

*А.Н. Чеботарев, Д.В. Снигур*

## ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМИНОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Методом химической цветотрии изучены кислотно-основные свойства алюминона в водных растворах и определены соответствующие константы ионизации. Предложена вероятная схема диссоциации функционально-аналитических групп алюминона и диаграмма распределения его ионно-молекулярных форм в зависимости от кислотности среды.

Общеизвестно, что при изучении кислотно-основных равновесий в растворах приоритет принадлежит электрохимическим и оптическим методам, поскольку они дают максимум информации об исследуемых химических системах. Метод химической цветотрии (МХЦ) заключается в расчете цветовых характеристик анализируемого объекта на основе имеющихся спектрофотометрических данных [1–4]. Авторами [1,5–7] показаны перспективы использования МХЦ для определения рК в растворах. Возможность цветотрического определения рК в растворах красителей природного происхождения рассмотрена в работах [8,9]. Нами [10] изучена возможность применения функций полного цветового различия для количественного описания кислотно-основных равновесий в модельных водных растворах синтетических красителей, на примере ксиленолового оранжевого. Установлено, что в независимости от цветового пространства (цветовой модели), используемой для расчета полных цветовых различий, полученные величины рК согласуются как между собой, так и с литературными данными, что указывает на их правильность. В настоящей работе в качестве объекта исследования нами был выбран синтетический трифенилметановый краситель алюминон – 4,4'-диоксифуксон-3,3',3''-трикарбоновая кислота, который в практике химического анализа используется как высокочувствительный реагент для определения ряда ионов металлов (Al(III), Fe(III), In(III) и др.) в объектах различной природы [11]. Однако, следует отметить, что не все его функционально-аналитические группы (ФАГ) достоверно охарактеризованы соответствующими величинами рК.

Исходя из вышеизложенного цель данной работы состояла в изучении кислотно-основных равновесий и определении рК алюминона в водных растворах с использованием графического

и расчетного вариантов метода химической цветотрии.

### *Экспериментальная часть*

Кислотно-основные равновесия в водном растворе алюминона изучали спектрофотометрическим и цветотрическим методами. Исходный раствор алюминона с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л готовили путем растворения точной навески красителя в бидистиллированной воде. Растворы с меньшими концентрациями готовили путем разбавления исходного. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», С.-Петербург, РФ) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см в интервале длин волн 380–780 нм. Для определения рК в ряд мерных колб вносили по 10 мл (15 мл – вторая серия) раствора алюминона с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, в каждой создавали соответствующее значение кислотности среды в диапазоне рН 1–14 через единицу значений кислотности. При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений рК дискретность изменения рН уменьшали до 0,25 единицы кислотности. В работе использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», необходимую кислотность создавали растворами сульфатной кислоты и гидроксида натрия, рН контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 на иономере И-130, откалиброванном по стандартным буферным растворам. Использовали следующие ЦФ: X, Y, Z – координаты цвета в системе CIEXYZ; L, A, B – координаты цвета в системе CIELAB; полное цветовое различие ( $\Delta E_{76}$ ); насыщенность цвета (S); удельное цветовое различие (SCD). Необходимые ЦФ исследуемых растворов получали исходя из координат цвета X, Y, Z рассчитанных на основании зарегистрированных спектров светопоглощения с помощью базового программного обес-

печения спектрофотометра. Величины SCD и  $\Delta E_{76}$  определяли по формулам:

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH}, \quad (1)$$

где  $\Delta pH = pH_1 - pH_2$ ;  $\Delta S = |S_1 - S_2|$ ;  $S_1, S_2$  – насыщенность цвета исследуемых растворов при  $pH_1$  и  $pH_2$  соответственно.

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}, \quad (2)$$

где  $\Delta L = L_1 - L_2$ ,  $\Delta A = A_1 - A_2$ ,  $\Delta B = B_1 - B_2$ .

Величины pK определяли с использованием графического и расчетного вариантов МХЦ. В графическом варианте анализировали зависимости цветотметрических функций (SCD и  $\Delta E_{76}$ ) от pH среды, а в расчетном варианте pK определяли согласно выражению:

$$pK = pH_1 + \frac{(pH_2 - pH_1)(\Delta S_1' - \Delta S_1)}{(\Delta S_2 - \Delta S_2') + (\Delta S_1' - \Delta S_1)}, \quad (3)$$

где  $pH_1$  и  $pH_2$  – значения pH вблизи предполагаемого значения pK;  $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S_1', \Delta S_2'$  – изменения величины насыщенности раствора красителя при двух различных концентрациях (1 и 2) в зависимости от того, сдвигается ли равновесие из щелочной среды в кислую или из кислой в щелочную соответственно.

