М. С. Захарьевский, Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., № 4, 111 (1941).
7. М. С. Захарьевский, Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., № 4—5, 78 (1944).
8. М. С. Захарьевский, К. М. Василенко, Уч. зап. ЛГУ, № 272, 48 (1959).
9. М. С. Захарьевский, сб. «Биологические антисептики», изд. ЛСГМИ, 1950, стр. 65.
10. М. С. Захарьевский, Зав. лаб., 9, 647 (1940).
11. М. С. Захарьевский, В. А. Рабинович, Зав. лаб., 27, 1158 (1961).
12. М. С. Захарьевский, Чжен Цзо-гуан, Пио Ю-цзу, Acta scient. nat., № 2, 97 (1958).
13. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., 160, 116 (1932); Труды 2-й конференции по коррозии металлов, т. 1, Изд. АН СССР, 1940, стр. 5.
14. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
15. I. M. Korb, J. Cell. Comp. Physiol., 6, 181 (1935).
16. Н. И. Некрасов, Микробиология, 6, 849 (1937); ЖФХ, 11, 84 (1938).
17. В. А. Рабинович, ДАН СССР, 103, 305 (1955).
18. М. С. Захарьевский, сб. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 165.
19. И. Л. Работнова, Роль физико-химических условий (рН и  $r_{H_2}$ ) в жизнедеятельности микроорганизмов, Изд. АН СССР, 1957.
20. М. С. Захарьевский, Вестн. ЛГУ, № 22, 73 (1961).
21. И. Д. Захарьевская, В. А. Лентовская, М. С. Захарьевский, Текстильн. пром., № 6, 71 (1958).
22. М. С. Захарьевский, Е. Г. Мусорок, Х. М. Якубов, В. А. Лентовская, Вестн. ЛГУ, № 4, 94 (1959).
23. М. С. Захарьевский, Е. Г. Мусорок, Х. М. Якубов, Текстильн. пром., № 10, 43 (1960).

## Глава III

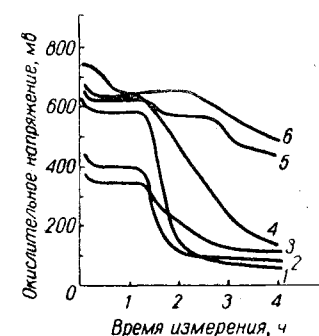
ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ  
ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

## § 7. Индифферентные электроды

Понятие «индифферентный электрод» обозначает электрод, не взаимодействующий химически с раствором. В § 5 был теоретически рассмотрен вопрос о роли каталитических свойств электрода при измерениях окислительных потенциалов в растворах. Как уже указывалось, для каждой группы окислительно-восстановительных реакций, строго говоря, необходим свой индифферентный электрод. Отмечалось также сильное влияние кислорода, находящегося в металле элект-

Рис. 1. Зависимость времени установления окислительного напряжения в трехсуточной бульонной культуре *Vac. coli*:

1—6 — кривые окислительного напряжения, полученные с помощью электродов (параметры электродов помещены в табл. 1).

Рис. 2. Влияние предварительной обработки электродов на скорость установления окислительного напряжения в односуточной культуре *Vac. coli*:

1, 2, 3 — электроды, предварительно насыщенные водородом; 4, 5, 6 — электроды, предварительно насыщенные кислородом.

рода, на результаты измерений окислительных потенциалов. Кроме того утверждалось, что индифферентный электрод является по существу окислительно-восстановительной системой, взаимодействующей с раствором. Попытаемся обосновать эти положения.

Обычно в качестве индифферентных электродов применяют благородные металлы: платину, золото, иридий, палладий, реже графит или карбиды [1], а также иногда вольфрам, ртуть [2] или титан [3]. Вместе с тем известно, что платинированная и гладкая платина отличаются по электродным свойствам. Так, при измерениях рН основной водородного электрода служит платинированный платиновый электрод, так

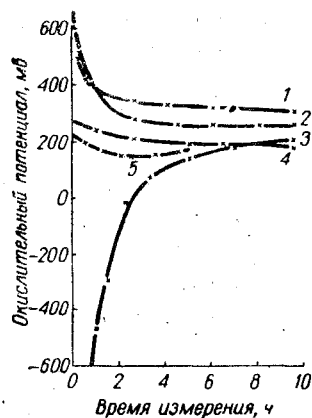


Рис. 3. Кривые установления окислительного потенциала в цельной венозной крови:

1, 2 — массивные платиновые, предварительно обработанные хромовой смесью электроды; 3 — массивный платиновый, предварительно катодно поляризованный электрод; 4 — тонкослойный платиновый электрод; 5 — массивный платиновый электрод в ликворе.

как гладкий платиновый электрод не дает при таких измерениях хороших результатов. В ионных окислительно-восстановительных системах, как, например, при измерениях рН хингидронным методом, применяют гладкий платиновый электрод. Платинированный электрод ведет себя в таких системах значительно хуже.

В 1940 г. нами [4] было показано, что скорость установления потенциала на электроде, находящемся в бактериальных культурах, тем больше, чем больше отношение наружной поверхности электрода ко всему объему металла, меньше площадь электрода, более гладка его поверхность, больше окислительно-восстановительная буферность среды и меньше разница между потенциалом среды и собственным потенциалом электрода. Последний возникает за счет предварительной обработки электрода и зависит от присутствия в нем кислорода и окислов платины. На рис. 1 показаны кривые установления окислительного напряжения в культуре *Vac. coli*. Параметры платиновых электродов приведены в табл. 1.

На рис. 2 показано влияние предварительной обработки электродов на скорость установления окислительного напряжения в односукочной культуре *Vac. coli*, разбавленной в 3 раза физиологическим раствором. Аналогичные данные были нами получены и на ряде других бактериальных культур [5, 6]. Результаты приведенных выше опытов позволили предположить, что наименее инерционными должны быть тонкослойные электроды, представляющие собой тонкий слой платины на носителе (стекло, фарфор и т. п.) \*. Такого рода

\* Изучение электрохимических свойств тонкослойных электродов, полученных термическим восстановлением на стекле или электролитическим

электроды были применены нами в 1940 г. [8] и показали ряд преимуществ по сравнению с массивными при измерениях окислительного потенциала ряда объектов: бактериальных культур [9, 10], крови [11], почв [12, 13], сточных вод [14], природных вод и пород [15, 16], растворов окислительно-восстановительных индикаторов [17]. В качестве примера на рис. 3 показаны кривые установления потенциала различных электродов в крови [11].

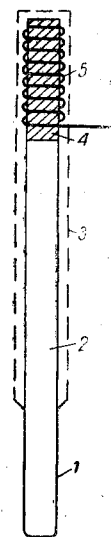


Рис. 4. Тонкослойный электрод:

1 — рабочая часть электрода; 2 — стеклянная палочка, покрытая по всей длине тонким слоем платины; 3 — пленка полимера (например, клея БФ), препятствующая проникновению раствора; 4 — фольга; 5 — контактирующий провод.

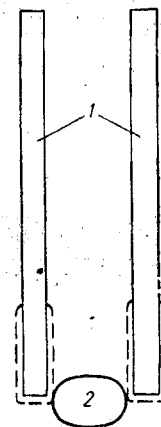


Рис. 5. Тонкослойный платиновый электрод (контакт с проводом осуществляется ртутью, заливаемой внутрь трубки):

1 — стеклянная трубка, покрытая снаружи и изнутри тонким слоем платины (область покрытия обозначена пунктиром); 2 — капля стекла, заплавляющая отверстие электрода.

Тонкослойные электроды изготовлялись путем термического восстановления платины на стекле. Рецептатура и техно-

осаждением платины, иридия, родия, палладия, было проведено И. И. Жуковым [7]. Автор установил, что электроды с тонким слоем электролитически осажденных металлов платиновой группы, а также термически восстановленного на стекле иридия, могут быть успешно применены для определений рН вместо электродов, покрытых чернью. Он отмечает чрезвычайно быстрое установление потенциала в случае применения названных выше тонкослойных электродов (Прим. ред.).

логия их изготовления приведены в статьях [8, 18]. На рис. 4 и 5 показаны типы лабораторных электродов, на рис. 6 и 7 — конструкции промышленных тонкослойных электродов, разработанные Тбилиским конструкторским бюро (СКБПСА).

Различие в каталитических свойствах металлической платины (платиновая сетка) и тонких слоев платины (тонкослойный катализатор) было установлено нами [19] при изучении

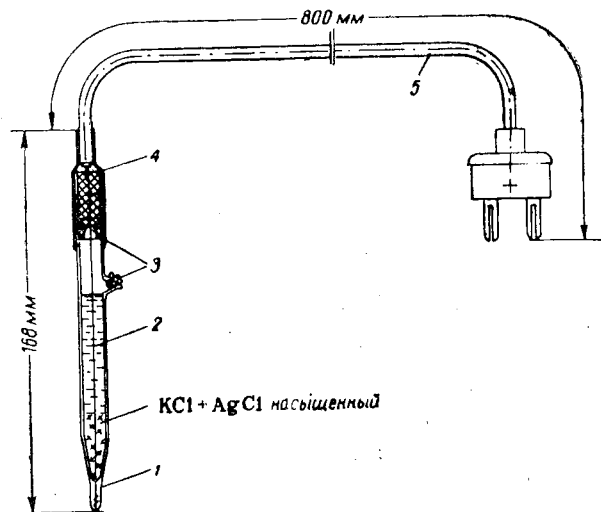


Рис. 6. Комбинированный платиновый тонкослойный электрод:

1 — корпус, покрытый платиновой пленкой; 2 — серебряная проволока; 3 — пробка; 4 — колпачок; 5 — соединительный шнур.

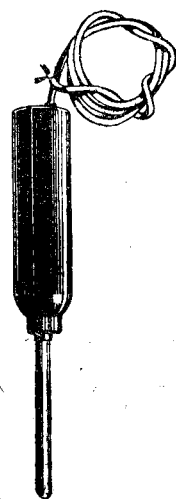


Рис. 7. Внешний вид тонкослойного платинового электрода.

каталитической реакции окисления аммиака. Тонкослойный катализатор представлял собой кварцевый песок, содержащий 0,24 г платины на 1 м<sup>2</sup> поверхности катализатора. В табл. 2 приведены данные по окислению аммиака на тонкослойном катализаторе.

Следует учесть, что при температуре 665° С и времени контакта 0,09 сек количество окисленного на платиновой сетке аммиака составляет всего несколько процентов из-за преобладания реакции разложения аммиака, идущей на тонкослойном катализаторе значительно медленнее, чем на платиновой сетке.

Различие в каталитических свойствах массивных и тонкослойных электродов может быть объяснено различием в структуре металла электрода. Тонкослойные электроды, по-

Таблица 2

Данные по окислению аммиака

Катализатор	Температура, °С	Время контакта, сек	Окисление аммиака, %
Тонкослойный свежеприготовленный	665	0,09	97,02
Тот же образец	450	0,09	56,36
Тонкослойный, работавший при 665° С, затем обработанный раствором Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	450	0,09	36,03
Тот же образец после 7 ч работы	450	0,09	43,08
Свежеприготовленный	450	0,09	41,99
Свежеприготовленный и предварительно обработанный Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	450	0,09	29,03
Тот же образец после 7 ч работы	450	0,09	36,04
Свежеприготовленный, предварительно выдержанный в атмосфере Н <sub>2</sub>	450	0,09	34,41
Тот же образец после 7 ч работы	450	0,09	37,44

лученные методом термического восстановления, по-видимому, представляют собой осадки платины, подвергающиеся со временем рекристаллизации. Изменения электрода во времени могут быть обнаружены визуально. Свежеприготовленный блестящий тонкослойный электрод, имеющий зеркальную поверхность, со временем в процессе хранения мутнеет и становится матовым. Можно ожидать, что тонкослойные электроды, полученные иными способами, например катодным напылением в вакууме, будут обладать несколько отличными каталитическими свойствами. Иные свойства тем более должны быть у неметаллических электродов, например, у полупроводниковых электродов различного состава. Действительно, предложенные нами [20] в качестве индифферентных стannатные полупроводниковые электроды, которые могут применяться вместо платиновых в ионных окислительно-восстановительных системах, не являются обратимыми при применении в кислородных или водородных электродах [21] и потому не могут применяться в газовых электродах. Эти электроды в растворах перекиси водорода показывают водородную функцию, причем потенциал этих электродов не зависит от концентрации перекиси водорода, но меняется линейно с рН по уравнению

$$\varphi = 0,65 - \varphi_{\text{pH}}$$

Величина  $\varphi$  измерена по отношению к насыщенному каломельному электроду.

С другой стороны, стеклянные полупроводниковые электроды показывают почти теоретическую зависимость от

концентрации перекиси водорода или  $\text{KMnO}_4$  [22]. Приведенные факты подтверждают высказанное ранее предположение [23] о том, что для различных окислительно-восстановительных систем необходимы различные индифферентные электроды.

## § 8. Особая роль кислорода

Наиболее распространенными индифферентными электродами являются металлические электроды, в первую очередь платиновые. Такие электроды очень чувствительны даже к следам кислорода. Согласно А. Н. Фрумкину кислород, ад-

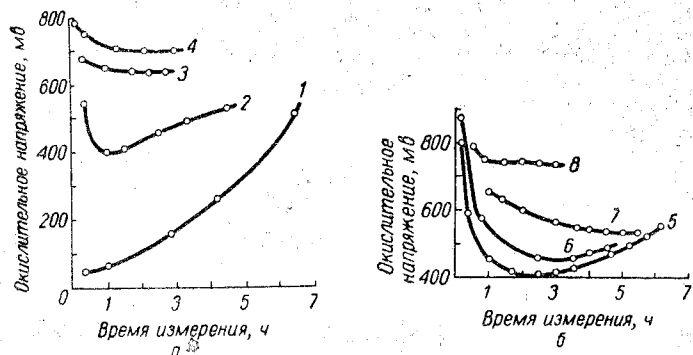


Рис. 8. Кривые изменений окислительного напряжения в процессе измерения в мясопептонных культурах *Bac. coli*:

а — штамм № 1; б — штамм № 2  
1 — двухдневная культура; 2 — трехдневная; 3 — четырехдневная; 4 — шестидневная; 5 — двухдневная; 6 — четырехдневная; 7 — десятидневная; 8 — тринадцатидневная.

сорбируясь на платине, образует соединения различной степени прочности [24]. Электронографически показано [25], что на поверхности золота и платины возникают разнообразные кристаллические продукты окисления. Электрохимически — методом поляризации переменным током при разных частотах — установлено [26], что при анодном окислении электрода образуются поверхностные кислородные соединения, действующие затем как окислители. Это же подтверждено методом определения сдвига потенциала во времени при пропускании постоянного тока [27]. С. З. Рогинский и П. Д. Данков [28] пришли к выводу о возможности «подползания» кислорода под внешний слой атомов в решетке металла. На наличие пленки  $\text{PtO}_2$  на платиновых электродах, находящихся в растворах, указывает и Бокрис [29]. Существование окисных пленок на электрометрических платиновых электродах установ-

лено так же химически — путем растворения пленок в кипящей кислоте с последующим спектрофотометрическим определением ионов платинохлористоводородной кислоты [30]. В этой же работе существование окисных пленок платины подтверждено методом кривых заряжения. В литературе указывается [31], что образование окисных пленок платины наблюдается как при анодном окислении металла, так и в растворах окислителей.

Нами в 1939 г. было установлено [32], что в некоторых бактериальных культурах кривые окислительного напряжения проходят во времени измерения через минимум (рис. 8).

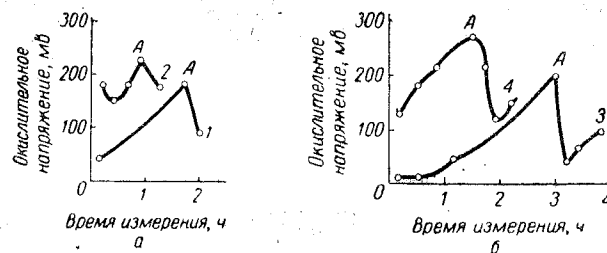


Рис. 9. Влияние промывки электродов водой (а) и хромовой смесью (б) при измерении окислительного напряжения в бактериальной культуре *Bac. coli*. (Точка А — момент промывки):

1, 3 — однодневная культура; 2, 4 — двухдневная культура.

Наблюдаемое при этом повышение окислительного напряжения не связано с изменением его величины в среде, так как после промывки электродов величина окислительного напряжения возвращается к своему первоначальному значению (рис. 9). Подобным же образом влияет перемешивание. На рис. 10 представлены результаты измерений окислительного напряжения экстрактов куриного помета. Представляется логичным отнести наблюдаемое повышение потенциала электрода за счет образования на его поверхности кислородной пленки, окисляющей восстановители среды и тем самым обедняющей ими слой раствора, прилегающий к электроду.

Предварительная катодная поляризация электрода, как уже указывалось ранее [4—6], значительно ускоряет процесс установления потенциала. Однако, и после катодной поляризации платиновый электрод не может считаться индифферентным, а является окислительно-восстановительной системой, реагирующей с раствором. На рис. 11 показаны кривые

окислительного напряжения (окислительное напряжение измерено по отношению к стеклянному электроду), полученные с помощью электродов, находящихся на различных расстояниях от тонкослойного платинового катализатора, насыщенного водородом [17]. Кривые измерены в растворе полувосстановленного индикатора нильский голубой. На рисунке видно, что в течение длительного времени в растворе не устанавливается окислительно-восстановительное равновесие, несмотря на перемешивание раствора. Трудно допустить, чтобы равновесие между электродом и раствором индикатора (ионная система) устанавливалось при непрерывном перемешивании

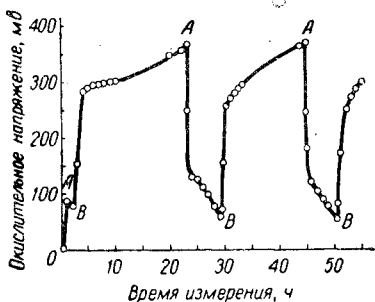


Рис. 10. Изменения окислительного напряжения в процессе измерения. (Точка А — включение мешалки; В — выключение).

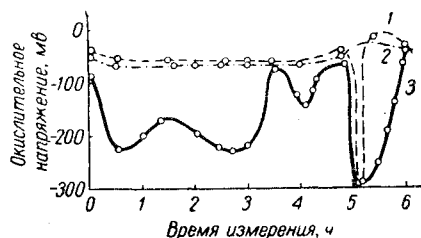


Рис. 11. Кривые установления окислительного напряжения в растворе индикатора нильского голубого: 1 — гладкий платиновый электрод; 2 — тонкослойный электрод вблизи катализатора; 3 — тонкослойный электрод, удаленный от катализатора.

столь медленно. Более вероятным является предположение о том, что катализатор сам является окислительно-восстановительной системой, с медленно устанавливающимся равновесием реакции восстановления индикатора адсорбированным на платине водородом. Так как катализатор представляет собой нарезанный на куски тонкослойный электрод, то эти же рассуждения применимы и к самим электродам.

Сказанное выше приводит к необходимости не только тщательного удаления кислорода, что как известно достигается длительным пропусканием через раствор инертных газов (азота, аргона и т. п.), но соответствующей подготовки электродов, а также выбора электродов, обладающих минимальной буферностью, т. е. минимальным временем установления потенциала. Последнее вызывает необходимость характеризовать электроды по некоторым параметрам, определяемым различными методами.

## § 9. Методы изучения электродных свойств

При выборе индифферентных электродов помимо условия их химической стойкости и отсутствия взаимодействия с раствором желательным иметь и характеристику их электродных свойств. Методами изучения электродных свойств могут быть: измерение окислительного потенциала в модельных системах, снятие кривых заряжения, кулонометрическое определение кислорода в электроде и определение каталитической активности электрода в модельной реакции.

В качестве модельных систем применяются ионные системы, обладающие достаточной химической устойчивостью и окислительно-восстановительной буферностью. Этим требованиям наиболее полно отвечают системы ферри — ферроцианидная, ферри — ферро и хингидрон в буферных растворах с различным рН. При выборе электродов получение воспроизводимых и достаточно точных величин потенциала в модельных системах является необходимым, но не достаточным условием. Возможность измерения потенциала в модельных системах еще ничего не говорит о поведении электрода в неионных системах, например о возможности использования этих электродов в качестве газовых.

Наиболее общим подходом к изучению свойств электродов является метод кривых заряжения, разработанный А. Н. Фрумкиным и его учениками [33—36], который позволяет более полно характеризовать свойства электродов, в частности, определить их обратимость при применении в качестве кислородного или водородного электродов. Методом кривых заряжения может быть также измерено количество кислорода, содержащегося в электроде. Этот метод, однако, довольно сложен и длителен в выполнении.

Значительно проще и быстрее количество кислорода в электроде может быть определено вариантом [37] предложенного нами в 1938 г. [38] кулонометрического метода анализа при меняющемся токе. Количество кислорода определяется по количеству электричества, протекающего в короткозамкнутом элементе: испытуемый электрод — водородный электрод. Схема измерения приведена на рис. 12. Количество электричества определяется графическим интегрированием. Этот метод

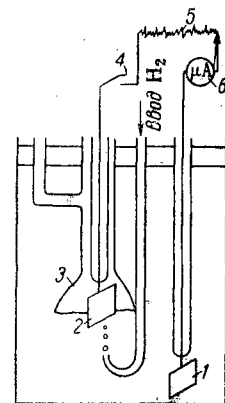


Рис. 12. Схема кулонометрического измерения количества кислорода:

1 — исследуемый электрод; 2 — водородный электрод; 3 — колокол для отвода водорода; 4 — ключ; 5 — курбельный магазин сопротивлений; 6 — микроамперметр.

позволяет достаточно просто изучать влияние обработки электрода на содержание кислорода в нем, а также сравнивать по этому параметру различные электроды. Кулонометрический метод анализа был предложен для определения малых количеств металлов, поэтому этот метод может быть использован для определения на электроде не только кислорода, но и других примесей.

Связь между каталитическими свойствами электродов и скоростью установления потенциала на них делает желательным непосредственное определение каталитической активности материала электрода в реакции близкой по химизму к окислительно-восстановительной реакции в растворе.

Следует подчеркнуть, что только всестороннее изучение электродных свойств материала указанными выше методами позволит судить о пригодности электродов для измерений окислительного потенциала в различных окислительно-восстановительных системах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Clark, *Oxidation-reduction Potential of Organic Systems*, Baltimore, 1960.
2. L. F. Hewitt, *Oxidation-reduction Potential in Bacteriology and Biochemistry*, Edinburgh, 1950.
3. И. Е. Флис, И. М. Воробьев, *Зав. лаб.*, **29**, 538 (1963).
4. М. С. Захарьевский, *Микробиология*, **9**, 872 (1940).
5. М. С. Захарьевский, *Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол.*, № 4, 111 (1941).
6. М. С. Захарьевский, *Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол.*, № 4—5, 78 (1944).
7. И. И. Жуков, *Nature*, **120**, № 3009, 14 (1927); *ЖОХ*, **3**, 958 (1933).
8. М. С. Захарьевский, *Зав. лаб.*, **9**, 647 (1940).
9. М. С. Захарьевский, *Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол.*, № 11, 29 (1948).
10. М. С. Захарьевский, сб. «Биологические антисептики», изд. ЛСГМИ, 1950, стр. 73.
11. М. С. Захарьевский, сб. «Биологические антисептики», изд. ЛСГМИ, 1950, стр. 65.
12. В. А. Рабинович, О. В. Куровская, *Почвоведение*, № 4, 78 (1953).
13. В. А. Рабинович, *ДАН СССР*, **103**, 305 (1955).
14. В. С. Савич, Измерение окислительно-восстановительного потенциала как метод автоматического контроля аэротанка, Изд. Наркомхоза РСФСР, 1940.
15. П. А. Крюков, Г. А. Соломин, *Гидрохимические материалы*, **28**, 215 (1959).
16. Г. А. Соломин, К методике определения окислительно-восстановительного потенциала и pH осадочных пород, Изд. «Наука», 1964.
17. М. С. Захарьевский, К. М. Василенко, *Уч. зап. ЛГУ*, № 272, 48 (1959).
18. М. С. Захарьевский, В. А. Рабинович, *Зав. лаб.*, **27**, 1158 (1961).

19. М. С. Захарьевский, Чжен Цзо-Гуан, Пио Ю-Цзу, *Acta scienc. nat.*, № 2, 97 (1958).
20. М. С. Захарьевский, Т. И. Львова, И. Н. Кузнецова, Б. П. Крижановский, *Зав. лаб.*, **30**, 1196 (1964).
21. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, Т. И. Львова, сб. «Современные методы анализа», Изд. «Наука», 1965, стр. 209.
22. А. А. Белюстин, А. М. Писаревский, М. М. Шульц, Б. П. Никольский, *ДАН СССР*, **154**, 404 (1964).
23. М. С. Захарьевский, сб. «Современные методы и приборы для определения состава, свойств и состояния веществ», вып. 1, 1962, стр. 12.
24. А. Н. Фрумкин, *Усп. хим.*, **18**, 9 (1949).
25. Н. А. Шишаков, VII Менделеевский съезд, Секция физической химии. Рефераты докладов и сообщений, № 4, Изд. АН СССР, 1958, стр. 164.
26. Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, *ЖФХ*, **27**, 1195 (1953).
27. F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1554 (1959).
28. С. З. Рогинский, П. Д. Данков, сб. «Методы изучения катализаторов», Изд. АН СССР, 1948, стр. 45.
29. Сб. «Некоторые проблемы современной электрохимии», под ред. Дж. Бокриса, ИЛ, 1958, стр. 265.
30. F. C. Anson, J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4901 (1957).
31. J. K. Lee, R. N. Adams, C. E. Bricker, *Analyt. chim. acta*, № 3, 321 (1957).
32. М. С. Захарьевский, *Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол.*, № 2—3, 67 (1939).
33. А. Н. Фрумкин, *ЖФХ*, **14**, 1200 (1940).
34. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, *Кинетика электродных процессов*, Изд. МГУ, 1952.
35. А. Шлыгин, А. Фрумкин, В. Медведовский, *Acta physicochim. URSS*, **4**, 911 (1936).
36. Б. Эршлер, *Acta physicochim. URSS*, **7**, 327 (1937).
37. М. С. Захарьевский, И. А. Петровская, *Вестн. ЛГУ*, № 22, 157 (1964).
38. М. С. Захарьевский, *Вопросы питания*, № 4—5, 180 (1938).

