

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1966

УДК 543.42

Л. В. ЛЕВШИН, А. П. ГОЛОВИНА, Е. А. БОБРОВСКАЯ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ АНИОНОВ НА РАЗВИТИЕ АССОЦИИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА 6Ж

По концентрационным изменениям спектров поглощения изучено влияние различных анионов на ассоциацию родамина 6Ж в воде и смеси пропилового спирта с CCl_4 . Показано, что в водной среде влияние анионов на этот процесс невелико; напротив, в бинарном растворителе их замена может в широких пределах изменять степень ассоциации молекул красителя в растворах. Обнаруженные эффекты могут быть объяснены, исходя из представления об образовании ионных пар в исследованных растворах.

Введение

Молекулы родаминовых красителей представляют собой органические соли, легко диссоциирующие при растворении в воде. Их окрашенные ионы имеют хромофорные и ауксохромные группы, которые взаимодействуют между собой. По современной теории цветности, именно у таких сложных систем, состоящих из сопряженных π -связей взаимодействующих с циклическими системами π -связей ароматического типа, должна появляться полоса поглощения, расположенная в видимой области [1].

В водной среде, а также в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей многие красители легко ассоциируют между собой [2]. В работах, посвященных изучению этого процесса, рассматривалось лишь взаимодействие окрашенных ионов красителя. Присутствие же в растворе противоположно заряженных неокрашенных ионов обычно во внимание не принималось. Однако такой подход к указанному вопросу является неоправданным. Естественно предположить, что окрашенные и неокрашенные ионы будут взаимодействовать между собой, оказывая существенное влияние на развитие ассоциации и оптические свойства молекул растворенного вещества.

Указанные причины, а также практически полное отсутствие обсуждения этих вопросов в литературе и побудили нас провести настоящее исследование. В статье изучены особенности ассоциации ряда солей родамина 6Ж в воде и в бинарной смеси 10% пропилового спирта с 90% CCl_4 и выявлено влияние аниона на развитие этого процесса.

Получение солей родамина 6Ж. Для проведения настоящего исследования были выделены соли родамина 6Ж с шестью различными анионами (Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , GaCl_4^- , InBr_4^- , TlBr_4^-). Получение этих солей в чистом состоянии, особенно с металлогалогенидными анионами, представляет определенную трудность вследствие соосаждения исходных реагентов — хлорида и бромида родамина 6Ж. Однако, как показали наши опыты, взаимодействие катиона родамина 6Ж с различными анионами существенно зависит от концентрации водородных ионов в растворе. В сильнокислой среде галогенидные соли родамина 6Ж не осаждаются, в то время как соли с металлогалогенидными комплексами выпадают в осадок.

Известно, что родамины, и, в частности, родамин 6Ж, могут существовать в виде однозарядных ($\text{pH}=5-1$) и двузарядных ($[\text{H}^+] \geq 4N$) протонизированных катионов, типа RH^+ и RH_2^{2+} . Причем реакционноспособной формой по отношению к однозарядным анионам является катион RH^+ [3]. По нашим данным, растворимость в воде солей родамина 6Ж с анионами GaCl_4^- , InBr_4^- и TlBr_4^- меньше растворимости хлорида и бромида родамина 6Ж. Поэтому в сильнокислой среде концентрация однозарядных катионов RH^+ достаточна лишь для выделения менее растворимых солей с металлогалогенидными анионами. Эти свойства изученных солей были использованы для получения их в чистом виде.

Сущность разработанного метода состояла в том, что к насыщенному водному раствору хлорида родамина 6Ж постепенно прибавлялась концентрированная HCl или HBr до тех пор, пока образующийся осадок полностью не растворялся в избытке кислоты. К полученному оранжевому раствору приливался кислый раствор, содержащий соответствующий металл в виде анионного комплекса. Выделяющиеся при этом осадки и представляли собой соли родамина 6Ж с металлогалогенидными анионами.