Расчеты и обработку результатов проводили на созданной нами программе «Цветотметрический калькулятор», написанной на языке C#.

Для определения pK спектрофотометрическим методом полученные электронные спектры поглощения обрабатывали с помощью программы SpectroCalc-H<sub>5</sub>A, алгоритм расчета pK в которой основывается на методах итерации и множественного линейного регрессионного анализа по методу наименьших квадратов. Программа пригодна для исследования веществ разной основности – от одно- до пятиосновных даже в случае значительного перекрытия полос в спектрах поглощения отдельных форм [12].

**Результаты и их обсуждение**

По результатам проведенных спектрофотометрических исследований и соответствующих расчетов построены кривые зависимостей (рис. 1, а и 1, б.) цветотметрических функций SCD и  $\Delta E_{76}$  от кислотности среды.

Как видно из рис. 1, а и 1, б, форма представленных кривых в исследуемом диапазоне значений pH указывает на существование шести форм красителя, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды. Нахождением абсциссы каждого максимума получены соответствующие значения pH, численно равные величинам pK ФАГ алюминона в растворе (таблица). Величины pK алюми-

нона определены также с использованием расчетного подхода МХЦ\*.

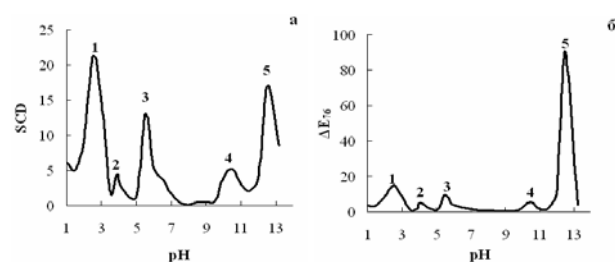
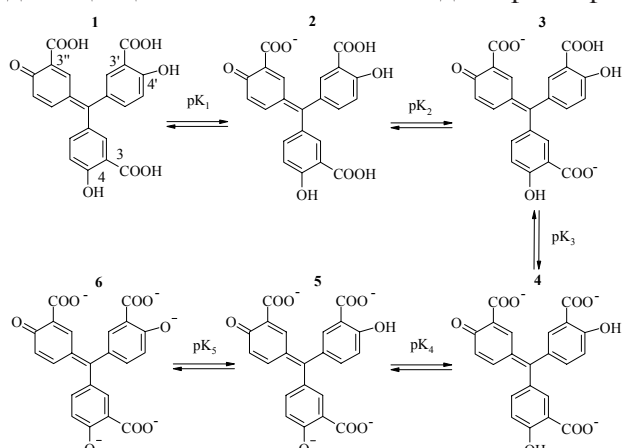


Рис. 1. Изменение величины цветотметрических функций водных растворов алюминона от pH среды: а – удельное различие цвета SCD; б – полное цветовое различие  $\Delta E_{76}$

Как видно из таблицы, величины pK полученные с использованием различных подходов МХЦ (графический (SCD;  $\Delta E_{76}$ ) и расчетный) близки между собой. Сравнение средних по критерию Стьюдента подтверждает отсутствие значимого различия между величинами pK полученными цветотметрическим (МХЦ SCD; МХЦ  $\Delta E_{76}$ ; МХЦ\*) и спектрофотометрическим методами, что указывает на отсутствие систематической ошибки и правильность представленных в таблице результатов. Отметим, что спектрофотометрически не удалось определить pK карбоксильной группы в положении 3, что вероятно связано с близостью спектрофотометрических характеристик двух кислотно-основных форм 2 и 3 согласно приведенной ниже схеме динамического равновесия.

На основании спектрофотометрических и цветотметрических данных, а также квантово-химических расчетов предложена вероятная схема диссоциации ФАГ алюминона в водном растворе:



Как видно по первой ступени диссоциирует 3''-крабокисильная группа, которая находится в орто-положении к электроноакцепторной карбонильной группе и образуется анионная форма 2. Карбоксильные группы в положениях 3 и 3' характеризуются довольно близкими значениями pK (3,9 и 5,5), а их кислотные свойства усиливают, находящиеся в орто-положениях (4 и 4' соответственно) к ним гидроксильные груп-

Константы ионизации алюминона в водных растворах (n=3; P=0,95)