## Глава IV

### ПРИМЕНЕНИЯ ОКСРЕДМЕТРИИ В ХИМИИ

#### § 10. Значение окислительных потенциалов

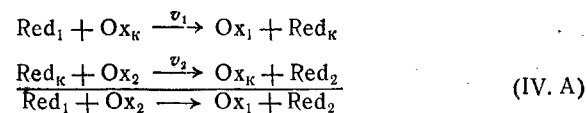
В растворах сравнительно несложного и определенного состава, содержащих химически обратимые системы, окислительный потенциал является термодинамической характеристикой, которая зависит от химического состава и соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества. Это позволяет применять оксрeдметрию, как метод изучения взаимодействия веществ в растворах [1—6] и как метод измерения термодинамических величин [7, 8]. В средах сложного, химически недостаточно определенного состава, а также в средах, содержащих малообратимые системы, окислительный потенциал имеет значение физико-химического или технологического параметра, величина которого в значительной степени определяет течение процессов, идущих в среде.

Поэтому в таких средах, как многие промышленные и биологические растворы, сточные воды, почвы и др., окислительный потенциал играет роль «фактора среды», имеющего термодинамическое значение. Под «фактором среды» понимается параметр, величина которого зависит от состава и свойств среды и изменения которого могут вызвать изменения в химических процессах, протекающих в среде. Термодинамическое значение окислительного потенциала как фактора среды состоит в том, что в зависимости от его величины вещества находятся в растворе или в окисленном состоянии или в восстановленной форме, или в определенном соотношении окисленной или восстановленной форм. В соответствии с этим в растворе могут протекать различные реакции, в которых участвуют окисленная или восстановленная форма вещества. Так, например, при получении двуокиси хлора по метанольному методу возможны две параллельные реакции с образованием или хлора или двуокиси хлора. Выход двуокиси хло-

ра связан с величиной окислительного (точнее стационарного) потенциала раствора [9], которая в свою очередь зависит от соотношения концентраций исходных веществ. Термодинамическое значение окислительного потенциала как фактора среды позволяет использовать его для автоматизации контроля ряда промышленных процессов [10—19].

В открытых системах окислительный потенциал наряду с термодинамическим значением приобретает роль кинетического фактора среды. К таким относятся системы, в которых протекают химические реакции, как правило необратимые, при непрерывном поступлении исходных веществ и удалении продуктов реакции. Открытыми системами являются все биологические системы, в которых идет непрерывный обмен веществ, как-то: бактериальные культуры, ткани животных и человека, в ряде случаев почвы и т. п. К ним относятся также многие промышленные среды при непрерывном ведении технологического процесса. В каталитических окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в открытых системах, максимальная скорость процесса связана с определенной величиной окислительного потенциала. В результате этого в среде на каком-то отрезке времени устанавливается стационарное состояние, характеризующееся определенной величиной потенциала. Изменение величины окислительного потенциала, например, в бактериальной культуре, может вызывать изменение направления биохимических процессов. «Включение» или «выключение» той или иной ферментативной системы вследствие изменения окислительного потенциала может привести к преимущественному протеканию какой-либо одной реакции из множества возможных параллельных реакций. Экспериментальные подтверждения этого положения приведены в § 18.

Кинетическая роль окислительного потенциала в открытых системах может быть объяснена следующим образом. Представим схематически каталитическую окислительно-восстановительную реакцию:



где  $\text{Ox}_k$  и  $\text{Red}_k$  — окисленная и восстановленная формы катализатора.

Скорости  $v_1$  и  $v_2$  соответственно первой и второй реакций, идущих последовательно, определяются уравнениями

$$v_1 = k_1 [\text{Red}_1] [\text{Ox}_k]; \quad v_2 = k_2 [\text{Red}_k] [\text{Ox}_2]$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей этих реакций.

Если  $[\text{Red}_K]$  или  $[\text{Ox}_K]$  близки к нулю, то  $v_2$  или соответственно  $v_1$  тоже близки к нулю и скорость всей реакции в целом очень мала. При  $v_1 < v_2$  или, наоборот, при  $v_1 > v_2$  скорость процесса будет определяться скоростью более медленной стадии, достигая максимума при  $v_1 = v_2$  [20]. Этому условию отвечает равенство:

$$k_1 [\text{Red}_1] [\text{Ox}_K] = k_2 [\text{Ox}_2] [\text{Red}_K]$$

При достижении максимальной скорости реакции оптимальный окислительный потенциал  $\varphi_{\text{опт}}$  равен:

$$\varphi_{\text{опт}} = \varphi_K^\circ + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_K]}{[\text{Red}_K]} = \varphi_K^\circ + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{k_2 [\text{Ox}_2]}{k_1 [\text{Red}_1]} \quad (\text{IV. 1})$$

где  $\varphi_K^\circ$  — нормальный окислительный потенциал катализатора.

Идущую в открытой системе каталитическую реакцию (IV. А) можно рассматривать как титрование восстановителя  $\text{Red}_1$  окислителем  $\text{Ox}_2$ . В точке эквивалентности кривой титрования

$$[\text{Ox}_2] = [\text{Red}_1] \quad (\text{IV. 2})$$

Окислительный потенциал  $\varphi_{\text{экв}}$  в указанной точке равен

$$\varphi_{\text{экв}} = \frac{\varphi_{\text{исх}}^\circ + \varphi_{\text{обр}}^\circ}{2} \quad (\text{IV. 3})$$

где  $\varphi_{\text{исх}}^\circ$  и  $\varphi_{\text{обр}}^\circ$  — нормальные окислительные потенциалы исходной и образующейся систем.

Присутствие катализатора не может изменить положение точки эквивалентности, так как его назначение только в ускорении установления равновесия.

Если в каталитических реакциях нет большого различия в константах скоростей, т. е.  $k_1 \approx k_2$ , то в этом случае, как следует из уравнений (IV. 1) и (IV. 3), нормальный окислительный потенциал катализатора должен быть близок к полусумме нормальных окислительных потенциалов образующейся и исходной систем:

$$\varphi_K^\circ + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{k_2}{k_1} \approx \frac{\varphi_{\text{исх}}^\circ + \varphi_{\text{обр}}^\circ}{2} \quad (\text{IV. 4})$$

Если константы скоростей образования и разложения промежуточного соединения с субстратом различны, то измеряя нормальные окислительные потенциалы субстрата, образующейся системы и катализатора, можно определить по уравнению (IV. 4) соотношение констант скоростей образования и распада промежуточного соединения. Таким образом, измерения окислительного потенциала могут служить одним из методов изучения механизма каталитических реакций.

Значение измерений окислительного потенциала в аналитической химии общеизвестно. Укажем только, что при помощи оксрeдметрии возможны количественные определения даже в тех случаях, когда другими методами это сделать затруднительно, как, например, при количественном анализе растворов ферроцена [21].

## § 11. Оксрeдметрия — как метод изучения протолитических равновесий

Систематическое изучение протолитических равновесий в окислительно-восстановительных системах начинается работами Кларка с сотрудниками [22—24]. В этих работах рассмотрена сложная зависимость окислительного потенциала от протолитических процессов, протекающих в окислительно-восстановительных системах. Состояние вещества в растворах при протолитических равновесиях существенным образом зависит от pH раствора и от способности тех продуктов, которые образуют окислительно-восстановительную систему, присоединять или отщеплять ион водорода или гидроксил. Метод Кларка основан на изучении зависимости окислительного потенциала, измеренного по отношению к нормальному водородному (или каломельному) электроду, т. е. величины  $\varphi$  или  $\varphi'$  от pH раствора. Кривая названной зависимости состоит из линейных участков, соединенных друг с другом плавными изгибами. Анализ этой кривой позволяет по точкам пересечения линейных участков определять величины констант окисленной и восстановленной форм вещества. Какой из форм — окисленной или восстановленной — соответствует та или иная константа диссоциации определяется по характеру изменения тангенса угла наклона линейных участков. Тангенс угла наклона — величина кратная  $\frac{v}{n}$  (где  $n$  — число электронов, принимающее участие в окислительно-восстановительном процессе). Для систем, образованных красителями (окисленная форма) и их лейкосоединениями (восстановленная форма) обычно  $n=2$ . Если константа диссоциации соответствует окисленной форме, то тангенс угла наклона с увеличением pH уменьшается, если восстановленной — увеличивается.

Метод Кларка обладает, однако, рядом недостатков. Нахождение констант по точкам пересечения двух соседних линейных участков кривой возможно только в том случае, когда эти константы для окисленных (или соответственно восстановленных) форм вещества значительно отличаются друг от друга. Недостатком метода Кларка является так же неопределенность в величине диффузионного потенциала цепи с переносом, составленного из окислительно-восстановительного и каломельного полуэлементов,

Более строгий термодинамически и более точный практически метод определения констант диссоциации окисленной и восстановленной форм окислительно-восстановительной системы был разработан Б. П. Никольским с сотрудниками [25—28]. Этот метод состоит в изучении зависимости кажущегося нормального окислительного напряжения от pH раствора. Величина  $\epsilon^{\circ'}$  отвечает значению окислительного напряжения при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм исследуемой системы и численно равна электродвижущей силе элемента без переноса при указанном соотношении концентраций.

Pt | исследуемая окислительно-восстановительная система | Стеклянный электрод

Применение элемента без переноса позволяет устранить неопределенность в величине диффузионного потенциала. Вместе с тем изучение зависимости окислительного напряжения от pH раствора дает возможность учитывать влияние ионной силы раствора и повышает точность нахождения констант диссоциации. Последнее связано с тем, что различие в тангенсах угла наклона двух соседних линейных участков у кривых  $\epsilon^{\circ'}$  — pH на величину  $\vartheta$  больше чем у кривых  $\varphi^{\circ'}$  — pH. Действительно, так как  $\epsilon^{\circ'} = \varphi^{\circ'} + \vartheta$ , то

$$\frac{d\epsilon^{\circ'}}{dpH} = \frac{d\varphi^{\circ'}}{dpH} + \vartheta$$

Кривые зависимости  $\varphi^{\circ'}$  — pH и  $\epsilon^{\circ'}$  — pH для окислительно-восстановительного индикатора толуйдиновый синий показаны на рис. 13 и 14. У восстановленной формы этого красителя показатели констант протолитической диссоциации близки ( $pK_{Red_1} = 4,81$ ;  $pK_{Red_2} = 5,41$ ) и для окисленной формы  $pK_{Ox} = 11,05$  [27]. Из рис. 13 видно, что нахождение двух констант протолитической диссоциации лейкотолуйдинового синего непосредственно по точкам пересечения линейных участков практически неосуществимо и может быть найдено только произведение этих констант. В методе Кларка—Никольского определяется положение минимума кривой зависимости  $\epsilon^{\circ'}$  — pH (рис. 14). В точке минимума

$$pH_{мин} = \frac{pK_{Red_1} + pK_{Red_2}}{2}$$

$$\epsilon^{\circ'}_{мин} = \epsilon^{\circ} + \frac{\vartheta}{2} \lg (K_{Red_1} + 2 \sqrt{K_{Red_1} K_{Red_2}}) \quad (IV. 5)$$

Можно показать, что значение pH в точке минимума кривой  $\epsilon^{\circ'}$  — pH равно половинному значению pH в точке A на правой ветви кривой с ординатой, отвечающей значению кажу-

щегося нормального окислительного напряжения при pH = 0:

$$pH_{мин} = \frac{1}{2} pH_A$$

Совместное решение уравнений (IV. 5) позволяет найти значения обеих констант протолитической диссоциации восстановленной формы красителя  $K_{Red_1}$  и  $K_{Red_2}$ .

Для нахождения константы протолитической диссоциации окисленной формы  $K_{Ox}$  достаточно решить относительно этой

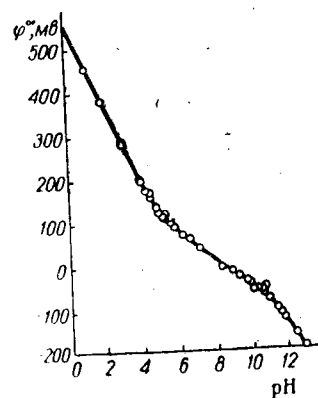


Рис. 13. Зависимость  $\varphi^{\circ'}$  — pH. Система толуйдиновый синий — лейкотолуйдиновый синий.

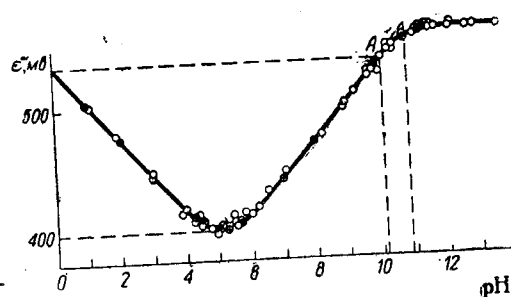


Рис. 14. Зависимость  $\epsilon^{\circ'}$  — pH. Система толуйдиновый синий — лейкотолуйдиновый синий.

константы уравнение горизонтального участка кривой  $\epsilon^{\circ'}$  — pH:

$$\epsilon^{\circ'} = \epsilon^{\circ} + \frac{\vartheta}{2} \lg K_{Red_1} K_{Red_2} - \frac{\vartheta}{2} \lg K_{Ox} \quad (IV. 6)$$

Эту же константу можно найти графически по точке пересечения продолжений линейных участков с наклонами  $\frac{\vartheta}{2}$  и нулевым.

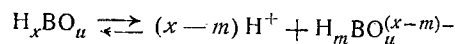
## § 12. Общий вид зависимости окислительного потенциала от pH

В методах Кларка и Кларка—Никольского протолитические равновесия рассматриваются в основном по типу кислотной диссоциации. Для расчета констант диссоциации это не имеет существенного значения, так как по константе диссоциации сопряженной кислоты всегда можно вычислить константу диссоциации основания. Однако для осуждения о

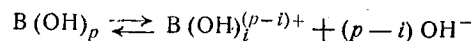
механизме окислительно-восстановительных процессов не различно по кислотному или основному типу протекает диссоциация. Химические процессы протекают различно в зависимости от того, какие вещества — катионы или анионы — участвуют в реакции.

Рассмотрим, какой вид примет зависимость окислительного потенциала от рН, если учитывать не только кислотную, но и основную диссоциацию вещества. Для этого запишем в общем виде диссоциацию окисленной и восстановленной форм вещества по кислотному или основному типу, принимая во внимание четыре возможных случая:

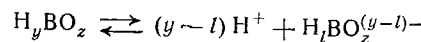
а) окисленная форма является  $x$ -основной кислотой  $H_xBO_u$ , диссоциирующей по схеме



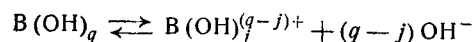
б) окисленная форма представляет собой основание  $B(OH)_p$



в) восстановленная форма может быть кислотой  $H_yBO_z$



г) и восстановленная форма может быть основанием  $B(OH)_q$



Приведенные выше протолитические процессы характеризуются последовательными константами диссоциации. Для кислоты  $H_xBO_u$  эти константы определяются выражением типа:

$$K_{x-m} = \frac{[H_mBO_u^{(x-m)-}] a_H^{x-m}}{[H_xBO_u]} = \frac{c_{Ox} a_H^{x-m}}{[H_xBO_u]}$$

где  $a_H$  — активность ионов водорода;

$$c_{Ox} = [H_mBO_u^{(x-m)-}]$$

При  $m=0$  получим общую константу диссоциации кислоты  $K_x$ :

$$K_x = \frac{[BO_u^{x-}] a_H^x}{[H_xBO_u]}$$

Представим последовательную константу диссоциации  $K_{x-m}$  через общую константу  $K_x$  и концентрацию аниона:

$$K_{x-m} = \frac{c_{Ox} K_x}{a_H^m [BO_u^{x-}]} \quad (IV. 7)$$

Для случая, когда окисленная форма представляет собой основание  $B(OH)_p$ , последовательная константа  $(p-i)$ -степени его диссоциации имеет вид:

$$K_{p-i} = \frac{[B(OH)_i^{(p-i)+}] a_{OH}^{(p-i)}}{[B(OH)_p]} = \frac{c_{Ox} a_{OH}^{(p-i)}}{[B(OH)_p]}$$

где  $c_{Ox} = [B(OH)_i^{(p-i)+}]$

Выразив концентрацию недиссоциированного основания  $B(OH)_p$  через концентрацию аниона  $B^{p+}$  и общую константу диссоциации основания  $K_p$  и заменив активность гидроксильных ионов  $a_{OH}$  на активность водородных ионов  $a_H$  получим:

$$K_{p-i} = \frac{c_{Ox} K_p a_H^i}{[B^{p+}] K_w^i} \quad (IV. 8)$$

где  $K_w$  — ионное произведение воды.

Аналогично для реакций протолитической диссоциации восстановленной формы имеем в случае кислоты  $H_yBO_z$

$$K_{y-l} = \frac{[H_lBO_z^{(y-l)-}] a_H^{y-l}}{[H_yBO_z]} = \frac{c_{Red} K_y}{a_H^l [BO_z^{y-}]} \quad (IV. 9)$$

где  $c_{Red} = [H_lBO_z^{(y-l)-}]$

и для случая основания  $B(OH)_q$

$$K_{q-j} = \frac{[B(OH)_j^{(q-j)+}] a_{OH}^j}{[B(OH)_q]} = \frac{c_{Red} K_q a_H^j}{[B^{q+}] K_w^j} \quad (IV. 10)$$

где  $c_{Red} = [B(OH)_j^{(q-j)+}]$ .

В уравнениях (IV. 9) и (IV. 10)  $K_y$  и  $K_q$  — общие константы диссоциации кислоты и основания соответственно.

Примем за окислительно-восстановительную реакцию одну из следующих возможных реакций:

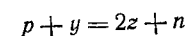
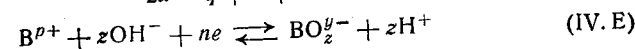
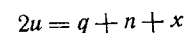
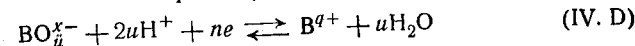
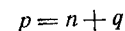
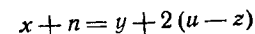
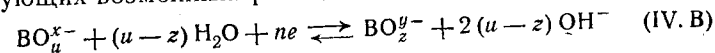


Схема (IV. B) относится к случаю, когда и окисленная и восстановленная формы являются кислотами; схема (IV. C) — обе формы основания; схема (IV. D) — окисленная форма

диссоциирует как кислота, а восстановленная как основание; схема (IV. E) — окисленная форма является основанием, восстановленная — кислотой.

Для схем (IV. B) — (IV. E) уравнения окислительного потенциала можно записать следующим образом:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{[\text{BO}_u^{x-}]}{[\text{BO}_z^{y-}]} - \frac{2(u-z)}{n} \vartheta \text{pH} \quad (\text{IV. 11})$$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{[\text{B}^{p+}]}{[\text{B}^{q+}]} \quad (\text{IV. 12})$$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{[\text{BO}_u^{x-}]}{[\text{B}^{q+}]} - \frac{2u}{n} \vartheta \text{pH} \quad (\text{IV. 13})$$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{[\text{B}^{p+}]}{[\text{BO}_z^{y-}]} + \frac{2z}{n} \vartheta \text{pH} \quad (\text{IV. 14})$$

Подставив в уравнения (IV. 11) — (IV. 14) величины  $[\text{BO}_u^{x-}]$ ,  $[\text{BO}_z^{y-}]$ ,  $[\text{B}^{p+}]$  и  $[\text{B}^{q+}]$  из уравнений (IV. 7) — (IV. 10) и, полагая  $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}}$ , получим соответствующие уравнения кажущегося нормального окислительного потенциала:

$$\varphi^{\circ'} = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{K_x K_l}{K_y K_m} + \frac{m+2z-l-2u}{n} \vartheta \text{pH} \quad (\text{IV. 15})$$

$$\varphi^{\circ'} = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{K_p K_j K_w^{j-i}}{K_q K_i} + \frac{j-i}{n} \vartheta \text{pH} \quad (\text{IV. 16})$$

$$\varphi^{\circ'} = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{K_x K_j K_w^j}{K_m K_q} + \frac{m+j-2u}{n} \vartheta \text{pH} \quad (\text{IV. 17})$$

$$\varphi^{\circ'} = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{K_p K_l}{K_y K_i K_w^l} + \frac{2z-i-l}{n} \vartheta \text{pH} \quad (\text{IV. 18})$$

Найдем чему может быть равен тангенс наклона кривых  $\varphi^{\circ'} - \text{pH}$ . Дифференцируя уравнения (IV. 15) — (IV. 18) по pH, получим:

$$\frac{d\varphi^{\circ'}}{d\text{pH}} = \frac{m+2z-l-2u}{n} \vartheta \quad (\text{IV. 19})$$

$$\frac{d\varphi^{\circ'}}{d\text{pH}} = \frac{j-i}{n} \vartheta \quad (\text{IV. 20})$$

$$\frac{d\varphi^{\circ'}}{d\text{pH}} = \frac{m+j-2u}{n} \vartheta \quad (\text{IV. 21})$$

$$\frac{d\varphi^{\circ'}}{d\text{pH}} = \frac{2z-i-l}{n} \vartheta \quad (\text{IV. 22})$$

Проанализируем эти уравнения. Если окисленная и восстановленная формы являются кислотами, то положитель-

ный тангенс угла наклона кривой может наблюдаться при условии  $m-l > 2(u-z)$ .

Пусть окисление протекает с присоединением кислорода. Тогда  $x=y$ ,  $u > z$  и  $m-l > n=2$ . Последнее условие равносильно утверждению, что окисленная форма многоосновной (не менее трехосновной) кислоты диссоциирует значительно слабее восстановленной формы. Это крайне мало вероятно, хотя и возможно. При всех других условиях тангенс угла наклона кривой меньше нуля. Если процесс окисления протекает с отщеплением водорода, то  $u=z$ ,  $y=x+n$  и положительный тангенс угла наклона может наблюдаться при  $m > l$ , т. е. при условии значительно более слабой диссоциации окисленной формы. Последнее представляется тоже маловероятным. Отсутствие способности к диссоциации у окисленной формы, например в случае системы хинон—гидрохинон, приводит к условию  $x=m=0$ , что вызывает отрицательный тангенс угла наклона в кислой области и дает нулевой наклон в щелочной области при полной диссоциации гидрохинона, где  $l=0$ . Таким образом, если окисленная и восстановленная формы диссоциируют по кислотному типу или одна из этих форм неспособна к диссоциации, то вероятный ход кривых

$\varphi^{\circ'} - \text{pH}$  определяется условием  $\frac{d\varphi^{\circ'}}{d\text{pH}} \leq 0$  [см. уравнение (IV. 19)].

Если обе формы являются основаниями, то положительному тангенсу угла наклона кривой соответствует условие  $j > i$ , т. е. требование более сильной диссоциации окисленной формы, так как  $p > q$ . Выполнение этого условия тоже маловероятно вследствие того, что окисленная форма, как правило, комплексообразует сильнее восстановленной. Следовательно, и в этом случае вероятный ход кривых определится приведенным выше условием изменения потенциала от pH.

Когда окисленная форма — кислота, а восстановленная — основание, то условие  $m+j-2u=m+j-q-n-x > 0$  вообще не может быть реализовано, так как всегда  $x > m$ ,  $q > j$  и

$\frac{d\varphi^{\circ'}}{d\text{pH}} < 0$  [см. уравнение (IV. 21)].

Наконец, если окисленная форма основание, а восстановленная кислота, то положительный тангенс угла наклона кривой может наблюдаться при условии  $2z-i-l=p+y-n-i > 0$ . Это условие выполняется, когда  $p-i+y-l > 0$ . Так как  $p-i \geq 0$  и  $y-l \geq 0$ , то в принципе выполнение такого условия возможно и при реализации подобной окислительно-восстановительной реакции тангенс угла наклона кривой окислительный потенциал—pH может быть больше, меньше или равен нулю. Подобные реакции, однако, трудно

осуществить и поэтому вид кривой  $\phi''$ —pH, приведенной на рис. 18, является типичным, независимо от того, по какому механизму — кислотному или основному — диссоциирует окисленная и восстановленная формы.

### § 13. Оксредметрия — как метод изучения комплексообразования в растворах

Применения оксредметрии, т. е. измерений окислительного потенциала, к изучению комплексообразования неоднократно описаны в литературе. Так, еще в 1931 г. Михаэлисом и Фридгеймом [29] было показано, что нормальный окислительный потенциал системы ферри—ферро заметно меняется в зависимости от количества присутствующих в растворе ацетатного, оксалатного, малонатного, пирофосфатного и других анионов. Авторы определили зависимости нормальных окислительных потенциалов в таких растворах от pH.

В ряде работ, проводившихся начиная с 1937 г. А. А. Гринбергом с сотрудниками [30—33] на примере комплексов платины, палладия и иридия, было изучено влияние природы координированных групп на величину окислительного потенциала системы, содержащей центральный ион в разных степенях окисления. Был установлен ряд правил качественного влияния различных анионов на величину окислительного потенциала:

1) хлоросистемы при прочих равных условиях характеризуются более высокими потенциалами, чем бромосистемы, а эти последние более высокими, чем иодосистемы;

2) различие между системами образованных ионами трех изученных металлов, наиболее резко выражено в случае хлоросистем (ряд  $Pd > Ir > Pt$ ); в случае бромосистем разница между палладием и иридием заметно сглаживается, а в случае иодосистем палладиевая и иридиевая системы практически совпадают;

3) у комплексных аммиакатов хлористой платины, образующих переходные ряды типа Вернера — Миолати, величина нормального потенциала закономерно падает с уменьшением числа содержащихся в комплексе ионов хлора; у производных бромистой платины это явление выражено уже более слабо; что касается иодопроизводных, то здесь имеет место обращение ряда;

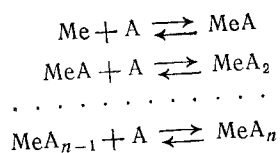
4) при данном составе комплекса замена координированных молекул амина молекулами другого амина, более прочно связанного с платиной, влечет за собой снижение потенциала;

5) потенциалы геометрически изомерных систем диаминного типа очень мало отличаются друг от друга. Более заметное различие обнаружено только для гликолевых систем.

А. А. Гринберг на основе рассмотрения данных по комплексообразованию металлов переменной валентности дает качественное объяснение влияния природы аддендов на смещение величины окислительного потенциала при комплексообразовании [33].

В ряде работ [34—36] с помощью окислительного потенциала системы, образованной ионами металла различной степени окисления, определяется функция образования  $\bar{n}$  или закомплексованность  $\Phi$ , а затем вычисляются константы образования комплексных соединений.

