

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1980 г.

ТОМ XLIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541(121/123+134)

ОКСРЕДМЕТРИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К ИЗУЧЕНИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ

В. В. Пальчевский, Х. М. Якубов

Рассмотрены теоретические основы оксредметрии и приложение оксредметрии к изучению химических взаимодействий, сопровождаемых переносом электронов. К ним относятся реакции комплексообразования, протолитические реакции и ассоциации, протекающие в гомогенных и гетерогенных окислительно-восстановительных системах.

Библиография — 168 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1859
II. Окислительный потенциал	1860
III. Теория оксредметрии	1861
IV. Измерение окислительного потенциала	1862
V. Протолитические равновесия	1864
VI. Комплексообразование	1867
VII. Редокситы	1873

I. ВВЕДЕНИЕ

Окислительный потенциал, являясь термодинамической характеристикой обратимой окислительно-восстановительной системы или реакции окисления — восстановления, используется во многих исследованиях, среди которых можно выделить три основных направления.

1. Количественное определение содержания в растворе одного или нескольких компонентов; последние должны достаточно полно и быстро реагировать с вносимым в раствор окислителем или восстановителем. Это давно сложившееся направление составляет раздел аналитической химии¹. Измерение окислительного потенциала при аналитических определениях проводят либо потенциометрическим методом, либо с помощью окислительно-восстановительных индикаторов².

2. Определение состава и констант равновесия реакций образования молекулярных и ионных форм веществ, составляющих окислительно-восстановительную систему.

3. Изучение характера химической связи и распределения заряда в многоатомных соединениях, способных к окислению или восстановлению. Количественной интерпретации подвергается разность окислитель-

ных потенциалов родственных соединений, в которых природа окислительного (восстановительного) центра сохраняется неизменной. Применяемые приемы теоретического анализа (корреляционные соотношения, квантовохимические методы) разнообразны и существенно различаются по своей обоснованности^{3, 4}. Следует отметить, что переход от окислительного потенциала к энергии молекулярной орбитали требует допущений, обоснованность которых трудно оценить.

Требования к точности определения окислительного потенциала в каждом направлении существенно различаются. Наиболее высоки они для второго направления, становление и развитие которого связано с исследованиями Кларка и Михаэлиса^{5, 6}. Измерения окислительного потенциала с целью выявления характера химического взаимодействия проводились и проводятся очень широко. Заметное развитие второго направления достигнуто в работах академика Б. П. Никольского. В настоящий обзор вошли в основном работы, выполненные школой Б. П. Никольского.

II. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Оксредметрия как раздел физической химии изучает химические реакции, сопровождаемые переносом электронов⁷. Перенос электронов может осуществляться между компонентами двух окислительно-восстановительных систем, когда окисленная форма одной системы отнимает электроны от восстановленной формы другой, окисляя ее, а сама восстанавливается. В результате такой окислительно-восстановительной реакции образуются новые вещества. Перенос n электронов е происходит также между компонентами одной окислительно-восстановительной системы:



Химический анализ показывает неизменность концентраций Ox и Red при условии, что состав раствора сохраняется неизменным и исключается действие какого-либо окислителя или восстановителя. Чтобы охарактеризовать окислительно-восстановительную систему (1), приходится вводить другую окислительно-восстановительную систему, роль которой выполняет пластина индифферентного металла. По достижении равновесия пластина приобретает равновесный электрический потенциал, чем обеспечивается равенство электрохимических потенциалов электронов в растворе и металле в отсутствие смещения равновесия реакции (1). Отсюда следует:

$$\varphi = \psi^M - \psi = \text{const} - \lg a_e = \bar{\varphi}^0 + \frac{\theta}{n} \lg \frac{a_o}{a_r}, \quad (2)$$

где ψ^M и ψ — гальвани-потенциалы металла и раствора, a_e , a_o и a_r — активности электронов, окисленной и восстановленной форм соответственно, $\theta = 2, 3 RT/F$.

Окислительный потенциал φ , равный разности гальвани-потенциалов металла и раствора, включает постоянную $\bar{\varphi}^0$ — стандартный окислительный потенциал. Эта постоянная определяет уровень окислительной способности системы Ox—Red и зависит от сродства к электрону частиц, составляющих окислительно-восстановительную систему, а также от их свободной энергии образования и сольватации. Поскольку абсолютное значение стандартного окислительного потенциала неизвестно, то принимается, что $\bar{\varphi}^0 = 0$ для стандартной водородной системы, для которой активность ионов водорода $h = 1$ и парциальное давление водоро-

рода — 1 атм ($1 \cdot 10^5$ Па). Тогда окислительный потенциал обратимой системы $\text{Ox} - \text{Red}$ численно равен э. д. с. гальванического элемента, составленного из окислительно-восстановительного и водородного полуэлементов.

Окислительный потенциал, отнесенный к условному водородному нулю, есть электрическая мера изменения свободной энергии ΔG окислительно-восстановительной реакции системы $\text{Ox} - \text{Red}$ со стандартной водородной⁸:

$$\varphi = -\frac{\Delta G}{nF}, \quad (3)$$

где F — число Фарадея.

Окислительный потенциал может определенным образом меняться и в условиях, когда действие окислителя или восстановителя исключено, но меняются концентрации других компонентов раствора. Изменения окислительного потенциала вызываются взаимодействием веществ, составляющих обратимую окислительно-восстановительную систему, с растворителем и другими компонентами раствора. Появление частиц нового вида в результате протолитических реакций, комплексообразования, ассоциации и других процессов приведет к изменению активности электронов в растворе и, следовательно, к изменению окислительного потенциала. Таким образом, окислительный потенциал является не только электрической мерой изменения свободной энергии окислительно-восстановительной реакции между данной системой и стандартной водородной, но и электрической мерой изменения свободной энергии $\Delta G'$ химических реакций между веществами в окисленном и восстановленном состояниях, с одной стороны, и иными компонентами раствора — с другой, т. е.⁹:

$$\varphi = -\Delta G/nF - \Delta G'/nF. \quad (4)$$

Если первое слагаемое в уравнении (4) сохранять постоянным (предохраняя систему от окисления или восстановления), то окислительный потенциал будет следовать за изменением свободной энергии $\Delta G'$, вызываемым проходящими в растворе химическими реакциями.

III. ТЕОРИЯ ОКСРЕДМЕТРИИ

Все взаимодействия, сопровождаемые переносом n электронов между p сортами частиц в восстановленном и q сортами частиц в окисленном состояниях, можно описать одним уравнением окислительного потенциала:

$$\begin{aligned} \varphi = \varphi(P, T, c_0, c_r, x_1, \dots, x_m) = \bar{\varphi}^0 + \frac{\theta}{n} \lg \frac{c_0}{c_r} + \frac{\theta}{n} \lg \sum_{\text{1}} \dots \sum_{\text{q}} K_i^{(o)} \prod_i x_i^{v_i} + \\ + \frac{\theta}{n} \lg \sum_{\text{1}} \dots \sum_{\text{p}} K_j^{(r)} \prod_j x_j^{v_j}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\bar{\varphi}^0$ — стандартный окислительный потенциал; P — давление; c_0 и c_r — суммарные концентрации веществ в окисленном и восстановленном состояниях соответственно; x_1, x_2, \dots, x_m — концентрации m сортов веществ раствора, которые вступают в реакции; $K_i^{(o)}$ и $K_j^{(r)}$ — константы равновесия этих реакций; v_i и v_j — стехиометрические коэффициенты; индексы o и r указывают на отнесение к окисленному и восстановленному состояниям.

Первая сумма под знаком логарифма в уравнении (5) учитывает образование частиц любого состава в реакциях, в которых участвуют

компоненты системы в окисленном состоянии, а вторая — то же для компонентов в восстановленном состоянии. Предполагается, что для химического потенциала частиц каждого i -го и j -го сорта должно выполняться уравнение

$$\mu_k = M_k + RT \ln c_k. \quad (6)$$

Величину

$$M_k = \mu_k^0 + RT \ln y_k,$$

где μ_k^0 — стандартный химический потенциал, y_k — коэффициент активности, при некоторых условиях можно рассматривать как постоянную. Число концентрационных переменных в уравнении (5) равно сумме концентраций всех веществ, присутствующих в растворе, т. е. $m+p+q+2$, а число независимых переменных составляет $m+2$.

Уравнение (5) можно рассматривать как полную математическую модель всех взаимодействий, связанных с данной окислительно-восстановительной системой. К числу такого рода взаимодействий относятся реакции ступенчатого комплексообразования, в том числе смешанного, полиядерного, гетерополиядерного, гидролиз (сольволиз), реакции ступенчатой протолитической диссоциации, ассоциация ионов и молекул, входящих в исследуемую окислительно-восстановительную систему или взаимодействующих с нею.