Эти соли были проанализированы на содержание родамина — колориметрическим, металлов — весовым и полярографическим, хлора и брома — весовым аргентометрическим методами. Данные анализа позволили приписать полученным солям формулу RHMеHal_4 , где RH^+ — катион красителя, $\text{Me} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$, $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Остальные соли родамина 6Ж (с анионами Br^- , NO_3^- , ClO_4^-) были получены по методике, описанной в [4].

Ассоциация солей родамина 6Ж в воде

Нами изучались концентрационные деформации длинноволновых полос поглощения растворов солей родамина 6Ж с различными анионами (Cl^- , Br^- , NO_3^- , GaCl_4^- , InBr_4^-). Известно, что эти спектральные изменения дают возможность судить о характере изучаемого процесса ассоциации [2]. Остановимся сначала на водных растворах.

На рис. 1 в качестве примера приведены концентрационные деформации спектров поглощения водных растворов соединений родамина 6Ж с тремя различными анионами — Br^- (рис. 1, а), NO_3^- (рис. 1, б), и InBr_4^- (рис. 1, в). Во всех трех случаях увеличение концентрации исследуемых веществ сопровождается уменьшением длинноволнового максимума поглощения мономеров и ростом коротковолнового максимума, принадлежащего ассоциированным молекулам. Однако приведенные изменения спектров заметно различаются между собой. Вместе с тем следует помнить, что наблюдаемые концентрационные деформации спектров могут быть вызваны не только ассоциационными процессами, но и неодинаковым влиянием среды на полосы поглощения мономеров и ассоциатов [5, 6]. Причем оба процесса часто развиваются одновременно.

Подобная картина наблюдается и в нашем случае. Сравнение полос поглощения мономеров изучаемых соединений ($C = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) показывает, что они заметно отличаются друг от друга. Еще большие различия выявляются при сопоставлении полученных расчетным путем полос поглощения ассоциированных молекул. Поэтому при определении степеней ассоциации растворов исследуемых солей отмеченные спектральные изменения принимались во внимание. На рис. 2 приведены