Бьеррум [34] рассматривает систему находящихся в равновесии соединений, образующихся в результате последовательного присоединения к сольватируемому иону металла  $Me$  ионов или молекул адденда  $A$ , например



По Бьерруму представления о ступенчатых равновесиях могут быть распространены также на кислотно-основные равновесия и на случай двухступенчатого окисления [37, 38] в органических окислительно-восстановительных системах. Константа образования  $k_i$  соединения состава  $MeA_i$  равна

$$k_i = \frac{[MeA_i]}{[MeA_{i-1}][A]} \quad (IV. 23)$$

и может быть найдена с помощью функции образования  $\bar{n}$  [39, 40]. Величина  $\bar{n}$  равна числу аддендов, входящих в комплекс

$$\bar{n} = \frac{[A]_T - [A]}{[Me]_T} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} i [MeA_i]}{[Me] + \sum_{i=1}^{i=n} [MeA_i]} \quad (IV. 24)$$

где  $[Me]_T = [Me] + \sum_{i=1}^{i=n} [MeA_i]$  — общая концентрация всех форм катиона  $Me$  ( $[Me]$  — концентрация свободного, не связанного в комплекс катиона  $Me$ );

$[A]_T = [A] + \sum_{i=1}^{i=n} i [MeA_i]$  — общая концентрация адденда,  $[A]$  — концентрация свободного адденда.

Связь между функцией образования  $\bar{n}$  и константами образования  $k_i$  комплексных соединений  $\text{MeA}_i$  дается уравнением

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} i \beta_i [A]^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i [A]^i} \quad (\text{IV. 25})$$

где  $\beta_i = \prod_i k_i$  — общая константа образования.

Уравнение (IV. 25) может быть получено из (IV. 24), если выразить концентрацию комплексного соединения через константы образования и концентрацию свободного адденда.

Уравнение степени образования  $k$ -го комплексного соединения  $\alpha_k$  [39, 40]:

$$\alpha_k = \frac{[\text{MeA}_k]}{[\text{Me}]_r} = \frac{\beta_k [A]^k}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i [A]^i} \quad (\text{IV. 26})$$

после некоторых преобразований и дифференцирования по  $pA$  ( $pA = -\lg [A]$ ) позволяет получить соотношение:

$$\bar{n} = k + \frac{d \lg \alpha_k}{dpA} \quad (\text{IV. 27})$$

При максимальном содержании комплекса  $\text{MeA}_k$

$$\frac{d \lg \alpha_k}{dpA} = 0 \quad \text{и} \quad \bar{n} = k$$

Нахождение констант образования равновесной системы предусматривает определение значений функции образования, построение кривой образования (кривой зависимости  $\bar{n}$  от показателя концентрации свободного адденда  $pA$  или кривой зависимости  $\lg \alpha_k$  от  $pA$ ), составление и решение системы  $n$  линейных уравнений с  $n$  неизвестными. Указанная система уравнений следует непосредственно из уравнения (IV. 25), если рассматривать в качестве неизвестных общие константы образования:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) [A] k_1 + (\bar{n} - 2) [A]^2 \beta_2 + \dots + (\bar{n} - N) \quad (\text{IV. 28})$$

Для решения системы линейных уравнений (IV. 28) достаточно взять  $n$  точек на кривой образования. Вследствие трудности решения системы (IV. 28) при большом  $n$  обычно применяют метод последовательных приближений с введением так называемых промежуточных констант [34].

Определение ступенчатых констант возможно осуществить с помощью функции  $\Phi$

$$\Phi = \frac{[\text{Me}]_r}{[\text{Me}]} = \frac{[\text{Me}] + \sum_{i=1}^{i=n} [\text{MeA}_i]}{[\text{Me}]} \quad (\text{IV. 29})$$

Функция  $\Phi$  представляет отношение общей концентрации катиона металла к концентрации свободного, не связанного в комплекс катиона  $\text{Me}$  [41, 42].

Если выразить концентрацию каждого комплекса через ступенчатые константы образования и концентрацию  $A$  свободного адденда, то функция  $\Phi$  или закомплексованность по Яцимирскому [43] может быть записана в следующем виде:

$$\Phi = 1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i [A]^i \quad (\text{IV. 30})$$

Закомплексованность связана с функцией образования  $\bar{n}$  и степенью образования  $\alpha_k$  [41, 44]. Действительно дифференцированием уравнения (IV. 30) получим:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [A]} = \sum_{i=1}^{i=n} i \beta_i [A]^{i-1} \quad (\text{IV. 31})$$

Из уравнений (IV. 25) и (IV. 30) после некоторых преобразований следует

$$\bar{n} = \frac{d \lg \Phi}{dpA} \quad (\text{IV. 32})$$

Таким образом, функция образования может быть найдена как тангенс угла наклона любой точки кривой зависимости  $\lg \Phi$  от  $pA$ . С другой стороны, так как

$$\Phi = - \int \bar{n} dpA + \text{const} \quad (\text{IV. 33})$$

то закомплексованность определяется также посредством графического интегрирования кривой зависимости  $\bar{n} - pA$ .

Из уравнений (IV. 26) и (IV. 30) имеем:

$$\alpha_k = \frac{\beta_k [A]^k}{\Phi} \quad (\text{IV. 34})$$

Дифференцируя уравнение (IV. 34) и принимая во внимание уравнение (IV. 32), получим уравнение (IV. 27). Наличие взаимосвязи между функцией образования  $\bar{n}$ , степенью образования  $\alpha_k$  и закомплексованностью  $\Phi$  позволяет вычислить константы образования, если экспериментально удастся найти концентрации либо свободного адденда, либо одного из комплексов, либо свободных центральных ионов (катионов

металла). Образование многоядерных комплексов или смешанных комплексов состава  $Me_x(OH)_yA_z$  значительно усложняет задачу определения как состава комплексов, так и их констант образования [45].

Концентрацию свободного адденда, как правило, непосредственными измерениями найти не удастся. Определение концентрации образующихся комплексов обычно применяется в спектрофотометрических методах [46, 47]. Недостатком этих измерений является трудность расшифровки спектров в тех случаях, когда комплексное соединение не может быть получено в растворе в чистом виде, без примеси других соединений. Нахождение констант образования с помощью функции  $\Phi$  возможно при условии, что тем или иным путем определяется концентрация свободных ионов металла. В некоторых случаях эта величина может быть найдена с помощью потенциометрических измерений, если возможно осуществить электрод, обратимый к ионам металла. Для этих целей применяются металлические или амальгамные электроды [41, 48—50], иногда используются электроды третьего рода, например обратимые к ионам кальция [51].

Метод измерений окислительных потенциалов является перспективным для изучения комплексообразования ионов металлов переменной валентности. Однако этот метод до последнего времени выполнял, в лучшем случае, роль вспомогательного.

За последние годы положение существенно изменилось, и окредметрия стала одним из основных методов при изучении комплексообразования в растворах. Методом окредметрии возможно изучение комплексообразования ионов переменной валентности не только в водных растворах, но также и в неводных и смешанных растворителях.

Развитие метода связано в первую очередь с работами Кларка, Б. П. Никольского и Перрена. Исходя из аналогии между комплексообразованием и протолитическими процессами, в 1957 г. Б. П. Никольский [2] предложил применить метод, разработанный Кларком для исследования протолитических свойств окислительно-восстановительных систем, к изучению комплексообразования. Экспериментальное исследование зависимости окислительного потенциала от логарифма активности (концентрации) адденда и анализ полученной зависимости позволили бы, по мнению Б. П. Никольского, получить важные сведения об образующихся в данной системе комплексах и определить константы их образования. Экспериментальное исследование [52] подтвердило правильность этих предположений. Аналогичная идея была высказана Кларком в 1960 г. [1]. Метод может быть распространен

и на изучение многоядерного и смешанного комплексообразования.

В 1959 г. Перреном на частном примере изучения ацетатного комплексообразования окисного железа было экспериментально показано [53], что состав комплекса может быть определен по тангенсу угла наклона линейного участка кривой зависимости некоторой величины, являющейся линейной функцией окислительного потенциала, от одного из трех параметров (рН, логарифма активности адденда, логарифма концентрации ионов окисного железа), при постоянстве двух других из названных параметров. Перрен делает заключение о том, что все или некоторые комплексы трехвалентного железа образуются в виде гидроксиацетатных комплексов и что также образуются многоядерные комплексы. Если состав комплексов представить в виде  $Fe_x(OH)_yA_z$  (причем  $x \geq 1$ ,  $y, z \geq 0$ ), то общая концентрация окисленной формы  $[Fe^{3+}]_T$  будет равна

$$[Fe^{3+}]_T = \sum x Fe_x(OH)_y A_z = \sum x \beta_{xyz} [Fe^{3+}]^x [OH]^y [A]^z \quad (IV. 35)$$

$$\text{где } \beta_{xyz} = \frac{[Fe_x(OH)_y A_z]}{[Fe^{3+}]^x [H]^{-y} [A]^z};$$

$[Fe^{3+}]$  — концентрация свободного, не связанного в комплекс иона железа (III).

Дифференцируя уравнение (IV. 35) получаем:

$$\frac{\partial \lg [Fe^{3+}]_T}{\partial \lg [Fe^{3+}]} = \frac{[Fe^{3+}] \partial [Fe^{3+}]_T}{[Fe^{3+}]_T \partial [Fe^{3+}]} = \frac{\sum x^2 \beta_{xyz} [Fe^{3+}]^x [H]^{-y} [A]^z}{\sum x \beta_{xyz} [Fe^{3+}]^x [H]^{-y} [A]^z} \quad (IV. 36)$$

Так как при постоянной температуре и постоянной ионной силе

$$\Phi = \Phi^0 + \delta \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

то при рН,  $[Fe^{2+}]$ ,  $pA = \text{const}$  получим:

$$\frac{\partial \lg [Fe^{3+}]_T}{\partial \Phi} = \frac{\sum x^2 \beta_{xyz} [Fe^{3+}]^x [H]^{-y} [A]^z}{\sum x \beta_{xyz} [Fe^{3+}]^x [H]^{-y} [A]^z} \quad (IV. 37)$$

Для нахождения числа атомов железа, входящих в комплекс, Перрен производит измерения окислительного потенциала при условии постоянства концентраций ацетатных и водородных ионов, но при переменной концентрации железа (III). Графический анализ полученной зависимости указывает на образование трехядерного, т. е. содержащего три иона железа (III), комплекса.

В соответствии с уравнением (IV. 29) закомплексованность  $\Phi$  с поправкой на гидролиз ионов трехвалентного железа запишется в виде:

$$\Phi - (1 + \delta) = \sum x \beta_{xyz} [Fe^{3+}]^{x-1} [H]^{-y} [A]^z \quad (IV. 38)$$

Если в растворе присутствует только трехядерный комплекс, то

$$\lg \{\Phi - (1 + \delta)\} - (x - 1) \lg [\text{Fe}^{3+}] \approx z \lg [A] + y \text{pH} + \lg \beta_{xyz} + \lg x \quad (\text{IV. 39})$$

Левая часть уравнения (IV. 39) является линейной функцией окислительного потенциала. Представив на графике (рис. 15) левую часть этого уравнения как функцию pH (при  $\text{pA} = \text{const}$ ), Перрен находит  $y + z = 8$ . Из графика (рис. 15) зависимости той же левой

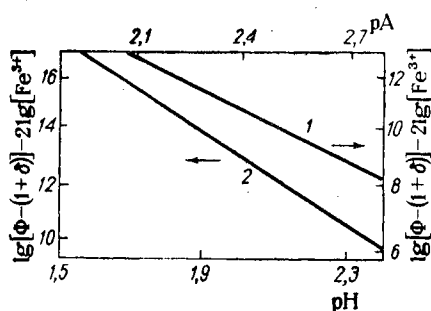


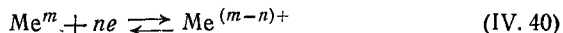
Рис. 15. Определение числа ацетатных и гидроксильных аддендов в многоядерном комплексе трехвалентного железа (по Перрену):

1 — зависимость закомплексованности (с поправкой на гидролиз) от  $\text{pA}$  при постоянном  $\text{pH}$ ; 2 — зависимость закомплексованности от  $\text{pH}$  при постоянном  $\text{pA}$ .

части уравнения (IV. 39) от  $\text{pA}$  ( $\text{pH} = \text{const}$ ) следует, что  $z = 6$ . Константа образования комплекса  $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{A}_6$  вычислена по уравнению (IV. 35), причем концентрация свободных ионов железа (III) определялась из экспериментально найденного значения окислительного потенциала, а концентрации водородных и ацетатных ионов — из экспериментально полученных значений  $\text{pH}$ .

В 1964 г. нами [4] был разработан метод «частных производных» — оксидометрический метод изучения комплексообразования, являющийся обобщением идей Кларка — Никольского — Перрена, т. е. распространением метода Кларка — Никольского на случай многоядерного и смешанного комплексообразования. Ниже приводится изложение основ этого метода.

Рассмотрим общие принципы применения окислительного потенциала к изучению процессов комплексообразования и протолитических равновесий в растворах, причем будем рассматривать кислотно-основную диссоциацию — как частный случай диссоциации комплексного соединения. Необходимое условие для измерения окислительного потенциала заключается в том, что центральные ионы должны быть ионами переменной валентности. Примем за окислительно-восстановительную реакцию — реакцию изменения валентности центрального иона

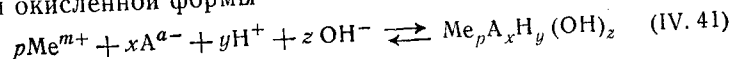


где  $\text{Me}^m$  и  $\text{Me}^{(m-n)+}$  — окисленная и восстановленная формы центрального иона;

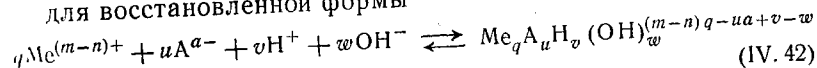
$n$  — число электронов в реакции окисления-восстановления.

Пусть центральный ион  $\text{Me}^{m+}$  (окисленная форма) или  $\text{Me}^{(m-n)+}$  (восстановленная форма) способны образовать комплексные соединения, включающие один сорт ионов адденда  $\text{A}^{a-}$  и ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . Тогда реакции комплексообразования могут быть записаны в общем виде следующим образом:

для окисленной формы



для восстановленной формы



причем  $p, q, n = 1, 2, 3 \dots$ ;  $m = n + 1, n + 2, \dots$ ;  $y, x, z, u, v, w, a = 0, 1, 2, \dots$ .

При выводе общего уравнения окислительного потенциала примем, как это обычно делается в оксидометрии, что активности приближенно, но при соблюдении определенных условий с достаточной степенью точности, можно заменить концентрациями. Окислительный потенциал равен:

$$\Phi = \Phi^0 + \frac{\Phi}{n} \lg \frac{[\text{Me}^{m+}]}{[\text{Me}^{(m-n)+}]} \quad (\text{IV. 43})$$

Концентрации всех комплексов, присутствующих в растворе, могут быть выражены через концентрации ионов  $\text{Me}^{m+}$  и  $\text{Me}^{(m-n)+}$ . Если обозначить через  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  константы образования соответственно окисленной и восстановленной форм комплексов, то в соответствии с уравнениями (IV. 41) и (IV. 42) получим:

$$\begin{aligned} [\text{Me}_p\text{A}_x\text{H}_y(\text{OH})_z]^{mp-xa+y-z} &= \\ &= K_\alpha [\text{Me}^{m+}] [\text{Me}^{m+}]^{p-1} [\text{A}^{a-}]^x [\text{H}^+]^y [\text{OH}^-]^z = \\ &= [\text{Me}^{m+}]^{1/p} [\text{Me}_p\text{A}_x\text{H}_y(\text{OH})_z]^{mp-xa+y-z} \frac{p-1}{p} [\text{A}^{a-}]^{\frac{x}{p}} [\text{H}^+]^{\frac{y}{p}} [\text{OH}^-]^{\frac{z}{p}} \end{aligned} \quad (\text{IV. 44})$$

$$\begin{aligned} [\text{Me}_q\text{A}_u\text{H}_v(\text{OH})_w]^{q(m-n)-ua+v-w} &= \\ &= K_\beta [\text{Me}^{(m-n)+}]^{q-1} [\text{Me}^{(m-n)+}] [\text{A}^{a-}]^u [\text{H}^+]^v [\text{OH}^-]^w = \\ &= [\text{Me}^{(m-n)+}]^{1/q} [\text{Me}_q\text{A}_u\text{H}_v(\text{OH})_w]^{q(m-n)-ua+v-w} \frac{q-1}{q} \times \\ &\times [\text{A}^{a-}]^{\frac{u}{q}} [\text{H}^+]^{\frac{v}{q}} [\text{OH}^-]^{\frac{w}{q}} \end{aligned} \quad (\text{IV. 45})$$

Общая концентрация всех веществ в окисленном состоянии (аналитическая концентрация)  $\text{Me}_T = \text{C}_{\text{ox}}$  равна сумме

концентраций всех веществ, присутствующих в растворе в окисленном состоянии:

$$C_{Ox} = [Me^{m+}] + \sum_1^{\alpha} [Me_p H_y A_x (OH)_z] =$$

$$= [Me^{m+}] \left( 1 + \frac{\sum_1^{\alpha} [Me_p H_y A_x (OH)_z]}{[Me^{m+}]} \right) \quad (IV. 46)$$

(Обозначения зарядов комплексов для сокращения написания формул опущены.)

Суммарная концентрация восстановленной формы равна соответственно:

$$C_{Red} = [Me^{(m-n)+}] + \sum_1^{\beta} [Me_q H_v A_u (OH)_w] =$$

$$= [Me^{(m-n)+}] \left( 1 + \frac{\sum_1^{\beta} [Me_q H_v A_u (OH)_w]}{[Me^{(m-n)+}]} \right) \quad (IV. 47)$$

Окислительный потенциал с помощью уравнений (IV. 44) — (IV. 47) может быть выражен через общие (исходные) концентрации окисленной и восстановленной форм. Учитывая, что активности ионов водорода и гидроксила связаны между собой соотношением

$$a_{H^+} a_{OH^-} = K_w a_{H_2O} \quad (IV. 48)$$

заменим в уравнениях (IV. 44) — (IV. 45) активность ионов гидроксила на активность ионов водорода и воды. Тогда уравнение (IV. 43) для окислительного потенциала запишется в следующей форме:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} +$$

$$+ \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{1 + \frac{\sum_1^{\beta} [Me_q A_u H_v (OH)_w]}{[Me^{(m-n)+}]} }{1 + \frac{\sum_1^{\alpha} [Me_p A_x H_y (OH)_z]}{[Me^{m+}]} } = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} +$$

$$+ \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{1 + \sum_1^{\beta} \frac{1}{K_{\beta}^q} [Me_q A_u H_v (OH)_w]^{\frac{q-1}{q}} [A^{q-}]^{\frac{u}{q}} [H^+]^{\frac{v-w}{q}} a_{H_2O}^{\frac{w}{q}} K_w^{\frac{w}{q}} }{1 + \sum_1^{\alpha} \frac{1}{K_{\alpha}^p} [Me_p A_x H_y (OH)_z]^{\frac{p-1}{p}} [A^{p-}]^{\frac{x}{p}} [H^+]^{\frac{y-z}{p}} a_{H_2O}^{\frac{z}{p}} K_w^{\frac{z}{p}} } \quad (IV. 49)$$

Уравнение (IV. 49) является основным при оксидометрическом изучении процессов комплексообразования и протолитических равновесий.

В соответствии с уравнением (IV. 49) окислительный потенциал системы в общем случае является функцией  $5 + \alpha + \beta$  переменных, а именно:  $\alpha$  концентраций комплексов окисленной формы,  $\beta$  концентраций комплексов восстановленной формы, активностей (концентраций) адденда, ионов водорода, активности воды, а также исходных концентраций окисленной и восстановленной форм вещества  $C_{Ox}$  и  $C_{Red}$ .  $\alpha + \beta$  уравнений образования комплексов [уравнения (IV. 41) и (IV. 42)] позволяют связать константы образования комплексов с концентрациями реагирующих веществ.

Поэтому окислительный потенциал в уравнении (IV. 49) в общем случае является функцией пяти переменных. Такими переменными могут быть выбраны подлежащие непосредственно измерению величины: рН, рА, рН<sub>2</sub>О, рС<sub>Ох</sub> и рС<sub>Red</sub>. Символом «р» обозначен, как обычно, отрицательный десятичный логарифм активности (концентрации) соответствующей величины.

При измерении кажущегося нормального окислительного потенциала  $C_{Ox} = C_{Red}$ , и количество переменных сокращается до четырех: рН, рА, рН<sub>2</sub>О и рС<sub>Ох</sub> (или рС<sub>Red</sub>). В разбавленных водных растворах, где  $a_{H_2O} = 1$ , количество переменных становится равным трем.

Графическое изображение уравнения (IV. 49) представляет собой поверхность в шестимерном пространстве. Сечения этой поверхности по одному из параметров, при условии постоянства остальных должны дать кривые, подобные кривой, изображенной на рис. 16. Вероятный состав комплекса может быть определен по тангенсу угла наклона линейного участка кривой, т. е. по значению соответствующих частных производных. Константы образования могут быть найдены по точкам пересечения соседних линейных участков кривой окислительного потенциала. На линейном участке концентрации одного из комплексов должна значительно превышать

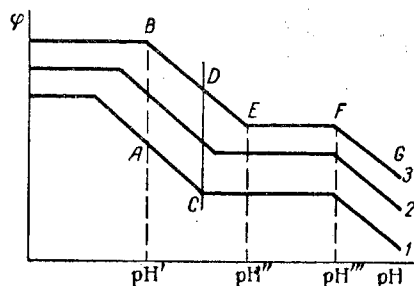


Рис. 16. Теоретическая кривая зависимости окислительного потенциала  $\varphi$  от рН при постоянстве всех других параметров (метод частных производных):

1, 2, 3 — кривые с различным начальным значением кислотности.

все остальные слагаемые, стоящие под знаком суммы в уравнении (IV. 49).

Изменение окислительного потенциала в общем случае равно

$$d\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial pH}\right)_{pA, pC_{Ox}, pC_{Red}, pH_2O} dpH + \left(\frac{\partial\phi}{\partial pA}\right)_{pH, pC_{Ox}, pC_{Red}, pH_2O} dpA + \\ + \left(\frac{\partial\phi}{\partial pC_{Ox}}\right)_{pH, pA, pC_{Red}, pH_2O} dpC_{Ox} + \left(\frac{\partial\phi}{\partial pC_{Red}}\right)_{pH, pA, pC_{Ox}, pH_2O} dpC_{Red} + \\ + \left(\frac{\partial\phi}{\partial pH_2O}\right)_{pH, pA, pC_{Ox}, pC_{Red}} dpH_2O \quad (IV. 50)$$

Из уравнений (IV. 49) и (IV. 50) следует, что для линейного участка кривой, т. е. когда

$$C_{Ox} \simeq [Me_p A_x H_y (OH)_z]$$

$$C_{Red} \simeq [Me_q A_u H_v (OH)_w]$$

тангенс угла наклона кривой зависимости окислительного потенциала от одного из параметров при условии постоянства всех других определяется следующими соотношениями:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial pC_{Ox}}\right)_{pH, pA, pC_{Red}, pH_2O} = -\frac{\phi}{np} \quad (IV. 51)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial pC_{Red}}\right)_{pH, pA, pC_{Ox}, pH_2O} = \frac{\phi}{nq} \quad (IV. 52)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial pH}\right)_{pA, pC_{Ox}, pC_{Red}, pH_2O} = \left(\frac{\partial\phi'}{\partial pH}\right)_{pA, pC_{Ox}, pH_2O} = \\ = \frac{\phi}{n} \left( \frac{y-z}{p} - \frac{v-w}{q} \right) \quad (IV. 53)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial pA}\right)_{pH, pC_{Ox}, pC_{Red}, pH_2O} = \left(\frac{\partial\phi'}{\partial pA}\right)_{pH, pC_{Ox}, pH_2O} = \frac{\phi}{n} \left( \frac{x}{p} - \frac{u}{q} \right) \quad (IV. 54)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial pH_2O}\right)_{pH, pA, pC_{Ox}, pC_{Red}} = \left(\frac{\partial\phi'}{\partial pH_2O}\right)_{pH, pA, pC_{Ox}} = \frac{\phi}{n} \left( \frac{z}{p} - \frac{w}{q} \right) \quad (IV. 55)$$

Следует учитывать, что ионы  $H^+$  и  $OH^-$  не могут одновременно входить в состав комплекса, поэтому в уравнениях (IV. 53) и (IV. 54) исключаются величины  $v$  или  $w$  и соответственно  $y$  или  $z$ .

Для определения состава комплексов необходимо изучить всю кривую изменений окислительного потенциала, начиная с концентраций, соответствующих присутствию в растворе свободных, не связанных в комплексы ионов  $Me^{m+}$  и  $Me^{(m-n)+}$ . Признаком отсутствия комплексообразования в растворе (равенство нулю всех частных производных) служат

нулевые наклоны начального участка кривых: окислительный потенциал — независимый параметр системы. При изучении комплексообразования многовалентных ионов это условие не всегда может быть осуществлено даже для разбавленных растворов. В таком случае возникает необходимость в определении состава хотя бы одного комплекса другим независимым методом. Если для какого-либо линейного участка кривой определен состав комплекса или окисленной или восстановленной формы, то составы всех остальных комплексов могут быть определены последовательным рассмотрением всех линейных участков кривой.

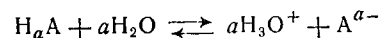
Если присутствует только комплекс окисленной формы, то  $q=1$ ,  $u$ ,  $w$  и  $v$  равны нулю и уравнения (IV. 51) — (IV. 55) сразу дают состав этого комплекса:  $Me_p A_x (OH)_z^{pm-ax-z}$  при  $\frac{\partial\phi}{\partial pH} < 0$  или  $Me_p A_x H_y^{mp-ax+y}$  при  $\frac{\partial\phi}{\partial pH} > 0$ . Для этого случая справедливы соотношения  $\frac{\partial\phi}{\partial pH} \geq 0$ ,  $\frac{\partial\phi}{\partial pA} > 0$  и  $\frac{\partial\phi}{\partial pC_{Ox}} \geq 0$ .

Если существует только комплекс восстановленной формы, то  $\frac{\partial\phi}{\partial pH} > 0$ , если формула комплекса  $Me_q A_u (OH)_w^{q(m-n)-au-w}$ , и  $\frac{\partial\phi}{\partial pH} < 0$  для комплекса состава  $Me_q A_u H_w^{q(m-n)-au-w}$ .

Знаки наклонов линейных участков соответствующих кривых при образовании комплексов восстановленной формы обратны тому, что наблюдается при комплексообразовании окисленной формы, т. е.  $\frac{\partial\phi}{\partial pH} \leq 0$ ,  $\frac{\partial\phi}{\partial pA} < 0$  и  $\frac{\partial\phi}{\partial pC_{Ox}} \leq 0$ .