Уравнение (5) позволяет получить любую форму поверхности φ в пространстве состояний ($P, T, c_0, c_r, x_1, \dots, x_m$) путем варьирования величин $K_i^{(o)}$ и $K_j^{(r)}$ в пределах от 0 до $+\infty$. Нахождение набора величин $\{K_i^{(o)}, K_j^{(r)}\}$ совместного с экспериментальными данными, есть решение задачи количественного описания равновесных реакций в обратимых окислительно-восстановительных системах. Широко используется последовательное сечение поверхности в пространстве $\{c_0, c_r, x_1, \dots, x_m\}$ по одному из независимых концентрационных переменных при постоянстве всех остальных. Оно позволяет получить кривые частных зависимостей окислительного потенциала от каждой независимой переменной. Эти кривые, как правило, состоят из линейных участков, соединенных плавными изгибами. Линейные участки отвечают состояниям раствора, при которых доминируют соединения с определенными стехиометрическими коэффициентами. Составы образующихся соединений можно найти по тангенсам углов наклона линейных участков, которые пропорциональны стехиометрическим коэффициентам. Наборы констант $\{K_i^{(o)}, K_j^{(r)}\}$ в простых случаях определяются графическими или расчетными методами. В случае химических взаимодействий, приводящих к образованию нескольких сложных по составу и часто совместно присутствующих соединений, нахождение указанных величин осуществляется с помощью ЭВМ.

В частных случаях уравнение (5) упрощается в силу того, что сокращается число независимых концентрационных переменных и появляются ограничения на допустимые значения стехиометрических коэффициентов.

IV. ИЗМЕРЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Описание взаимодействий в растворах окислительно-восстановительных систем основано на экспериментальных значениях окислительного потенциала в условиях равновесия на границе индикаторный электрод — раствор. Правильная постановка потенциометрического опыта заключается в том, чтобы реализовать это равновесие.

Решение конкретных задач может быть осложнено малой скоростью гомогенных и гетерогенных реакций переноса электронов, нарушением условия индифферентности электрода вследствие каталитического воз-

действия материала на процессы в растворе, включая разложение компонентов раствора, и другими причинами^{7, 10–12}. Так, платиновые электроды перестают быть индифферентными при низких окислительных потенциалах. С другой стороны, некоторые окислительно-восстановительные системы, например Ce(IV)–Ce(III); Ti(IV)–Ti(III), V(III)–V(II), Eu(III)–Eu(II), которые, судя по значениям их стандартных окислительных потенциалов, должны разлагать воду, образуют устойчивые водные растворы. Их устойчивость связана с замедленностью реакций компонентов указанных окислительно-восстановительных систем с водой. Возможность измерения окислительного потенциала обусловлена наличием электродного материала с высоким перенапряжением выделения кислорода (область низких значений потенциала) или водорода (область высоких значений потенциала). Электроды из благородных металлов оказываются гетерогенными катализаторами реакций разложения воды и не могут служить материалом для индикаторного электрода¹³. Наоборот, когда скорость гомогенной реакции переноса электронов мала, то от электрода требуется катализировать перенос электронов между окисленной и восстановленной формами системы или катализировать одну из стадий суммарной окислительно-восстановительной реакции.

В силу указанных сложностей круг объектов, доступных для экспериментального исследования, и качество получаемой информации в значительной мере зависят от того, насколько материал индикаторного электрода и состояние его поверхности удовлетворяют требованиям вытекающим из конкретных условий. Эти требования можно обосновать, так как наряду с термодинамическими характеристиками окислительно-восстановительных систем имеются данные по скоростям гомогенных¹⁴ и электродных¹⁵ окислительно-восстановительных реакций.

Относительно оксредметрических измерений сформулированы следующие положения^{7, 8, 10, 11}: 1) универсального электрода в оксредметрии не может быть; требуется набор электродов с широким диапазоном свойств; 2) в случае отсутствия равновесия между компонентами раствора, которые способны участвовать в окислительно-восстановительных взаимодействиях, выбирают такой электрод, материал которого обеспечивает равновесный обмен электронов с одной из окислительно-восстановительных систем; 3) совпадение значений окислительного потенциала, измеренных разными электродами, служит достаточным критерием достижения равновесия в системе электрод — раствор.

Выбор электродного материала основывается на сведениях об особенностях химических взаимодействий, протекающих в растворе, а также на результатах исследований по определению границ индифферентности электродных материалов и кинетических параметров электродных процессов^{8, 16–18}.

В оксредметрии наряду с традиционными гладкими платиновыми и золотыми электродами применяются иридиевые и родиевые^{7, 19–22} и ртутные^{10, 23} электроды. Поиски новых электродных материалов и новых типов электродов привели к разработке тонкослойных платиновых электродов^{8, 24, 25}, электродов из полупроводниковой двуокиси олова^{26–28}, оксредметрических стеклянных^{29, 30}, электродов на основе полимерных органических полупроводников^{31, 32} и модифицированных графитовых³³.

Тонкослойные платиновые электроды обладают каталитической активностью по отношению ко многим окислительно-восстановительным взаимодействиям⁸, что позволяет производить измерения окислительного потенциала в тех случаях, когда гомогенный обмен электронами ока-

зывается весьма заторможенным. Однако высокая каталитическая активность тонкослойных платиновых электродов служит препятствием для их применения при нарушении устойчивости отдельных компонентов раствора и при кинетических исследованиях.

Стеклянные электроды с электронной функцией были разработаны на основе результатов систематического изучения зависимости электродных свойств стекол от их химического состава^{29, 30, 34-37}. Возможность использования этих электродов в оксредметрии определяется химической индифферентностью стекол и высоким уровнем электронной проводимости, связанным с введением в состав стекол окислов железа или титана. Показано^{10, 11, 38, 39}, что стеклянные электроды обладают такой важной особенностью, как нечувствительность к кислороду и водороду, и что они пригодны для измерений окислительного потенциала за пределами границ термодинамической устойчивости воды. Полупроводниковые свойства стекол определяют их специфичность по отношению к системам с низкими значениями окислительного потенциала, что дает основание для дальнейших работ в этом направлении. Разработан полупроводниковый электрод, обратимый в щелочных средах, для интересной в теоретическом и практическом аспектах системы кислород — перекись водорода^{10, 39}.

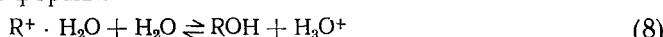
Большое значение имеет совершенствование экспериментального оформления потенциометрических измерений. Для определения окислительного потенциала в условиях меняющихся концентраций отдельных компонентов раствора созданы специальные герметические установки, устраняющие доступ воздуха^{7, 19, 21, 40, 41}.

V. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

Кларк^{6, 42} показал, что окислительный потенциал органических обратимых окислительно-восстановительных систем находится в сложной зависимости от окислительно-восстановительных и протолитических равновесий в растворах. На отдельных примерах Кларк сформулировал основные положения термодинамической теории явления и предложил графический метод определения констант протолитической диссоциации. В развитие этих работ было предпринято рассмотрение протолитических процессов, протекающих в окислительно-восстановительных системах в общем виде^{7, 40, 43, 44}. Рассмотрение проведено для двух типов систем. К первому типу отнесены системы, окисленная форма которых представляет *q*-основную кислоту, а восстановленная — *p*-основную. Независимо от природы протоногенных (протонакцепторных) групп их протолитическая диссоциация осуществляется в результате однотипных реакций вида:



Для второго типа систем завершающая (*q*+1)-я стадия последовательно протекающих реакций вида (7) состоит в образовании свободного основания окисленной формы:



Области существования отдельных протолитических форм в окисленном и восстановленном состояниях определяются соотношениями между константами протолитической диссоциации и значениями рН. Взаимосвязь процессов переноса электронов между протолитическими формами и обмена протонами с молекулами растворителя отражена в уравнениях окислительного потенциала Φ

а) I тип систем:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\theta}{n} \lg \frac{c_o}{c_r} + \frac{\theta}{n} \lg \sum_{i=1}^p h^{p-i} B_i^{(r)} - \frac{\theta}{n} \lg \sum_{j=0}^q h^{q-j} B_j^{(o)}; \quad (9)$$

б) II тип систем:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\theta}{n} \lg \frac{c_o}{c_r} + \frac{\theta}{n} \lg \sum_{i=1}^p h^{p-i} B_i^{(r)} - \frac{\theta}{n} \lg \sum_{j=0}^q h^{q+1-j} B_j^{(o)} + \frac{\theta}{n} \lg h, \quad (10)$$

где c_o и c_r — общие (суммарные) концентрации всех протолитических форм в окисленном и восстановленном состояниях соответственно; $B_j^{(o)}$ и $B_i^{(r)}$ — общие кажущиеся константы диссоциации по j -й и i -й ступеням, h — активность ионов водорода. Уравнения (9) и (10) позволяют предсказать свойства окислительно-восстановительной системы в форме зависимости ее окислительного потенциала от рН.