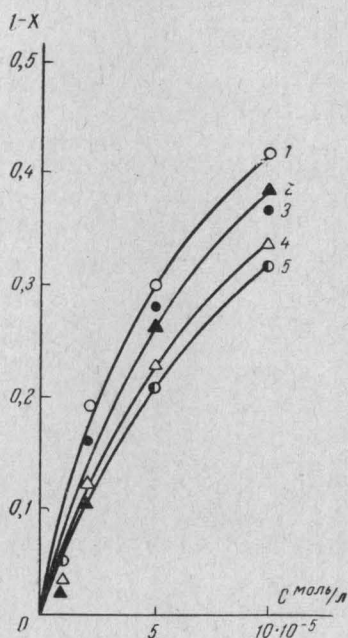
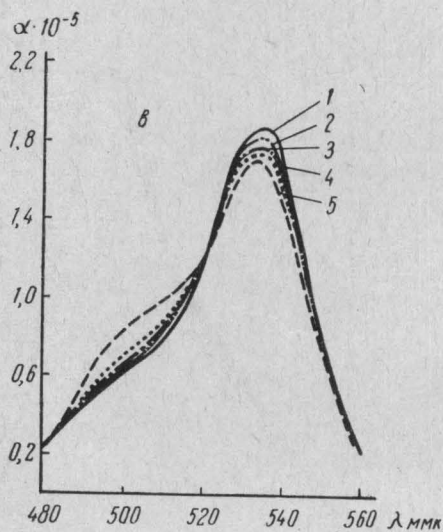
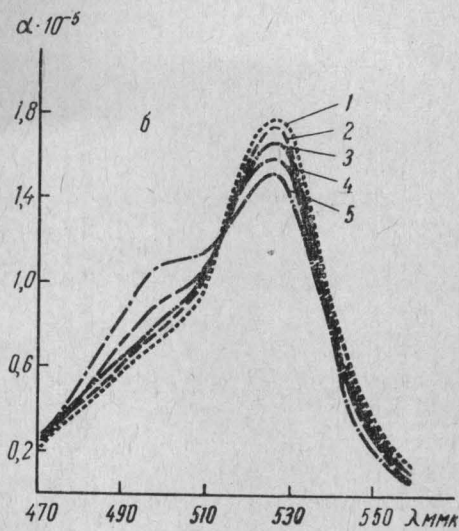
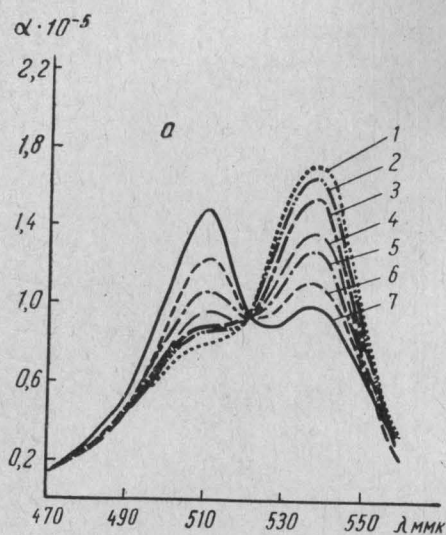
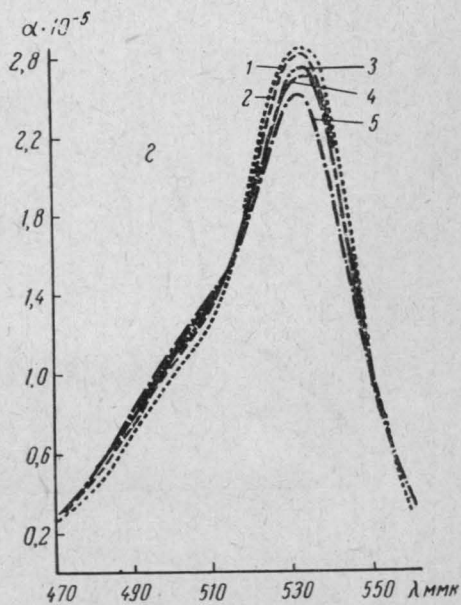
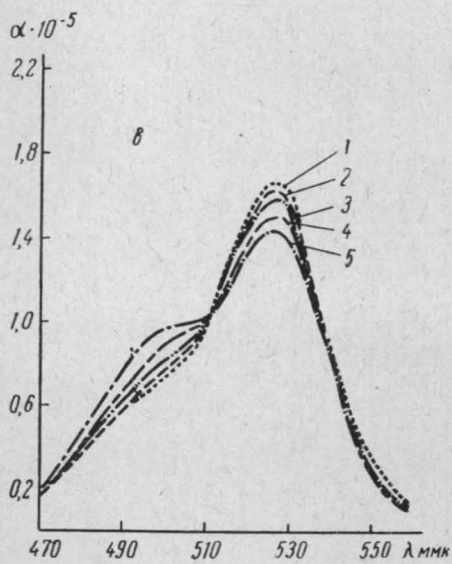
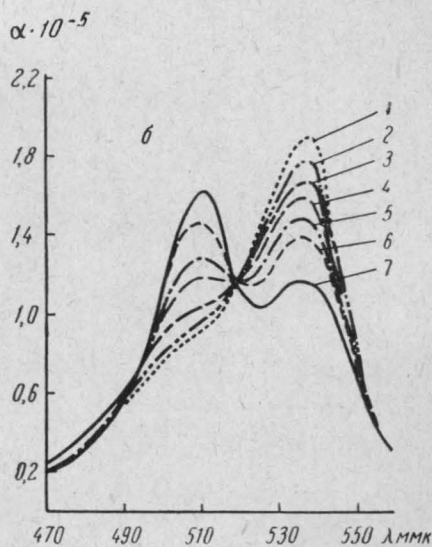
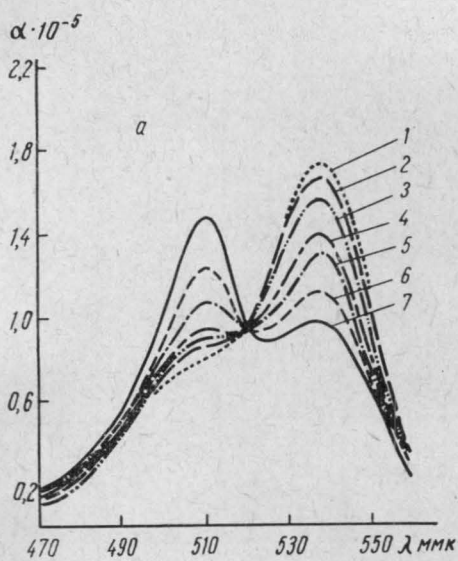