Таким образом экспериментально задача определения состава комплексов сводится к изучению кривых зависимости окислительного потенциала от соответствующего независимого параметра (при постоянстве всех других независимых переменных).

В уравнениях (IV. 49) — (IV. 55)  $pH$  и  $pA$  приняты за независимые переменные. Такое предположение справедливо только в тех случаях, когда аддендом является анион сильной кислоты. Если аддендом служит анион слабой кислоты, то  $pH$  и  $pA$  не независимы и вместо одного из этих параметров целесообразно пользоваться величиной  $pC$ , где  $C$  — концентрация (активность) кислоты. Для слабой кислоты справедливы соотношения:



$$a_{H^+}^a a_{A^{a-}} = K_a a_{HA} a_{H_2O}^a \simeq K_a C a_{H_2O}^a \quad (IV. 56)$$

где  $K_a$  — константа диссоциации кислоты.

Заменяя в уравнении (IV. 49) активность адденда через активности (концентрации) ионов водорода, кислоты и воды из уравнения (IV. 56), а концентрации окисленной и восстановленной форм соответственно через  $C_{Ox}$  и  $C_{Red}$ , получим:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{1 + \sum_{\beta} \kappa_{\beta}^{1/q} K_a^{u/q} K_w^{w/q} C_{Red}^{q/u/q} C_{Ox}^{q-1} \frac{w+ua}{a_{H_2O}^q} [H^+]^{\frac{v-w-ua}{q}}}{1 + \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^{1/p} K_a^{x/p} K_w^{z/p} C_{Ox}^{p/x/p} C_{Red}^{p-1} \frac{z+xa}{a_{H_2O}^p} [H^+]^{\frac{y-z-xa}{p}}} \quad (IV. 57)$$

Если принять за независимые переменные  $pH$ ,  $pC$ ,  $pC_{Ox}$ ,  $pC_{Red}$  и  $pH_2O$ , то из уравнения (IV. 57) следует:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial pH} = \frac{\partial \varphi^{\circ'}}{\partial pH} = \frac{\vartheta}{n} \left( \frac{y-z-xa}{p} - \frac{v-w-ua}{q} \right) \quad (VI. 58)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial pH_2O} = \frac{\partial \varphi^{\circ'}}{\partial pH_2O} = \frac{\vartheta}{n} \left( \frac{z+xa}{p} - \frac{w+ua}{q} \right) \quad (IV. 59)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial pC} = \frac{\partial \varphi^{\circ'}}{\partial pC} = \frac{\vartheta}{n} \left( \frac{x}{p} - \frac{u}{q} \right) \quad (IV. 60)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial pC_{Ox}} = \frac{\partial \varphi^{\circ'}}{\partial pC_{Ox}} = -\frac{\vartheta}{np} \quad (IV. 61)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial pC_{Red}} = \frac{\partial \varphi^{\circ'}}{\partial pC_{Red}} = \frac{\vartheta}{nq} \quad (IV. 62)$$

Таким образом, и при комплексообразовании с анионами слабых кислот метод окислительного потенциала, при необходимости в сочетании с другими методами, позволяет определять составы комплексов и константы их образования. Образованию комплексов окисленной формы отвечают условия:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial pH} > 0 \text{ при } z=0 \text{ и } y > ax; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial pH} = 0 \text{ при } z=0 \text{ и } y=ax; \\ \frac{\partial \varphi}{\partial pH} < 0 \text{ при } z=0 \text{ и } y < ax.$$

Для восстановленной формы  $\frac{\partial \varphi}{\partial pH} = 0$  при  $w=0$  и  $v=ua$ ;  $\frac{\partial \varphi}{\partial pH} > 0$ , если  $v=0$  или  $w=0$  и  $v < ua$  и, наконец,  $\frac{\partial \varphi}{\partial pH} < 0$  при  $w=0$  и  $v > ua$ .

На рис. 16 показаны гипотетические кривые зависимости окислительного потенциала от  $pH$  при различных начальных концентрациях кислоты (кривые 1, 2 и 3) и постоянстве остальных параметров. Тангенс наклона  $\frac{\partial \varphi}{\partial pC_{Ox}}$  может быть определен по точкам линейных участков кривых 1, 2 и 3 при постоянном  $pH$  на отрезках в интервале, ограниченном ли-

ниями  $AB-CD$ . Вне этих участков состав комплексов меняется и общая концентрация окисленной или восстановленной формы не равна концентрации соответствующего комплекса.

В разбавленных водных растворах, где активность воды практически постоянна, нетрудно экспериментально получить кривые потенциала, которые меняются только за счет изменения одного из четырех параметров ( $pH$ ,  $pC$ ,  $pC_{Ox}$  или  $pC_{Red}$ ) при постоянстве всех прочих параметров. В концентрированных водных растворах, а также в смешанных растворах, постоянство активности воды с изменением какого-либо из других параметров сохранить практически невозможно. В таких системах, пренебрегая изменением величины ионного произведения воды с изменением состава раствора, можно заменить измерение активности воды определением кажущейся константы диссоциации кислоты  $K'_a$ :

$$K'_a = K_a a_{H_2O} \quad (IV. 63)$$

Тогда в уравнение (IV. 60) вместо активности воды войдет переменная величина  $K'_a$ .

При существовании только одноядерных комплексов окисленной и восстановленной форм ( $p$  и  $q$  равны единице) окислительный потенциал приближенно не будет зависеть от активности воды. Если в растворе в виде комплексов присутствует только окисленная или только восстановленная форма или если один из комплексов многоядерный, то и при приближенных расчетах следует учитывать изменение активности воды.

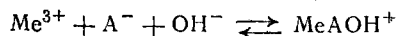
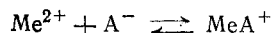
При анализе кривых окислительный потенциал — соответствующий параметр следует иметь в виду: совпадение величин констант комплексов окисленной и восстановленной форм крайне маловероятно; окисленная форма, как правило, комплексообразует сильнее восстановленной; и  $y \leq z+xa$  и  $v \leq w+ua$ . Вместе с тем первый линейный участок на рис. 16, параллельный оси абсцисс, отвечает не только отсутствию комплексообразования, но может наблюдаться и при одновременном комплексообразовании окисленной и восстановленной форм.

Пусть кривые  $\varphi-pH$ , представленные на рис. 16, отражают изменение потенциала в разбавленном водном растворе ( $a_{H_2O}=1$ ), содержащем катионы  $Me^{2+}$  и  $Me^{3+}$  ( $n=1$ ,  $m=3$ ), причем аддендом является анион слабой одноосновной кислоты ( $a=1$ ). Участок  $BE$  кривой 3 отвечает присутствию в растворе комплексов окисленной формы и свободного закисного иона  $Me^{2+}$ , участки  $EF$  и  $FG$  — комплексов окисленной и восстановленной форм. Состав комплексов, определенный

по уравнениям (IV. 58) — (IV. 62), дает для участка  $BE$   $y = z = u = v = w = 0$ ,  $p = x + q = 1$  (это указывает на присутствие в растворе ионов  $MeA^{2+}$  и  $Me^{2+}$ ); для участка  $EF$   $y = z = v = w = 0$ ,  $x = p = u = q = 1$  (в растворе находятся  $MeA^{2+}$  и  $MeA^+$ ); наконец, для участка  $FG$   $y = v = w = 0$ ,  $x = p = q = u = z = 1$  (присутствие ионов  $MeAON^+$  и  $MeA^+$ ). Тогда уравнение (IV. 57) при условии  $C_{Ox} = C_{Red}$  может быть записано в следующей форме:

$$\varphi'' = \varphi^\circ + \theta \lg \frac{1 + K_a K_\beta C_{aH}^{-1}}{1 + K_a K_{a_1} C_{aH}^{-1} + K_a K_{a_2} K_w C_{aH}^{-2}} \quad (IV. 64)$$

где  $K_\beta$ ,  $K_{a_1}$  и  $K_{a_2}$  — соответственно константы равновесий реакций:



В точке  $B$  имеем  $K_a K_\beta C_{aH}^{-1} \ll 1$ ;  $K_a K_{a_1} C_{aH}^{-1} = 1 \gg \gg K_a K_{a_2} K_w C_{aH}^{-2}$ ;  $pH = pK_a + pK_{a_1} + pC$ ;  $pK_{a_1} = pA$ . Точке  $E$  отвечают условия  $K_a K_\beta C_{aH}^{-1} = 1$ ;  $pH = pK_a + pK_\beta + pC$ ;  $pK_\beta = pA$ . В точке  $F$  получим  $K_a K_{a_1} C_{aH}^{-1} = K_{a_2} K_a K_w C_{aH}^{-1}$ ;  $pH = pK_{a_2} - pK_{a_1} + pK_w = pK + pK_w$  (где  $K$  — константа равновесия реакции  $MeA^{2+} + OH^- \rightleftharpoons MeAON^+$ ). Если в растворе образуются аналогичные по составу комплексы с анионом сильной кислоты, то уравнение для окислительного потенциала будет следующим:

$$\varphi'' = \varphi^\circ + \theta \lg \frac{1 + K_\beta [A^-]}{1 + K_{a_1} [A^-] + K_{a_2} [A^-] a_H^{-1} K_w} \quad (IV. 65)$$

Как показывает анализ уравнения (IV. 65) на кривой  $\varphi'' - pH$  возможен только один излом, причем в точке пересечения линейных участков  $pH = pK_{a_2} - pK_{a_1} + pK_w$ . На кривой  $\varphi'' - pA$  будут наблюдаться два излома, отвечающие условиям:  $pA = -pK_{a_1}$  и  $pA = -pK_\beta$ . Если источником ионов адденда является только сильная кислота, то  $[H^+] = [A^-]$  и уравнение (IV. 65) упрощается:

$$\varphi'' = \varphi^\circ + \theta \lg \frac{1 + K_\beta [A^-]}{1 + K_{a_1} [A^-] + K_{a_2} K_w} \simeq \varphi^\circ + \theta \lg \frac{1 + K_\beta [A^-]}{1 + K_{a_1} [A^-]}$$

Кажущийся нормальный окислительный потенциал становится функцией только активности адденда или  $pH$ .

Подобным же образом можно анализировать и более сложные случаи комплексообразования, в том числе и многоядерного. Примеры изучения комплексообразования методом

окислительного потенциала в водной среде приведены в § 14, в смешанных растворителях — в § 15.

Метод частных производных требует знания зависимостей окислительного потенциала от каждого из независимых параметров при постоянстве всех прочих параметров. Непосредственным измерением определить зависимости не всегда возможно, в особенности, при изучении комплексообразования в неводных и смешанных растворителях. Так например, трудно сохранить постоянство  $pH$  при изменении концентрации кислоты. Однако состав комплексов и их константы образования могут, в некоторых случаях, быть определены по кривым окислительный потенциал — соответствующий параметр, меняющийся наряду с изменением всех остальных параметров. Условием возможности осуществления таких исследований является существование линейной зависимости между всеми параметрами для различных интервалов концентраций и достаточно большое число экспериментальных значений потенциала при разных значениях параметров.

Рассмотрим, от чего зависят полные производные окислительного потенциала. При рассмотрении этих зависимостей ограничимся случаем одноядерного комплексообразования в разбавленных водных растворах, причем за адденд примем анион сильной кислоты. При изучении многоядерного комплексообразования в смешанных растворителях, когда активность воды заметно меняется, принципиальные выводы останутся такими же, но математические выражения значительно усложняются.

Согласно уравнению (IV. 50) при  $C_{Ox} = C_{Red}$  имеем

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\varphi''}{dpH} &= \frac{\partial \varphi''}{\partial pH} + \frac{\partial \varphi''}{\partial pA} \frac{dpA}{dpH} + \frac{\partial \varphi''}{\partial pC_{Ox}} \frac{dpC_{Ox}}{dpH} \\ \frac{d\varphi''}{dpA} &= \frac{\partial \varphi''}{\partial pH} \frac{dpH}{dpA} + \frac{\partial \varphi''}{\partial pA} + \frac{\partial \varphi''}{\partial pC_{Ox}} \frac{dpC_{Ox}}{dpA} \\ \frac{d\varphi''}{dpC_{Ox}} &= \frac{\partial \varphi''}{\partial pH} \frac{dpH}{dpC_{Ox}} + \frac{\partial \varphi''}{\partial pA} \frac{dpA}{dpC_{Ox}} + \frac{\partial \varphi''}{\partial pC_{Ox}} \end{aligned} \right\} \quad (IV. 66)$$

Обозначим полные производные  $\frac{dpA}{dpH}$ ,  $\frac{dpC_{Ox}}{dpH}$  и  $\frac{dpC_{Ox}}{dpA}$  через  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$  соответственно. Решая систему линейных уравнений (IV. 66) в пределах постоянства величин  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$ , можно найти частные производные. Экспериментально задача сводится к измерению изменений величин окислительного потенциала при одновременном изменении  $pH$ ,  $pA$  и  $pC_{Ox}$ . Из большого количества измерений отбираются те, для которых в пределах какого-либо интервала выполняется условие линейной зависимости между  $\varphi''$ ,  $pH$ ,  $pA$  и  $pC_{Ox}$ .

В каждом таком интервале определяются  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$ , после чего нетрудно найти частные производные.

Из уравнений (IV.66), (IV.53), (IV.54) и (IV.61) следует:

$$\frac{d\varphi^{\circ'}}{d\text{pH}} = \frac{B_1 d\varphi^{\circ'}}{d\text{pA}} = \frac{\vartheta}{n} \{y - z - v + w + B_1(x - u)\}$$

$$\frac{d\varphi^{\circ'}}{d\text{pC}_{\text{Ox}}} = \frac{\vartheta}{nB_2B_3} \{B_3(y - z - v + w) + B_2(x - u)\}$$

Из двух последних уравнений нетрудно найти разность  $x - u$ . Если определить одну из этих величин независимым методом или последовательным изучением всей кривой окислительного потенциала, начиная с концентраций, при которых комплексообразования нет, то можно определить составы комплексов, а по точкам излома или изгиба кривых окислительного потенциала вычислить, используя уравнение (IV.49), константы образования.

#### § 14. Изучение комплексообразования методом окислительного потенциала в водных растворах

Экспериментальное исследование комплексообразования в железоацетатной и цериеонитратной водных системах [54—60] показало большую эффективность оксрелметрии при установлении составов и константы образования простых, смешанных, а также многоядерных комплексов. Железоацетатное комплексообразование изучалось [54—58] при переменных концентрациях уксусной кислоты (0,57—30,15%),  $\text{pH} = 0 \div 5$ ,  $\text{pA} = 0 \div 3,0$ , при постоянной ионной силе, равной 1. Изменение величин  $\text{pH}$  и  $\text{pA}$  достигалось изменением соотношения концентраций уксусной кислоты и ацетата натрия. Постоянство ионной силы создавалось добавкой перхлората натрия.

На рис. 17 показано изменение кажущегося нормального окислительного потенциала  $\varphi^{\circ'}$  от  $\text{pH}$  при разных концентрациях уксусной кислоты и постоянной суммарной концентрации двух- и трехвалентного железа, равной  $1,42 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Аналогичные семейства кривых получаются и при других концентрациях окислительно-восстановительной системы. На рис. 18 приведены кривые зависимости кажущегося нормального окислительного потенциала от  $\text{pA}$ , при постоянных значениях  $\text{pH}$  и концентрации окислительно-восстановительной системы, и на рис. 19 — изменения окислительного потенциала в зависимости от показателя концентрации трехядерного комплекса  $\text{p}\sigma$ . По кривым  $\varphi^{\circ'} - \text{pH}$ ,  $\varphi^{\circ'} - \text{pA}$  и  $\varphi^{\circ'} - \text{pC}_{\text{Ox}}$  установлен состав комплексных соединений, присутствующих в растворе (а именно:  $\text{FeA}_2^+$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{FeA}_2^+$ ,  $\text{FeA}^+$ ,

$\text{Fe}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{FeA}_3$  и  $\text{FeA}^+$ ), определены области существования каждого из этих комплексов и измерены константы образования комплексов.

Ступенчатые константы образования комплексных соединений  $\text{FeA}^{2+}$ ,  $\text{FeA}_2^+$  и  $\text{FeA}^+$  найдены равными [58]:  $K_{\text{FeA}^{2+}} = 3,5 \cdot 10^2$ ,  $K_{\text{FeA}_2^+} = 2,17 \cdot 10^2$ ,  $K_{\text{FeA}^+} = 9,1 \cdot 10$ .

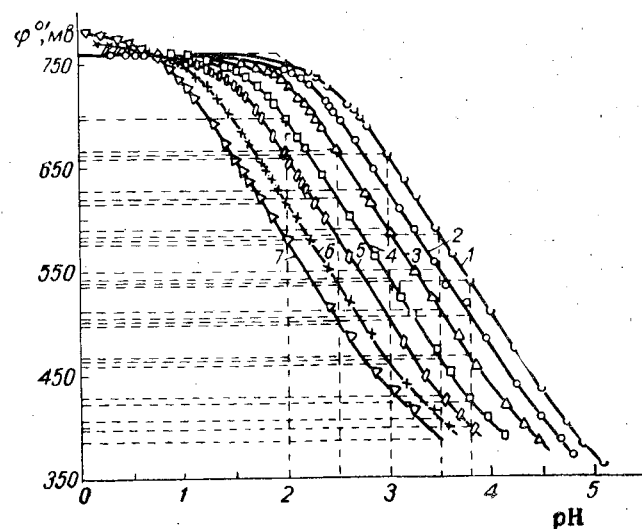


Рис. 17. Зависимость  $\varphi^{\circ'}$  —  $\text{pH}$  при железоацетатном комплексообразовании.

Суммарная концентрация двух- и трехвалентного железа равна  $1,42 \cdot 10^{-3}$  моль/л (для всех кривых). Концентрация уксусной кислоты равна (в моль/л):

1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 1,0; 5 — 1,74; 6 — 3,44; 7 — 5,21.

Общие константы образования комплексов  $\text{FeA}^{\text{OH}^+}$ ,  $\text{Fe}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+$  и  $\text{FeA}_3$  оказались равными [58]:  $\beta_{\text{FeA}^{\text{OH}^+}} = \frac{3,57}{K_w} = 2,8 \cdot 10^{14}$ ;  $\beta_{\text{Fe}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+} = \frac{7,0 \cdot 10^{20}}{K_w} = 6,4 \cdot 10^{34}$ ,  $\beta_{\text{FeA}_3} = 6,9 \cdot 10^6$ .

Константа образования иона  $\text{FeOH}^{2+}$  определена равной [54]:  $K_{\text{FeOH}^{2+}} = \frac{6,4 \cdot 10^{-3}}{K_w} = 5,04 \cdot 10^{11}$ .

Из приведенных величин констант видно, что комплексообразующая способность иона гидроксила во много раз больше, чем иона ацетата. Следует учесть, что авторы, как это общепринято, исходили из предположения об отсутствии

перхлоратного комплексообразования. Если учитывать вероятность образования перхлоратных комплексов, то приведенные выше константы образования следует рассматривать как относительные.

Изучение азотноцериевого комплексообразования в водном растворе производилось при  $pH = -1,0$ , что соответствовало суммарной концентрации хлорной и азотной кислот  $3,2 \text{ M}$  [60]. Изменение активности адденда — аниона азотной кислоты — достигалось изменением соотноше-

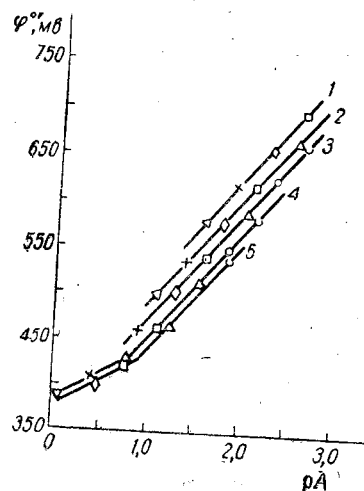


Рис. 18. Зависимость  $\phi^\circ$  —  $pA$  при железоацетатном комплексообразовании при постоянных значениях  $pH$  и  $C_{Ox}$ .

Суммарная концентрация окисного и закисного железа равна  $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$   
 1 —  $pH = 2,0$ ; 2 —  $pH = 2,5$ ; 3 —  $pH = 3,0$ ;  
 4 —  $pH = 3,5$ ; 5 —  $pH = 3,8$ .

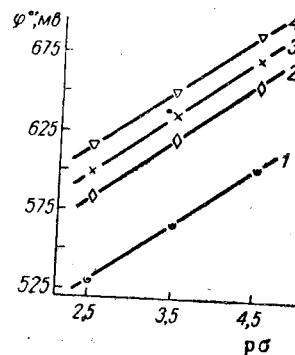


Рис. 19. Зависимость  $\phi^\circ$  от показателя концентрации трехъядерного комплекса ( $p\sigma$ ) при постоянных  $pH$  и  $pA$ .

Концентрация уксусной кислоты (в моль/л): 1 — 0,1; 2 — 1,74; 3 — 3,44; 4 — 5,21;  $pA$  равно: 1 — 3,61; 2 — 2,26; 3 — 1,87; 4 — 1,56;  $pH$  для всех прямых равно 2,0.

ния между азотной и хлорной кислотами в растворе при постоянстве их суммарной концентрации.

На рис. 20 показано изменение кажущегося окислительного потенциала при изменении концентрации ионов  $NO_3^-$ . Было установлено существование комплексов  $CeNO_3^{3+}$  и  $CeNO_3^{2+}$  и определены константы их образования, которые рассчитывались с введением поправок на гидролиз и перхлоратное комплексообразование [59, 60]. Константы образования комплексов были найдены равными:  $K_{CeNO_3^{3+}} = 15,9$  и

$$K_{CeNO_3^{2+}} = 0,5.$$

Введение поправок на перхлоратное комплексообразование делает эти константы менее условными, чем приведенные выше константы железоацетатного комплексообразования. Однако, несмотря на введение поправок на перхлоратное комплексообразование и гидролиз при определении констант азотноцериевого комплексообразования остается известная неопределенность, связанная с наличием диффузионного потенциала, а также с пренебрежением изменений коэффициентов активности. В концентрированных водных растворах величины констант комплексообразования можно измерять с точностью до постоянства активности воды в этих растворах. Впрочем, эти замечания справедливы для любого метода определения констант образования комплексов. В связи с этим можно считать, что окредметрический метод определения констант образования комплексов в водных растворах позволяет измерять константы с той же или большей точностью как и другие, применяемые для этой цели, методы.

## § 15. Окредметрическое изучение комплексообразования в смешанных растворителях

Метод частных производных и метод Кларка — Никольского были экспериментально проверены также при изучении комплексообразования в смешанных растворителях: азотноцериевого комплексообразования в водном трибутилфосфате [61, 62] и железоацетатного комплексообразования в концентрированных (70,56—90,35%) растворах уксусной кислоты [63, 64].

Изучение зависимости окислительного потенциала от  $pH$  или  $pA$  может быть осуществлено экспериментально в ячейке без переноса стеклянный электрод — индифферентный электрод, т. е. при помощи измерений величин окислительного напряжения  $\varepsilon$ .

Основной трудностью при применении окредметрии для изучения комплексообразования в концентрированных водных, смешанных и неводных растворителях, является невозможность определения  $pH$  в таких средах из-за большого

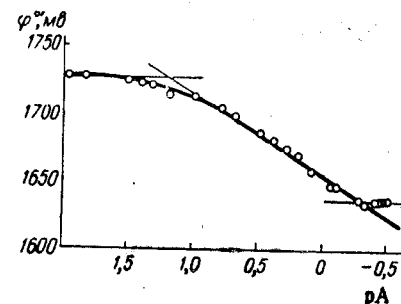


Рис. 20. Зависимость  $\phi^\circ$  —  $pA$  при цериево-нитратном комплексообразовании с учетом поправок на гидролиз и перхлоратное комплексообразование.

диффузионного (фазового) потенциала. В неводных и смешанных растворителях диэлектрическая проницаемость обычно невелика. В средах с низким и средним диэлектрическими проницаемостями соли и сильные кислоты (хлорная, соляная, азотная и т. д.) диссоциируют не полностью, вследствие чего рН и рА перестают быть независимыми друг от друга величинами. Поэтому в таких растворителях становится невозможным не только непосредственное измерение рН, но также и рА. Это приводит к необходимости оценки этих величин косвенными путями. Так, если приравнять  $pA \approx -\lg C_A$ ,  $pH \approx -\lg C_N$  и определить константу диссоциации кислоты или ее ионное произведение независимым методом, например, методом электропроводности, то величины рН и рА могли бы быть вычислены.

Следует учесть, что при изменении состава растворителя меняется сольватное состояние ионов. Если энергию сольватации ионов адденда в первом приближении можно считать мало меняющейся с изменением состава растворителя, то для ионов водорода такое предположение неприемлемо. Иными словами, кривые  $\phi - pH$  и  $\phi - pA$  не равноценны. Если на кривой  $\phi - pA$  определяются не только изменения окислительного потенциала от рА, но известны с некоторой степенью достоверности и сами значения рА, то кривая  $\phi - pH$  показывает только изменения окислительного потенциала с изменением рН в данном растворителе при неопределенности самих величин рН. Когда растворитель является слабой кислотой или основанием, образующим ионы адденда, то возможно приближенное вычисление величин рА, но не рН. В этом случае, однако, может быть применен метод измерения изменений рН [63, 64, 65, 66], позволяющий учитывать влияние изменений концентрации соли на диссоциацию растворителя. Нахождение состава комплексов требует изучения изменений окислительного потенциала при постоянстве всех параметров кроме одного. Сохранение постоянства рН или рА не требует знания каждой из этих величин и может быть осуществлено в ячейке с переносом при условии сохранения постоянства диффузионного потенциала. Последнее выполняется при изменении состава растворителя в сравнительно узких пределах. Такой метод изучения комплексообразования применим с известной степенью приближения только при отсутствии смешанных комплексов, включающих ионы  $H^+$  или  $OH^-$ .

Указанные предпосылки были использованы при изучении азотноцериевого комплексообразования в водном трибутилфосфате и железоацетатного комплексообразования в концентрированных растворах уксусной кислоты.

При изучении азотноцериевого комплексообразования [61, 62, 67] окислительный потенциал определялся в ячейке без переноса: стеклянный электрод — индифферентный электрод. Стандартный потенциал стеклянного электрода измерялся в ячейке без переноса: стеклянный электрод в водном трибутилфосфате, содержащем соляную кислоту, — водородный электрод. Концентрация ионов адденда рассчитывалась из данных по электропроводности.