Большая термодинамическая строгость и большее удобство в интерпретации экспериментальных данных и, как следствие, большая точность в определении констант протолитической диссоциации достигается введением окислительного напряжения^{7, 40, 44}:

$$\mathcal{E} = \varphi - \theta \lg h. \quad (11)$$

Окислительное напряжение численно равно э.д.с. гальванического элемента, составленного из водородного (стеклянного) и окислительно-восстановительного полуэлементов. Свойства окислительного напряжения формулируются в следующих положениях^{7, 44}.

а) Кривая $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\text{рН})$ состоит из линейных участков, соединенных плавными изгибами; число этих участков равно количеству всех протолитических форм в окисленном и восстановленном состояниях плюс единица.

б) Наклоны (угловые коэффициенты), равные частной производной $(\partial \mathcal{E} / \partial \text{рН})_{\text{пепре}}$, определяются доминированием одной протолитической формы в окисленном и одной формы в восстановленном состояниях и могут быть предсказаны с помощью уравнений (9) — (11).

в) Каждый изгиб кривой и формирование линейного участка с другим угловым коэффициентом отвечают определенной ступени протолитической диссоциации; увеличение крутизны линейного участка при возрастании рН является признаком диссоциации окисленной формы, а ее уменьшение — восстановленной формы.

г) Каждая ступень диссоциации изменяет наклон последующего линейного участка кривой $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\text{рН})$ на величину θ/n .

д) Близость значений двух констант диссоциации одной из форм приводит к исчезновению соответствующего линейного участка; диссоциация одной и той же протоногенной группы, входящей как в окисленную, так и в восстановленную форму, вызывает появление перегиба на кривой $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\text{рН})$ и смещение последующего линейного участка параллельно предыдущему; совпадение констант диссоциации должно компенсировать их влияние на ход кривой.

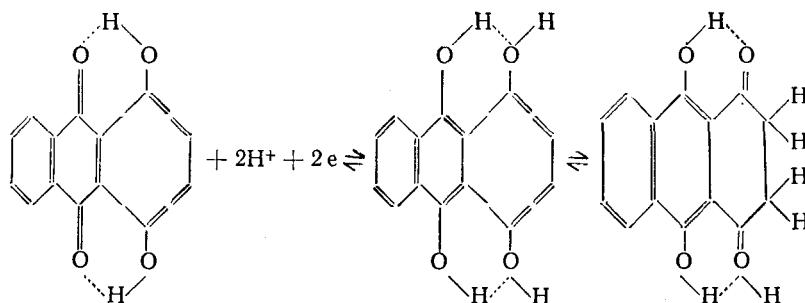
е) Показатель константы протолитической диссоциации численно равен значению рН в точке пересечения продолжений двух соседних участков.

При последовательной двухступенчатой диссоциации восстановленной формы на кривой $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\text{рН})$ образуется вогнутость относительно оси абсцисс, а в случае окисленной формы — выпуклость. Если константы диссоциации, отвечающие этим двухступенчатым процессам,

близки, то кривые приобретают вид кривых с экстремумом. Появление последнего позволяет определить близкие по значению ступенчатые константы диссоциации; графическое определение с помощью кривой $\phi = \phi(pH)$ позволяет найти только их произведение.

Изучение систем I. типа на примере ализарин С — лейкоализарин С^{7, 45, 46} и систем II типа на примере толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий и метиленовый синий — лейкометиленовый синий^{7, 40, 47-49} показало полное согласие теории с экспериментом. Для исследованных систем получена количественная характеристика окислительно-восстановительных и протолитических свойств, которая включает зависимости окислительного потенциала и окислительного напряжения от pH, значения ступенчатых констант протолитической диссоциации и распределение относительных содержаний протолитических форм как функции pH.

Поскольку прототипами обратимых органических систем служат системы, образованные хиноном или хинонимином и их восстановленными формами, то число протонодонорных (протоноакцепторных) групп в восстановленном состоянии на две больше, чем в окисленном. Изучение систем, образованных производными антрахиона и их лейкоформами, которые содержат в боковых ароматических кольцах нуклеофильные заместители —OH или —NH₂ в *para*-положении, показало, что при восстановлении число протоногенных групп в этих системах не меняется или увеличивается на единицу⁵⁰⁻⁵⁶. Проявление этих аномальных свойств обусловлено сохранением хиноидной структуры у лейкоформы, что, как показано экспериментально⁵³, является следствием десмопротонного перехода; например, для хинизарина имеет место переход:



Вторую стадию можно рассматривать как результат частичного внутримолекулярного окисления крайнего кольца центральным, чему способствуют сильные внутримолекулярные водородные связи.

Путем сопоставлений зависимостей $\mathcal{E} = \mathcal{E}(pH)$ и электронных спектров поглощения шести исследованных антрахиновых красителей и их лейкоформ в CCl₄ и спирто-водных растворах установлена⁵⁵ последовательность диссоциации протоногенных групп. Первыми диссоциируют OH-группы в β -положении. Их кислотные свойства усиливаются при переходе к лейкоформе. Вследствие образования сильных внутримолекулярных водородных связей кислотные свойства OH-групп в β -положении заметно ослабляются.

Наряду с протолитической диссоциацией в органических системах могут протекать и другие процессы, в первую очередь ассоциация. Исследование системы нейтральный красный — лейконейтральный красный⁵⁷⁻⁵⁹ показало, что окислительный потенциал системы вследствие ассоциации становится функцией не только активности ионов водорода,

но и концентрации ассоциирующей формы RH^+ нейтрального красного:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\theta}{2} \lg \frac{c_o}{c_r} + \frac{\theta}{2} \lg (h^2 + hK_1^{(r)} + B_2^{(r)}) + \theta \lg h - \frac{\theta}{2} \lg (K_1^{(o)} + Ah), \quad (12)$$

где

$$A = 1 + 2K_2^{(o)} [RH^+] + 4 (K_2^{(o)} K_4^{(o)})^2 [RH^+]^3,$$

$K_2^{(o)}$ и $K_4^{(o)}$ — константы образования димера и тетрамера.

Образование ассоциата и отнесение его к определенной протолитической форме осуществлено путем анализа частных зависимостей $\varphi = \varphi(\lg c_o)$, $\varphi = \varphi(\lg c_r)$ и $\varphi = \varphi(\lg c)$, где $c = c_o + c_r$, полученных для тех областей pH, которые отвечают условиям доминирования протолитических форм. Названные зависимости служат для нахождения составов и констант образования ассоциатов. Ассоциация, которая учитывается в уравнении (12) величиной A , влияет только на константу протолитической диссоциации ассоциирующей формы RH^+ и не влияет на протолитические равновесия других форм. Ассоциация не оказывается на численных значениях констант диссоциации этих форм, которые определяются графически на кривых зависимости $\varphi = \varphi(pH)$.

Окислением нейтрального красного получено неизвестное ранее соединение, которое, по-видимому, представляет собой комплекс с переносом заряда типа хингидрона⁶⁰. В кристаллическом состоянии это соединение устойчиво, но в растворе медленно окисляется кислородом воздуха. Его протолитические свойства отличаются от таковых у красителя и лейкокрасителя.

VI. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

В окислительно-восстановительных системах, образованных ионами одного и того же металла в двух степенях окисления, появление комплексных соединений этих ионов отражается на величине окислительного потенциала. Определились два направления, различающиеся интерпретацией экспериментальных зависимостей^{61, 62}. В работах одного из них составы комплексных соединений и константы устойчивости этих соединений находят с помощью вторичных концентрационных переменных — функции образования, степени образования и закомплексованности (см.⁶³, гл. 4, 7). Другое направление возникло и развивается в исследованиях Б. П. Никольского и его школы. Исходя из аналогии между протолитическими процессами и комплексообразованием, Б. П. Никольский⁶⁴ предложил применить к исследованию комплексообразования метод, разработанный для изучения протолитических равновесий в окислительно-восстановительных системах. Экспериментальное изучение системы Fe(III)—Fe(II) — уксусная кислота — вода⁶⁵ подтвердило перспективность такого подхода и положило начало теоретическим и экспериментальным исследованиям комплексообразования в обратимых окислительно-восстановительных системах, состоящих из аквакомплексов металла в двух степенях окисления.