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения водных растворов родамина 6Ж с различными анионами от концентрации. а — RBr, б — RNO_3 , в — $RInBr_4$; 1 — $2,5 \cdot 10^{-6}$, 2 — $1 \cdot 10^{-5}$, 3 — $2 \cdot 10^{-5}$, 4 — $5 \cdot 10^{-5}$, 5 — $1 \cdot 10^{-4}$, 6 — $2 \cdot 10^{-4}$, 7 — $5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$

Рис. 2. Зависимость степени ассоциации водных растворов родамина 6Ж с различными анионами от концентрации: 1 — RCl, 2 — $RGaCl_4$ (\blacktriangle), 3 — RNO_3 (\bullet), 4 — $RInBr_4$, 5 — RBr



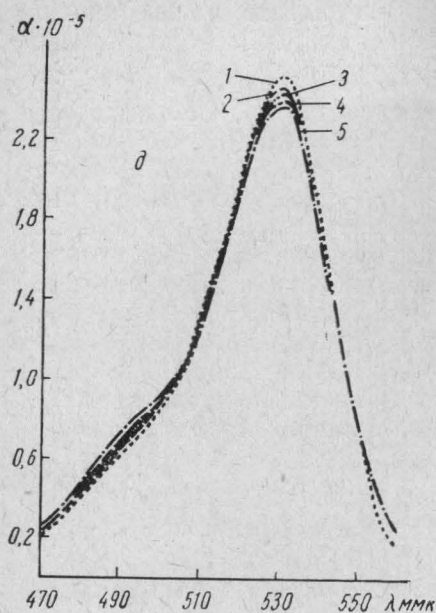


Рис. 3. Зависимость спектров поглощения родамина 6Ж с различными анионами от концентрации в смеси 10% пропилового спирта и 90% CCl_4 : *a*— RCl , *b*— RBr , *в*— RCIO_4 , *г*— RGaCl_4 , *д*— RTICl_4 ; 1— $2,5 \cdot 10^{-6}$, 2— $1 \cdot 10^{-5}$, 3— $2 \cdot 10^{-5}$, 4— $5 \cdot 10^{-5}$, 5— $1 \cdot 10^{-4}$, 6— $2 \cdot 10^{-4}$ 7— $5 \cdot 10^{-4}$, моль·л⁻¹

результаты этих вычислений. Из него видно, что, несмотря на заметные различия в концентрационных деформациях спектров поглощения, степени ассоциации всех пяти соединений в водных растворах близки между собой. Таким образом, как и в случаях, описанных в [6], отмеченные на рис. 1 различия в изменениях спектров обусловлены прежде всего неодинаковым влиянием среды (растворитель + анионы) на полосы поглощения мономеров и ассоциатов красителя. Вместе с тем из рис. 2 следует, что в водных растворах влияние аниона на развитие ассоциации родамина 6Ж невелико.

