

## ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.633.6

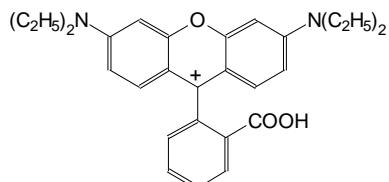
## ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И АССОЦИАТИВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ РОДАМИНА Б В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2002 Ю.В.Холин, Н.О.Мчедлов-Петросян

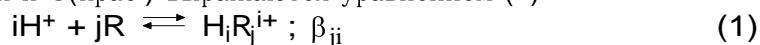
Исследованы протолитические и ассоциативные равновесия в водных растворах родамина Б. Обработка кривых потенциометрического титрования щелочью солянокислой соли красителя в диапазоне концентраций от  $5 \cdot 10^{-4}$  до 0.03 моль/ л, главным образом при ионной силе 0.1 моль/ л ( $\text{NaCl}$  либо  $\text{KCl}$ ), проводилась хемометрическими методами анализа данных путем последовательной модификации моделей равновесных систем с учетом данных спектрофотометрии. Установлено, что ассоциация в водных растворах родамина Б не ограничивается образованием димеров ( $\text{R}_2$ ,  $\text{HR}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$ ). С повышением концентрации красителя происходит изменение состава доминирующих частиц: от мономеров и димеров в наиболее разбавленных растворах до, по крайней мере, тримеров в более концентрированных. Добавки  $\beta$ -циклогексстрина значительно подавляют процессы ассоциации родамина Б. Определены наиболее вероятные значения констант равновесия реакций  $i\text{H}^+ + j\text{R} \rightleftharpoons \text{H}_i\text{R}_j^{i+}$ .

Растворы органических красителей уже более столетия являются предметом многочисленных и разнообразных физико-химических исследований. Уникальные спектрально-люминесцентные свойства некоторых красителей, например, родаминов, сделали их особенно распространенными в качестве кислотно-основных и редокс индикаторов [1,2], меток, проб и зондов при исследовании различных объектов, включая биологические [3], а также в сенсорах [4], в том числе полученных на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт [5]. Уже в ранних работах обнаружилось, что в воде крупные молекулы и ионы красителей в той или иной мере склонны к ассоциации (агрегации, полимеризации) [6]. Известны даже случаи образования больших агрегатов (мицелл) в растворах некоторых красителей, например, конго красного и бензопурпурина; такие системы, наподобие гидрозолей, коагулируют под действием электролитов [7]. Здесь речь идет не о малорастворимых красителях, применяемых в виде коллоидных дисперсий и называемых поэтому «дисперсными», а о водорастворимых красителях, образующих агрегаты благодаря гидрофобным,  $\pi-\pi$  электронным и прочим взаимодействиям [8]. Большинство красителей в водных растворах показывают отклонения от закона Бугера-Бера уже при концентрациях порядка  $10^{-4}$  моль/ л; множество работ посвящено исследованию ассоциации красителей при помощи спектрофотометрии и других методов [2,8-10]. Между тем, в ряде случаев, например, в лазерной технике, применение концентрированных растворов красителей (в частности, родаминовых) необходимо.

Судя по литературным данным [2,8-10], красителям, в отличие от водных растворов дифильных коллоидных ПАВ, свойственна не коллективная (кооперативная), а ступенчатая ассоциация, которая на первоначальной стадии приводит к образованию двойников (димеров), тройников (тримеров) и т.п. Поэтому нам казалось важным понять состояние красителей в промежуточной области между предельно разбавленными и концентрированными растворами. Настоящая работа посвящена потенциометрическому и спектрофотометрическому исследованию состояния родамина Б в воде в диапазоне концентраций С(крас.) от  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/ л до 0.03 моль/ л. Строение красителя представлено ниже в виде катиона  $\text{HR}^+$ , образующегося в растворах при диссоциации соли  $\text{HRCI}$ :



В отличие от многих других широко используемых родаминов, таких, например, как родамины 6Ж и 3Б, родамин Б вступает в кислотно-основные взаимодействия в водных растворах не только в области  $pH < 1.7$  (протонирование атомов азота [11]), но и в менее кислой среде – благодаря наличию карбоксильной группы. Диссоциация последней ведет к образованию цвиттериона  $R^\pm$ , в виде которого главным образом и существует в водном растворе нейтральная форма  $R$ . В общем виде превращения в растворах родамина Б в зависимости от кислотности среды и С(крас.) выражаются уравнением (1):



Поэтому применявшаяся ранее для описания равновесия ( $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$ ) константа диссоциации  $K_{a0}$  [11] равна  $\beta_{11}^{-1}$ . Хотя в водном растворе полосы поглощения форм  $HR^+$  и  $R^\pm$  разрешены довольно слабо ( $\lambda_{max} = 556\text{-}557$  нм и  $553\text{-}554$  нм, соответственно, при практически одинаковой интенсивности поглощения), это оказывается достаточным для определения значения  $\lg\beta_{11}$  при помощи спектрофотометрического метода ( $\lg\beta_{11} = pK_{a0} = 3.22$  [11]; термодинамическое значение при ионной силе  $I \rightarrow 0$ ). Исследование можно проводить в буферных растворах или в растворах  $HCl$ , причем С(крас.) не превышает  $10^{-5}$  моль/ л. Сводка значений  $\lg\beta_{11}$ , полученных разными авторами и различными методами, представлена в таблице 1. Значения  $\lg\beta_{11}$ , полученные при помощи

**Таблица 1.** Значения  $\lg\beta_{11}$  ( $\equiv pK_{a0}$ ) родамина Б в воде и в неводных средах (18-25 °C)

$\lg\beta_{11}$	Растворитель	Метод	Ссылка	Примечания
3.2	вода	спектрофотометрия	12	$I \rightarrow 0$
3.37	—«—	—«—	12 <sup>a</sup>	$I = 1.0$ моль/ л ( $KCl$ )
3.4	—«—	потенциометрия	12	$C(\text{крас.}) = 0.005$ моль/ л
3.5	—«—	—«—	12	$C(\text{крас.}) = 0.005$ моль/ л, $I = 0.05$ моль/ л ( $KCl$ )
4.1	—«—	—«—	12	$C(\text{крас.}) = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/ л, $I = 0.05$ моль/ л ( $KCl$ )
4.1	—«—	—«—	13	$C(\text{крас.}) = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/ л
3.2	—«—	—«—	14	$C(\text{крас.}) = 0.001$ моль/ л
3.25	—«—	не указан	15	не указаны
3.0	—«—	спектрофотометрия	16	—«—
3.1	—«—	—«—	17	—«—
3.22	—«—	—«—	11 <sup>b</sup>	$I \rightarrow 0$
3.20	—«—	распределение <sup>b</sup>	18	$I \rightarrow 0$
3.36	—«—	—«—	18	$I = 0.1$ моль/ л ( $KCl$ )
3.2	50% этанола	спектрофотометрия	14	безбуферная система
4.6	—«—	—«—	14	буферная система
5.66	90% метанола	—«—	19	$I \rightarrow 0$
7.6	метанол	—«—	20	
7.42	—«—	—«—	21	$I \rightarrow 0$
5.79	91.4 % этанола	—«—	22	$I \rightarrow 0$
8.7	этанол	—«—	20	
8.7	—«—	—«—	23	$I \rightarrow 0$
5.94 <sup>г</sup>	64% 1,4-диоксана	—«—	24	$I \rightarrow 0$
6.47 <sup>г</sup>	90% ацетона	—«—	19	$I \rightarrow 0$
5.60 <sup>г</sup>	91.3% ДМСО	—«—	25	$I \rightarrow 0$