При разработке термодинамической теории^{7, 8, 61, 62, 66} была принята во внимание вся совокупность равновесных реакций, приводящих к образованию комплексных соединений составов $M_q H_k A_x (\text{OH})_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z^{(qm+k-bx-y)+}$ (окисленное состояние) и $M_p H_l A_u (\text{OH})_v \cdot (\text{H}_2\text{O})_w^{[p(m-n)+l-bu-v]+}$ (восстановленное). Принимается, что образование комплексов происходит в водном растворе кислоты $H_b A$ и при постоянной ионной силе в результате реакций замещения ацидолигандом $H_{b-s} A^{s-}$ молекул воды, координированных в аквакомплексах M^{m+} и $M^{(m-n)+}$, полимеризации и протолитических реакций, включающих гид-

ролиз и протолитическую диссоциацию кислоты и протонированных комплексов. Состояние системы описывается уравнением окислительно-го потенциала вида⁷

$$\begin{aligned} \varphi = \varphi^0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{c_o}{c_r} + \frac{\vartheta}{n} \lg \sum_{p=1}^P \sum_{u=0}^U \sum_{s=b}^{Bu} \sum_{v=0}^V \beta_{puvl}^{(r)} \rho_{puvl}^{(p-1)/p} (B_b^{(a)})^{u/p} \times \\ \times c_a^{u/p} h^{(l-v)/p} \mathcal{H}^{u/p} - \frac{\vartheta}{n} \lg \sum_{q=1}^Q \sum_{x=0}^X \sum_{s=b}^{Bx} \sum_{y=0}^Y q \times \\ \times (\beta_{qxyk}^{(o)})^{1/q} \omega_{qxyk}^{(q-1)/q} (B_b^{(a)})^{x/q} c_a^{x/q} h^{(k-y)/q} \mathcal{H}^{-x/q}, \end{aligned} \quad (13)$$

где β — общие константы устойчивости комплексов; $B_s^{(a)}$ и $B_b^{(a)}$ — общие константы протолитической диссоциации кислоты по s - и b -ступеням; c_a — общая концентрация этой кислоты; c_o и c_r — общие концентрации комплексных соединений, включая аквакомплексы, в окисленном и восстановленном состояниях соответственно; ω и ρ — концентрации этих комплексов; верхние индексы o и r указывают на принадлежность величины к окисленному или восстановленному состояниям, нижние индексы $qxyk$ и $puvl$ — составы комплексов. Влияние, оказываемое на окислительный потенциал протолитической диссоциацией кислоты, учитывается множителем

$$\mathcal{H} = \sum_{s=0}^b h^{b-s} B_s^{(a)}.$$

Из уравнения (13) следует, что окислительный потенциал является функцией четырех независимых переменных, а именно h , c_a , c_o и c_r . При изучении комплексообразования в смешанных растворителях и концентрированных водных растворах, где активность воды может заметно меняться, эту величину следует ввести в уравнение окислительного потенциала.

Частные зависимости окислительного потенциала, т. е. его зависимости от каждой независимой концентрационной переменной при постоянстве всех остальных, описываются кривыми, состоящими из линейных участков, соединенных плавными изгибами. Формирование линейного участка возможно только при условии доминирования комплексов определенного состава, находящихся в окисленном и восстановленном состояниях.

Составы комплексных соединений, т. е. наборы значений q , k , x , y и p , l , u , v устанавливаются путем последовательного рассмотрения кривых всех частных зависимостей окислительного потенциала, начиная для каждой из них с начального линейного участка с нулевым наклоном, указывающего на присутствие в системе только аквакомплексов, или с участка, для которого известен состав комплексных соединений. Источником искомых сведений служат угловые коэффициенты линейных участков и их изменения.

Ядерность комплексных соединений определяется по угловому коэффициенту линейных участков частных зависимостей $\varphi = \varphi(p c_o)$ и $\varphi = \varphi(p c_r)$, так как

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p c_o} \right)_{p c_r, p c_a, pH} = -\frac{\vartheta}{nq}, \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p c_r} \right)_{p c_o, p c_a, pH} = \frac{\vartheta}{np}. \quad (15)$$

Число групп A^{b-} в комплексах можно найти по угловому коэффициенту кривой частной зависимости $\varphi = \varphi(p c_a)$, поскольку

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p c_a} \right)_{p c_o, p c_r, pH} = \frac{\vartheta}{n} \left(\frac{x}{q} - \frac{u}{p} \right). \quad (16)$$

Ядерность (числа q и p) и число групп A^{b-} в комплексах (числа x и u) определяются достаточно надежно и просто.

Кривая $\varphi = \varphi(pH)$ в общем случае сложно зависит от активности ионов водорода. Вследствие протолитической диссоциации кислоты линейные участки могут не проявляться или могут искажаться значения угловых коэффициентов, так как

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH} \right)_{p c_o, p c_r, p c_a} = - \frac{\vartheta}{n} \left[\frac{l-v}{p} - \frac{k-y}{q} + \left(\frac{u}{p} - \frac{x}{q} \right) \sum_{s=0}^b (b-s) h^{b-s} B_s^{(a)} / \mathcal{H} \right]. \quad (17)$$

Разности $k-y$ и $l-v$ в таких случаях можно определить с помощью уравнения (17) при подстановке в него значений производной, найденных для выбранных точек графически. При анализе кривых $\varphi = \varphi(pH)$ следует принимать во внимание внутримолекулярные реакции нейтрализации⁷, поэтому значения разностей $k-y$ и $l-v$ указывают или на основность комплекса, если $k > y$ и $l > v$, или на число OH-групп в нем, если $y > k$ и $v > l$. Внутримолекулярные реакции нейтрализации протекают, по-видимому, путем переноса протона от протонированного лиганда к группе OH с превращением последней в молекулу воды. Перенос протона облегчается наличием в комплексе внутримолекулярных водородных связей.

Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, содержащих ионы металла в двух степенях окисления и два разнородных лиганда — анионы кислот H_bA и H_bL , охватывает конкурентное и смешанное комплексообразование и гидролиз. Окислительный потенциал становится функцией пяти независимых концентрационных переменных, включая общие концентрации обеих кислот c_a и c_a ⁶⁷:

$$\varphi = \varphi^0(c_o, c_r, c_a, c_a, h). \quad (18)$$

Анализ уравнения (18) наряду с рассмотрением особенностей смешанного комплексообразования позволил определить условия, при соблюдении которых становится возможным количественное изучение реакций образования простых и смешанных комплексных соединений.

Не менее сложным случаем является образование гетерополиядерных комплексных соединений, содержащих ионы двух металлов. Термодинамическое описание гетерополиядерного комплексообразования осуществлено на примере системы $Fe(III)-Fe(II)-M(III)$, помещенной в водный раствор кислоты HA , причем $M(III)$ не участвует в окислительно-восстановительных взаимодействиях с двух- и трехвалентным железом^{7, 68}.

Уравнение окислительного потенциала выражает зависимость окислительного потенциала от пяти независимых переменных, а именно общих концентраций трех- и двухвалентного железа, ионов металла $M(III)$ и кислоты HA и активности ионов водорода. Угловые коэффициенты линейных участков частных зависимостей $\varphi = \varphi(p c_o)$ и $\varphi = \varphi(p M)$ позволяют определить ядерность гетерополиядерного комплекса по $Fe(III)$ и $M(III)$ соответственно. Сведения о числе анионов A и гидроксильных групп в гетерополиядерном комплексе можно получить с помощью частных зависимостей окислительного потенциала от $p c_a$ и

pH, однако при условии, что известен состав сосуществующего комплекса иона $M^{(II)}$.

Теоретически рассмотрены также реакции образования комплексов в гетерогенных окислительно-восстановительных системах ион металла (раствор) — металл^{7, 69} и комплексообразование с лигандами, составляющими окислительно-восстановительную систему^{7, 70}.

В оксредметрии необходимым условием определения состава и констант устойчивости ионных и молекулярных форм окислительно-восстановительной системы является выполнение уравнения (6) для всех видов частиц, концентрации которых меняются в исследуемых областях состава раствора. Это обычно достигается либо применением достаточно разбавленных растворов по электролитам в условиях постоянства ионной силы, либо применением постоянного и высокого солевого фона за счет индифферентного сильного электролита, например перхлоратов натрия или лития и др.

В последнем случае составы комплексных соединений определяются без учета ассоциации их с катионом или анионом солевого фона. Поэтому исследование ассоциации компонентов окислительно-восстановительной системы с ионами солевого фона представляет самостоятельную задачу, решение которой должно проводиться при переменной ионной силе раствора. Разработан метод исследования комплексообразования (ионной ассоциации) катионов феррицения с анионами Cl^- и ClO_4^- в условиях, когда концентрация основного электролита (HCl , $HClO_4$) изменяется в широких пределах (0,01—3 M)⁷¹.

Особенностью метода является то, что в качестве концентрационной переменной используется такая функция концентрации кислоты и среднего коэффициента активности основного электролита ($\lg c_a$, $\lg c_a y_{\pm}$ или $\lg c_a y_{\pm}^2$), чтобы в частной производной окислительного потенциала эффекты «неидеальности» изучаемой системы максимально компенсировались. Проведенное исследование комплексообразующей способности феррицениевого ядра с анионами Cl^- , CNS^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и Br^- различными методами^{7, 72-74} подтвердило надежность предложенного способа.

По аналогии с окислительным напряжением (уравнение (11)) введена величина⁷

$$\mathcal{E}_A = \varphi + \theta \lg [A]. \quad (19)$$

Величина \mathcal{E}_A , названная окислительным напряжением в шкале лиганда, численно равна э. д. с. гальванического элемента, составленного из окислительно-восстановительного полуэлемента и полуэлемента, обратимого по отношению к аниону A. Свойства частной зависимости $\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_A(pH)$ схожи со свойствами окислительного напряжения. Применение окислительного напряжения в шкале лиганда лимитируется ограниченным набором обратимых электродов. С помощью функции \mathcal{E}_A изучены реакции комплексообразования в системе $Fe(II)-Fe(III)-HCl$ — вода⁷⁵⁻⁷⁷.