Таблица 3

Константы диссоциации некоторых солей и кислот в водном трибутилфосфате и в концентрированной уксусной кислоте

Растворитель		Константа диссоциации		
$NH_3O$	$D$	$HClO_4$	$HCl$	$HNO_3$
Трибутилфосфат — вода				
0,490	—	—	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$
0,458	9,6	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$
0,356	9,1	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$
0,213	8,5	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$
0,118	8,2	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-8}$	$7,95 \cdot 10^{-9}$
		$CH_3COONa$	$Fe(CH_3COO)_2$	$Fe(CH_3COO)_3$
Уксусная кислота — вода				
0,445	22,3	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
0,262	17,2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
0,108	—	—	—	$3,5 \cdot 10^{-5}$
0,079	10,2	—	—	$2,7 \cdot 10^{-5}$
0,061	9,20	—	—	$1,6 \cdot 10^{-5}$
0,042	8,24	—	—	$1,2 \cdot 10^{-6}$

В табл. 3 приведены определенные нами методом электропроводности константы диссоциации некоторых солей и кислот в водном трибутилфосфате [67] и в концентрированной уксусной кислоте [65, 66]. В таблице даны значения констант, экстраполированные на бесконечное разбавление по соответствующей соли или кислоте в данном растворителе. Пренебрегая сравнительно небольшим изменением диэлектрической проницаемости  $D$  при изменении состава растворителя, можно показать, что экстраполяционная константа  $K^0$  связана с термодинамической константой  $K^T$  приближенным соотношением  $K^0 = K^T a_{H_2O}^n$  (где  $n$  — число молекул воды, сольватующих электролит).

На рис. 21 и 22 показаны изменения кажущегося окислительного потенциала в зависимости от изменений концентраций адденда и  $\text{Ce}^{4+}$  в водном трибутилфосфате с соотношением молярных долей воды и трибутилфосфата  $N_{\text{H}_2\text{O}} : N_{\text{ТБФ}} = 1 : 1,11$ . В растворах было обнаружено существование мономерных комплексов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3^+$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  и в области концентраций четырехвалентного церия больших  $0,006 \text{ M}$  — двухядерного комплекса  $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_6^{2+}$ . Были определены константы образования однозарядного и двухзарядного комплексов.

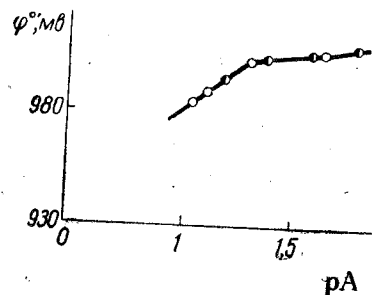


Рис. 21. Зависимость  $\phi''$  — pA при цериево-нитратном комплексобразовании в системе вода — трибутилфосфат (концентрация воды равна  $3,37 \text{ M}$ ).

○ — экспериментальные точки; ● — точки, полученные расчетным путем с учетом константы комплексобразования.

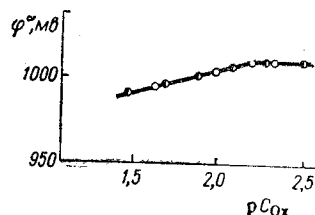


Рис. 22. Зависимость  $\phi''$  —  $pC_{\text{Ox}}$  в системе вода — трибутилфосфат (концентрация воды равна  $3,37 \text{ M}$ , азотной кислоты —  $0,92 \text{ M}$ ).

○ — экспериментальные точки; ● — точки, полученные расчетным путем с учетом константы полимеризации.

При изучении железоацетатного комплексобразования [63, 64] измерялось окислительное напряжение в ячейке без переноса: стеклянный электрод — индифферентный электрод. Для определения величин pA был использован метод измерения изменений pH. Метод основан на измерении э. д. с. пары: стеклянный — каломельный электроды в чистом растворителе ( $E_1$ ) и в растворе с тем же растворителем, содержащем окислительно-восстановительную систему ( $E_2$ ).

Если растворитель и соль диссоциируют с образованием одного и того же иона (это имеет место в случае водных растворов уксусной кислоты, содержащих ацетаты железа), то

$$\frac{\Delta E}{\vartheta} = \frac{E_2 - E_1}{\vartheta} = \lg \frac{a''_{\text{H}}}{a''_{\text{A}}} = \lg \frac{a'_{\text{A}}}{a'_{\text{H}}} \quad (\text{IV. 67})$$

где  $a'_{\text{H}}$  и  $a'_{\text{A}}$  — активности ионов водорода и ацетата в растворителе;

$a''_{\text{H}}$  и  $a''_{\text{A}}$  — те же величины в растворе соли.

Уравнение (IV. 67) справедливо при условии, что диффузионный потенциал на границе вода — смешанный растворитель и вода — раствор соли в том же растворителе один и тот же, т. е. при условии, когда диффузионный потенциал на границе растворитель — раствор соли достаточно мал. Последнее предположение может выполняться при сравнительно небольших концентрациях соли в растворе, что обычно имеет место при измерениях окислительного потенциала. К тому же в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью подвижности ионов водорода и аниона отличаются по величине значительно меньше, чем в водных растворах. Это следует из того, что предельные эквивалентные электропроводности кислот и солей в таких растворителях близки по величине и сильно отличаются от величин предельной эквивалентной электропроводности кислот в водных растворах [65—68].

Если обозначить через  $\Pi$  ионное произведение растворителя, через  $B$  — отношение активностей ионов водорода в растворителе и растворе (т. е.  $B = \frac{a'_{\text{H}}}{a''_{\text{H}}}$ ) и через  $C$  — концентрацию соли в растворе, то

$$\Pi = (a'_{\text{H}})^2 \quad (\text{IV. 68})$$

$$\Pi = a''_{\text{H}}(a''_{\text{H}} + C'_{\text{A}}) \quad (\text{IV. 69})$$

$$\Pi = a''_{\text{H}} C_{\text{A}} \quad (\text{IV. 70})$$

В уравнениях (IV. 69) и (IV. 70)  $C'_{\text{A}}$  — концентрация ионов ацетата, образуемых только за счет диссоциации соли;  $C_{\text{A}}$  — общая концентрация анионов соли в растворе. Уравнение (IV. 68) справедливо для чистого растворителя, уравнения (IV. 69) и (IV. 70) — для растворов солей. Если соль при достаточных разбавлениях диссоциирует практически полностью, например, в случае ацетата натрия в  $80,48\%$  растворах уксусной кислоты [65], то

$$C_{\text{A}} = C \text{ и } (a'_{\text{H}})^2 = \frac{a'_{\text{H}}}{B} \left( \frac{a'_{\text{H}}}{B} + C \right) \quad (\text{IV. 71})$$

Решив это уравнение, можно вычислить  $a'_{\text{H}}$  и  $\Pi$  для различных концентраций соли. Экстраполяция величин  $\Pi$ , найденных при различных концентрациях соли, на бесконечное разведение позволяет вычислить истинное значение ионного произведения. В более концентрированных растворах уксусной кислоты, где соли являются слабыми электролитами, величины ионного произведения растворителя возможно вычис-

лить из данных удельной электропроводности растворителя по правилу Вальдена — Писаржевского [65]:

$$\sqrt{\pi} = \frac{\sqrt{\pi'} \kappa h_0}{\kappa' h'_0}$$

здесь  $\kappa$  и  $h$  — удельная электропроводность и вязкость растворителя (индекс ' относится к растворителю с большим содержанием кислоты).

Из уравнений (IV.67) и (IV.70) следует

$$C_A = B \sqrt{\pi} \quad (\text{VI.72})$$

Уравнение (IV.72) справедливо и в том случае, когда оба компонента окислительно-восстановительной системы диссоциируют с выделением иона адденда.

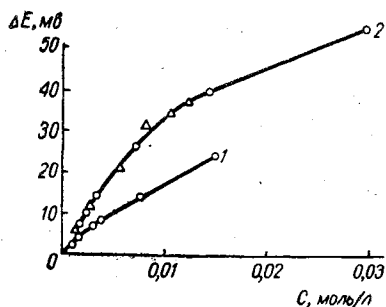


Рис. 23. Зависимость  $\Delta E$  от концентрации ацетатов натрия и железа в 80,48% растворе уксусной кислоты:

1 —  $\text{FeA}_3$ ; 2 —  $\text{NaA}$ ; 2 —  $\text{FeA}_2$ .

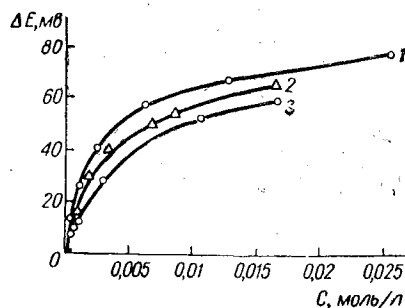


Рис. 24. Зависимость  $\Delta E$  от концентрации ацетатов натрия и железа в 90,35% растворе уксусной кислоты:

1 —  $\text{NaA}$ ; 2 —  $\text{FeA}_2$ ; 3 —  $\text{FeA}_3$ .

Поскольку при изучении комплексообразования в смешанных растворителях существенным является знание ионного произведения растворителя, то нами [69] для нахождения указанной величины был разработан кондуктометрический метод. Этот метод был применен при определении ионных произведений уксусной кислоты в уксусноводных растворах [70].

Таким образом, зная ионное произведение растворителя и измерив изменение рН в растворе окислительно-восстановительной системы по сравнению с чистым растворителем, можно вычислить по уравнению (IV.72) концентрацию адденда в растворе. Для определения рН такой метод непригоден по причинам, изложенным выше. Следовательно, и в этом случае изучение комплексообразования возможно только при

отсутствии смешанных комплексов. Изучение смешанного комплексообразования в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью требует существования единой шкалы рН для водных и неводных сред. Эта задача в рН-метрии пока еще не решена.

На рис. 23 и 24 приведены кривые смещения рН ( $\Delta E$ ) в растворах ацетатов натрия и железа в водноуксуснокислой среде, на рис. 25—27 кривые  $\varepsilon$  — рА железоацетатного комплексообразования в 70,56; 80,48 и 90,35% растворах уксусной кислоты. По этим кривым определены константы нестойкости комплексов  $\text{FeA}_2$  и  $\text{FeA}_3$  и установлено вероятное существование в растворах комплексов  $\text{FeA}^+$ ,  $\text{FeA}_2^+$ ,  $\text{FeA}_2$  и  $\text{FeA}_3$  [64]. Константы нестойкости, определенные методом окислительного потенциала, согласуются с точностью до половины порядка со значениями этих величин, полученными методом электропроводности [65, 66].

Если при изменении состава растворителя состав комплексов окисленной и восстановленной форм остается постоянным, то окислительный электрод может быть использован в качестве электрода сравнения при определении изменений рН в данном растворителе.

Это изменение, отнесенное к шкале рН в данном растворителе, характеризует изменение активности протона при изменении состава растворителя и может оказаться полезным, когда при заданном соотношении компонентов растворителя изучаются кислотные или основные свойства третьего компонента. Так, например, в концентрированных по уксусной кислоте растворах (70,56—96,87%) в качестве электрода сравнения при измерениях изменений рН, отнесенных к шкале уксусной кислоты, может быть использован окислительный ферри — ферро электрод [71].

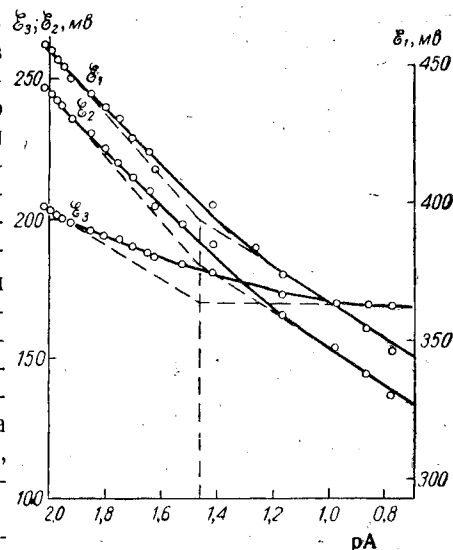


Рис. 25. Зависимость окислительного напряжения системы ферри — ферро от рА в 70,56% растворе уксусной кислоты:

$\varepsilon_1$  — окислительное напряжение, измеренное по отношению к водородному электроду в том же растворителе;  $\varepsilon_2$  — окислительное напряжение относительно каломельного электрода;  $\varepsilon_3$  — окислительное напряжение относительно стеклянного электрода в том же растворе.

## § 16. Окислительный потенциал в коллоидных системах

Образование коллоидной системы можно рассматривать как предельный случай многоядерного комплексобразования. Если различие между коллоидными частицами и многоядерными комплексами чисто количественное, то для коллоидных систем должно выполняться условие многоядерности. Первое условие устанавливает, что

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial p C_{Ox}} \right)_{pH, pA (pC), pH_2O} \neq 0$$

Это означает, что кажущийся окислительный потенциал должен меняться при изменении концентрации окислительно-восстановительной системы в растворе при сохранении постоянства прочих условий.

Другие условия многоядерности определяют наклон линейных участков соответствующих кривых:

Наклон кривой  $\phi - \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$  не равен  $\frac{\phi}{n}$ ; наклон кривой

$\phi - p C_{Ox}$  при постоянстве прочих параметров равен  $-\frac{\phi}{np}$ ;

наклон кривой  $\phi - p C_{Red}$  равен  $\frac{\phi}{nq}$ .

Приведенные выше признаки многоядерности вытекают из уравнений (IV. 61) — (IV. 63) и справедливы для тех систем, в которых частицы, присутствующие в растворе, находятся в термодинамическом равновесии. Это означает, что потенциалами образующими могут быть все частицы, присутствующие в растворе. Если бы это условие выполнялось в коллоидных системах, то наклон кривой  $\phi$  — логарифм концентрации формы, присутствующей в коллоидном состоянии, должен бы

быть равен нулю. С увеличением  $p$  или  $q$  величины  $\frac{1}{p}$  и  $\frac{1}{q}$  стремятся к нулю, что ведет к исчезновению соответствующих слагаемых в уравнениях (IV. 51) — (IV. 55). Изменения окислительного потенциала должны были бы зависеть только от концентрации той формы, которая не присутствует в коллоидном состоянии. При больших значениях  $p$  и сохранении термодинамического равновесия между всеми частицами раствора, уравнение (IV. 57) при постоянстве всех параметров, кроме  $\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$ , должно превратиться в следующее:

$$\phi_1 = \phi_1^0 - \frac{\phi}{n} \lg \frac{1}{C_{Red}} \quad (IV. 73)$$

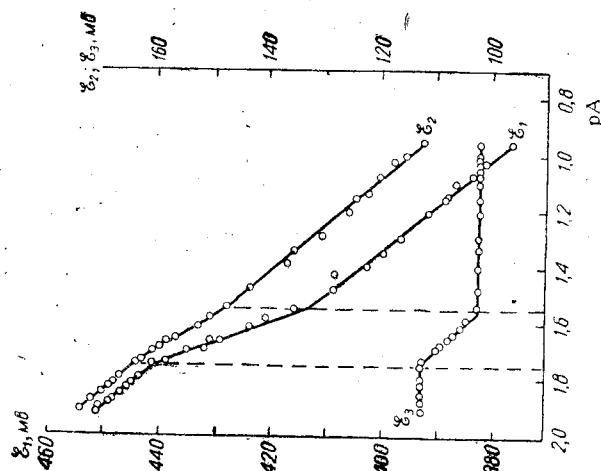


Рис. 27. Зависимость окислительного напряжения системы ферри — ферро от  $pA$  в 90,35 % растворе уксусной кислоты:  $E_1$  — окислительное напряжение, измеренное по отношению к водородному электроду в том же растворе;  $E_2$  — окислительное напряжение относительно каломельного электрода;  $E_3$  — окислительное напряжение относительно стеклянного электрода в том же растворе.

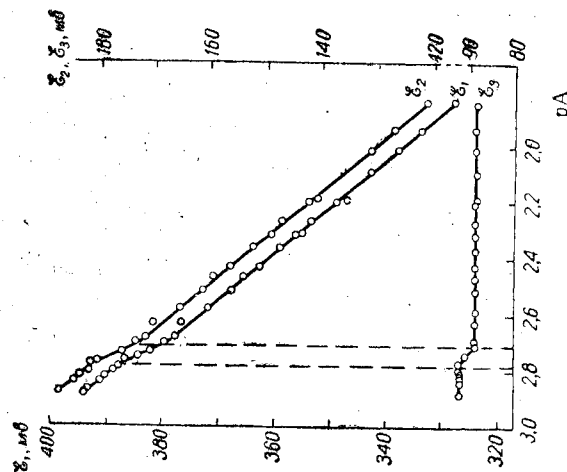


Рис. 26. Зависимость окислительного напряжения системы ферри — ферро от  $pA$  в 80,48 % растворе уксусной кислоты:  $E_1$  — окислительное напряжение, измеренное по отношению к водородному электроду в том же растворе;  $E_2$  — окислительное напряжение относительно каломельного электрода;  $E_3$  — окислительное напряжение относительно стеклянного электрода.

При  $q \rightarrow \infty$  уравнение (IV. 57) примет вид:

$$\varphi_2 = \varphi_2^\circ - \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{1}{C_{Ox}^p} \quad (IV. 74)$$

Таким образом, увеличение многоядерности комплекса должно приводить к уменьшению его влияния на потенциал.

Эти рассуждения справедливы, однако, только тогда, когда все ионы или молекулы, как находящиеся в свободном состоянии, так и входящие в состав комплексов, могут быть потенциалообразующими, т. е. могут участвовать в окислительно-восстановительной реакции. Для коллоидных частиц такое предположение представляется маловероятным. Сомнительно, чтобы молекулы, входящие в состав ядра коллоидной частицы, могли участвовать в окислительно-восстановительной реакции. Потенциалообразующими могут быть только способные к равновесному обмену ионы, входящие в состав адсорбционного слоя коллоидной частицы. Тогда возможны два случая:

а) потенциалообразующими являются ионы поверхностного слоя коллоидной частицы или ионы (молекулы) раствора, находящиеся с коллоидными частицами в равновесии, причем концентрация ионов в растворе прямо пропорциональна концентрации коллоидных частиц. В этом случае уравнение окислительного потенциала не будет отличаться от термодинамического уравнения (I. 7), а тангенс угла наклона кривой

$$\varphi - \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \text{ равен теоретическому } -\frac{\vartheta}{n};$$

б) концентрация потенциалообразующих ионов связана с концентрацией коллоидных частиц более сложной зависимостью. В этом случае тангенс угла наклона кривой

$$\varphi - \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \text{ может быть не равен теоретическому.}$$

Предположим, что в коллоидном состоянии находится окисленная форма, что в окислительно-восстановительной реакции могут принимать участие только ионы поверхностного слоя коллоидной частицы, и примем, в первом приближении, объем коллоидной частицы равным суммарному объему составляющих ее молекул, поверхность же коллоидной шарообразной частицы равной суммарной поверхности ионов (молекул), находящихся на поверхности коллоидной частицы. Тогда число потенциалообразующих частиц  $Me^{m+}$  и общее число молекул, составляющих коллоидную частицу, будут связаны соотношением  $[Me^{m+}] = \gamma C_{Ox}^{2/3}$

где  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности.

С учетом этого имеем:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{C_{Ox}^{2/3}}{C_{Red}} \quad (IV. 75)$$

или

$$\varphi + \frac{1}{3} \frac{\vartheta}{n} \lg C_{Ox} = \varphi^\circ + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (IV. 76)$$

Аналогично для восстановленной формы, находящейся в коллоидном состоянии, получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}^{2/3}} \quad (IV. 77)$$

$$\varphi - \frac{1}{3} \frac{\vartheta}{n} \lg C_{Red} = \varphi^\circ + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (IV. 78)$$

Для проверки высказанных выше предположений нами были измерены окислительные потенциалы в растворах кубовых красителей, окисленная форма которых находилась в коллоидном состоянии [72]\*. Окислительный потенциал измерялся в процессе окисления раствора лейкокрасителя. Концентрация окисленной и восстановленной форм определялась спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-4. Для этого предварительно были сняты кривые поглощения окисленной и восстановленной форм и вычислены молярные коэффициенты поглощения окисленной и восстановленной форм на максимумах их полос поглощения. Концентрации каждой из форм в растворе определялись по формулам:

$$C_{Ox} + C_{Red} = C \quad (IV. 79)$$

$$C = \frac{D_{\lambda_2} - D_{\lambda_1} - C(K_{\lambda_2}^{Ox} - K_{\lambda_1}^{Ox})}{(K_{\lambda_2}^{Red} - K_{\lambda_1}^{Red}) - (K_{\lambda_2}^{Ox} - K_{\lambda_1}^{Ox})} \quad (IV. 80)$$

где  $\lambda_1$  — длина волны максимума поглощения восстановленной формы;

$\lambda_2$  — длина волны максимума поглощения окисленной формы;

$C_{Red}$  — молярная концентрация восстановленной формы;

\* Растворы коллоидных красителей готовились следующим образом [73]. Навеску красителя затирали с глицерином, разбавляли водой (1:1), и смешивали с гидросульфитно-щелочным раствором, содержащим часть рецептурного количества щелочи и гидросульфита. Смесь восстанавливали в воздушном термостате при 60°С в течение 20 мин. Полученный раствор лейкосоединения красителя сливали в мерную колбу, содержащую оставшуюся часть рецептурного количества гидросульфита и щелочи, и разбавляли водой до нужного объема.

$C_{Ox}$  — молярная концентрация окисленной формы;  
 $K_{\lambda_1}^{Ox}$  и  $K_{\lambda_2}^{Ox}$  — молярные коэффициенты поглощения окисленной формы;  
 $K_{\lambda_1}^{Red}$  и  $K_{\lambda_2}^{Red}$  — молярные коэффициенты поглощения восстановленной формы;  
 $C$  — исходная (общая) концентрация красителя;  
 $D$  — оптическая плотность.

Как показал эксперимент, для изученных красителей коэффициенты поглощения окисленной формы уменьшаются

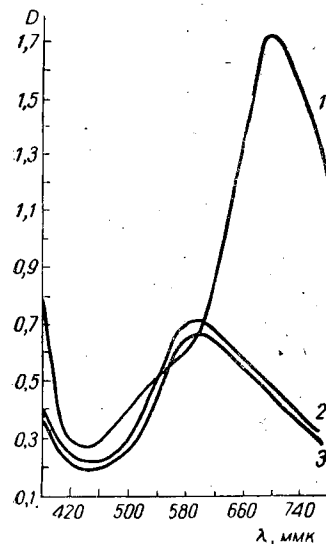


Рис. 28. Кривые поглощения красителя кубового синего О:

1 — восстановленный краситель;  
 2 — свежеокисленный раствор красителя; 3 — окисленный раствор через сутки.

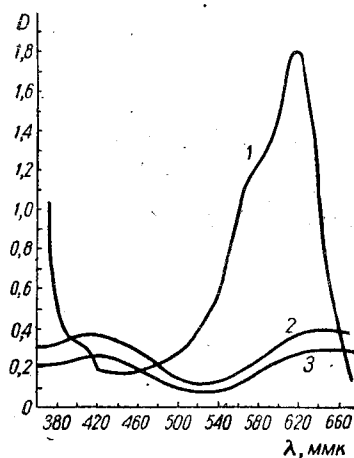


Рис. 29. Кривые поглощения красителя кубового ярко-зеленого Ж:

1 — восстановленный краситель;  
 2 — свежеокисленный раствор красителя; 3 — окисленный раствор через двое суток стояния.

со временем. Однако кривая поглощения смещается параллельно самой себе (рис. 28 и 29). Поэтому, несмотря на уменьшение коэффициентов поглощения окисленной формы, разность их для различных длин волн во времени не меняется. Разность коэффициентов поглощения на максимумах длин волн окисленной формы находится из кривой поглощения окисленной формы (рис. 28 и 29). Измерения показали, что для кубового красного КХ тангенс угла наклона прямой  $\varphi - \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$  близок к теоретическому, тогда как для ряда других красителей меньше теоретического. Для кубового си-

него О он составляет 26 мв вместо 33 мв, для золотисто-желтого ЖХ — 21 мв вместо 29 мв и для ярко-зеленого Ж — 27 мв вместо 33 мв. Вместе с тем, если рассчитать окислительные потенциалы этих красителей по формуле (IV.76), то получается прямая с теоретическим тангенсом угла наклона.

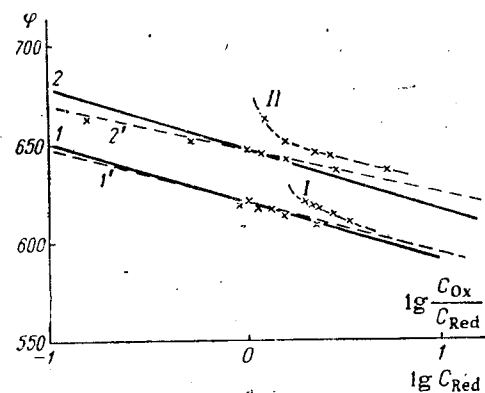


Рис. 30. Кривые зависимости  $\varphi - \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$  (1, 1'; 2, 2'; 3, 3'; 4, 4') и  $\varphi - \lg C_{Red}$  (I, II, III, IV) в растворах кубовых красителей:

а — красного КХ (1, 1', I) и золотисто-желтого ЖХ (2, 2', II);  
 б — ярко-зеленого Ж (3, 3', III) и синего О (4, 4', IV).