Метод	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	pK <sub>5</sub>
МХЦ SCD	2,50±0,11	3,95±0,13	5,53±0,10	10,51±0,12	12,55±0,13
МХЦ ΔE <sub>76</sub>	2,53±0,12	4,10±0,10	5,52±0,13	10,55±0,11	12,50±0,11
МХЦ*	2,55±0,10	4,05±0,11	5,50±0,12	10,50±0,13	12,45±0,10
СФМ	2,46±0,11	–	5,21±0,10	10,23±0,11	12,44±0,13
Литературные данные [10]	–	3,90; 3,89	–	9,76	13,00; 13,7

Примечание: \* – величины pK, рассчитанные по формуле (3)

пы, проявляющие отрицательный индуктивный эффект. По четвертой ступени, вероятнее всего диссоциирует гидроксогруппа в положении 4. Отрицательный мезомерный эффект может проявлять одно замещенное бензольное кольцо по отношению к другому, что способствует делокализации отрицательного заряда в образующемся при диссоциации гидроксогруппы в положении 4' анионе б и увеличивает его стабильность. Существующие в водном растворе ионно-молекулярные формы (1–6) алюминона находятся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды и могут быть представлены в виде соответствующей диаграммы распределения (рис. 2).

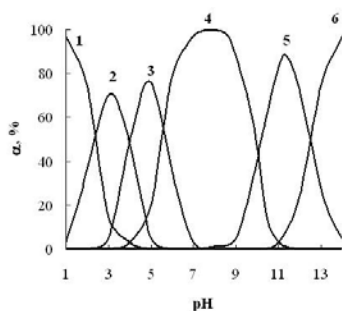


Рис. 2. Диаграмма распределения ионно-молекулярных форм алюминона в водном растворе

Как видно из рис. 2. в узком интервале pH 2–5, в водном растворе алюминона одновременно могут существовать три – четыре его кислотно-основные формы, что значительно затрудняет определение pK, характеризующих равновесия между этими формами, классическими оптическими и электрохимическими методами.

Таким образом, в результате данной работы нами с использованием графического и расчетного вариантов метода химической цветотрии изучены кислотно-основные свойства алюминона в водных растворах и определены соответствующие константы ионизации. Предложена вероятная схема диссоциации ФАГ алюминона и диаграмма распределения его ионно-молекулярных форм в зависимости от кислотности среды. Показаны преимущества метода химической цветотрии перед классическими физико-химическими методами при изучении протолитических равновесий в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry / K. Prasad, S. Raheem, P. Vijayalekshmi, C. Sastri // Talanta. – 1996. – Vol. 43. – № 8. – P.1187-1206.
2. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветотрия. Возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. – 2001. – Вып.70. – № 5. – С.411-428.
3. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. – СПб.: Питер, 2009. – 224 с.
4. Кривошеев М.И., Кустарев А.К. Цветовые измерения. – М.: Энергоиздат, 1990. – 240 с.
5. Barbosa J., Bosch C. Acid-base indicators in N,N-dimethylformamide: chromatic parameters of transition ranges // Talanta. – 1991. – Vol.38. – № 11. – P.1297-1302.
6. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафта-1 в водном и водно-органических растворах // Методы и объекты хим. анализа. – 2009. – Вып.4. – № 1. – С.11-17.
7. Иванов В.М., Цепков М.Г., Фигуровская В.Н. Оптические, цветотрические и кислотно-основные характеристики метилового оранжевого // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2010. – Вып.51. – № 6. – С.445-449.
8. Метод кольориметрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження / О.М. Чеботарьов, І.С. Єфімова, Н.А. Борисюк, Д.В. Снігур. // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Вып.6. – № 4. – С.207-213.
9. Метод химической цветотрии в исследовании протолитических свойств цианидина / Чеботарев А.Н., Снігур Д.В., Гузенко Е.М., Ефимова И.С., Щербакова Т.М. // Вісн. Од. Ун-ту. Сер.: Хімія. – 2012. – Вып.16. – № 4. – С.28-33.
10. Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием функции полного цветового различия / А.Н. Чеботарев, Д.В. Снігур, И.С. Ефимова, Е.В. Бевзюк // Укр. хим. журн. – 2013. – Вып.79. – № 1. – С.18-21.
11. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Compleximetric indicators: characteristics and applications // Pure & appl. chem. – 1983. – Vol.55. – № 7. – P.1137-1230.
12. Совин О.Р., Пацай І.О. Програма "SpectroCalc-H<sub>3</sub>A для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Вып.7. – № 2. – С.74-80.

Поступила в редакцию 11.07.2013