Константы устойчивости и гидролиза в относительно простых системах определяются графически или простыми расчетными методами⁷. Количественное описание химических взаимодействий, приводящих к образованию сложных по составу и часто совместно присутствующих комплексных соединений, осуществляется с помощью ЭВМ^{1, 72-82}. В этом случае константы устойчивости комплексов рассматриваются как параметры регрессионной зависимости, которая выражается уравнением окислительного потенциала (уравнение (13)). Нахождение указанных параметров осуществляется методом наименьших квадратов с

применением программы непосредственной минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных значений окислительного потенциала от теоретически вычисляемых. В качестве метода минимизации оказывается полезной комбинация случайного поиска и покоординатного.

Набор комплексов, который достаточен для описания всех частных зависимостей окислительного потенциала от независимых концентрационных переменных, т. е. всей совокупности экспериментальных данных, может быть уточнен путем сравнения содержания того или иного комплекса с величиной суммарной ошибки, названной границей чувствительности^{7, 78}:

$$\delta = |10^{\pm n\tau/\theta} - 1| \cdot 100\%, \quad (20)$$

где τ — точность потенциометрических измерений. Если максимальное содержание комплекса меньше δ , то присутствие его становится неощущимым, и его можно не учитывать. Вообще, следует иметь в виду, что набор констант устойчивости комплексных соединений, полученный с помощью самых совершенных программ, может квалифицироваться как совместимый с доступными экспериментальными данными.

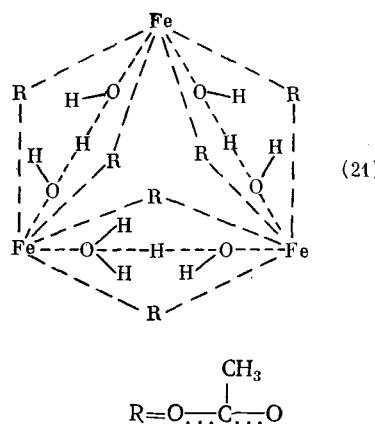
Экспериментальное изучение комплексообразования в системах, образованных металлами в двух степенях окисления и разнообразными лигандами, способствовало развитию теории оксредметрии и раскрытию основных закономерностей реакций, протекающих в неорганических окислительно-восстановительных системах.

Особенно детально исследованы реакции комплексообразования в системе Fe(III)—Fe(II), помещенной в водные растворы алифатических кислот (ряд: муравьиная кислота — валериановая кислота, хлоруксусные, амино- и оксикусусные, акриловая кислоты^{7, 19, 21, 65, 83—106}, двухосновные алифатические кислоты^{107—110}, ароматические кислоты^{111—115}, сильные минеральные кислоты (соляная, серная)^{75—77, 116}. Комpleксы железа изучались в водных растворах, содержащих анионы двух кислот (ацетатные ионы и анионы салициловой и сульфосалициловых кислот или роданид, анионы этилендиаминтетрауксусной кислоты и роданид)^{72, 73, 117—121}. Подробно исследован гидролиз трехвалентного железа^{122—128}. В водных растворах уксусной кислоты изучено образование гетерополиядерных гидроксоацетатных комплексов трехвалентных железа и хрома^{129—134}.

Обработка экспериментальных данных позволила получить количественную характеристику равновесных реакций комплексообразования, которая включает сведения о составе комплексов, константах их устойчивости и областях существования комплексных соединений. Влияние, оказываемое на указанную характеристику температурой и ионной силой, изучено для системы Fe(III)—Fe(II) в водных растворах кислот ряда: муравьиная кислота — валериановая^{89, 90, 92} и в хлорной кислоте (реакции гидролиза)^{124, 128}. По данным этих исследований методом температурного коэффициента найдены термодинамические функции образования комплексов двух- и трехвалентного железа. Для ряда комплексов проведены прямые калориметрические определения энталпии образования⁸⁵ методом термометрического титрования¹³⁵.

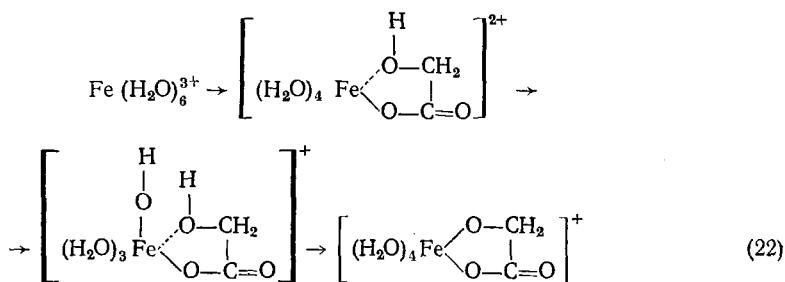
Количественное изучение равновесных реакций образования комплексов двух- и трехвалентного железа в водных растворах приводит к следующим выводам. Устойчивость комплексов возрастает с ростом температуры, ионной силы и концентрации кислоты. Особенно существенно эти факторы проявляются в случае трехъядерного комплекса состава $\text{Fe}_3\text{A}_6(\text{OH})_2^+$, который доминирует в широкой области составов,

что объясняено переходом комплекса к циклической структуре в результате замыкания на атомы железа координированных анионов алифатических кислот⁷:



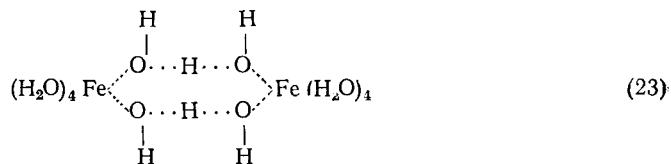
В пользу циклической структуры свидетельствуют значения термодинамических функций образования этого комплекса и легкость, с которой он переходит в моно- и двухъядерные комплексные формы и образуется из них. При кристаллизации структура (21), по-видимому, переходит в структуру Оргела¹³⁶, согласно которой три атома металла объединены посредством одного оксидного иона, и поэтому комплексу следует приписать формулу $\text{M}_3\text{OA}_6(\text{H}_2\text{O})_3^+$.

Протолитические процессы определяют особенности комплексообразования в растворах кислот, содержащих две и более протоногенных групп. Депротонизация спиртовой группы у координированных лигандов — анионов оксикислот — обусловлена ослаблением связи $\text{O}-\text{H}$ вследствие поляризующего действия атома металла и, главное, вследствие внутримолекулярной реакции нейтрализации. При этом принимается, что оксигруппа координируется через кислород в депротонированном состоянии и ее диссоциация способствует упрочнению соответствующего хелата. В согласии с представлением о внутримолекулярной реакции нейтрализации образование депротонированного гликолятного комплекса трехвалентного железа состава FeA^+ можно представить схемой¹⁰⁶:



Образованию гидроксокомплексов трехвалентного железа способствует увеличение концентрации ионов металла, температуры и концентрации фонового электролита. Предполагается, что в комплексе ионы

железа (III) связаны через группы OH и молекулы воды¹²⁸:



Гидролиз и комплексообразование в общем случае являются конкурирующими процессами. В растворах одноосновных слабых органических кислот образуются смешанные двух- и трехъядерные комплексы, включающие OH-группу.

Новые результаты по выявлению химических взаимодействий получены методом оксредметрии в системах Ce(IV)—Ce(III)^{137, 138} и в гетерогенных системах: ион кадмия — амальгама кадмия^{69, 78, 81, 139} и ион индия — амальгама индия¹⁴⁰. На примерах этих и вышеупомянутых систем показано влияние относительно малоустойчивых форм на характер частных зависимостей окислительного потенциала. Исследование системы ион кадмия — кадмий имеет принципиальное значение, так как оно экспериментально подтвердило применимость оксредметрии к исследованию химических взаимодействий в гетерогенных окислительно-восстановительных системах и тем самым расширило область применения оксредметрии.

Впервые изучено комплексообразование с лигандами, составляющими окислительно-восстановительную систему, в системе ализарин С — лейкоализарин С — M(III) ($M=Al, Ga, In$)^{141—143}. Совместное рассмотрение частных зависимостей окислительного потенциала от концентрационных параметров и данных спектрофотометрического исследования позволило установить последовательность равновесных процессов, протекающих в системе, определить составы ализаринатных и лейкоализаринатных комплексов, их константы устойчивости и константы протолитической диссоциации лигандов в координированном состоянии. Для последних наблюдается усиление кислотных свойств вследствие поляризующего действия атома металла.