<sup>a</sup> Представления о высокой устойчивости ионных ассоциатов катионов  $HR^+$  и  $H_2R^{2+}$  с неорганическими анионами, выдвинутые в работе [12], не подтвердились [11,18,22,36]. <sup>b</sup> Имеются данные о  $pK_{a0}$  ( $= \lg\beta_{11}$ ) в широком интервале  $I$  [11]. <sup>b</sup> система вода / н-гексан. <sup>г</sup> Здесь доля молекул  $R$ , существующих в виде  $R^0$ , значительна, и  $pK_{a0} = pK_{\pm,\text{COOH}} - \lg(1 + K_T)$ , где  $pK_{\pm,\text{COOH}}$  соот-

ветствует равновесию ( $\text{HR}^+ \rightleftharpoons \text{R}^\pm + \text{H}^+$ ) [19,22,24,25,36,37]; в прочих случаях  $pK_{a0} = p\text{k}_{\pm,\text{COOH}}$ .

потенциометрического метода, по необходимости определены при гораздо более высоких **C**(крас.), причем из-за явления ассоциации (димеризации) применение стандартной методики приводит к сильному различию значений  $\lg\beta_{11}$ , полученных при разных концентрациях [12-14], и к “дрейфу” вычисляемых значений  $\lg\beta_{11}$  вдоль кривой титрования [18]. Таким образом, здесь ассоциация красителя является фактором, затрудняющим потенциометрическое исследование кислотно-основного равновесия.

Спектрофотометрическому исследованию димеризации родаминов в воде посвящен ряд работ [11,12,26-28]. В последние десятилетия появились утверждения об образовании не только димеров, но и тримеров (в этанольных растворах) [29]. Особенности строения родамина Б позволяют, создавая щелочную среду, полностью переводить катион красителя  $\text{HR}^+$  в хорошо растворимый в воде цвиттерион  $\text{R}^\pm$ , предотвращая тем самым выпадение осадков  $\text{HR}^+\text{X}^-$  при добавлении солей. Это, в свою очередь, позволяет целенаправленно воздействовать на состояние красителя, например, полностью переводить его в димер уже при **C**(крас.) порядка  $10^{-4}$  моль/ л [26]. В таблице 2 представлены некоторые значения константы димеризации  $\beta_{20}$  при высоких значениях *I*, создаваемых инертными солями<sup>1</sup>.



**Таблица 2.** Константы димеризации цвиттерионной формы **R** родамина Б [26]; 20 °C

<i>I</i> , моль/ л	— <sup>a</sup>	1.0 (KCl)	3.9 (LiCl)	4.6 (NaClO <sub>4</sub> )	9.7 (LiCl)
$\lambda_{\max}$ ( <b>R</b> ), нм <sup>b</sup>	553-554	555	557	556	559
изосбест. точка, нм	532	533	535	533	539
$\lg\beta_{20}$ ( $\pm 0.05$ )	3.31 <sup>b</sup>	3.36	4.00	4.40	5.17

<sup>a</sup> Добавки NaOH для создания pH 10-12 – во всех системах. <sup>b</sup> Коэффициент молярного поглощения мономера в максимуме:  $\epsilon(\text{R}) = (106-108) \times 10^3$  л см<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> 25 °C.

Типичный спектр димера **R**<sub>2</sub> имеется на рис.1а. Судя по данным некоторых работ [11,12,17], катион  $\text{HR}^+$  тоже может димеризоваться в воде. Варьирование концентрации красителя при pH 1.8-2.0 также приводит к появлению типичной полосы димера, но  $\lambda_{\max}$  уже не 524 нм, как у формы **R**<sub>2</sub> [11,26], а 526-527 нм (рис.1б). В разбавленных растворах при этом максимум лежит также не при 553-554 нм (как у формы **R**), а при 556-557 нм.

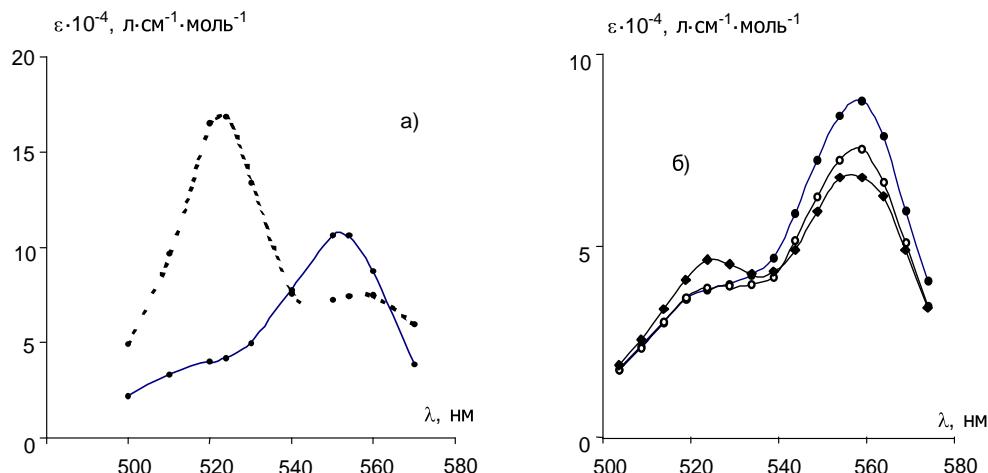


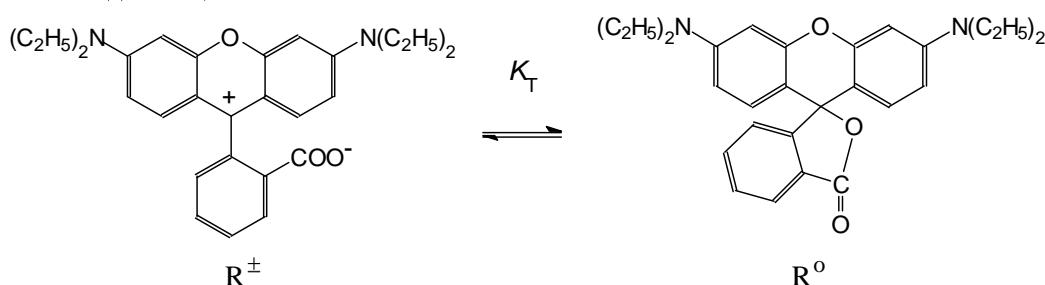
Рис.1. а): Спектры мономера **R** (сплошная кривая) и димера **R**<sub>2</sub> (пунктир) родамина Б в 4.6 моль/ л растворе NaClO<sub>4</sub>, pH 10-11; б): спектры родамина Б при pH 2 (HCl) при концентрациях красителя  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/ л,  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/ л и  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/ л.

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем размерности констант не указаны; использовалась шкала концентраций моль/л.

Преобладает форма  $\text{HR}^+$ , а доля частиц  $\text{H}_2\text{R}^{2+}$  не превышает 3%. Если применить обычную методику расчета [26], то оценка константы равновесия  $2\text{HR}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{R}^{2+}$  получается равной  $(1.6 \pm 1.1) \times 10^3$  [30], что подтверждено опубликованным впоследствии значением  $(1.4 \cdot 10^3)$  [17]. При  $\text{pH} 1.3$  и  $I = 1.0$  ( $\text{KCl}$ ) было найдено значение 526 [12].