На рис. 30 показаны зависимости  $\varphi - \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$  и  $\varphi - \lg C_{Red}$  в растворах кубовых красителей: красного КХ, золотисто-желтого ЖХ, ярко-зеленого Ж и синего О. Подчиняемость коллоидных окислительно-восстановительных систем термодинамическим уравнениям расширяет

область применения окислительных потенциалов для изучения взаимодействия веществ в растворах и на коллоидные системы. Однако процессы, происходящие в таких системах, значительно сложнее комплексообразования или протолитической диссоциации в растворе. В связи с этим применение оксрeдметрии к коллоидным системам требует дальнейшего, более подробного изучения поведения этих систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Clark, *Oxidation-reduction Potentials of Organic Systems*, Baltimore, 1960.
2. Б. П. Никольский, сб. «Термодинамика и строение растворов», Изд. АН СССР, 1959, стр. 126.
3. М. С. Захарьевский, *Вестн. ЛГУ*, № 22, 77 (1960).
4. М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, сб. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 165; *Вестн. ЛГУ*, № 22, 121 (1964).
5. Л. Михаэлис, *Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение*, ОНТИ, 1936.
6. Р. Вюрмзер, *Биологическое окисление и восстановление*, ОНТИ, 1935.
7. Г. Паркс, Г. Хафман, *Свободные энергии органических соединений*, ОНТИ, 1936.
8. В. Латимер, *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах*, ИЛ, 1954.
9. Л. Н. Балашев, сб. «Современные методы и приборы для определения состава свойств и состояния веществ», вып. 1, Изд. ЦИНТИ, 1962, стр. 152.
10. М. С. Захарьевский, *Вестн. ЛГУ*, № 22, 73 (1961).
11. М. С. Захарьевский, сб. «Современные методы и приборы для определения состава, свойств и состояния вещества», вып. 1, Изд. ЦИНТИ, 1962, стр. 12.
12. А. В. Прохоров, *Автоматизация процессов отбелки на основании регулирования окислительно-восстановительного потенциала*, Изд. ЦБТИ Карельского Совнархоза, 1962.
13. Авт. свид. 178113, 1965.
14. И. Д. Захарьевская, В. А. Лентовская, М. С. Захарьевский, *Текстильн. пром.*, № 6, 37 (1957).
15. Г. А. Скороход, Л. Е. Некрашевич, *Хим. пром.*, № 7, 639 (1959).
16. Н. М. Альбицкий, *Вестн. техн. и эконом. информ. НИИ технико-экономич. информации*, № 2, 76 (1959).
17. J. Y. Mattock, A. W. Undes, *Prod. Finish*, № 1, 79; № 2, 70 (1961).
18. Л. А. Кульский, А. М. Когановский, Л. А. Стемпковская, *Укр. хим. ж.*, 20, 693 (1954).
19. Анализ системы  $\text{HNO}_3\text{—NO}_2\text{—H}_2\text{O}$  методом измерения ее окислительно-восстановительного потенциала. Научно-техническая информация ГИПХ, 1958.
20. М. С. Захарьевский, *Кинетика и катализ*, Изд. ЛГУ, 1963.
21. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, А. А. Пендин, *ЖАХ*, 19, 1407 (1964).
22. W. M. Clark, B. Cohen, *Publ. Health. Repts*, 38, 666 (1923).
23. W. M. Clark, *Chem. Rev.*, 2, 127 (1925).
24. W. M. Clark, B. Cohen, M. V. Sullivan, H. D. Gibbs, R. K. Cannon, *Bull. Hyg. Lab. US PHS*, № 151 (1928).
25. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, *Уч. зап. ЛГУ*, № 211, 26 (1957).
26. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, № 5, 532 (1957).
27. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, *ЖФХ*, 32, 1280 (1958).
28. М. С. Захарьевский, К. М. Василенко, *Уч. зап., ЛГУ*, № 272, 48 (1959).
29. L. Michaelis, E. Friedheim, *J. Biol. Chem.*, 91, 343 (1931).
30. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, В. Н. Лаврентьев, *ЖФХ*, 10, 661 (1937).
31. А. А. Гринберг, А. Ш. Шамсиев, *ЖОХ*, 12, 55 (1942).
32. А. А. Гринберг, Б. З. Орлова, *ЖПХ*, 22, 441 (1949).
33. А. А. Гринберг, *Введение в химию комплексных соединений*, Изд. «Химия», 1966.
34. Я. Бьеррум, *Образование аминов металлов в водном растворе*, ИЛ, 1961.
35. D. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 1958, 3120, 3125; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3852 (1958).
36. L. Sommer, K. Pliska, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 26, 2752 (1961).
37. L. Michaelis, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 9295 (1931).
38. B. Elema, *Rec. trav. chim.*, 50, 807 (1931).
39. N. Bjerrum, *K. danske vidensk. Selsk.*, 12 (4), (1915).
40. N. Bjerrum, *Z. anorg. Chem.*, 119, 179 (1921).
41. J. Leden, *Z. phys. Chem.*, A188, 160 (1941).
42. S. Frogaеus, *Acta chem. scand.*, 4, 72 (1950).
43. К. Б. Яцимирский, *ЖНХ*, 1, 412 (1956).
44. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, *Константы нестойкости комплексных соединений*, Изд. АН СССР, 1959.
45. Ф. Розотти, *Термодинамика образования комплексов ионов металлов в растворах*. В кн. «Современная химия координационных соединений», ИЛ, 1963.
46. А. К. Бабко, *Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах*, Изд. АН УССР, Киев, 1955.
47. L. Sommer, Jim Tsin-jao, *Chem. Listy*, 55, 574 (1961).
48. S. S. Kety, *J. Biol. Chem.*, 142, 181 (1942).
49. J. Bjerrum, E. J. Nilson, *Acta chem. scand.*, 2, 307 (1948).
50. Y. Leden, *Acta chem. scand.*, 6, 971 (1952).
51. N. R. Joseph, *J. Biol. chem.*, 164, 529 (1946).
52. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Р. Г. Горбунова, VIII Всесоюз. совещ. по химии комплексных соединений. Тезисы докладов, 1959; *ЖНХ*, 6, 606 (1961).
53. D. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1710.
54. Х. М. Якубов, В. В. Пальчевский, ДАН ТаджССР, 7, 16 (1964).
55. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Х. М. Якубов, сб. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 203.
56. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Х. М. Якубов, Там же, стр. 220.
57. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Х. М. Якубов, Там же, стр. 231.
58. Х. М. Якубов, *Применение оксрeдметрии к изучению комплексообразования*, Душанбе, 1966.
59. И. М. Батяев, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, сб. «Физико-химические свойства растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 127.
60. И. М. Батяев, В. В. Пальчевский, М. С. Захарьевский, Е. Ф. Стрижев, Там же, стр. 148.

61. Н. М. Батяев, М. С. Захарьевский, Вестн. ЛГУ, № 10, 84 (1964).
62. Н. М. Батяев, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, сб. «Физико-химические свойства растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 156.
63. М. С. Захарьевский, Е. Г. Гатилова, сб. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 244.
64. Е. Г. Гатилова, М. С. Захарьевский, Там же, стр. 259.
65. М. С. Захарьевский, Е. Г. Гатилова, С. В. Махортых, Вестн. ЛГУ, № 22, 105 (1963).
66. Е. Г. Гатилова, С. В. Махортых, М. С. Захарьевский, Вестн. ЛГУ, № 22, 114 (1963).
67. И. М. Батяев, М. С. Захарьевский, А. А. Пендин, сб. «Физико-химические свойства растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 137.
68. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. Харьковск. гос. ун-та, Харьков, 1959.
69. А. А. Пендин, М. С. Захарьевский, И. Н. Кузнецова, Вестн. ЛГУ, № 22, 115 (1965).
70. И. Н. Кузнецова, М. С. Захарьевский, М. В. Кугель, Вестн. ЛГУ, № 4, 98 (1966).
71. Е. Г. Гатилова, М. С. Захарьевский, А. А. Пендин, сб. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 253.
72. М. С. Захарьевский, Е. Г. Мусорок, Х. М. Якубов, В. А. Ленговская, Вестн. ЛГУ, № 4, 94 (1959).
73. И. Д. Захарьевская, Крашение кружевного полотна кубовыми красителями, Гизлегпром, 1955.

## Глава V

### ПРИМЕНЕНИЕ ОКСРЕДМЕТРИИ В НЕКОТОРЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

#### § 17. Окислительные потенциалы в текстильной промышленности

В текстильной промышленности окислительно-восстановительные реакции являются основными при процессах отбели и крашения волокон кубовыми и сернистыми красителями. Поэтому для таких технологических операций окислительный потенциал может быть одним из основных технологических параметров. Однако протекающие необратимо процессы отбели исследованы еще недостаточно хорошо, поэтому в этих процессах окислительные потенциалы еще не играют роль основного технологического параметра.

Иначе обстоит дело в крашении. В литературе имеются указания на возможность применения оксрeдметрии как средства лабораторного и производственного контроля процесса при сернистом и в особенности кубовом крашении [1—4].

Как кубовые, так и сернистые красители в окисленном состоянии не растворимы в воде. В связи с этим значительное количество работ посвящено определению нормальных окислительных потенциалов красителей в неводных растворителях: серной кислоте [5], смеси пиридина и воды [6], безводном пиридине [7] и ряде других растворителей. Однако измерения окислительных потенциалов в неводных средах не позволяют судить о поведении этих красителей в водной среде (см., например [8]), поэтому такие измерения не имеют существенного практического значения.

Более ценными для практики являются измерения окислительных потенциалов водных растворов, содержащих лейкоформы кубовых красителей. Так, например, определяют потенциал средней точки титрования лейкоформы красителя. Следует учесть, однако, что потенциал средней точки при окислении (титровании) лейкоформы красителя не совпадает с нормальным окислительным потенциалом из-за неравновесности окисленной формы. Это последнее обстоятельство приводит к невозможности определения нормального окислительного потенциала по кривой титрования, что, в свою очередь, вызывает появление таких малоопределенных понятий, как «лейкопотенциал» или «потенциал безопасности». Под лейкопотенциалом понимается потенциал, при котором куб начинает окисляться (изменять окраску) [9] или при котором восстановленный раствор при медленном окислении становится насыщенным окисленной формой красителя [10]. Потенциалом безопасности (или допустимым потенциалом) называется потенциал начала выпадения красителя в результате окисления лейкоформы [11]. Для легко наносимых на волокно красителей лейкопотенциал практически совпадает с потенциалом безопасности, для трудно наносимых красителей допустимый потенциал лежит выше лейкопотенциала. Лейкопотенциал и потенциал безопасности указывают, в какой мере куб обеспечен гидросульфитом и щелочью. Поэтому измерения окислительного потенциала позволяют установить оптимальные условия проведения и регулирования процесса крашения [12, 13] и могут служить показателем избытка восстановителя в ваннах при организации непрерывного процесса контроля производства [14].

В 1958 г. нами [15] было предложено ввести более определенные характеристики величин окислительных потенциалов кубовых красителей, а именно: кажущийся нормальный окислительный потенциал и предельный окислительный потенциал. Под последним понимается потенциал раствора кубового красителя, восстановленного на 99,9%, т. е. практически полностью, но без избытка восстановителя. Определение как нормального, так и предельного потенциалов, требует

измерения соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм. Последнее может быть осуществлено если спектрофотометрически определять концентрации окисленной и восстановленной форм красителя. В процессе окисления при переходе из растворимой в нерастворимую форму кубовые красители проходят через коллоидное состояние. Л. И. Бельским [16] в 1954 г. были исследованы спектры поглощения кубовых и сернистых красителей и установлено, что коллоидные растворы этих красителей аналитически воспроизводимы, что они подчиняются закону Бера и спектры поглощения зеленых являются такими же физическими характеристиками этих веществ, как спектры водорастворимых красителей. При понижении степени дисперсности зеленых полосы поглощения сдвигаются в коротковолновую часть спектра в соответствии с закономерностями, установленными для растворимых красителей. Автором были получены спектры поглощения на спектрофотометре типа Бекмана, на самопишущем спектрофотометре Харди и на поляризационном приборе Кениг — Мартенса, а также частично проводились фотометрические измерения с селеновыми фотоэлементами.

Возможность применения к зольям кубовых красителей спектрофотометрического анализа позволила нам разработать в 1958 г. методику спектрофотометрического определения концентраций окисленной и восстановленной форм кубовых красителей (см. § 16) и методику измерения нормального и предельного потенциалов этих красителей [15].

Предложенная нами упрощенная (фотометрическая — на фотометре ФМ) методика определения концентраций окисленной и восстановленной форм кубовых красителей [17] и методика измерения предельного потенциала [15] введены в учебную литературу [18].

Наряду с непосредственным измерением окислительных потенциалов красильных ванн контроль последних может быть осуществлен и иным способом — путем потенциометрического титрования растворов со стеклянным и платиновым электродами [19]. При титровании щелочных растворов лейкоформ кубовых красителей раствором  $K_3Fe(CN)_6$  при 60°C в атмосфере азота были обнаружены два перегиба кривой титрования [20, 21]. Авторы полагают, что первый из них характеризует количество свободного гидросульфита, второй буферную емкость красителя. По форме второго перегиба авторы классифицируют кубовые красители, разделяя их на пять групп — в зависимости от величины лейкопотенциала (высокий, средний, низкий) и буферной емкости красителя (сильная, слабая). В литературе указывается, что кривые титрования каждого из индантроновых красителей имеют свою специфическую форму [22], которая позволяет делать

выводы о поведении красителя при крашении. Кривые окислительно-восстановительного титрования дают возможность оценить [23] выбираемость красителя в зависимости от условий крашения (изменения концентраций щелочи, электролитов в ванне, красителя, а также температуры и модуля ванны) и, кроме того, выравнивающую способность красителя и легкость удаления его с волокна. Найденная по кривым титрования с  $K_3Fe(CN)_6$  величина лейкопотенциала различна у групп красителей, отличающихся режимом крашения [24]. Было показано [24], что с увеличением лейкопотенциала повышается прочность окрасок к отварке и понижается стабильность лейкорастворов. По величине лейкопотенциала можно установить группу, к которой относится краситель, что имеет существенное значение при смешевом крашении.

Таким образом, кривые окислительно-восстановительного титрования кубовых красителей могут быть одним из основных методов технологического контроля при крашении. Однако такой метод является только лабораторным и не может быть применен при автоматизации контроля крашения.

Марнон [25], по-видимому, впервые в 1952 г. осуществил непрерывный автоматический контроль красильных ванн.

Автор использовал записывающий потенциометр. В качестве датчика применялась платиново-каломельная электродная пара. Погруженный в красильную ванну датчик позволял вести непрерывный контроль, что устраняло опасность перевосстановления красителя. Этот метод получил некоторое распространение в практике крашения в США, в особенности при непрерывных способах крашения. В последнем случае автоматический контроль красильной ванны позволяет получить значительную экономию гидросульфита. В 1953 г. Соутер [4] описал применение измерений окислительных потенциалов самопишущим электронным потенциометром для

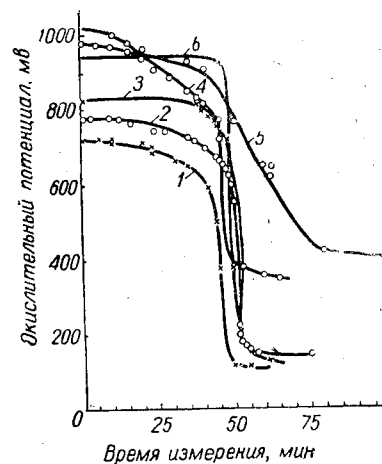


Рис. 31. Изменения окислительного потенциала кубовых красителей при крашении в производственных (кривые 2, 3, 4, 6) и лабораторных условиях (кривые 1, 5):

1 — окисление раствора красного КХ (0,1% к весу волокна); 2 — кубовый красный КХ (0,1% к весу волокна); 3 — кубовый золотисто-желтый ЖХ (0,1% к весу волокна); 4 — кубовый синий О (3% к весу волокна); 5 — смешевой краситель; кубовый синий О + кубовый ярко-зеленый (по 1% к весу волокна); 6 — кубовый ярко-зеленый Ж (0,05% к весу волокна)

непрерывного качественного контроля состояния ванны кубового и сернистого крашения. В качестве датчика автором была применена пара: золотой и каломельный электроды. Как указывается в литературе [12], производственный контроль куба по величине окислительного потенциала позволяет пользоваться минимальными количествами гидросульфита. Нейфанг [26] для непрерывного контроля состояния красящего вещества на волокне применил в 1954 г. измерения окислительного потенциала непосредственно на движущемся материале с помощью платиново-каломельной электродной пары.

Нами в 1957 г. [27] были рассмотрены перспективы автоматизации контроля кубового крашения и измерены изменения окислительных потенциалов непосредственно в жгутовых барках при крашении некоторыми кубовыми красителями в производственных условиях. Ход кривых изменений окислительных потенциалов во времени в процессе крашения представлен на рис. 31. Из получаемых кривых нетрудно установить допустимые для крашения величины потенциалов. Установленные опытным путем для каждого красителя и режима крашения, минимальные величины потенциалов, соответствующие началу окисления, могут быть использованы при настройке аппаратуры автоматической дозиметрии. Измерения окислительных потенциалов красильных ванн непосредственно в производстве не представляют трудностей и могут быть осуществлены с использованием типовой аппаратуры и платиново-каломельных или золото-каломельных датчиков. Принципы и методика измерения окислительных потенциалов красильных ванн, а также значение этих измерений для крашения подробно освещены в литературе (см. выше, а также [28—31]).

### § 18. Оксредметрия в некоторых гидрометаллургических производствах

Одним из перспективных путей, применяемых в производстве для разделения металлов, является осаждение их из растворов в виде гидроокисей. При таком способе разделения примеси могут быть либо выделены в виде осадка, либо удалены в растворенном состоянии от выпавшего в осадок металла. Основой такого метода разделения металлов является различие в величинах произведений растворимости гидроокисей выделяемого и примесных металлов. Это различие обычно увеличивается с повышением степени окисления металлов. Так как величины произведений растворимости окисленных форм иона металла меньше, чем восстановленных форм (окисленная форма комплексообразует сильнее восстановленной — см. § 12 и 13), то при окислении и доведении pH до со-

ответствующего значения гидроокись данного металла должна выпадать в осадок. Таким образом, регулируя величину окислительного потенциала и pH, возможно осуществить выделение из раствора металла переменной валентности и отделение его от сопутствующих металлов, остающихся в растворе.

Применение оксредметрии для автоматизации контроля полноты осаждения при разделении металлов было изучено нами [32] для процесса отделения кобальта от никеля. Промышленное разделение этих металлов осуществляется путем окисления кобальта газообразным хлором и осаждения гидроокиси трехвалентного кобальта при  $\text{pH}=2,8-3,0$  и температуре  $80^\circ\text{C}$ . Никель при этих условиях остается в растворе.

Изучение изменений окислительного потенциала показало [32], что в момент завершения окисления кобальта и выпадения его из раствора наблюдается скачок окислительного потенциала, превышающий 100 мВ, связанный исключительно с изменением концентрации кобальта в растворе. Аналогичные результаты были получены нами и при непрерывном процессе окисления кобальта в модельных и производственных растворах. Вместе с тем, кривые изменений окислительного потенциала во времени при непрерывном пропускании хлора через раствор соли двухвалентного кобальта по виду подобны кривым титрования восстановителя окислителем. Это свидетельствует в пользу того, что в начале окисления забуферивающей системой является раствор ионов двух- и трехвалентного кобальта, тогда как в конце окисления раствор забуферивается хлорной системой и индифферентный электрод (платиновый) приобретает значения потенциала, близкие к потенциалу обратимого хлорного электрода.

Симбатность в изменении потенциала платинового электрода с изменением содержания кобальта в растворе позволила нам предложить платиново-каломельную электродную пару в качестве датчика при оксредметрическом контроле конца осаждения кобальта и рекомендовать схему оксредметрического автоматического контроля конца осаждения кобальта при отделении его от никеля. Институтом «Проектавтоматика» автоматический контроль конца осаждения гидроокиси кобальта был внедрен на Орско-Халиловском комбинате.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Виккерстаф, Физическая химия крашения, Гизлегпром, 1956.
2. Сб. «Применение кубовых красителей», Гизлегпром, 1957, стр. 215.
3. Г. Ничке, Химическая технология и практика крашения, Ростехиздат, 1962.
4. R. H. Souther, Text. Ind., № 12, 124 (1953).

5. A. Geake, Trans. Faraday Soc., 37, 68 (1941).
6. A. Geake, J. T. Lemon, Trans. Faraday Soc., 34, 1409 (1938).
7. A. K. Gupta, J. Chem. Soc., 1952, 3473, 3579.
8. A. Schaeffer, Textilber., 30, 111 (1949).
9. C. L. Zimmerman, C. L. Poyer, E. E. Lineken, Amer. Dyes Repts, 41, 597, 601, 608 (1952).
10. W. J. Marshall, R. H. Peters, J. Soc. Dyes Colour., 69, 583 (1953).
11. O. Hensel, Textilber., 35, 513 (1953).
12. E. Greuter, Chem. Rund., 7, № 18 (1954).
13. I. Jakobson, Rzem. wlokienniczy, 9, № 6 (1955).
14. Л. И. Беленький, М. Е. Казанская, Текстильн. пром., № 2 (1954).
15. И. Д. Захарьевская, В. А. Лентовская, М. С. Захарьевский, Текстильн. пром., № 7, 71 (1958).
16. Л. И. Беленький, Зав. лаб., № 2, 134 (1954); Журн. кол. хим., 16, 313 (1954).
17. М. С. Захарьевский, Е. Г. Мусорок, Х. М. Якубов, Текстильн. пром., № 10, 43 (1960).
18. Лабораторный практикум по курсу «Химическая технология волокнистых материалов», под ред. проф. Ф. И. Садова, Гизлегпром., 1963, стр. 222.
19. В. Г. Абозин, сб. «Некоторые вопросы синтеза и применения красителей», Гизлегпром, 1956, стр. 166.
20. I. Eisele, S. Hafenrichter, Melliand Textilber., 35, № 7 (1954).
21. R. Weingarten, Melliand Textiltechn., 38, 913 (1957).
22. W. Fanke, Dtsch. Textiltechn., 7, 411 (1957).
23. S. Hafenrichter, Melliand Textilber., 38, 1257 (1957).
24. B. J. Pelle, Tex., 18, № 11, 1377, 1380, 1386 (1959); № 12, 1520, 1527, (1959).
25. D. E. Marnon, Am. Dyes Repts, 41, 292 (1952); Canad. Text. Ind., № 4, 71 (1954).
26. K. Neufand, Melliand Textilber., 35, 1012 (1954).
27. И. Д. Захарьевская, В. А. Лентовская, М. С. Захарьевский, Текстильн. пром., № 6, 37 (1957).
28. M. R. Fox, Am. Dyes, 45, 447 (1956).
29. W. Fanke, Dtsch. Textiltechn., № 5, 313 (1957).
30. R. Graeub, Melliand Textilber., 39, 179 (1958).
31. J. Meyer, E. Greuter, SVF Fachorg. Textilveredlung., 13, 492 (1958).
32. Авт. свид. 178113, 1965.

## Глава VI

### ПРИМЕНЕНИЕ ОКСРЕДМЕТРИИ В НЕКОТОРЫХ ОБЛАСТЯХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### § 19. Применение оксрeдметрии в микробиологии

Значение окислительных потенциалов в биологии определяется тем, что изменение величины окислительного потенциала среды в системах с непрерывным обменом веществ может вызвать и изменение в биохимических процессах, протекающих в среде. Как указывалось в § 10, изменение окис-

лительного потенциала среды может привести к «включению» или «выключению» той или иной ферментативной системы. Возможность функционирования фермента в качестве катализатора окислительно-восстановительной реакции требует [1] определенного оптимума величины окислительного потенциала среды. В процессах тканевого дыхания все участники цепи переноса электронов функционируют при определенном уровне окислительного потенциала [2]. С другой стороны, многие ферменты содержат активные группы, которые способны и к окислительно-восстановительным реакциям: сульфгидрильные, карбоксильные, аминогруппы и т. д. [3]. Поэтому изменение окислительного потенциала может активировать или дезактивировать не только окислительные ферменты, но и ряд других ферментов (гидролазы, трансферазы и т. п.). И. Л. Работнова [4] указывает, что величина  $r_H$  является одним из основных физико-химических параметров, от которого зависит работа ферментов и что активность протеолитических ферментов сильно угнетается окислителями и стимулируется восстановителями.

В серии работ Рейсса [5], проведенных в 1935—1943 гг., впервые была изучена зависимость активности ферментов от величины окислительного потенциала. Для протеолитического фермента папаина было установлено, что активна его восстановленная форма, содержащая сульфгидрильную группу, а окисленная форма  $P_a-S-S-P_a$  неактивна. Активность фермента при  $r_H < 23$  постоянна, и фермент вызывает протеолиз. При  $r_H = 28,5-33,3$ , согласно Рейссу, вместо протеолиза наблюдается конденсация аминокислот. Оптимум действия фермента при автолизе селезенки наблюдался при  $r_H \sim 14,0$ . Аналогично при изучении активности протеиназ ячменя также наблюдался оптимум по  $r_H$ . При гидролизе желатины протеиназой шелковичного червя оптимальное  $r_H = 7$ , при  $r_H > 26$  происходит синтез белка. В живых гусеницах величина  $r_H$  составляет 16—25, т. е. далека как от условий синтеза, так и гидролиза. Согласно Зицеру и Титтелу [6] величина окислительного потенциала не менее важна для деятельности ферментов чем pH. Авторы обнаружили оптимум действия кристаллической уреазы в пределах 100—200 мв. С другой стороны, найдено [7], что дрожжевая инвертаза не меняет активности в широких пределах окислительного потенциала от —270 до +600 мв, фосфатаза легких и печени коровы — в пределах от —500 до +350 мв.

Так как само образование тех или иных ферментов является результатом жизнедеятельности микроорганизма, то изменение окислительно-восстановительных условий среды может сказаться и на продуцировании ферментов. При изучении изатинов — синтетических моделей дегидраз —

наблюдался [8] параллелизм между величинами окислительного потенциала полученного изоатина и его каталитической активности. При равном окислительном потенциале каталитическая активность изатинов уменьшалась с ростом молекулярного веса. Дрожжи [9] образуют тем больше каталазы, чем лучше условия аэрации. То же наблюдается при продуцировании амилазы *Vac. mucasus* [10].

С ферментативной деятельностью связано и само размножение микроорганизмов. Различные группы микроорганизмов требуют для своего развития различных величин окислительного потенциала. Так, факультативные аэробы мало чувствительны к изменениям  $r_H$ . Они развиваются при относительно высоких значениях потенциала, тогда как анаэробы требуют относительно низких значений  $r_H$ . Ряд авторов [4, 11, 12] указывает, что в культурах облигатных анаэробов необходимым условием для развития микроорганизмов является не отсутствие кислорода, а низкий окислительный потенциал. Экспериментально установлено [11, 12] наличие обмена веществ у анаэробов и в присутствии кислорода. Однако кислород связывает восстановители, необходимые для роста бактерий. Поэтому увеличение количества посевного материала повышает предельное значение потенциала, при котором возможно развитие микроорганизмов [11]. Развитие, например, культур гемолитического стрептококка и золотистого стафилококка в свежеприготовленном бульоне требует значительно меньшего количества посевного материала, чем выращивание культуры в среде, бывшей длительное время в контакте с воздухом. Можно установить определенные пределы величин окислительного потенциала, характерные для развития различных групп микроорганизмов.