VII. РЕДОКСИТЫ

Под редокситами мы понимаем однородную фазу переменного состава, компоненты которой образуют обратимую окислительно-восстановительную систему и могут вступать в обратимое окислительно-восстановительное взаимодействие с водными растворами окислительно-восстановительных систем⁷. Необходимо, чтобы при контактировании редоксита с водными растворами электролитов его окисленная и восстановленная формы заметно не переходили в водную fazу.

Можно выделить три класса редокситов: редоксполимеры^{144, 145}; ионы, насыщенные металлами переменной валентности^{146, 147}; растворы гидрофобных окислительно-восстановительных систем в растворителях, не смешивающихся с водой,— жидкие редокситы⁷. Исследования свойств жидких редокситов преимущественно выполнены школой Б. П. Никольского.

Особенностью жидких редокситов является то, что равновесие между редокситом и водным раствором устанавливается быстро и для измерения окислительного потенциала не требуется введения в равновесный водный раствор медиатора¹⁴⁸, а сами измерения потенциала проводятся индифферентным электродом в фазе редоксита¹⁴⁹. В условиях фазового

равновесия редоксит — водный раствор и применения достаточно разбавленных водных растворов химические потенциалы воды и неводного растворителя в изотермо-изобарических условиях практически не меняются. Поэтому при установлении состояния компонентов окислительно-восстановительной системы в фазе редоксита участие в соответствующих процессах частиц растворителя и воды не фиксируется. Теоретическое рассмотрение связи между составом фаз гетерогенной системы редоксит — водный раствор и окислительного потенциала редоксита проводится при выборе в качестве независимых переменных концентраций веществ в той фазе, в которой они преимущественно распределены^{150—153}. Такой выбор переменных позволяет характеризовать составы фаз только по макрокомпонентам, что существенно облегчает проведение экспериментального исследования и приводит к тому, что окислительно-восстановительная реакция оказывается сопряженной с экстракцией веществ из одной фазы в другую.

Фундаментальной особенностью жидких редокситов, как установлено экспериментально^{154, 155} и обосновано теоретически^{7, 156}, является то, что всегда можно выделить область водного раствора, внутри которой индифферентный электрод в совокупности с фазой редоксита представляет собой ионоселективный электрод по отношению к одному из ионов водного раствора. На основе редокситов предложены ионоселективные электроды — боратный¹⁵⁷, перхлоратный¹⁵⁸, бромидный и иодидный¹⁵⁹.

Наиболее подробно изучены окислительно-восстановительные и другие свойства редокситов на основе следующих обратимых окислительно-восстановительных систем: а) алкилферроцен — алкилферрицианий^{7, 149}; б) хинон — гидрохинон и их производные¹⁶⁰; в) ализарин — лейкоализарин^{154, 161}; г) нильский голубой — лейконильский голубой¹⁶². При установлении состояния компонентов окислительно-восстановительной системы в фазе редоксита было выяснено, что в системе (а) развиваются процессы ионной ассоциации феррицианий-катиона с анионами состава 1:1 и 1:2, в системах (б) и (в) протолитическая диссоциация сопряжена с образованием ионных ассоциатов с катионами четвертичных аммониевых оснований.

Изучение твердых редокситов осложняется медленной кинетикой окислительно-восстановительного взаимодействия редоксита с водным раствором¹⁴⁴. Как выяснилось, протолитические и ионообменные процессы у редоксита протекают достаточно быстро, и поэтому их изучение не представляет трудности, если заранее в системе редоксит — раствор установится равновесие обмена электронов¹⁶³. Это позволило провести широкие экспериментальные исследования редокситов фентиазинового типа на основе полиеновых волокон^{163—168}. Представление экспериментальных данных в виде зависимости окислительного потенциала редоксита от pH позволяет найти число протоногенных групп, принадлежащих входящим в редоксит красителю и лейкокрасителю в отдельности и определить их константы диссоциации. По числу проявляющихся протонодонорных групп можно установить, является ли связь красителя и лейкокрасителя химической или ковалентной¹⁶⁴. Взаимосвязь окислительно-восстановительных и протолитических свойств редокситов получила теоретическое обоснование¹⁵⁰.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Шарло, Методы аналитической химии, «Химия», М., 1969, гл. 3.
- Индикаторы, ред. Э. Бишоп, «Мир», М., т. 2, 1976, гл. 8.
- Г. Хойтник, в кн. Электрохимия металлов в неводных растворах, «Мир», М., 1974; стр. 356.

4. Ч. Манн, К. Барнс, Электрохимические реакции в неводных системах, М., «Химия», 1974.
5. Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение, ОНТИ, М., 1936.
6. W. M. Clark, Oxidation-reduction Potentials of Organic Systems, Williams and Wilkins, Baltimore, 1960.
7. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Х. М. Якубов, Оксредметрия, «Химия», Л., 1975.
8. М. С. Захарьевский, Оксредметрия, «Химия», Л., 1967.
9. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Тезисы докл. В Всесоюзн. Менделеевской дискуссии, «Наука», Л., 1978, стр. 192.
10. М. М. Шульц, А. М. Писаревский, И. П. Полозова, Электрохимия, 13, 939 (1977).
11. Э. В. Даутян, В. Г. Крунчак, А. М. Писаревский, И. Л. Полозова, В. М. Тарасова, А. Н. Хуцишвили, в кн. Методы и приборы для анализа жидких сред, Изд. Самостоятельного конструкторского бюро аналитического приборостроения. Тбилиси, 1975, т. 3, ч. 1.
12. R. N. Adams, Electrochemistry of Solid Electrodes, M. Dekker, N. Y., 1960.
13. M. Spiro, A. B. Ravelo, J. Chem. Soc., 1965, 78.
14. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971, гл. 6.
15. R. Tamatsuhi, Kinetic Parameters of Electrode Reactions, Saitama, Tokyo, 1972.
16. М. М. Шульц, А. М. Писаревский, Ю. А. Чудинова, В. А. Кукушкина, Электрохимия, 9, 211 (1973).
17. А. М. Писаревский, Ю. А. Чудинова, в кн. В Всесоюзн. совещ. по электрохимии, «Наука», М., т. 2, 1974, стр. 363.
18. В. И. Кравцов, Г. П. Цаюн, Электрохимия, 6, 1434 (1970); 6, 1485 (1970).
19. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Х. М. Якубов, в кн. Химия и термодинамика растворов, Изд. ЛГУ, Л., 1974, стр. 203.
20. М. В. Амелина, В. Г. Крунчак, В. В. Пальчевский, Р. И. Сосновский, Труды Всесоюзного научно-исследовательского института целлюлозно-бумажной промышленности, 1969, вып. 54, стр. 127.
21. Х. М. Якубов, Применение оксредметрии к изучению комплексообразования, «Дониш», Душанбе, 1966.
22. L. F. Hewitt, Oxidation-reduction Potentials in Bacteriology and Biochemistry, Livingstone Edinburgh, 1950, Ch. 2.
23. W. M. Clark, B. Cohen, Publ. Health Repts., 38, 933 (1923).
24. М. С. Захарьевский, К. М. Василенко, Уч. зап. ЛГУ, 272, вып. 18, 48 (1959).
25. М. С. Захарьевский, В. А. Рабинович, Зав. лаб., 27, 1158 (1961).
26. М. С. Захарьевский, Т. И. Львова, И. Н. Кузнецова, Б. И. Крыжановский, Там же, 30, 1196 (1964).
27. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, Т. И. Львова, в кн. Современные методы анализа, «Наука», М., 1965, стр. 209.
28. T. Kawana, R. K. Darlington, D. W. Leedy, Anal. Chem., 36, 2023 (1964).
29. А. А. Белюстин, А. М. Писаревский, М. М. Шульц, Б. П. Никольский, ДАН СССР, 154, 404 (1964).
30. А. М. Писаревский, М. М. Шульц, Б. П. Никольский, А. А. Белюстин, ДАН СССР, 187, 364 (1969).
31. Л. И. Богуславский, Ж. физ. химии, 39, 263 (1965).
32. C. Liteanu, E. Hopirlean, I. Silberg, Talanta, 24, 589 (1977).
33. E. Punger, Anal. Letters, 1, 213 (1968); Anal. Chim. Acta, 43, 289 (1968).
34. Г. С. Багдасарова, А. А. Белюстин, А. М. Писаревский, Электрохимия, 4, 1329 (1968).
35. Г. С. Багдасарова, А. А. Белюстин, А. М. Писаревский, М. М. Шульц, Там же, 4, 1239 (1968).
36. А. М. Писаревский, А. А. Белюстин, С. Е. Волков, О. С. Ершов, в кн. Стеклообразное состояние, Ереван, 1974, т. 3, стр. 186.
37. С. Е. Волков, А. М. Писаревский, Т. Г. Асюнькина, М. М. Шульц, Физика и химия стекла, 1, 168 (1975).
38. Э. В. Даутян, В. Г. Крунчак, Т. И. Львова, В. В. Пальчевский, А. М. Писаревский, А. Г. Родичев, А. Н. Хуцишвили, в кн. Методы и приборы для анализа жидких сред, Изд. Самостоятельного конструкторского бюро аналитического приборостроения. Тбилиси, 1975, т. 3, ч. 2, стр. 165.
39. И. П. Полозова, А. М. Писаревский, М. М. Шульц, Электрохимия, 13, 1560 (1977).
40. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Ж. физ. химии, 32, 1280 (1958).
41. В. И. Кравцов, Г. П. Цаюн, Электрохимия, 6, 691 (1970).
42. W. M. Clark, Chem. Rev., 2, 127 (1925).
43. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, вып. 2, изд. Тадж. гос. ун-та, Душанбе, 1973, стр. 98.
44. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Там же, стр. 98—107.

45. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Н. М. Асадуллина, ДАН СССР, 193, 831 (1970).
46. Б. П. Никольский, Н. М. Асадуллина, В. В. Пальчевский, Г. В. Семенов, Там же 193, 1332 (1970).
47. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 532.
48. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, Уч. зап. ЛГУ, 211, вып. 15, 26 (1957).
49. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Ж. физ. химии, 32, 1506 (1958).
50. В. В. Ниязмухамедова, В. В. Пальчевский, И. Я. Калонтаров, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, вып. 1, 1972, Изд. Тадж. гос. ун-та, Душанбе, стр. 129.
51. В. В. Швидкая, Е. Е. Юдович, В. В. Пальчевский, И. Я. Калонтаров, Там же, вып. 2, 1973, стр. 108.
52. В. В. Швидкая, В. В. Пальчевский, Е. Е. Юдович, И. Я. Калонтаров, Там же, стр. 112.
53. В. В. Швидкая, В. В. Пальчевский, Е. Е. Юдович, И. Я. Калонтаров, Там же, стр. 119.
54. В. В. Пальчевский, В. В. Швидкая, Е. Е. Юдович, в кн. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем, Изд. ЛГУ, Л., 1977, стр. 104.
55. В. В. Пальчевский, В. В. Швидкая, Е. Е. Юдович, Там же, стр. 108.
56. В. В. Пальчевский, Е. К. Скалецкий, А. А. Тулуб, Е. Е. Юдович, Ж. физ. химии, 52, 1233 (1979).
57. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Л. А. Полянская, В. В. Борискин, ДАН СССР, 193, 352 (1970).
58. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Л. А. Полянская, А. Г. Родичев, Там же, 194, 1334 (1970).
59. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Л. А. Полянская, Н. П. Киселева, Г. Ф. Пустарнакова, Там же, 196, 1365 (1971).
60. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Л. А. Полянская, Вестн. Ленингр. ун-та, 1970, № 4, вып. 1, 16 (1970).
61. М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, Там же, 1964, № 22, вып. 4, 121.
62. М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, в кн. Химия и термодинамика растворов, Изд. ЛГУ, Л., 1964, стр. 184.
63. Ф. Россотти, Х. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, «Мир», М., 1965.
64. Б. П. Никольский, в кн. Термодинамика и строение растворов, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 126.
65. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Р. Г. Горбунова, Ж. неорган. химии, 6, 606 (1961); Тезисы докл. VIII Всесоюзн. совещ. по химии комплексных соединений, Изд-во АН УССР, Киев, 1959, стр. 97.
66. В. В. Пальчевский, Х. М. Якубов, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Изд. Тадж. гос. ун-та, Душанбе, 1972, стр. 5.
67. В. В. Пальчевский, К. Д. Ширко, в кн. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем, Изд. ЛГУ, Л., 1977, стр. 22.
68. В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Х. М. Якубов, Е. Я. Калонтарова, М. М. Мансуров, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, вып. 2. Изд. Тадж. гос. ун-та, Душанбе, 1973, стр. 31.
69. А. М. Антонова, В. В. Пальчевский, Там же, стр. 24.
70. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Н. М. Окунь, Там же, стр. 121.
71. Т. И. Львова, А. А. Пендин, Б. П. Никольский, ДАН СССР, 176, 586 (1967).
72. Т. И. Львова, А. А. Пендин, К. Д. Ширко, Б. П. Никольский, Вестн. Ленингр. ун-та, 1967; № 16, вып 3, 116.
73. Б. П. Никольский, А. А. Пендин, М. С. Захарьевский, Ж. неорган. химии, 12, 1803 (1967).
74. I. Holeček, K. Handbir, J. Klikorka, Proc. XXI Conf. on Coordination Chemistry, Bratislava, 1978, p. 65.
75. В. В. Пальчевский, Е. Ф. Стрижев, Вестн. Ленингр. ун-та, 1968, т. 22, вып. 4, 159.
76. В. В. Пальчевский, Е. Ф. Стрижев, Там же, 1969, № 4, вып. 1, 163.
77. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Е. Ф. Стрижев, Там же, 1969, № 16, вып. 3, 116.
78. Б. П. Никольский, А. М. Антонова, В. В. Пальчевский, В. Н. Солнцев, ДАН СССР, 221, 669 (1975).
79. В. В. Пальчевский, В. Н. Солнцев, В. И. Щербакова, в кн. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем, Изд. ЛГУ, Л., 1977, стр. 29.
80. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, В. Н. Солнцев, В. И. Щербакова, Там же, стр. 41.
81. А. М. Антонова, Г. В. Константинова, В. В. Пальчевский, В. Н. Солнцев, Там же, стр. 50.

82. А. М. Антонова, В. В. Пальчевский, Там же, стр. 134.
83. Х. М. Якубов, В. В. Пальчевский, Л. П. Богданова, ДАН ТаджССР, 7, № 3, 24 (1964).
84. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Х. М. Якубов, в кн. Химия и термодинамика растворов, Изд. Ленингр. ун-та, Л., 1964, стр. 220.
85. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Х. М. Якубов, Там же, стр. 231.
86. Х. М. Якубов, В. В. Пальчевский, Б. И. Середин, Вестн. Ленингр. ун-та, 1965, № 4, вып. 1, 80.
87. Х. М. Якубов, В. В. Пальчевский, Г. Г. Селихов, Там же, № 4, вып. 1, 87 (1965).
88. Х. М. Якубов, В. В. Пальчевский, Е. Я. Оффенгендэн, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Изд. Тадж. гос. ун-та, Душанбе, 1972, стр. 25.
89. Х. М. Якубов, Е. Я. Оффенгендэн, В. В. Пальчевский, Там же, стр. 34.
90. Х. М. Якубов, Е. Я. Оффенгендэн, В. В. Пальчевский, Там же, стр. 40.
91. Х. М. Якубов, Е. Я. Оффенгендэн, Там же, стр. 66—70.
92. Х. М. Якубов, В. В. Пальчевский, З. Н. Юсупов, М. М. Рахимова, Там же, стр. 72.
93. Х. М. Якубов, З. Н. Юсупов, Там же, вып. 3, Душанбе, Изд. Тадж. гос. ун-та, 1976, стр. 58.
94. Б. П. Никольский, А. В. Каллямин, В. А. Кувшинов, В. В. Пальчевский, С. Б. Томилов, Х. М. Якубов, ДАН СССР, 219, 659 (1974).
95. Х. М. Якубов, М. А. Исмаилова, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Душанбе, Изд. Тадж. гос. ун-та, вып. 3, 1976, стр. 5.
96. Х. М. Якубов, Е. Я. Оффенгендэн, Там же, стр. 170.
97. Х. М. Якубов, Е. Я. Оффенгендэн, З. Н. Юсупов, Коорд. химия, 3, 1400 (1977).
98. В. В. Пальчевский, Е. Х. Ткачук, Х. М. Якубов, ДАН ТаджССР, 13, № 11, 41 (1970).
99. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Е. Х. Ткачук, С. Н. Исаева, Х. М. Якубов, ДАН СССР, 196, 609 (1971).
100. В. В. Пальчевский, Е. Х. Ткачук, Х. М. Якубов, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Душанбе, Изд. Тадж. гос. ун-та, вып. 2, 1973, стр. 49.
101. В. В. Пальчевский, Е. Х. Ткачук, Х. М. Якубов, Там же, стр. 81.
102. В. В. Пальчевский, Е. Х. Ткачук, Там же, стр. 59.
103. В. В. Пальчевский, В. И. Щербакова, И. Ю. Маклакова, Вестн. Ленингр. ун-та, 1974, № 22, вып. 4, 145.
104. Б. И. Никольский, В. В. Пальчевский, В. Н. Солнцев, В. И. Щербакова, Тезисы докл. XII Всесоюзн. совещ. по химии комплексных соединений, «Наука», Новосибирск, 1975, стр. 38.
105. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, В. И. Щербакова, Ж. физ. химии, 49, 1564 (1975).
106. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, В. И. Щербакова, в кн. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем. Изд. ЛГУ, Л., 1977, стр. 57.
107. Б. П. Никольский, Х. М. Якубов, Л. В. Квятковская, В. В. Пальчевский, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Душанбе, Изд. Тадж. гос. ун-та, 1972, стр. 88.
108. Х. М. Якубов, Л. В. Квятковская, В. А. Кувшинов, В. В. Пальчевский, Там же, стр. 94.
109. Х. М. Якубов, В. В. Пальчевский, Л. В. Квятковская, Г. Х. Колонова, Там же, стр. 100.
110. Л. В. Квятковская, В. В. Пальчевский, М. М. Юнусов, Х. М. Якубов, в кн. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем. Л., Изд. ЛГУ, 1977, стр. 80.
111. В. В. Пальчевский, А. Д. Чегодаева, И. Б. Марголина, Вестн. ЛГУ, 1970, № 10, вып. 2, 166.
112. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, А. Д. Чегодаева, Х. М. Якубов, Т. В. Самбуру, ДАН СССР, 192, 102 (1970).
113. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, А. Д. Чегодаева, Н. К. Баркова, Там же, 194, 1100 (1970).
114. В. И. Кравцов, В. А. Шаблина, А. А. Козуляев, Электрохимия, 9, 904 (1973).
115. Л. В. Ивойлова, В. И. Кравцов, Там же, 13, 577 (1977).
116. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Фан Ты Банг, ДАН СССР, 209, 624 (1973).
117. К. Д. Ширко, В. В. Пальчевский, В. И. Щербакова, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Душанбе, Изд. Тадж. гос. ун-та, вып. 2, 1973, стр. 64.
118. К. Д. Ширко, В. В. Пальчевский, Х. М. Якубов, С. О. Орипов, Там же, стр. 72.
119. В. В. Пальчевский, К. Д. Ширко, в кн. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем, Изд. ЛГУ, Л., 1977, стр. 64.
120. З. Р. Баратова, В. В. Пальчевский, К. Д. Ширко, Х. М. Якубов, Там же, стр. 70.
121. З. Р. Баратова, В. В. Пальчевский, К. Д. Ширко, Х. М. Якубов, Там же, стр. 75.