Ранее [18,30] нами была высказана гипотеза об образовании, наряду с димерами катиона, еще и частиц  $\text{HR}_2^+$ . Образование подобных комплексов между основанием и его протонированной формой, равно как и между кислотой и ее анионом, характерно прежде всего для диполярных аprotонных растворителей, например, для ацетонитрила [31]. Но и в воде давно установлено образование частиц  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\cdots\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5$  и  $\text{HF}\cdots\text{F}$  [32].

Добавление органических растворителей к воде резко ослабляет димеризацию родамина Б за счет сольватации ионов и молекул красителя; при этом разрешение полос форм  $\text{HR}^+$  и  $\text{R}^\pm$  улучшается. Значения  $\lg\beta_{11}$  ( $\equiv \text{p}K_{a0}$ ) определены в ряде растворителей (табл.1), где нейтральная форма может существовать уже не только в виде цвиттериона  $\text{R}^\pm$ , но и в виде бесцветного лактона  $\text{R}^0$ .



Равновесие ( $\text{R}^\pm \rightleftharpoons \text{R}^0$ ) в органических растворителях многократно исследовалось [15,19,21-25,33-36]. В воде преобладает таутомер  $\text{R}^\pm$ . По нашим оценкам, значение  $K_T$  в воде равно 0.01–0.005 [35], в метаноле – 0.1 [21], в 90%-ном водном ацетоне – 17 [10], в 91%-ном водном ДМСО – 59 [25], в хлороформе, насыщенном водой, – 90 [36]).

В спиртах концентрационные изменения спектра родамина Б (в области  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л) некоторые авторы относят за счет димеризации [37,38], однако имеются убедительные доказательства того, что с разбавлением происходит диссоциация ( $\text{HR}^+ \rightleftharpoons \text{R} + \text{H}^+$ ) [39,40], а димеризация в спиртах выражена слабо [19,41] и становится заметной лишь при концентрации 0.01 моль/л [41]. Еще менее вероятно, чтобы варьирование С(крас.) или введение в тот или иной растворитель  $\text{R}$  вместо  $\text{HRCI}$  могло бы повлиять на положение таутомерного равновесия [33]. Скорее всего, в малополярных растворителях имеет место неполная диссоциация соли  $\text{HRCI}$  или/ и кислоты  $\text{HR}^+$ . Учет таутомерии в водном растворе излишен, но он часто необходим при интерпретации значений  $\lg\beta_{11}$  в неводных средах (табл.1). В целом значительное повышение  $\lg\beta_{11}$  при переходе от воды к водно-органическим смесям, прежде всего к таким, где доля  $\text{R}^0$  еще невелика, согласуется с типом заряда кислотно-основной пары  $+/\pm$  [19,21-25,35,36] и со свойствами группы  $\text{COOH}$ , подтверждая тем самым биполярный характер частицы  $\text{R}^\pm$ . Ниже речь пойдет лишь о водных растворах, для которых обозначения  $\text{R}$  и  $\text{R}^\pm$  эквивалентны.

Мы предположили, что наличие осложнений при вычислении  $\lg\beta_{11}$  упрощенными способами из данных  $\text{pH}$ -метрического титрования в воде может быть использовано как источник информации о процессах ассоциации (в простейшем случае – димеризации). В настоящем сообщении излагаются результаты исследования ассоциации родамина Б по данным титрования соли  $\text{HRCI}$  щелочью, путем построения моделей равновесий методами количественного физико-химического анализа (КФХА) [42].

### Экспериментальная часть

Препарат родамина Б (солянокислая соль,  $\text{HRCI}$ ) был хроматографически чистый, уже использовавшийся в предыдущих исследованиях [11,19,21-26,35,36]. Соли квалификации

«х.ч.» дополнительно очищались перекристаллизацией. Стандартный раствор  $\text{NaOH}$ , приготовленный из насыщенного бескарбонатного раствора едкого натра и стандартизованный по дважды перекристаллизованной адипиновой кислоте, был защищен от контакта с атмосферным  $\text{CO}_2$ .  $\beta$ -Циклодекстрин был производства фирмы Хиноин (Венгрия); при расчете его концентраций в растворе принимали, что препарат содержит 9 молекул воды на 1 молекулу макроцикла. Значения  $\text{pH}$  определяли при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом, против насыщенного хлорсеребряного или каломельного электродов; соединительный мостик заполнялся насыщенным раствором  $\text{KCl}$  (в отдельных опытах – 1 моль/ л  $\text{KCl}$ ); контакт – через шлиф. Цепь градуировалась по стандартным буферным растворам с  $\text{pH}$  1.68, 4.01 и 6.86. Водородная функция стеклянных электродов (ЭСЛ-63-07, ЭСЛ-43-07) соответствовала теоретической. Не считая предварительных опытов, всего при различных концентрациях красителя (от  $5 \cdot 10^{-4}$  до 0.03 моль/ л) и щелочи (от  $1 \cdot 10^{-3}$  до 0.03 моль/ л) было проведено 55 титрований. В ряде случаев титрования велись в присутствии солей ( $\text{NaCl}$ , реже  $\text{KCl}$ ), причем суммарные значения  $I$  были 0.05, 0.08 или 0.1 моль/ л; более высокие концентрации ионов хлора могут вызывать осаждение красителя в виде  $\text{HRCI}$ . Результаты хорошо воспроизводились; равновесия устанавливаются практически мгновенно, а длительный контакт растворов со стеклянными поверхностями приводит в неблагоприятных случаях к адсорбции до 5% красителя за 3 часа. Спектры поглощения были измерены ранее [11,22], дополнительные измерения проведены на приборе СФ-46; во всех случаях шкала длин волн проверялась по ртутной лампе, а шкала пропускания – по набору стандартных нейтрально-серых светофильтров.

### Подход к моделированию равновесий

Построение моделей равновесных систем проводили методом КФХА [42]. Задача КФХА – определить число сортов, стехиометрический состав и константы устойчивости комплексов. Измеряют зависимость некоторого свойства равновесной системы (спектропоглощения раствора, концентрации или активности одной из химических форм, электропроводности, коэффициент распределения компонента между фазами и т.п.) от ее начального состава (зависимости «состав – свойство»):

$$A_{lk} = \zeta(\lambda_l, n_k). \quad (3)$$

где  $A$  – измеряемое свойство равновесной системы,  $k$  – номер исследуемой смеси,  $1 \leq k \leq N$ ,  $N$  – число изученных смесей,  $\lambda$  – аналитическая позиция (например, длина волны поглощаемого света для метода многоволновой спектрофотометрии),  $l$  – номер аналитической позиции,  $1 \leq l \leq \Lambda$ ,  $\Lambda$  – общее число аналитических позиций (каналов одновременного измерения свойств равновесной системы),  $n_k$  – вектор исходных (известных по условиям смешивания) количеств вещества реагентов в  $k$ -й исследуемой смеси,  $\zeta$  – функция, вид которой определяется особенностями изучаемой системы и выбранным экспериментальным методом.