Ассоциация солей родамина 6Ж в смеси пропилового спирта с CCl_4

Остановимся теперь на особенностях ассоциации соединений родамина 6Ж с семью различными анионами (Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , GaCl_4^- , InBr_4^- , TlBr_4^-) в смеси 10% пропилового спирта с 90% CCl_4 . На рис. 3 в качестве примера приведены некоторые результаты проведенных опытов. Из них следует, что концентрационные деформации спектров постепенно уменьшаются при последовательном переходе от хлорида родамина 6Ж (рис. 3, *a*) к его солям с анионами Br^- (рис. 3, *b*), ClO_4^- (рис. 3, *в*), GaCl_4^- (рис. 3, *г*) и TlBr_4^- (рис. 3, *д*).

Так же, как и в водной среде, полосы поглощения мономеров красителя несколько видоизменяются при замене аниона (рис. 3, $C = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Еще более значительные изменения происходят при этом в полосах поглощения ассоциатов, которые могут быть вычислены на основе данных рис. 3. Однако эти изменения не могут объяснить резких различий в концентрационных деформациях спектров поглощения изученных солей родамина 6Ж. Проведенные вычисления показали, что, в отличие от водной среды, степени ассоциации солей в бинарной смеси существенно различаются между собой. Соответствующие резуль-

таты приведены на рис. 4, из которого видно, что степень ассоциации красителя в бинарном растворителе уменьшается при замене анионов хлора на Br^- , NO_3^- , ClO_4^- и GaCl_4^- . Концентрационные деформации спектров поглощения соединений родамина 6Ж с InBr_4^- и TlBr_4^- настолько незначительны, что не позволяли определить степень ассоциации красителя в бинарном растворителе.

Таким образом, наблюдаемые концентрационные изменения спектров поглощения растворов родамина 6Ж в бинарном растворителе обусловлены не только различной деформацией полос поглощения мономеров и ассоциатов, но и не одинаковым развитием ассоциации этих молекул. В этом случае роль аниона гораздо более значительна, чем в водных растворах. Замена аниона в красителе позволяет в широких пределах изменять степень ассоциации его молекул.

Обсуждение результатов

В работах, посвященных изучению ассоциации красителей в воде, обычно предполагалось, что образующиеся ассоциаты состоят из окрашенных ионов. При этом практически не обсуждался вопрос о том, как могут силы водородной связи или силы Ван-дер-Ваальса оказаться столь значительными, чтобы преодолеть силы кулоновского отталкивания и обеспечить объединение одноименно заряженных частиц. Указанная трудность легко снимается, если предположить, что с увеличением концентрации раствора катионы и анионы красителя сближаются между собой на расстояние их ионных радиусов и образуют ионные пары [4]. Последние могут затем объединяться в димеры или более сложные ассоциаты. Описанные выше опыты показали, что развитие этого процесса во многом зависит от размеров используемых анионов, а также свойств окружающей среды.

Рис. 4. Зависимость степени ассоциации родамина 6Ж с различными анионами от концентрации в смеси 10% пропилового спирта и 90% CCl_4 : 1 — RCl , 2 — RBr , 3 — RNO_3 , 4 — RCO_4 , 5 — RGaCl_4

При растворении хлорида родамина 6Ж в воде первоначально происходит диссоциация его молекул; однако с увеличением концентрации часть ионов объединяется, образуя ионные пары, которые получают возможность ассоциировать между собой. При замене аниона Cl^- на более сложные анионы (металлогенидные комплексы) в водном растворе, благодаря значительным размерам этих анионов и большой диэлектрической постоянной среды, происходит не только диссоциация молекул красителя, но и последующая диссоциация металлогенидных комплексов [7]. В конечном итоге в растворе остаются катионы родамина 6Ж и анионы галогенида (Cl^- или Br^-), которые могут объединяться в ионные пары. Так как размеры и свойства анионов Cl^- и Br^- близки между собой, то и степени ассоциации соответствующих растворов должны быть примерно одинаковыми. Это подтверждается данными рис. 2 и табл., где для всех изученных анионов приведены значения эффективных ионных радиусов [8]. Эти величины являются не

вполне точными для условий нашего опыта, и их следует рассматривать лишь как полуколичественные характеристики изучаемых процессов. В таблице указаны также степени ассоциации (1-X) исследованных красителей при $C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Из табл. видно, что родамин 6Ж с анионом NO_3^- имеет примерно такую же степень ассоциации, как и краситель с анионом Cl^- и Br^- . Это, по-видимому, связано с тем, что величины ионных радиусов Cl^- , Br^- и NO_3^- мало различаются между собой.