Согласно И. Л. Работновой [4] анаэробы развиваются при  $r_H=0-12$  (до 18); оптимальная зона для мезоанаэробов — 7,4—14; аэробы, живущие у поверхности, нуждаются в  $r_H=14-20$ . В литературе имеются указания на необходимость регулирования величин окислительного потенциала при выращивании различных бактериальных культур [13]. Так, например, *Vac. megaterium* растет в пределах окислительного потенциала от +100 до —5 мв [14], анаэробные клубеньковые бактерии развиваются при  $r_H \leq 29$  [4]. Рост пневмококков тормозится как при высоком, так и при низком потенциале [15]. Оптимум  $r_H$  наблюдался [16] также и при росте пурпурных бактерий. Согласно Д. И. Сапожникову [17] оптимум развития сернопурпурных бактерий находится при  $r_H=15-17$ , интервал величины  $r_H$  при развитии бактерий составляет 12—16,3, тогда как  $r_H$  оптимума редукции 12—14. Для роста морских сульфоредактирующих бактерий установлен оптимум окислительного потенциала в пределах 144—188 мв [18]. Термо-

фильные целлюлозные бактерии развиваются при  $r_H=15-17,5$  [19]. Определенная величина окислительного потенциала требуется и для начала роста галофилов [20].

Обычно начальное размножение бактерий связано с падением окислительного потенциала [21], причем наиболее быстрое падение его совпадает с лагфазой роста, т. е. с начальным периодом задержки роста, предшествующим логарифмической фазе роста. Согласно предположению И. Л. Работновой [4], лагфаза роста — это период, необходимый для установления величин окислительного потенциала, благоприятных для размножения микрофлоры. Длительность лагфазы у гнилостных анаэробов в значительной степени определяется окислительно-восстановительными свойствами среды. Чем больше посевного материала, тем меньше лагфаза. При посеве более старой культурой длительность лагфазы сокращается. Добавление гидросульфита почти полностью уничтожает лагфазу. При добавлении в культуру окислителя (тионина) величина  $r_H$  забуферивается на значении  $\sim 16$ , и лагфаза затягивается на много часов. Экспериментально эти выводы подтверждены И. Л. Работновой [4] при изучении анаэробов *Cl. sporogenes* и ацетон-бутиловых бактерий. Для начального роста морских сульфатредуцирующих бактерий необходим окислительный потенциал  $< 200$  мв, причем чем ниже потенциал, тем короче лагфаза и тем скорее возникает биогенная редукция, приводящая к снижению окислительного потенциала до —200 мв [22].

В периоде лагфазы микроорганизмы сами создают необходимую для их развития величину окислительного потенциала. Бактериальные культуры почти всегда являются резко редукцирующими системами [23]. В особенности это относится к анаэробам, создающим соответствующие окислительно-восстановительные условия в среде. Согласно Хьюитту [23] бактерии производят редукцию на поверхности клетки. Микроорганизмы являются активными центрами каталитических химических реакций, вызываемых энзимами на поверхности клетки. Вместе с тем центрифугированный, лишенный клеток, экстракт содержит восстановители, которые легко окисляются воздухом [11] и возможно являются веществами типа альдегидов [24]. Хотя о природе редукцирующих веществ, выделяемых анаэробами, почти ничего неизвестно [4], по нашему мнению, они не могут быть идентичны в различных бактериальных культурах.

Нами было показано в 1939 г. [25], что минимальная величина потенциала, достигаемая в одной и той же культуре и при одной и той же численности микроорганизма, но на разных по составу средах, может варьировать в значительных пределах. Такое явление не наблюдалось бы, если бы различные

среды отличались только концентрацией одних и тех же восстановителей. В пользу качественного отличия восстановителей говорят значения минимальных величин потенциала у различных культур, выращиваемых на одной и той же среде. Так, если  $r_H$  в культурах *Bac. coli* или *Bac. proteus vulgaris* доходит почти до 0 [25], то при развитии пивной сарцины  $r_H$  снижается до 9—14 [26]. Под пленкой мицеллия *Act. globisporus*  $r_H$  длительное время сохраняется равным 15—17 [4], а на синтетической среде с сахаром аэроб *Rizopus nigricans* снижает  $r_H$  до 10, *Rizopus X* — до  $r_H$  = 5—6 [27].

Прекращение жизнедеятельности микроорганизмов связано с окислением редуцирующих веществ и подъемом потенциала, тогда как разрыв или растворение клеток, приводящее к усиленному поступлению в среду восстановителей, вызывает падение потенциала.

А. В. Рыбалкина [28] обнаружила в растущей культуре *Azotobacter chroococcum* кривую с двумя минимумами потенциала. Первый из них связан с активным размножением культуры, тогда как второй объясняется разрывом клеток и поступлением в окружающую их среду клеточного содержимого. З. В. Ермольевой [29] установлено, что фаголизис культуры *Bac. coli* и дизентерийной культуры Шига сопровождается резким повышением потенциала, доходящим до значений потенциала стерильного бульона. В поверхностных культурах *Streptomyces griseus*, зараженных фагом, наблюдалась задержка снижения окислительного потенциала и даже повышение его [30]. Авторы объясняют это явление разрушением пленки мицеллия и диффузией кислорода в среду. Согласно Хьюитту [31], добавление бактериофага к аэрированной бульонной культуре дизентерийных бактерий Шига до размножения ее вызывало отсутствие падения окислительного потенциала и роста, добавление фага к культуре после ее размножения — некоторое падение потенциала. Введение фага в аэробную глюкозную культуру колибактерий вызвало падение потенциала даже при отсутствии видимого роста, затем подъем потенциала и вторичное падение, связанное с заметным ростом. Аналогичная картина наблюдалась Хьюиттом и в случае золотистого стафилококка.

Таким образом, согласно литературным данным, добавление бактериофага может как повышать величину окислительного потенциала среды за счет прекращения жизнедеятельности микроорганизмов, так и понижать ее из-за лизиса культуры. Величина потенциала в случае фаголизиса существенно образом зависит от концентрации микроорганизмов, подвергающихся лизису.

По нашим данным [32], уменьшение численности микроорганизмов культуры золотистого стафилококка за счет фаго-

лизиса не повышает величины окислительного потенциала, и потенциал фагированных культур почти не отличается от контрольных, несмотря на большое различие в численности микроорганизмов. Еще резче проявляется поступление в среду восстановителей при лизисе бактериальной культуры после добавления лизоцима Фемминга [23]. Добавление лизоцима к аэрированной культуре *M. lysodeicticus*, содержащей растворенный кислород, сопровождается немедленным растворением клеток и падением потенциала примерно на 200 мв от первоначального значения. Через небольшой промежуток времени после растворения клеток наблюдается сильное (на несколько десятых вольта по сравнению с исходным) повышение потенциала, соответствующее окислению восстановителей, поступивших в среду при растворении клеток.

Иначе меняется окислительный потенциал в процессе пенициллинового бактериостаза, который не сопровождается лизисом клеток. Остановка роста культуры в этом случае не сопровождается падением потенциала. Нами показано [33], что при бактериостазе культуры золотистого стафилококка уменьшение численности микроорганизмов приводит к повышению потенциала (окислительного напряжения). Уменьшение численности микроорганизмов за счет фаголизиса не повышает величины потенциала, как это имеет место в случае пенициллинового бактериостаза. На рис. 32 представлен один из наиболее типичных опытов одновременного определения изменений окислительного напряжения (т. е. потенциала по отношению к водородному электроду при том же pH) в культуре золотистого стафилококка (бульон мясоептонный с глюкозой) как при наличии фаголизиса, так и в случае пенициллинового бактериостаза. Аналогичные результаты получены с бульоном Хоттингера.

Рис. 32 показывает, что, по крайней мере, в первые 5—6 ч роста наблюдается различие между величиной окислительного напряжения при наличии бактериостаза и таковой же в случае феномена фаголизиса, хотя видимого роста не наблюдалось в обоих случаях.

Ход кривых потенциала (окислительного напряжения) может зависеть как от химического различия восстановителей, поступающих в среду, так и от различия в концентрации

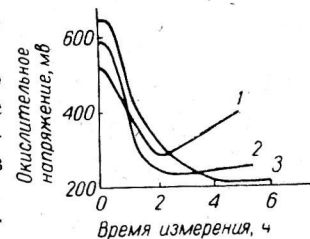


Рис. 32. Изменение окислительного напряжения в процессе пенициллинового бактериостаза и фаголизиса культуры золотистого стафилококка:

1 — изменение окислительного напряжения в присутствии 33 ед. пенициллина в 1 мл; 2 — изменение окислительного напряжения фагированной культуры с 1000 ед. фага в 1 мл; 3 — изменение окислительного напряжения контрольной культуры.

одних и тех же восстановителей. Если в результате фаголизиса биохимизм культуры сдвигается в сторону поступления в среду более восстановленных продуктов, то задержка подъема потенциала после лизиса культуры, обладающей более сильно выраженными восстановительными свойствами, должна быть больше, чем у культуры золотистого стафилококка. (Золотистый стафилококк не относится к сильно восстанавливающим культурам, его окислительное напряжение не падает ниже 200—250 мв).

Если задержка в подъеме потенциала зависит от увеличения концентрации одних и тех же восстановителей при лизисе, то задержка подъема потенциала у культуры с более сильно восстанавливающими свойствами может быть и меньше, чем у культуры золотистого стафилококка. Согласно Хьюитту [23] культуры коли-бактерий и золотистого стафилококка показывают аналогичный ход кривых потенциала. Поэтому нами [33] были измерены значения окислительного напряжения в процессе фаголизиса культуры *Bac. proteus vulgaris*, которая является более восстанавливающей по сравнению с золотистым стафилококком.

В случае фаголизиса *Bac. proteus vulgaris* кривая окислительного напряжения является почти зеркальным отражением кривой роста и прекращение жизнедеятельности микроорганизмов вызывает немедленно соответствующий подъем окислительного напряжения. Отсутствие задержки в подъеме потенциала при фаголизисе культуры *Bac. proteus vulgaris* позволяет отнести различие в ходе кривых изменений окислительного напряжения при фаголизисе и бактериостазе культуры золотистого стафилококка за счет различия в окислительно-восстановительной емкости в этих процессах.

При изучении пенициллинового бактериостаза культуры золотистого стафилококка нами в 1948 г. было установлено [33], что кривая роста является зеркальным отображением кривой изменений окислительного напряжения и что в условиях опыта в период логарифмической фазы роста произведение величины окислительного напряжения на логарифм концентрации бактерий есть величина постоянная. Величина этого произведения как при наличии пенициллина, так и при отсутствии его оказалась равной в среднем  $3000 \pm 300$ . По изменению величин окислительного напряжения можно судить об изменении концентрации бактерий. Логарифм концентрации бактерий может в данном случае быть найден путем деления 3000 на величину окислительного напряжения в данный момент времени.

Наличие бактериостатического действия, определяемое по различию в росте культуры, обычно не может быть установлено ранее чем через 18 ч как в случае метода серийных

разведений, так и при чашечном методе. При концентрациях бактерий в несколько миллионов в 1 мл различие в концентрации в 5—10 млн. (например, 5 и 15 млн.) глазом не уловимо, тогда как по изменению величины потенциала это различие может быть установлено. Иными словами, измерение окислительного напряжения (или окислительного потенциала) позволяет определять наличие бактериостатического действия в первые часы роста культуры, поэтому оксредметрия представляет известные перспективы в смысле разработки ускоренного метода определения концентрации пенициллина. При этом может быть применен колориметрический метод измерения потенциала. Наиболее подходящим для определения индикатором является метиленовый синий, зона изменения окраски которого соответствует изменению концентрации бактерий в пределах примерно от 2 до 10 млн.

В последующих работах, проведенных И. Л. Работновой [4], тоже было получено наличие параллелизма между изменением числа клеток и изменением величины окислительного потенциала как для аэробов, так и для анаэробов. Кривые изменения числа клеток оказались зеркальным отображением кривых изменений  $r_H$  в культурах *Cl. sporogenes*, *Az. chroococcum*, *Bac. substibis*, *Act. globisporus*, *Ps. aeruginosa*, *Bac. acetothylicus*. Однако количественной зависимости между числом клеток и величиной окислительного потенциала автор не устанавливал. Было найдено [34], что в культурах *Acet. suboxydans* максимальное количество клеток совпадает с наиболее низким значением окислительного потенциала.

Наличие связи между численностью микроорганизмов и величиной окислительного потенциала (окислительного напряжения) представляет известные перспективы для разработки ускоренного метода определения численности микроорганизмов путем колориметрического измерения величины окислительного потенциала. С другой стороны, различие в ходе кривых фаголизиса и бактериостаза культуры золотистого стафилококка создает предпосылки для дифференцирования лизиса от бактериостаза путем колориметрического измерения потенциала. Опыты, проведенные на бульоне Хоттингера и на мясopептонном бульоне с глюкозой, показали, что при наличии пенициллина пробирки с культурой и метиленовым синим остаются окрашенными и прозрачными, при фаголизисе содержимое пробирок, оставаясь прозрачным, частично обесцвечивалось, содержимое же контрольных пробирок обесцвечивалось полностью, оставаясь мутным. Таким образом, содержимое пробирок культуры золотистого стафилококка, подвергнутых бактериостазу, фаголизису, или же контрольных различалось либо по прозрачности, либо по мутности.

Как указывалось выше, изменения окислительного потенциала сказываются на ферментативной активности микроорганизмов, что в свою очередь может изменить направление биохимических процессов, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов. Согласно Э. С. Канель [21] многочисленные примеры изменения биохимических процессов с изменением окислительного потенциала указывают на существование трех групп микроорганизмов. Одни из них меняют характер биохимических процессов с изменением окислительного потенциала среды, другие не реагируют на изменения окислительного потенциала и третьи погибают при значительном изменении величины потенциала.

Наибольший интерес для теории и, в особенности, для практики микробиологии представляют примеры поведения первой группы микроорганизмов. С. И. Кузнецов [35] еще в 1932 г. показал, что *Aspergillus niger* меняет при изменении окислительного потенциала среды тип брожения, образуя из сахара либо углекислый газ, либо лимонную кислоту, либо этиловый спирт. Установлена оптимальная величина  $r_H$  для получения лимонной кислоты [36]. У ряда молочнокислых бактерий молочная кислота накапливается только при  $r_H < 8,0$  [37]. Дегидрирование ацетальдегида идет при более высоком потенциале, чем окисление спирта до альдегида [38]. *Rhizopus nigricans* в зависимости от величины окислительного потенциала образует или фумаровую и молочную кислоты или же только молочную кислоту [27]. Разложение муравьинокислого кальция *Bac. formicum* идет при  $r_H = 17-19$  с образованием (за счет окисления) бикарбоната кальция, при  $r_H = 12-12,9$  — с образованием карбоната кальция, углекислого газа и водорода и при снижении  $r_H$  до 6—7 — с выделением углекислого газа, метана и образованием углекислого кальция [39].

Оптимальные для брожения и роста условия могут быть отличны по величине  $r_H$ . Так, например, термофильное брожение целлюлозы протекает в сильно восстановительной среде при  $r_H = 0,2-4$  [40]. Начало брожения возможно, как установил автор, только при  $r_H = 1-10$ , хотя выделенные штаммы растут как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Оптимальное значение окислительного потенциала для нитрификации у морских нитрификаторов, выделенных из осадочного морского грунта и окисляющих аммиак до нитрита, лежит в пределах 300—500 мв [41]. Размножение без нитрификации протекает при более высоком окислительном потенциале. Рост *Bac. denitrificans* идет быстрее при более высоком потенциале [42], а денитрификация — при более низком. Впрочем, согласно другим источникам [43] денитрификация может идти в широких пределах изменения потенциала.

Известно, что целый ряд микроорганизмов, в том числе и дрожжи, могут менять способ получения энергии, осуществляя в аэробных условиях дыхание, а в анаэробных — брожение. Подавление брожения дыханием, называемое «пастеровским эффектом», происходит под влиянием изменений окислительного потенциала [4]. В анаэробных условиях из сахара образуется молочная кислота, в анаэробных — углекислый газ и вода.

Энгельгард установил [44], что механизм пастеровского эффекта сводится к торможению деятельности фосфофазы, катализирующей реакцию образования дифосфорного эфира — вещества, являющегося фактически субстратом брожения. Деятельность фосфофазы тормозится при изменении окислительного потенциала. Критическая зона, в которой осуществляется заметное торможение, лежит в пределах значений окислительного потенциала 50—200 мв. Торможение, это обратимо, и, меняя величину окислительного потенциала, можно регулировать характер энергетического обмена веществ. Таким образом, пастеровский эффект определенным образом зависит от величины окислительного потенциала.

Изменение окислительно-восстановительных условий может влиять не только на характер биохимических реакций, но может приводить и к изменению самих микроорганизмов. Так, например, повышение  $r_H$  при выращивании кишечной палочки и розовой сарцины с 23,4 до 28,2—30,0 вызывает переход S-форм в R-формы [45]. Измерение  $r_H$  у 26 энтеропатогенных и 20 непатогенных штаммов кишечной палочки в процессе роста показало, что за 2 суток у первых  $r_H$  на 4—8 ед. ниже, чем у вторых [46]. Автор предлагает использовать это различие для идентификации патогенных и непатогенных штаммов путем посева их на среду с окислительно-восстановительными индикаторами.

В культурах *Bac. botulinus* [47] повышение токсичности культуры нарастает параллельно увеличению величины окислительного потенциала. Согласно Н. В. Холчеву [48] редуцирующая способность дизентерийных бацилл типа Шига и Флехнера одинакова и может служить характерным видовым признаком. Хотя у молочнокислых бактерий  $r_H$  снижается при активном брожении до 5—6 [49], утверждается [50], что с помощью окислительно-восстановительных индикаторов можно дифференцировать различные типы молочнокислых бактерий в отношении скорости их развития, их кислотообразования и образования побочных продуктов. Джиллесли и Ретжер [51], изучая окислительные потенциалы близких бактериальных видов, прямыми опытами установили, что потенциалы отличаются как по величине, так и по направлению

кривой падения. Эта разница так постоянна, что может служить характерным признаком для дифференциации близких видов.

Не всегда, однако, изменение окислительно-восстановительных условий существования микроорганизмов вызывает существенные изменения в биохимических процессах. Так, например, при глубинном выращивании актиномицетов установлено [4], что антибиотик образуется как при насыщении среды кислородом, так и при насыщении ее водородом. В наших опытах по определению окислительного напряжения в процессе глубинного ферментирования при производственном получении пенициллина установлено, что образование пенициллина не находится в связи с величиной окислительного напряжения. Результаты измерений окислительного напряжения у проб, отобранных из производственных емкостей через различные промежутки времени, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Значения окислительного напряжения

№ опыта	Время, ч	Окислительное напряжение, мВ	Количество пенициллина, млн. ед.	pH	Примечания
1	0	630	0	6,1	Стерильная среда
2	39	420	185	6,42	
2	39	520	185	6,42	
3	46	740	198	6,20	После взбалтывания пробы Продувка воздуха не меняет потенциал
3	70	540	85	6,44	
3	72	430	145	6,56	
3	72	610	145	6,56	Продувка воздуха через пробу
4	53	410	185	7,11	
4	53	560	185	7,11	
4	53	360	185	7,11	Продувка воздуха через пробу Прекращение продувки воздуха через пробу
4	53	530	185	7,11	
4	53	530	185	7,11	
5	87	530	160	5,23	Продувка воздуха через пробу
6	81	540	0	7,20	
6	81	700	0	7,20	
7	65	470	112	6,40	Продувка воздуха через пробу Прекращение продувки воздуха через пробу
7	65	600	112	6,40	
7	65	470	112	6,40	
8	61	470	137	6,05	Продувка воздуха через пробу
8	61	600	137	6,05	

Таким образом, продуцирование антибиотиков актиномицетами и пенициллами не связано с величиной окислительного потенциала среды.

Для некоторых актиномицетов (*Streptomyces griseus*), культивируемых в виде пленки, установлено [52], что окислительный потенциал раствора при продувании воздуха сначала падает, а затем поднимается. Нечто аналогичное отмечено и у дрожжей. При усилении дыхания суспензий дрожжей под влиянием гемина наблюдалось [53] падение окислительного потенциала.

Таким образом, изменения окислительного потенциала среды сказываются на развитии микрофлоры, вызывая или прекращая ее рост, могут менять направление и характер биохимических процессов, протекающих в среде, и в некоторых случаях вызывают изменчивость самих микроорганизмов. Все это позволяет считать окислительный потенциал одним из важнейших технологических параметров производств, которые основаны на использовании жизнедеятельности микроорганизмов.

## § 20. Оксредметрия в пищевой промышленности и санитарно-гигиенических исследованиях

Техническая микробиология является основой ряда производств. При участии микроорганизмов получают антибиотики (пенициллин, тетрациклин, стрептомицин), некоторые аминокислоты и витамины (рибофлавин, витамин В<sub>12</sub>), ряд пищевых продуктов: простоквашу, кефир, сыр, маргарин, уксусную, молочную и лимонную кислоты, вино, пиво, спирт и т. д. Естественно, что для таких производств окислительный потенциал должен являться одним из основных технологических параметров. Меняя величину окислительного потенциала, можно регулировать выход рибофлавина, эргостерина [54] и ряда других продуктов. Изменение характера спиртового брожения в сторону повышения выхода глицерина при изменении окислительного потенциала среды путем добавления бисульфита приобретает в настоящее время большое промышленное значение [4].

В литературе имеются многочисленные указания на значение окислительного потенциала при производстве ряда пищевых продуктов. Так, например, в работах [55—57] указывается, что от величины окислительного потенциала сыра зависит возможность предупреждения его порчи. Если окислительный потенциал сыра черед выше  $-0,1$  в при pH=5,0, то невозможно появление ржавого пигмента; при величинах потенциала меньше 0,3 в при pH=6,8 предотвращается осаливание сыра. Окислительный потенциал в созревающем

сыре меняется по определенному закону, что позволяет регулировать процесс созревания сыра, контролируя его по величине окислительного потенциала. Добавление аскорбиновой кислоты в сгущенное молоко [58] и сливочное масло [59] снижает окислительный потенциал и предотвращает окисление сливочного масла. Возможно, что антиокислительные свойства аскорбиновой кислоты связаны с ее забуферивающим в окислительно-восстановительном отношении действием. С другой стороны, развитие микроорганизмов в пищевых продуктах обычно вызывает снижение величин окислительного потенциала. Поэтому последний может быть применен, например, для определения качества молока [60]. (О роли окислительного потенциала в молочных продуктах см. также [61]). Окислительный потенциал используется как санитарно-гигиенический показатель развития или отсутствия микрофлоры в пищевых продуктах. Он может быть показателем качества мяса как при его хранении [62—63], так и для отличия мяса больных и здоровых животных. При некоторых заболеваниях (лептоспироз, септикопиемия и др.) окислительный потенциал мяса больных животных ниже, чем здоровых [64]. Следует указать, что определение окислительного потенциала пищевых продуктов возможно производить непосредственно в их толще, без предварительного приготовления вытяжек [65].

В литературе подчеркивается [66], что окислительный потенциал является решающим фактором при определении воздействия микробов на пищевые продукты, в особенности, при хранении их в вакууме. Поэтому измерение и регулировка окислительного потенциала имеют существенное значение не только для контроля качества пищевых продуктов, но и для предупреждения их порчи.

Особое значение измерения и регулировка окислительных потенциалов имеют в таких отраслях промышленности, как пивоварение и виноделие. Указывается [67—69], что качество пива зависит от величины его окислительного потенциала: пиво с низким  $\eta_{\text{H}}$  более биологически стойко [70, 71]. Предложено [72] применять измерения окислительного потенциала при контроле производства пива (см. также [73—74]). Окислительно-восстановительное состояние пива может быть установлено [75] по скорости обесцвечивания окислительно-восстановительного индикатора. Показано [76], что постоянство окислительного потенциала плодовых соков, содержащих аскорбиновую кислоту, способствует стойкости последних. Изменения плодовых соков, неулавливаемые с помощью химического анализа, могут быть определены путем измерения окислительного потенциала [77]. При изготовлении сидра тех-

нологические операции в той или иной степени влияют на величину окислительного потенциала [78—79], который для данного производства может оказаться ценным технологическим параметром.

В ряде работ [80—82] установлено изменение окислительного потенциала как при созревании винограда, так и при изготовлении из него вина. Величина окислительного потенциала существенно возрастает в момент начала созревания винограда, проходя через максимум, совпадающий с появлением красящих веществ [80—81]. Указывается [83] на значительную роль антоцианов в связи с изменением окислительного потенциала в процессе созревания вина. Ряд авторов [84—87] считает окислительный потенциал вина важным технологическим и контрольным параметром в виноделии, регулирование которого может способствовать улучшению качества продукции и ускорению методов производства. Установлена зависимость между величиной окислительного потенциала и зрелостью вина [88—90], его букетом [91], качеством вина [92—94], присутствием аскорбиновой кислоты [95]. Показано, что окислительный потенциал нормальных вин ниже, чем больных и нестойких [96]. Определены пределы величин окислительного потенциала для различных сортов вин [97—100], измерено изменение потенциала при хересовании вина [101]. Для определения степени старения вина используется прибор, основанный на измерении окислительного потенциала в процессе титрования вина раствором иода [102], предложены формула и график для установления длительности обработки столовых вин при разных температурах [103], а также указано на возможность автоматизации таких измерений. Обоснована [104] необходимость контроля и регулирования плодовых вин на разных стадиях производства.

Установлено [105], что высокий окислительный потенциал среды снижает выход спирта. Факторы, повышающие окислительный потенциал среды, а именно аэрация бражки и понижение ее pH, уменьшают выход спирта. То же наблюдалось и для ацетонобутанолового брожения [106]. В этом случае снижение окислительного потенциала в первой фазе брожения связано с повышением выхода бутанола. Большое количество работ посвящено определению окислительного потенциала как искусственного, так и натурального сакэ для разных стадий его производства [107].

В некоторых биохимических процессах изучение изменений окислительного потенциала позволяет судить о механизме биохимических реакций. Так, например, измерение окислительного потенциала при ферментации чая позволяет изучать механизм окисления [108].

## § 21. Окислительные потенциалы в почвоведении

Первые измерения окислительных потенциалов почв были проведены Н. П. Ремезовым в 1929 г. [109]. Однако, несмотря на значительный срок, прошедший со дня опубликования этих работ, литература по применению оксидометрии в почвоведении все еще сравнительно невелика, и результаты несколько противоречивы. Объясняется это как непостоянством объектов измерения и, как следствие этого, трудностью получения сопоставимых результатов, так и методическими трудностями. Так, например, у Н. П. Ремезова [110] время установления потенциала доходило до 15—18 ч. (Автор работал с платинированными платиновыми электродами.) Тем не менее в литературе имеется достаточное количество работ, устанавливающих зависимость окислительного потенциала почв от их свойств, хотя результаты этих работ не всегда сопоставимы. Так, согласно Ремезову [109, 111], окислительный потенциал подзолистых почв зависит от структуры почвы. Под лугом окислительный потенциал больше, чем под лесом; внесение навоза снижает его величину, известкование почвы повышает. Ремезовым было установлено резкое различие в величинах потенциала в зависимости от характера почвы. Так, например, окислительный потенциал в поверхностных слоях почвы характеризуется следующими значениями  $r_n$ : для среднеподзолистой глинистой — 24,8, подзолисто-глеевой — 17,0 и торфянистоподзолистой — 10,3. Это различие сглаживается с увеличением глубины. На глубине свыше 1 м величины  $r_n$  соответственно равны 6,4, 4,7 и 5,6. Вместе с тем, Ремезовым были отмечены резкие колебания в величинах  $r_n$  по времени года как в поверхностных слоях почвы, так и на глубине. Например, величина  $r_n$  под лугом оказалась равной в июне на поверхности 30,2, в глубине — 12,7, в августе эти величины изменились соответственно до 11,9 и 4,3. Качественные закономерности, установленные Н. П. Ремезовым, были подтверждены и в последующих работах. М. Кононова [112] показала, что при некапиллярном увлажнении почвы и при уменьшении азота нитратов и увеличении аммонийного азота окислительный потенциал резко падает. При капиллярном увлажнении, когда нет изменения в содержании различных форм азота, окислительный потенциал стабилен. Согласно Кононовой, окислительный потенциал служит чувствительным индикатором биохимических процессов почвы, отражающим влияние различных способов орошения.