Построение модели равновесной системы включает:

- получение первичных данных КФХА – измерение зависимости состав – свойство;
- структурную идентификацию модели [43] – задание такого вида функции  $\zeta$  в уравнении (3), связывающем начальный состав системы с измеряемыми равновесными характеристиками  $A$ , что имеющие физический смысл параметры будут подгоночными;
- параметрическую идентификацию модели [43] – нахождение неизвестных (подгоночных) параметров из условия «наилучшего» описания зависимости (3) моделью;
- проверку адекватности модели [43] и ее пересмотр в случае неадекватности эксперименту;
- верификацию модели или дискриминацию нескольких адекватных моделей [43].

В случае исследования равновесий в растворах методами  $\text{pH}$ -метрии и спектрофотометрии структура модели задается неявно с помощью трех групп уравнений: связи измеряемых свойств  $\mathbf{A}$  с равновесным составом; материального баланса; закона действия масс (ЗДМ). Если аппроксимируемым свойством  $\mathbf{A}$  выступают оценки активностей ионов водорода  $h = 10^{-\text{pH}}$ , рассчитывают смешанные константы равновесия. Если же модели ап-

проксимируют равновесные концентрации  $[H^+] = 10^{-pH} \cdot f_H^{-1}$ , где  $f_H$  – коэффициенты активности ионов водорода, результатом КФХА станет определение концентрационных констант.

Параметрическая идентификация предполагает решение двух относительно самостоятельных задач. Одна состоит в определении дискретных переменных модели – числа сортов и стехиометрического состава присутствующих в системе химических форм. Решая вторую, находят непрерывные переменные – неизвестные константы устойчивости и, возможно, факторы интенсивности (такие, как молярные коэффициенты поглощения).

В настоящей работе для нахождения числа сортов и стехиометрического состава продуктов реакций в растворах родамина Б воспользовались методом «последовательной коррекции пробных моделей» [44]. Опишем кратко применение метода для случая, когда экспериментально определяемой характеристикой системы выступают равновесные концентрации некоторого реагента  $[M]$ . Сначала формулируют пробную гипотезу о реакциях в системе, рассчитывают для нее неизвестные константы равновесия, равновесные концентрации реагентов во всех экспериментальных точках, находят взвешенные невязки  $\xi_k = w_k^{1/2} \cdot \Delta_k$ , где  $k$  – номер экспериментальной точки,  $\Delta_k = [M]_k^{\text{выч}} - [M]_k^{\text{эксп}}$ ,  $w_k = \sigma^2(\Delta_k)$  – статистический вес  $k$ -го измерения,  $\sigma^2(\Delta_k)$  – дисперсия  $\Delta_k$ , и проверяют адекватность модели. Для адекватной модели взвешенные невязки  $\xi_k$  – величины порядка единицы [45]. Если статистические критерии выявили неадекватность пробной модели эксперименту, изучают области плана эксперимента с большими абсолютными значениями невязок  $|\xi_k|$ .

Чтобы компенсировать большие невязки  $\xi_k$ , модель дополняют новой химической формой  $L_{new}$ . Стехиометрический состав  $L_{new}$  определяют без дополнительных вычислений, исследуя лишь равновесный состав, рассчитанный для пробной модели. Запишем в канонической форме [44] реакции получения частиц  $M$  и новой формы  $L_{new}$  из преобладающих компонентов (ПК)  $B_j$ :

$$\sum_{j=1}^Y v_{M,j} B_j = M, \quad (4)$$

$$\sum_{j=1}^Y v_{L_{new},j} B_j = L_{new}. \quad (5)$$

Если в системе присутствует  $Z$  химических форм, между которыми происходит  $r$  реакций, число компонентов  $Y = Z - r$ , а в число преобладающих компонентов включают  $Y$  реагентов с наибольшими равновесными концентрациями, из которых по реакциям вида (4,5) можно получить все присутствующие в системе химические формы. Пополнение модели формой  $L_{new}$  уменьшит невязку  $\xi$ , если знак суммы

$$G = \sum_{j=1}^Y v_{M,j} v_{L_{new},j} / [B_j] \quad (6)$$

совпадает со знаком исправляемой невязки  $\xi$  [44]. Таким образом, обнаружив неадекватность пробной модели, необходимо 1) найти на зависимости состав – свойство области с большими невязками  $\Delta_k$  и одинаковыми наборами ПК; 2) дополнить модель такой новой химической формой  $L_{new}$ , чтобы во всех точках выбранной области плана эксперимента знаки сумм  $G$  совпадали со знаками исправляемых невязок. Реакция образования  $L_{new}$  компенсирует большие невязки в области с одним набором ПК, но мало влияет на описание эксперимента в областях с другим выбором преобладающих компонентов.

Характеризуя задачу расчета непрерывных переменных, следует указать, что зависимости «состав-свойство» (3) заданы таблично, аргументы и отклики содержат погрешности, причем доступна информация лишь о «типовых» погрешностях экспериментальных

величин, и расчет параметров превращается в математически некорректную задачу. Как результат, возможно включение в модели избыточных химических форм, неверный выбор критерия рассогласования модели с экспериментом, ошибочное оценивание доверительных интервалов параметров, некритическое оценивание адекватности модели и другие дефекты, существенно снижающие достоверность построенных моделей равновесных систем.

Необходимость исследования в настоящей работе довольно концентрированных растворов родамина Б обусловила выбор метода pH-метрического титрования, которому в полной мере свойственны указанные выше недостатки. Для того чтобы максимально повысить достоверность информации, получаемой при обработке кривых титрования, на этапах расчета неизвестных констант устойчивости, проверки адекватности модели и оценки значимости параметров нами привлечены методы теории анализа данных: в качестве дополнения к традиционному МНК – робастные М-оценки Хьюбера; перекрестная оценка достоверности моделей (кросс-валидация), сингулярный анализ, комбинирование локальных и глобальных критериев адекватности модели. Подробное описание использованных расчетных методов и компьютерной программы CLINP 2.1 приведено в работах [43,46,47].

Для оценки адекватности моделей использовали глобальный критерий  $\chi^2$ , внеся в него необходимые корректизы в случае применения М-оценок [48]. Адекватной признавали модель, для которой при числе степеней свободы  $f = N - z$  справедливо неравенство

$$\chi_{\text{эксп}}^2 = s_0^2 \cdot f < \chi_f^2(\alpha). \quad (7)$$

где  $z$  – число неизвестных параметров модели, остаточная дисперсия

$$s_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{k=1}^N \xi_k^2, \quad (8)$$

$\chi_f^2(\alpha)$  – 100· $\alpha$ -процентная точка распределения  $\chi^2$  для  $f$  степеней свободы при заданном уровне значимости  $\alpha = 0.05$  [49].

Дополнительно использовали перекрестную оценку достоверности моделей (кросс-валидацию) [50]. Из множества  $N$  экспериментальных точек отбрасывали  $g$ -е измерение, рассчитывали по оставшимся данным подгоночные параметры, находили с его помощью значение  $A_k^{\text{расчет}}$  и взвешенную невязку кросс-оценивания  $d_g = w_k \cdot (A_k^{\text{расчет}} - A_k^{\text{эксперимент}})$ . Расчеты выполняли для всех  $N$  возможных разбиений множества экспериментальных точек и находили дисперсию кросс-валидации

$$\tilde{s}_0^2 = \frac{1}{N-z} \sum_{g=1}^N d_g^2 \quad (9)$$

Если дисперсия кросс-валидации незначительно превышает остаточную дисперсию, это доказывает устойчивость найденных оценок параметров и служит весомым аргументом в пользу построенной модели. Важное свойство кросс-валидации – способность выявлять «риск-параметры», определенные по измерениям всего в одной или немногих экспериментальных точках («точках разбалансировки»): если в одной или нескольких экспериментальных точках взвешенная невязка кросс-валидации намного превышает другие невязки  $|d_g|$ , в плане эксперимента присутствует точка разбалансировки, а резкое изменение одного из искомых параметров при ее отбрасывании и выявляет риск-параметр.