№	Анион	Эффективный ионный радиус, Å	Вода ($C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 1-X*	10% пропилового спирта и 90% CCl_4 ($C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 1-X
1	Cl^-	1,81	0,42	0,45
2	Br^-	1,96	0,32	0,38
3	NO_3^-	1,89	0,37	0,32
4	ClO_4^-	2,36	—	0,24
5	GaCl_4^-	(2,43)**	0,40	0,21
6	InBr_4^-	(2,88)**	0,34	—
7	TlBr_4^-	(3,01)**	—	—

* Здесь X—доля молекул красителя, находящихся при данной концентрации раствора в мономерном состоянии.

** Значения ионных радиусов GaCl_4^- , InBr_4^- и TlBr_4^- в литературе отсутствуют. Цифры, приведенные для них в таблице, носят ориентировочный характер, так как получены простым сложением ионных радиусов Ga^{3+} , In^{3+} и Tl^{3+} с ионными радиусами Cl^- и Br^- соответственно [8].

В бинарной смеси органических растворителей, из-за малого значения их диэлектрической постоянной, диссоциации сложных анионов красителя не происходит. Поэтому в этих средах ионные пары образуются между катионами красителя и различными анионами. Самые значительные и вместе с тем близкие между собой степени ассоциации наблюдаются у родамина 6Ж с анионами Cl^- , Br^- и NO_3^- , величины ионных радиусов которых примерно одинаковы. Дальнейшее увеличение ионного радиуса при переходе к анионам ClO_4^- и GaCl_4^- сопровождается одновременным уменьшением ассоциации молекул красителя. Вследствие того, что размеры этих анионов близки между собой, степени ассоциации этих красителей также мало отличаются друг от друга. Еще большее увеличение размеров аниона происходит при переходе к соединениям родамина 6Ж с InBr_4^- и TlBr_4^- , что приводит к дальнейшему уменьшению степени ассоциации молекул красителя.

Отмеченная резкая зависимость степени ассоциации родамина 6Ж в бинарном растворителе от размеров его аниона, по-видимому, связана с тем, что анионы больших размеров создают пространственные затруднения, препятствующие образованию его ассоциатов. Вместе с тем, основываясь на работах В. К. Семенченко, Бьерума и других [9], можно предположить, что в бинарных растворителях вероятность образования ионных пар у исследованных солей родамина 6Ж уменьшается с увеличением размера аниона. Это в свою очередь должно приводить к уменьшению степени ассоциации красителя. Окончательное объяснение указанных закономерностей требует проведения дополнительных экспериментов.

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность Я. Гловацкому, который принимал непосредственное участие в проведении

предварительных опытов, положивших начало настоящему исследованию. Выражаем также благодарность проф. И. П. Алимарину и С. А. Ломоносову за полезное обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955.
2. Лёвшин Л. В. «Изв. АН СССР», сер. физич., 29, 1295, 1965.
3. Чалая З. И. Диссертация. КГУ, 1965.
4. Ramette R., Sandell E. J. Amer. Chem. Soc., 78, 4872, 1956.
5. Бочаров В. Г., Лёвшин Л. В. «Изв. АН СССР», сер. физич., 27, 590, 1963.
6. Бочаров В. Г., Лёвшин Л. В. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 4, 78, 1965.
7. Экстракция в аналитической химии и радиохимии. М., ИЛ, 1961, стр. 297.
8. Некрасов В. Л. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1948, стр. 660.
9. Семенченко В. К. Теория растворов. М., Гостехиздат, 1941.
10. Моррисон Д., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат, 1960, стр. 39.

Поступила в редакцию
30. 12 1964 г.

Кафедра
оптики и
Кафедра
аналитической химии