122. В. В. Пальчевский, Х. М. Якубов, ДАН ТаджССР, 6, № 1, 17 (1963).
123. Х. М. Якубов, В. В. Пальчевский, Там же, 7, № 4, 16 (1964).
124. Х. М. Якубов, Е. Я. Оффенгендэн, В. В. Пальчевский, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Душанбе, Изд. Тадж. гос. ун-та, 1972, стр. 52.
125. В. В. Пальчевский, Фан Ты Банг, Вестн. Ленингр. ун-та, 1974, № 4, вып. 1, 116.
126. Б. П. Никольский, А. В. Калямин, В. А. Кувшинов, В. В. Пальчевский, С. Б. Томилов, Х. М. Якубов, ДАН СССР, 217, 107 (1974).
127. Е. Г. Гатилова, М. С. Захарьевский, И. Н. Кузнецова, Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Х. М. Якубов, В кн. Химия в Таджикистане, «Дониши», Душанбе, 1974, стр. 246.
128. Х. М. Якубов, М. А. Исмаилова, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Изд. Тадж. гос. ун-та, Душанбе, вып. 3, 1976, стр. 5.
129. Б. П. Никольский, Е. Я. Калонтарова, М. М. Мансуров, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Х. М. Якубов, Ж. физ. химии, 46, 2333 (1972).
130. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Х. М. Якубов, Е. Я. Оффенгендэн, Е. Я. Калонтарова, ДАН СССР, 200, 128 (1971).
131. В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Х. М. Якубов, Е. Я. Калонтарова, Е. Я. Оффенгендэн, ДАН ТаджССР, 14, № 8, 33 (1971); B. P. Nikolsky, V. V. Palchevsky, A. A. Pendin, H. M. Yakubov, E. Ya. Kalontarova, Proc. XIII Conf. on Coordination Chemistry, Crakow, 1970, p. 137.
132. В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Х. М. Якубов, М. М. Мансуров, И. Г. Шанявский, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Душанбе, Изд. Тадж. гос. ун-та, 1972, стр. 114.
133. Е. Я. Калонтарова, М. М. Мансуров, А. А. Пендин, Х. М. Якубов, в кн. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем, Изд. ЛГУ, Л., 1977, стр. 92.
134. М. М. Мансуров, Там же, стр. 88.
135. Х. М. Якубов, Е. Я. Оффенгендэн, А. Е. Бабаханов, ДАН ТаджССР, 18, № 2, 39 (1975).
136. L. E. Orgel, Nature, 187, № 4736, 504 (1960).
137. И. М. Батяев, В. В. Пальчевский, М. С. Захарьевский, Е. Ф. Стрижев, в кн. Физико-химические свойства растворов, Изд. ЛГУ, Л., 1964, стр. 148.
138. В. И. Кравцов, Л. Я. Смирнова, О. А. Бабищева, Электрохимия, 13, 1487 (1977).
139. А. М. Антонова, Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, в кн. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах, Душанбе, Изд. Тадж. гос. ун-та, вып. 2, 1973, стр. 39.
140. В. Н. Стацик, В. И. Кравцов, Е. А. Мамбетказиев, Электрохимия, 13, 1195 (1977).
141. Б. П. Никольский, Н. М. Окунь, В. В. Пальчевский, Л. И. Старикова, Вестн. ЛГУ, № 4, вып. 1, 10 (1971).
142. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Н. М. Окунь, ДАН СССР, 198, 851 (1971).
143. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Н. М. Окунь, А. М. Антонова, Там же, 199, 111 (1971).
144. Г. Дж. Касиди, К. А. Кун, Окислительно-восстановительные полимеры, «Химия», Л., 1975.
145. G. Manecke, R. Reuter, J. Polymer Science, Polymer Symp., 62, 227 (1978).
146. B. Sansoni, Chem. Techn., 10, 580 (1958).
147. А. В. Кожевников, Электронообменники, «Химия», Л., 1972.
148. А. А. Пендин, Р. А. Абакумова, Электрохимия, 10, 555 (1974).
149. М. А. Трофимов, П. К. Леонтьевская, А. А. Пендин, Б. П. Никольский, ДАН СССР, 212, 378 (1973).
150. Б. П. Никольский, А. А. Пендин, В. В. Пальчевский, Р. А. Абакумова, Электрохимия, 7, 427 (1971).
151. А. А. Пендин, М. А. Трофимов, Б. П. Никольский, ДАН СССР, 219, 1177 (1974).
152. Б. П. Никольский, Ш. К. Норов, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Там же, 221, 868 (1975).
153. А. А. Пендин, М. А. Трофимов, Б. П. Никольский, Электрохимия, 9, 1526 (1975).
154. Ш. К. Норов, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, в кн. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем, Изд. ЛГУ, Л., 1977, стр. 170.
155. А. А. Пендин, М. А. Трофимов, В. В. Хорунжий, Там же, стр. 179.
156. Ш. К. Норов, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Там же, стр. 161.
157. М. А. Трофимов, И. М. Шульц, П. К. Леонтьевская, А. А. Пендин, Там же, стр. 174.
158. Ш. К. Норов, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Там же, стр. 170.
159. А. А. Пендин, М. А. Трофимов, П. К. Леонтьевская, Б. П. Никольский, ДАН СССР, 213, 145 (1973).
160. В. В. Хорунжий, М. А. Трофимов, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, в кн. Ионный обмен и ионометрия, Изд. ЛГУ, Л., вып. 2, 1979, стр. 234.

161. Ш. К. Норов, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, в кн. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем, Изд. ЛГУ, Л., 1977, стр. 145.
162. Р. А. Абакумова, М. В. Кудряшова, В. В. Пальчевский, Г. В. Константинова, Там же, стр. 155.
163. И. И. Борщева, Л. А. Вольф, Ю. К. Кириленко, С. В. Буринский, Р. А. Абакумова, В. В. Пальчевский, Ж. прикл. химии, 43, 2575 (1970).
164. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Р. А. Абакумова, З. Н. Юсупов, И. И. Шамолина, Л. А. Вольф, Х. М. Якубов, ДАН СССР, 197, 1341 (1971).
165. И. И. Шамолина, Л. А. Вольф, А. И. Меос, Р. А. Абакумова, В. В. Пальчевский, Ж. прикл. химии, 46, 1392 (1973).
166. Р. А. Абакумова, Г. Б. Захватеев, В. В. Пальчевский, И. Ю. Сапурина, Л. В. Емец, И. И. Шамолина, Вестн. Ленингр. ун-та, 1976, № 16, вып. 3, 160.
167. В. В. Пальчевский, Р. А. Абакумова, И. И. Шамолина, Л. А. Вольф, Л. А. Белякова, Ш. К. Норов, Ж. прикл. химии, 49, 166 (1976).
168. В. В. Пальчевский, Г. Б. Захватеев, Р. А. Абакумова, И. Ю. Сапурина, в кн. Ионный обмен и ионометрия. Изд. ЛГУ, Л., вып. 1, 1976, стр. 92.

Ленинградский государственный университет
Таджикский государственный университет