### Результаты и их обсуждение

После публикации наших результатов [26] появились сообщения об обнаружении в относительно концентрированных растворах родамина Б, наряду с мономерами и димерами, еще и тримеров, правда, в спиртовых средах [29]. Поэтому ранее опубликованные спектрофотометрические данные [26] были дополнительно обработаны методом построения равновесной модели. При  $C(\text{крас.})$  от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $9 \cdot 10^{-4}$  моль/ л, pH 10-11, в отсутствие

фонового электролита обработкой данных при 554 и 524 нм найдено:  $\lg\beta_{20} = 3.275$  ( $0.08)^2$ ,  $\epsilon(R_2) \times 10^{-3} = 93$  (4) и 225 (6) л см $^{-1}$  моль $^{-1}$ , соответственно.

Для мономера значения  $\epsilon(R) \times 10^{-3}$  равны 108 и 40, соответственно. Таким образом, подтверждается результат, полученный ранее (табл.2). При этом модель, включающая лишь мономеры и димеры, успешно описывает эксперимент. При  $C(\text{крас.})$  от  $6 \cdot 10^{-5}$  до  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/ л, при pH 10-11 и  $I = 1.0$  моль/ л (KCl) аналогичная процедура привела к значению  $\lg\beta_{20} = 3.25$  (0.08), также без привлечения более сложных частиц.

При моделировании равновесий в более концентрированных растворах (рис.2) термодинамические значения  $\lg\beta_{11} = 3.22$  и  $\lg\beta_{20} = 3.25$  (при  $I = 0.1$  М: 3.30 и 3.30, соответственно), найденные ранее по спектрофотометрическим данным [11,26], считали известными точно. Впрочем, варьирование  $\lg\beta_{11}$  и  $\lg\beta_{20}$  в пределах  $\pm 0.3$  практически не сказывалось на результатах моделирования равновесий в концентрированных растворах вследствие малого выхода форм  $HR^+$  и  $R_2$ .

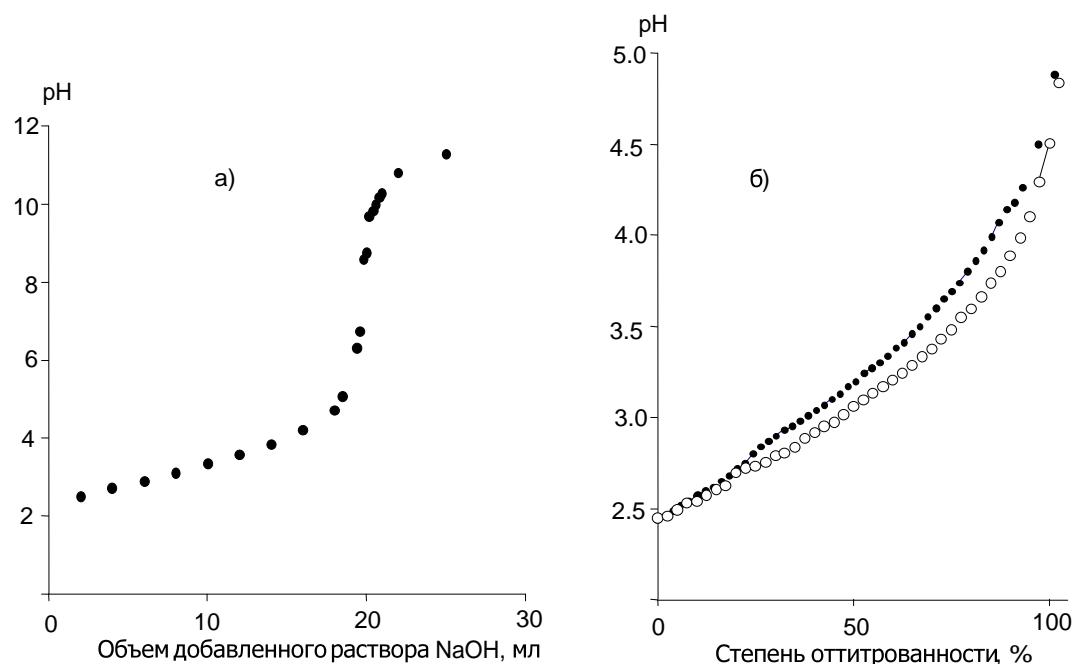


Рис.2. (а): Кривая титрования 20 мл 0.01958 моль/ л раствора родамина Б (HRCI) раствором NaOH той же концентрации; (б): кривые титрования 0.0039 моль/ л раствора родамина Б раствором NaOH той же концентрации в присутствии  $\beta$ -циклогексстрина (сплошные кружки) и в его отсутствие (полые кружки).

Рассмотрим последовательно типичные примеры обработки данных в различных диапазонах  $C(\text{крас.})$ . В качестве аппроксимируемого моделиями свойства равновесной системы выбраны оценки равновесных концентраций ионов водорода  $[H^+]$ . При вычислении  $[H^+] = 10^{-pH} \cdot f_H^{-1}$  использованы экспериментальные значения pH и значения  $f_H$ , заимствованные из монографии [51] (для 0.1 моль/ л растворов фоновых электролитов NaCl и KCl значения  $f_H$  равны 0.85 и 0.83, соответственно). Назначая статистические веса  $w_k$ , принимали, что стандартные относительные отклонения  $\sigma_r([H^+]) = 0.069$ , что соответствует стандартным отклонениям измерения pH  $\sigma(pH) = 0.03$ . При расчетах, если это не оговорено особо, неизвестные параметры вычисляли нелинейным МНК.

**Титрование разбавленных растворов.** Рассмотрим прежде всего равновесия в растворе с начальной концентрацией HRCI  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/ л (фоновый электролит: 0.1 моль/ л NaCl). В исходной модели список допустимых химических форм ограничили реагентами  $H^+$ ,  $HR^+$ ,  $R$ ,  $R_2$  и рассчитывали единственный параметр –  $\lg\beta_{11}$  ( $H^+ + R \rightleftharpoons HR^+$ ). В

<sup>2</sup> Здесь и в дальнейшем в скобках приводятся средние квадратичные отклонения параметров.