В литературе [113] указывается, что чем выше влажность почвы, тем ниже величина окислительного потенциала. Последняя меняется не только с глубиной почвы или временем года, но и в течение суток, снижаясь днем и повышаясь

ночью [114]. По И. П. Сердобольскому и П. И. Шаврыгину [115] кривые окислительного потенциала являются зеркальным отображением кривых влажности, в особенности в верхней части горизонта. Мелиорация повышает окислительный потенциал почвы; распахка почв, не сопровождаемая осушением, снижает его [116].

Все эти факты свидетельствуют в пользу того, что окислительный потенциал почвы в первую очередь должен зависеть от ее микрофлоры. О том же говорит и наблюдаемое при полевых измерениях различие в величинах окислительного потенциала на соседних участках почвы [117]. Такие различия могут достигать нескольких сотен милливольт. Это следует ожидать, учитывая, что состав микрофлоры и типы биохимических процессов могут меняться с изменением условий в почве.

Однако связь между величиной окислительного потенциала и жизнедеятельностью микроорганизмов сложная. В. А. Рабинович [118] указывает, что в почвах нормального увлажнения происходят преимущественно общие для всех микроорганизмов процессы энергетического окисления, осуществляемые у аэробов путем дыхания, у анаэробов путем анаэробного окисления. В этих условиях микроорганизмы выступают в роли восстановителей. Поэтому при нормальном увлажнении активация деятельности микрофлоры связана с падением окислительного потенциала. Экспериментально это подтверждено автором при наблюдении над изменением окислительного потенциала подзолистых почв, подвергнутых рыхлению [118], и торфяного болота [117]. При улучшении аэрации (рыхление почвы) окислительный потенциал падает, хотя доступ кислорода улучшается, и, казалось бы, должен наблюдаться обратный эффект. На почвах с повышенной влажностью рыхление может вызвать повышение окислительного потенциала за счет усиления диффузии кислорода, что наблюдалось автором экспериментально. Возрастание окислительного потенциала при переходе от верхних горизонтов к нижним наблюдалось и П. Л. Шишовым [116] и расценивается автором как особенность целинных дерново-глеевых почв. Рыхление почв нормального увлажнения вызывает падение окислительного потенциала на всех горизонтах [115], на почвах же избыточного увлажнения может наблюдаться повышение окислительного потенциала. На глеевых и глееватых почвах следствием рыхления может быть понижение потенциала в верхней части горизонта за счет активации микрофлоры и повышение потенциала в нижней части горизонта вследствие усиленного окисления восстановленных веществ. Другие авторы указывают как на отсутствие параллелизма между изменением окислительного потенциала почвы и

интенсивностью ее увлажнения [119], так и на падение величины потенциала с усилением увлажнения [120].

Было предложено [121] использовать в качестве физико-химической характеристики почв профильные кривые окислительных потенциалов. Согласно мнению авторов [121, 122] они различны для почв различного генезиса и показывают сравнительную устойчивость типа кривой для данной почвы. Так, например, почвы нормального увлажнения дают максимум в нижней части гумусового горизонта, подзолисто-глеевые почвы в этих условиях показывают устойчивый минимум. Почвы избыточного увлажнения дают профильные кривые с минимумом, расположенным в нижней части гумусового горизонта или в глеевом горизонте. Для почв с переменным водным режимом профильные кривые позволяют судить о развитии восстановительных процессов в тех случаях, когда на основании морфологических наблюдений установить проявление этих процессов еще невозможно [122]. Вместе с тем отмечается, что величина окислительного потенциала почвы зависит не только от увлажнения, но и от материнской породы, восстановительные же процессы наблюдаются преимущественно при весеннем увлажнении [122, 123].

По нашему мнению, пока еще нет достаточного экспериментального материала для однозначных выводов о связи между величиной окислительного потенциала и характеристикой почвы, тем более что имеющиеся данные несколько разноречивы. Нами указывалось [124], что установление определенных зависимостей между величиной окислительного потенциала и характером и структурой почвы требует проведения комплексных исследований, сочетающих измерения окислительных потенциалов в полевых условиях с микробиологическим и химическим анализом почвы. Следует учесть, что многие работы, связанные с измерениями окислительных потенциалов почв, проводились в лабораторных условиях. Это связано с некоторым искажением результатов. Уже сам отбор проб и их транспортировка, а тем более приготовление вытяжек, меняют условия аэрации и влияют на жизнедеятельность микроорганизмов. Поэтому надежные выводы о роли окислительных потенциалов в почвоведении могут быть получены только при измерениях окислительных потенциалов непосредственно в полевых условиях. На возможность подобных измерений нами указывалось еще в 1946 г. [125] и была предложена соответствующая аппаратура. В ряде работ, проведенных В. А. Рабиновичем и др. [117, 118, 121, 122], окислительный потенциал почв измерялся с применением предложенных нами [126, 127] механически прочных, обладающих малым временем установления потенциала, тонкослойных платиновых электродов. (См. также [128].) В последнее время предложены [129] тон-

кослойные электроды из платинированного (металлизированного) фосфора, механически еще более прочные и пригодные для определения окислительных потенциалов не только почв, но и горных пород.

В литературе указывается [113], что для жизни растений благоприятны средние значения величин окислительного потенциала порядка 200—700 мв. Резко окислительные условия приводят к связыванию железа, что нарушает режим питания растений, резко восстановительные же условия могут создать в нейтральных почвах токсичные концентрации закисных солей марганца. Однако величины окислительного потенциала, приводимые в литературе для характеристики различного типа почв [113—116, 119, 130, 131], по нашему мнению, носят скорее ориентировочный, чем количественный характер.

Результатом жизнедеятельности микроорганизмов является создание в почве восстановительных условий. Анаэробные условия являются основной причиной возникновения в том или ином горизонте почвы оглеения [132], причем измерения окислительных потенциалов позволяют обнаружить глеевый процесс на начальной его стадии, когда ни химически, ни морфологически сделать это не удастся. Изменение окислительно-восстановительных условий в среде приводит к изменению состояния минеральных компонентов почвы. Так, глеевые горизонты богаче растворимыми формами железа [132]. Заметные концентрации растворимого (закисного) железа появляются при падении окислительного потенциала подзолистых почв до 200 мв и ниже. Экспериментально прослежена зависимость между содержанием закисного железа в почве, изменениями pH и окислительного потенциала при переходе к глеевому горизонту [132]. При измерении динамики окислительных потенциалов солонцовых почв найден [119] параллелизм между падением величин потенциала и нарастанием концентраций закисных железа и марганца. Параллелизм в изменениях окислительного потенциала и содержания закисного железа найден также для выщелоченных черноземов, темно-каштановых почв, сероземно-бурых, желто-подзолистых и болотных почв [120, 133].

Изменения окислительного потенциала почвы не только влияют на растворимость и миграцию минеральных компонентов, но могут менять минеральный состав за счет жизнедеятельности микроорганизмов. Так, указывается [115], что величины окислительного потенциала порядка 430—460 мв благоприятны для накопления нитратов, тогда как при понижении потенциала до 350 мв нитраты превращаются в нитриты. Экспериментально установлена [115] симбатность в изменении окислительного потенциала и содержания нитрат-

ного азота. В почвах рисовых полей [134] после пропитки водой и падения  $r_H$  до 22 идет восстановление нитратов, сульфатов, окисного железа и двуокиси марганца.

Отмечено также, что избыточное содержание нитратов в затопленных рисовых полях замедляет снижение окислительного потенциала [135].

Экспериментально показано, что структурирование почвы влияет на величину окислительного потенциала в ней и что потенциал структурированных агрегатов отличен от потенциала бесструктурной почвы [136]. Этот факт представляет значительный интерес, поскольку такие процессы, как фиксация азота бактериями, требуют определенной величины окислительного потенциала почвы. Установлено [137], что размножение азотобактера и фиксация азота протекают при различных величинах окислительного потенциала. Размножение азотобактера идет при  $r_H < 10$ , тогда как интенсивность фиксации азота максимальна при  $r_H = 22-24$ . Следует учесть, что процесс связывания атмосферного азота не только требует определенной величины окислительного потенциала, но и сам меняет окислительный потенциал среды [138].

Приведенные факты подтверждают тезис о сложной зависимости между величиной окислительного потенциала и свойствами почвы и о необходимости проведения дальнейших комплексных полевых исследований для нахождения количественных зависимостей. Однако имеющиеся уже в литературе данные показывают, что окислительный потенциал является одной из важнейших физико-химических констант почвы, не менее существенной для почвоведения, чем  $pH$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захарьевский, сб. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 165.
2. Г. Е. Владимиров, С. Н. Лызлова, Энзимология, Изд. ЛГУ, 1962.
3. М. Диксон, Э. Уэбб, Ферменты, ИЛ, 1961; Дж. Нейландс, П. Штумпф, Очерки по химии ферментов, ИЛ, 1958; Ферменты, под ред. А. Е. Браунштейна, Изд. «Наука», 1964.
4. И. Л. Работнова, Роль физико-химических условий ( $pH$  и  $r_H$ ) в жизнедеятельности микроорганизмов, Изд. АН СССР, 1957.
5. P. Reiss, Compt. rend. soc. biol., 120, 908 (1935); 122, 586 (1936); 128, 1197 (1938); 131, 539 (1939); P. Reiss, E. G. Achard, Arch. Phys. Biol., 17 (1943).
6. J. W. Sizer, A. Tytell, J. Biol. Chem., 138, 631 (1941).
7. J. W. Sizer, J. Biol. Chem., 145, № 2 (1942).
8. W. Langebeck, K. Rühlmann, H. H. Reif, F. Stolze, J. prakt. Chem., 4, 136 (1956).
9. Г. А. Селибер, Ц. Ю. Пятова, Изв. Научн. ин-та им. Лесгафта, 20, 105 (1937).
10. H. Daniels, G. Stahly, J. Bacter., 53, № 3 (1946).

11. E. Aubel, A. J. Rosenberg, M. Grünberg, Биохимия, № 5, 369 (1946).
12. B. Vennesland, M. Hanke, J. Bacter., 39, 139 (1940).
13. R. Dubos, J. Exptl. medic., 49, 559 (1929).
14. G. Knaysi, S. Dutky, J. Bacter., 27, 109 (1934).
15. Н. Холчев, Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., 15, 52 (1935).
16. Е. Н. Кондратьева, Микробиология, 26, 715 (1957).
17. Д. И. Сапожников, Биохимия, 11, 181 (1937).
18. M. Kimata, M. Kacoto, I. Hato, H. Migoshi, Rec. Oceanogr. Works Japan, № 3, 167 (1959).
19. А. А. Имшенецкий, Микробиология, 8, 353 (1939).
20. L. S. Stuart, H. J. Lawrence, J. Bacter., 35, 381 (1938).
21. Э. С. Канель, Микробиология, 10, 595 (1941).
22. M. Hata, K. Kadota, J. Shimonoseki Coll. Fisch., 8, 135 (1959).
23. L. F. Hewitt, Oxidation-reduction Potentials in Bacteriology and Biochemistry, Edinburgh, 1950.
24. H. Euler, H. Hasselquist, Suomen Tiedekat toimitt., A2, № 6 (1955).
25. М. С. Захарьевский, Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., № 2—3, 87 (1939).
26. F. Weinfurter, A. Uhl, R. Pöhlmann, Brauwissensch., 8, 166 (1955).
27. Э. С. Канель, Микробиология, 4, 636 (1935).
28. А. В. Рыбалкина, Микробиология, 6, 277 (1937).
29. З. В. Ермольева, Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., № 9—10, 6 (1948).
30. B. Matkovics, E. Kovacs, Naturwiss., 45, 168 (1958).
31. L. Hewitt, Biochem. J., 25, 1447, 1641, 2068 (1931).
32. М. С. Захарьевский, сб. «Биологические антисептики», изд. ЛСГМИ, 1950, стр. 73.
33. М. С. Захарьевский, Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., № 11, 29 (1948).
34. S. J. Karpalina, A. Kramli, Biol. közl., 5, 51 (1957).
35. С. И. Кузнецов, Микробиология, 6, 30 (1932).
36. L. Genevois, T. Nicolaieff, Compt. rend. soc. Biol., 115, 179 (1934).
37. B. Matkovics, E. Kovacs, Magyar tud. acad. Biol. csop. közl., № 2, 247 (1959).
38. A. Janke, Archiv Mikrob., 8, 348 (1937).
39. Н. И. Красина, Микробиология, 5, 669 (1936).
40. М. Н. Ротмистров, Микробиология, 8, 56 (1939).
41. E. Claude, L. Bell, J. Bact., 29, 78 (1935).
42. M. Kefauver, F. E. Alison, J. Bact., 73, 8 (1957).
43. О. И. Корочкина, Микробиология, 5, 645 (1936).
44. В. А. Энгельгардт, Успехи современной биологии, 17, 237 (1944).
45. В. А. Энгельгардт, А. Е. Саков, Биохимия, 8, № 1 (1943).
46. З. Н. Попова, Труды Саратовского мед. ин-та, т. 26 (43), 1959, стр. 328.
47. С. Г. Смирнов, Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., № 11, 108 (1960).
48. В. Мессинг, А. Семич, Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., № 5, 665 (1935).
49. Н. В. Холчев, Труды Московск. гор. бактер. ин-та, вып. 2, 1937, стр. 236.
50. A. J. Klugver, J. G. Hoogerheide, Enzymologie, 1, 1 (1936).
51. J. G. Davis, J. Dairy Res., 9, 85 (1938).
52. R. W. H. Gillespie, L. F. Rettyor, J. Bacter., 30, 605, 621, 633 (1938).

52. B. Matkovics, E. Kovacs, G. Sipos, Schweiz, Z. Bakter. u. allgem. Pathol., № 2, 214 (1959).
53. A. Kramli, J. Lantos, J. Stur, Acta biol. acad. sci. hung., 6, 1 (1955).
54. A. Kramli, J. Lantos, J. Stur, Acta biol. acad. sci. hung., 7, 185 (1956).
55. A. Mattick, J. G. Davis, D. Dearden, J. Dairy Res., 2, 190 (1931).
56. J. G. Davis, J. Dairy Res., 3, 241 (1932).
57. W. Davies, J. G. Davis, D. Dearden, A. Mattick, J. Dairy Res., 5, 144 (1934).
58. Ф. Соколов, Молочн. пром., № 1, 34 (1954).
59. О. Г. Котова, Труды Вологодск. молочн. ин-та, № 12, 1953, стр. 247.
60. В. В. Глазачев, Труды Вологодск. молочн. ин-та, № 12, 1953, стр. 261.
61. M. Heitaranta, Nord. mejeri-tidsskr., № 1, 6 (1955).
62. М. С. Захарьевский, Вопросы питания, № 1, 35 (1939).
63. M. Ingram, Rev. ferment. inds. aliment., № 3, 115 (1958).
64. Г. В. Колоболюцкий, Труды Московск. вет. акад., т. 17, 1956, стр. 20.
65. М. С. Захарьевский, Вопросы питания, № 3, 111 (1938).
66. L. V. Schelhorn, Dtsch. Lebensmitt. Rundschau, № 9, 213 (1959).
67. J. De Clerk, J. Inst. Brewing, 51, 213 (1934).
68. B. D. Hartong, Там же, 51, 409 (1934).
69. F. Mendeik, Там же, 51, 305 (1934).
70. J. Hummel, Kvasny prumysl., № 9, 195 (1957).
71. F. Krorr, Brewers J., № 12, 35 (1955).
72. H. J. Lampe, Brauwelt, № 82, 1459 (1956).
73. K. Raible, Brauwissenschaft, № 1, 8 (1956).
74. J. Mühlbauer, V. Medina, Brauwissenschaft, № 10, 226 (1959).
75. K. Leidler, Brauwelt, № 1, 1 (1960).
76. G. Cerutti, Chimica, № 6, 395 (1959).
77. L. Deibner, Fruchtsaft, Ind., № 1, 19 (1957).
78. R. J. Creff, P. Jacquin, Ann. Inst. nat. rech. agron., E4, 141 (1955).
79. R. J. Creff, Там же, E4, 461 (1957).
80. L. Deibner, Там же, E4, 133 (1955).
81. L. Deibner, Compt. rend. Acad. agric. France, 41, 106 (1955).
82. J. Planzy, Vignes et vini, № 72, 2 (1958).
83. J. Ribereau-Gayon, Bull. office internat. vin, № 295, 183 (1955).
84. L. Deibner, Ann. Inst., nat. rech. agron., E5, 399 (1956).
85. C. Antoniani, Riv. viticolt. enol., № 11, 343 (1954).
86. M. Cortes, Rev. Ceinc. apl., № 2, 97 (1954).
87. Н. В. Осипов, Сб. н.-и. студ. работ Московск. технол. ин-та, № 1, 1955, стр. 61.
88. A. R. Hickinbotham, Austral. Brew. a. Wine J., № 7, 30 (1953).
89. С. Х. Манчев, Научн. тр. Высш. ин-т хранит. и вкус. пром., 7, 375 (1960).
90. Б. В. Липис, Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, № 6, 37 (1954).
91. А. С. Вегер, В. М. Лоза, Виноделие и виноградарство СССР, № 4, 22 (1955).
92. Т. Г. Дербенева, Труды Ин-та садоводства, виноградарства и виноделия, 12, 251 (1960).
93. M. A. Joslin, A. Lukton, Food Fes., № 2, 384 (1956).
94. O. Colagrande, Riv. viticolt. e. enol., № 12, 419 (1959).
95. G. Cerutti, Riv. viticolt. e. enol., № 6, 191 (1958).
96. G. Cerutti, Alimentazione, № 3, 11 (1956).

97. M. Rentschler, H. Tanner, Bull. office internat. vin, 29, № 229 (1956).
98. А. А. Преображенский, сб. «Биохимия виноделия», № 5, 1957, стр. 213.
99. S. Ferenczi, Szöleszeti kutato int. evk., № 2, 133 (1958).
100. S. Ferenczi, Elem. ipar., № 3, 109 (1957).
101. Н. Ф. Сосенко, Труды Всесоюзн. н.-и. ин-та виноделия и виноград. «Магарач», 4, 131 (1953).
102. M. Cortes, D. de Bethencourt, A. Plasencia, Ann. falsific. et exper. chim., № 615, 136 (1960).
103. Б. В. Липис, Изв. Молдавск. фил. АН СССР, № 6, 43 (1956).
104. M. Stawniak, C. Ziolkowska, Przem. spozywezy, 14, 339 (1960).
105. А. М. Малков, В. Е. Деева, О. И. Крячкова, Труды ЛТИП, т. 3, 1953, стр. 103.
106. Б. М. Нахманович, Л. В. Кочкина, Труды центр. н.-и. ин-та спиртов. и ликеровод. пром., вып. 9, 1960, стр. 147.
107. K. Iosikava, H. Tahuti, J. ferment. Technol., 38, 612 (1960); N. Miyachi, K. Kayahara, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 30, 770 (1957); 31, 61, 145, 229 (1957); 438 (1957); M. Takeda, T. Zuka-hara, J. Soc. Brew. Japan, 55, 54, 208, 211, 387 (1960).
108. E. A. Roberts, Chem. a. ind., № 41, 1354 (1957).
109. Н. П. Ремезов, Бюлл. почвовед, № 4—6, 7 (1929).
110. Н. П. Ремезов, Физико-химические методы исследования почв, Сельхозгиз, 1931.
111. Н. П. Ремезов, Труды НИУ, вып. 77, 1930, стр. 45.
112. М. Кононова, Почвоведение, № 3 (1932).
113. А. Е. Возбуждая, Химия почвы, Изд. «Высшая школа», 1964.
114. Н. Зухуров, С. Х. Узбекистана, № 7, 87 (1962).
115. И. П. Сердобольский, П. И. Шаврыгин, Труды почв. ин-та им. В. В. Докучаева, т. 31, 1950, стр. 73.
116. Л. Л. Шишов, Докл. Московск. с. х. акад. им. К. А. Тимирязева, вып. 76, 1962, стр. 55.
117. В. А. Рабинович, О. В. Куровская, Почвоведение, № 4, 78 (1953).
118. В. А. Рабинович, ДАН СССР, 103, 305 (1955).
119. Н. Н. Поддубный, Докл. Московск. с. х. акад. им. К. А. Тимирязева, 42, 137 (1959).
120. С. А. Алиев, Изв. АН Азерб. ССР, сер. биол. и мед. наук, № 1, 61 (1963).
121. Н. Л. Благовидов, В. А. Рабинович, И. Я. Сель-Бекман, Почвоведение, № 6, 81 (1957).
122. И. Я. Сель-Бекман, В. А. Рабинович, О. В. Куровская, Почвоведение, № 6, 66 (1960).
123. И. П. Гречин, М. В. Курлыкова, Докл. Моск. с. х. акад. им. К. А. Тимирязева, вып. 76, 27 (1962).
124. М. С. Захарьевский, сб. «Химия в естественных науках», Изд. ЛГУ, 1965, стр. 47.
125. М. С. Захарьевский, Зав. лаб., 12, 507 (1946).
126. М. С. Захарьевский, Зав. лаб., 9, 647 (1940).
127. М. С. Захарьевский, В. А. Рабинович, Зав. лаб., 27, 1158 (1961).
128. И. П. Сердобольский, сб. «Агрохимические методы исследования почв», Изд. АН СССР, 1960, стр. 176.
129. Г. А. Соломин, С. С. Заводнов, Гидрохимические материалы, 36, 169 (1964).
130. И. П. Гречин, М. В. Курлыкова, Изв. Московск. с. х. акад. им. К. А. Тимирязева, № 4, 111 (1962).

131. К. Зухуров, Сборник работ молодых ученых н.-и. ин-тов и вузов мин-ва с. х. УзССР, вып. 1, 1962, стр. 55.
132. И. П. Сердобольский, Труды почв. ин-та им. В. В. Докучаева, т. 31, 1950, стр. 73.
133. И. И. Гантимуров, сб. «Проблемы Советского почвоведения», № 10, 1940, стр. 59.
134. A. Sigenori, Soil. Sci., 94, 6 (1952).
135. M. Hidetosi, G. Sigesei, Bull. Kynshu Agric. exper. Stat., № 2, 325 (1962).
136. И. П. Сердобольский, М. Г. Синягина, Почвоведение, № 1, 26 (1953).
137. И. Работнова, Е. Кондратьева, И. Нетте, С. Аронес, Микробиология, 18, 509 (1949).
138. И. Л. Работнова, Микробиология, 10, 526 (1941).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4

### Часть I

#### Окислительные потенциалы и их измерения

Глава I. Окислительные потенциалы	7
§ 1. Основные понятия и определения	7
§ 2. Нуль отсчета и единицы измерения	14
§ 3. Нормальные окислительные потенциалы и их обозначения	17
Глава II. Измерение окислительных потенциалов	21
§ 4. Потенциометрический метод измерения окислительных потенциалов	21
§ 5. Вопросы кинетики в потенциометрическом методе измерения окислительного потенциала	22
§ 6. Колориметрическое измерение окислительных потенциалов	29
Глава III. Электроды для измерения окислительных потенциалов	32
§ 7. Индифферентные электроды	32
§ 8. Особая роль кислорода	38
§ 9. Методы изучения электродных свойств	41

### Часть II

#### Применения оксрeдметрии

Глава IV. Применения оксрeдметрии в химии	44
§ 10. Значение окислительных потенциалов	44
§ 11. Оксрeдметрия — как метод изучения протолитических равновесий	47
§ 12. Общий вид зависимости окислительного потенциала от pH	49
§ 13. Оксрeдметрия — как метод изучения комплексообразования в растворах	54
§ 14. Изучение комплексообразования методом окислительного потенциала в водных растворах	70
§ 15. Оксрeдметрическое изучение комплексообразования в смешанных растворителях	73
§ 16. Окислительный потенциал в коллоидных системах	81

Глава V. Применение оксрeдметрии в некоторых отраслях промышленности	88
§ 17. Окислительные потенциалы в текстильной промышленности	88
§ 18. Оксрeдметрия в некоторых гидрометаллургических производствах	92
Глава VI. Применение оксрeдметрии в некоторых областях биологических исследований	94
§ 19. Применение оксрeдметрии в микробиологии	94
§ 20. Оксрeдметрия в пищевой промышленности и санитарно-гигиенических исследованиях	105
§ 21. Окислительные потенциалы в почвоведении	108

## ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“

### ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ

РУСАНОВ А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. 24,25 л., ц. 1 р. 75 к.

Монография содержит изложение термодинамики фазовых равновесий, включая термодинамику дисперсных систем. Даны характеристики поверхностных слоев и пленок (натяжение, упругость, состав, кривизна и т. д.) в связи с параметрами состояния систем; излагается влияние диспергирования на основные свойства гетерогенных систем. Рассмотрены равновесия с участием газообразных, жидких и кристаллических фаз, мембранные равновесия, включая электрохимические системы, а также образование зародышей новых фаз. Приведены примеры термодинамических расчетов.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, аспирантов, занимающихся проблемами фазовых равновесий, поверхностных явлений, дисперсных и капиллярных систем, а также может служить пособием для студентов физико-химических специальностей.

\* \* \*

Практические работы по физической химии. Под ред. Мищенко К. П. и Равделя А. А. Изд. 3-е, пер. и доп. 21,75 л., ц. 89 к.

В книге описаны практические работы по различным разделам физической химии, предусмотренные программой курса для студентов химических специальностей вузов. Третье, переработанное издание дополнено работами по электрохимической кинетике. Каждой работе предпослано теоретическое введение, описание аппаратуры, порядка проведения определений и расчетной обработки полученных результатов.

Книга является учебным пособием для студентов химических специальностей вузов и факультетов.