результате испытания пробной модели получено:  $\lg \beta_{11} = 3.50$ ;  $\chi^2_{\text{эксп}} = 42.3 > \chi^2_{f=10}(\alpha=0.05) = 18.3$ , т.е. модель неадекватна эксперименту. Локальные критерии адекватности – взвешенные невязки  $\xi_k$  – велики и имеют систематический характер (кривая 2 на рис.3). На рис.3 вертикальная линия делит кривую титрования на две области А преобладающие компоненты – химические формы  $H^+$  и  $R$ , в области В, где  $|\xi_k|$  наибольшие, – формы  $H^+$  и  $R_2$ . Для компенсации наибольших невязок естественно дополнить модель продуктом реакции между  $H^+$  и  $R_2$ :



Проведя параметрическую идентификацию дополненной модели, пришли к следующему результату:  $\lg \beta_{11}$  – параметр, не определимый по имеющимся данным вследствие того, что выход формы  $HR^+$  ни в одной точке кривой титрования не превышает 0.01 % общей концентрации родамина Б;  $\lg \beta_{21} = 7.37$ ;  $\chi^2_{\text{эксп}} = 16.7 > \chi^2_{f=9}(\alpha=0.05) = 16.9$ , т.е. по критерию  $\chi^2$  модель адекватна эксперименту. Заметно уменьшились и локальные критерии адекватности  $\xi_k$  (кривая 3 на рис.3), лишь в последней точке невязка  $\xi_k$  все еще аномально велика. Полученный результат можно интерпретировать двояко: либо измерение в последней точке кривой титрования содержит «промах», либо с повышением pH наряду с продуктом гомосопряжения  $HR_2^+$  образуются иные ассоциаты родамина Б.

В конце кривой титрования преобладающими компонентами являются химические формы  $R$  и  $HR_2^+$ . Оценка по формуле (6) показывает, что большую положительную невязку в последней экспериментальной точке компенсирует включение в модель химической формы  $HR_3^+$ . Действительно, испытание модели с набором химических форм  $H^+$ ,  $HR^+$ ,  $R$ ,  $R_2$ ,  $HR_2^+$  и  $HR_3^+$  показало, что качество аппроксимации эксперимента повысилось:  $\chi^2_{\text{эксп}} = 14.5 < \chi^2_{f=9}(\alpha = 0.05) = 16.9$ , а реагент  $HR_3^+$  является значимым компонентом модели – его выход превышает 10% общей С(крас.). Однако перекрестная оценка достоверности (рис.4) показывает, что параметр  $\lg \beta_{31}$  ( $H^+ + 3R \rightleftharpoons HR_3^+$ ) является «риск-параметром», поскольку отбрасывание всего одной точки из массива обрабатываемых данных неизвестно меняет его значение. Применение М-оценки приводит к рабочей оценке  $\lg \beta_{21} = 7.40$  (табл.3). Сделать сколько-нибудь уверенный вывод об образовании в данных условиях продукта  $HR_3^+$  не представляется возможным.

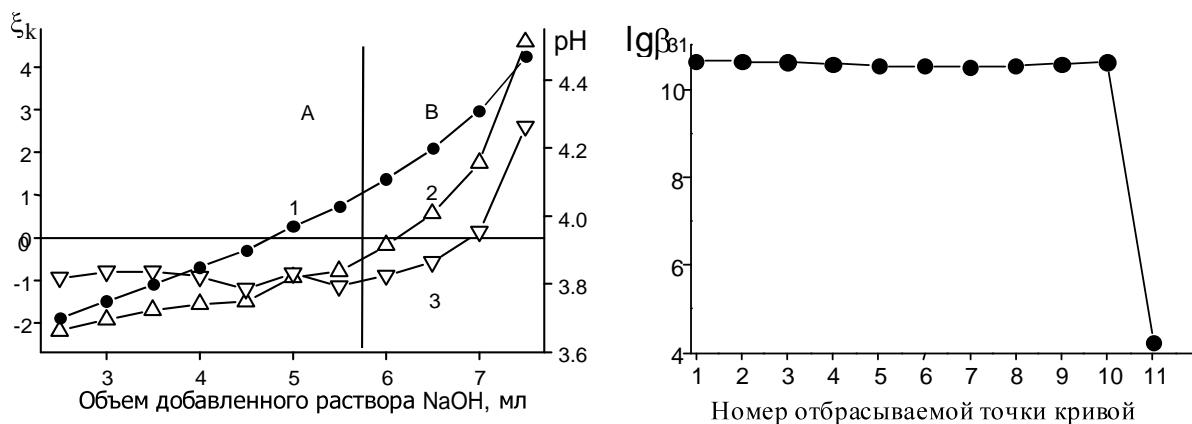


Рис.3. Взвешенные невязки  $\xi_k$  для исходной модели равновесий. 1 – экспериментальная кривая титрования, 2,3 –  $\xi_k$ , см. описание в тексте.

Рис.4. Изменение параметра  $\lg \beta_{31}$  при кросс-валидации модели.

**Обработка спектров поглощения родамина Б в кислой среде.** Верифицировать найденную модель помогли результаты спектрофотометрических измерений, выполненные при  $pH = 1.8-2.0$  для растворов с С(крас.)  $1.0 \cdot 10^{-4}-1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л при длинах волн 559

нм и 529 нм (толщина кюветы 0.013 см). Определенные ранее [11,26] значения  $\epsilon$  различных форм родамина Б приведены в табл.4.

Считая  $\lg \beta_{20}$ ,  $\lg \beta_{21}$  и молярные коэффициенты поглощения указанных химических форм известными точно, по данным спектрофотометрических измерений мы рассчитали  $\lg \beta_{11}$  ( $H^+ + R \rightleftharpoons HR^+$ ) и коэффициент поглощения продукта  $HR_2^+$ . Оказалось, что найденное значение  $\lg \beta_{11} = 3.50$  (0.05) совпадает в пределах погрешности определения с опубликованным ранее [11], модель адекватна эксперименту – при оценке стандартного относительно отклонения светопоглощений  $s_r(A) = 0.05$ :  $\chi^2_{\text{эксп}} = 18.25 < \chi^2_{f=10}(\alpha=0.05) = 18.31$ .

Построенная модель равновесий оказалась пригодной и для описания кривой потенциометрического титрования раствора родамина Б с  $C(\text{крас.}) = 1.6 \cdot 10^{-3}$  моль/ л (фоновый электролит – раствор  $KCl$ , 0.1 моль/ л) (табл.3).

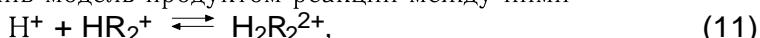
**Таблица 3.** Результаты расчета логарифмов концентрационных констант равновесия реакций в растворах родамина Б

	$c^0(R)$ , моль/ л	фоновый электролит, моль/ л	$\lg \beta_{21}$	$\lg \beta_{22}$	$\lg \beta_{30}$	$\lg \beta_{31}$	$\chi^2_{\text{эксп}}$	f	$\chi^2_f$ ( $\alpha=0.05$ )
1	$5 \cdot 10^{-4}$	0.1 NaCl	7.40 (0.01)	–	–	–	9.4	5 <sup>a</sup>	9.5 <sup>a</sup>
2	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.1 KCl	7.27 (0.01)	–	–	–	13.5	16	26.3
3	$4.0 \cdot 10^{-3}$	–	7.25 (0.01)	10.32 (0.01)	–	–	9.2	35	49.8
4	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.1 KCl	7.22 (0.02) <sup>b</sup>	10.35 (0.05) <sup>b</sup>	–	–	1.8	15	25.0
5	0.02	0.1 NaCl	7.27 <sup>b</sup>	10.4 (0.4)	6.5 (0.5)	11.0 (0.6)	13.5	7	14.1
6	0.03	0.1 NaCl	7.27 <sup>b</sup>	10.1 (0.15)	6.40 (0.18)	9.9 (0.5)	11.5	8	5.5

<sup>a</sup> значения, полученные при использовании М-оценок Хьюбера для расчета параметров; <sup>b</sup> логарифмы смешанных констант равновесия; <sup>b</sup> значения не уточнялись.

**Промежуточная область концентраций красителя.** Рассмотрим теперь модель равновесий в растворах с начальными концентрацией  $HRCI$  0.004 моль/ л (фоновый электролит отсутствует) и 0.005 моль/ л (фоновый электролит: 0.1 моль/ л  $KCl$ ). Простейшая модель с химическими формами  $R$ ,  $R_2$  и  $HR_2^+$  оказалась непригодной для описания экспериментальных данных. Например, для системы с  $C(\text{крас.}) = 0.005$  моль/ л получено значение  $\chi^2_{\text{эксп}} = 43.3 > \chi^2_{f=10}(\alpha=0.05) = 18.3$ , причем большие по-

ложительные невязки  $\xi_k$  встречаются в области плана эксперимента с преобладающими компонентами  $H^+$  и  $HR_2^+$ . Дополнив модель продуктом реакции между ними



мы пришли к адекватной модели (табл.3). Близкие результаты получены и при обработке кривой титрования раствора с начальной концентрацией  $HRCI$   $4.0 \cdot 10^{-3}$  моль/ л (табл.3).

**Равновесия в наиболее концентрированных растворах родамина Б.** Наконец, рассмотрим равновесия в растворах с начальными концентрациями  $HRCI$  0.02 и 0.03 моль/ л (фоновый электролит – раствор  $NaCl$ , 0.1 моль/ л). Модели, полученные для более разбавленных растворов, оказались слишком простыми, чтобы описать кривые титрования

**Таблица 4.** Молярные коэффициенты поглощения ( $\epsilon$ ,  $\text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) форм родамина Б

Химическая форма	Длина волны, нм	
	554 нм	524 нм
R	$1.08 \cdot 10^5$	$4.03 \cdot 10^4$
$R_2$	$1.0 \cdot 10^5$	$2.24 \cdot 10^5$
$HR_2^+$	$1.1 \cdot 10^5$ <sup>a</sup>	$4.0 \cdot 10^4$ <sup>b</sup>

<sup>a</sup> при 559 нм; <sup>b</sup> при 529 нм.

при  $C(\text{крас.}) \geq 0.02$  моль/ л. Пользуясь методом «последовательной коррекции пробных моделей», мы за несколько шагов пришли к модели, адекватной эксперименту (табл.5).

Вместе с тем, и для этой модели взвешенные невязки  $\xi_k$  в области с преобладающими компонентами  $R$  и  $HR_3^+$  носят систематический характер, причем при  $[R] < [HR_3^+]$  невязки  $\xi_k < 0$ , а при  $[R] > [HR_3^+]$ , наоборот,  $\xi_k > 0$ . Это означает, что, возможно, в растворах присутствуют ассоциаты, включающие более чем три молекулы родамина Б. Мы испытали соответствующие гипотезы (табл.5) и убедились, что учет таких химических форм действительно улучшает согласие моделей с экспериментом, однако, к сожалению, различия в значениях критериальной функции  $\chi^2_{\text{эксп}}$  для разных моделей не настолько велики, чтобы можно было одну из них предпочесть другим. В таких условиях, очевидно, предпочтение следует простейшую гипотезу о составе продуктов реакций, отдавая себе отчет в ее приближенном и отчасти условном характере. На рис.5 приведены рассчитанные в точках кривой титрования степени образования химических форм родамина Б  $H_iR_j$  (заряды опущены):

$$\alpha_c = \frac{\sum_j [H_iR_j]}{\sum_j [H_iR_j]} \times 100, \% \quad (12)$$

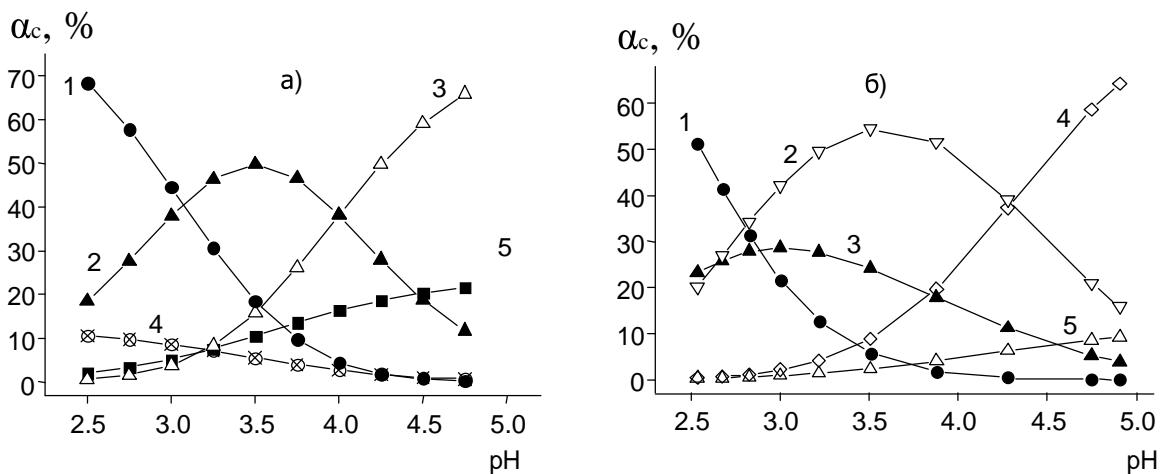


Рис.5. Зависимость степеней образования различных форм родамина Б от pH;  
а):  $C(\text{крас.}) = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/ л; 1 –  $H_2R_2^{2+}$ , 2 –  $HR_2^+$ , 3 –  $R_2$ , 4 –  $HR^+$ , 5 –  $R$ ;  
б):  $C(\text{крас.}) = 0.02$  моль/ л; 1 –  $H_2R_2^{2+}$ ; 2 –  $HR_3^+$ ; 3 –  $HR_2^+$ ; 4 –  $R_3$ ; 5 –  $R_2$ ; степень образования формы  $HR^+$  не превышает 3.9%, а формы  $R$  – 6.7% (на рис. не показаны).

**Влияние  $\beta$ -циклогексстраина на результаты титрования.** Интересно было также выяснить, как повлияет на равновесия в растворах  $HRCl$  присутствие  $\beta$ -циклогексстраина ( $\beta$ -CD) в максимально возможной концентрации: 0.01 моль/ л. Известно, что  $\beta$ -CD образует комплексы с мономерами родамина Б, что ведет к разрушению димеров [27].

По той же схеме, что и ранее, мы изучили равновесия в растворах с  $C(\text{крас.}) = 3.9 \cdot 10^{-3}$  моль/ л, путем титрования раствором  $NaOH$  той же концентрации (рис.2б). Результаты моделирования (табл.6) убедительно показывают, что, действительно, процессы ассоциации резко подавляются: химическая форма  $R_2$  отсутствует вовсе, а константа устойчивости продукта  $HR_2^+$  уменьшается более, чем на порядок.

**Таблица 5.** Ход построения модели равновесий в растворах с  $C(\text{крас.})=0.02$  моль/ л

Шаг моделирования	Список химических форм	$\lg\beta$	$\chi^2_{\text{эксп}}$	f	$\chi^2_f$ ( $\alpha=0.05$ )	Предлагаемое пополнение модели <sup>a</sup>
1	R HR $R_2$ $HR_2^+$ $H_2R_2^{2+}$	— 3.22 <sup>b</sup> 3.25 <sup>b</sup> 7.27 <sup>b</sup> 9.70 (0.15)	46.5	9	16.9	$3 R = R_3$
2	R $R_2$ $HR_2^+$ $H_2R_2^{2+}$ $R_3$	— 3.25 <sup>b</sup> 7.27 <sup>b</sup> 9.62 (0.12) 4.9 (0.4)	23.4	8	15.5	$H^+ + R_3 = HR_3^+$
3 (принятая модель)	R HR $R_2$ $HR_2^+$ $H_2R_2^{2+}$ $R_3$ $HR_3^+$	— 3.22 <sup>b</sup> 3.25 <sup>b</sup> 7.27 <sup>b</sup> 10.4 (0.4) 6.8 (0.5) 11.1 (0.6)	13.5	7	14.1	
4	R HR $R_2$ $HR_2^+$ $H_2R_2^{2+}$ $R_4$ $HR_4^+$	— 3.22 <sup>b</sup> 3.25 <sup>b</sup> 7.27 <sup>b</sup> 10.12 (0.15) 9.31 (0.20) 13.73 (0.25)	10.8	7	14.1	
5	R HR $R_2$ $HR_2^+$ $H_2R_2^{2+}$ $R_5$ $HR_5^+$	— 3.22 <sup>b</sup> 3.25 <sup>b</sup> 7.27 <sup>b</sup> 10.01 (0.10) 12.15 (0.14) 16.72 (0.20)	7.9	7	14.1	
6	R HR $R_2$ $HR_2^+$ $H_2R_2^{2+}$ $R_6$ $HR_6^+$	— 3.22 <sup>b</sup> 3.25 <sup>b</sup> 7.27 <sup>b</sup> 9.96 (0.08) 15.05 (0.14) 19.17 (0.15)	5.7	7	14.1	

<sup>a</sup> Реакция между преобладающими компонентами, улучшающая качество описания эксперимента в области плана эксперимента с наибольшими невязками  $\zeta_k$ ; <sup>b</sup> параметр не уточнялся.

**Таблица 6.** Параметры равновесий в растворах родамина Б ( $3.9 \cdot 10^{-3}$  моль/ л) с добавками  $\beta$ -CD (0.01 моль/ л), 25 °C

Реакция	$\lg\beta$	$\chi^2_{\text{эксп}}$	f	$\chi^2_f (\alpha=0.05)$
$H^+ + R \rightleftharpoons HR^+$	3.45 (0.005)			
$2R \rightleftharpoons R_2$	параметр незначим: $R_2$ отсутствует	18.3	43	59.3
$H^+ + 2R \rightleftharpoons HR_2^+$	6.03 (0.02)			

**Общее заключение о склонности родамина Б к ассоциации и агрегации.** Оценивая результаты моделирования в целом, можно считать доказанным, что ассоциация в водных растворах родамина Б не ограничивается образованием димеров ( $R_2$ ,  $HR_2^+$ ,  $H_2R_2^{2+}$ ). С повышением С(крас.) в растворах происходит изменение состава доминирующих частиц: от мономеров и димеров в наиболее разбавленных растворах до, по крайней мере, тримеров в более концентрированных. Добавки  $\beta$ -CD хотя и не приводят к полному исчезновению простейших ассоциатов — продуктов реакции "гомосопряжения"  $HR_2^+$ , но все же значительно подавляют процессы ассоциации родамина Б.

Пространственное строение димеров было рассмотрено в ряде работ [28, 29, 41, 52]; во всех случаях расположение хромофорных систем близко к параллельному, причем ориентация не исключает и взаимодействия карбоксифенильных фрагментов друг с другом. Вероятно, поэтому ассоциация частиц  $R$  с  $HR^+$  характеризуется наиболее высокой константой:  $1.2 \cdot 10^4$ , выше, чем у  $R$  с  $R$  ( $2 \cdot 10^3$ ): очень правдоподобным кажется дополнительное к гидрофобному и  $\pi$ - $\pi$  — электронному взаимодействию хромофорных систем «гомосопряжение» групп  $-C_6H_4-COOH \cdots -OOC-C_6H_4-$ , наподобие упоминавшегося взаимодействия молекулы бензойной кислоты с ионом бензоата. В таком случае, правда, остается труднообъяснимой (и противоречащей данным ряда авторов, полученным спектрофотометрическим методом [12, 17, 52]) более сильная, по сравнению с димеризацией  $R$ , ассоциация  $HR^+$  с  $HR^+$  (константа равновесия:  $5 \cdot 10^3$ ). В этом случае, а также при образовании более сложных ассоциатов, можно предположить участие еще и иона  $Cl^-$ . Однако наши опыты, проведенные с ионоселективным мембранным электродом в отсутствие феновых электролитов, не позволили сделать окончательных выводов из-за недостаточной воспроизводимости измерений  $pCl$  в этих условиях. Более надежно установлено [53], что катион родамина Б  $HR^+$ , как и катионы родаминов ЗБ и 6Ж, ассоциирует с гидрофобным анионом тетрафенилбората; ассоциат состава 1:1 характеризуется константой ассоциации  $(2.5 \pm 1.2) \times 10^5$ ,  $\lambda_{max} = 575$  нм,  $\epsilon_{max} = 48 \cdot 10^3$ .

Вероятно, для частиц  $R_3$  и  $HR_3^+$ 最难 представить себе столь же определенную пространственную структуру, как для димера; как известно [54], в пересыщенных растворах  $HRCl$  наблюдается ослабление основных полос и появление полосы с  $\lambda_{max}$  593 нм, что может рассматриваться как слабый признак образования J-агрегатов [54]. Но в целом растворы родамина Б в изученном нами диапазоне концентраций можно скорее рассматривать как системы промежуточного характера, переходные между растворами мономеров и их ассоциатов (прежде всего — димеров) и растворов агрегатов, имеющих менее упорядоченное строение и размеры, приближающиеся к размерам коллоидных частиц.

Недавно методом ЯМР была доказана димеризация в воде красителей другого класса — сульфофталеинов [55, 56].

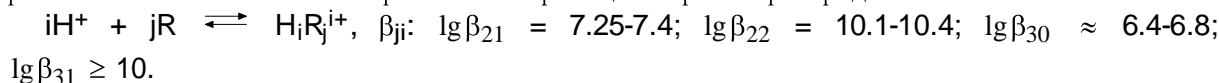
## Выводы

1. По результатам pH-метрического исследования растворов родамина Б ( $R$ ) с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/ л обнаружено присутствие, наряду с нейтральными молекулами  $R$  и катионами  $HR^+$ , форм  $R_2$  и  $HR_2^+$ .

2. В промежуточной области концентраций красителя ( $\sim 0.004$ - $0.005$  моль/ л) в растворе доминируют димерные формы  $R_2$ ,  $HR_2^+$  и  $H_2R_2^{2+}$ , а степень образования мономерных форм не превышает 25%.

3. В концентрированных растворах родамина Б выявлено образование ассоциатов, включающих, по крайней мере, три молекулы красителя, причем степень образования мономерных форм ниже 10%.

4. С привлечением хемометрических методов анализа данных определены наиболее вероятные значения констант равновесия реакций в растворах родамина Б



5. Введение в растворы красителя  $\beta$ -циклодекстрина разрушает димеры  $R_2$  и снижает константу устойчивости продукта  $HR_2^+$  более, чем на порядок.

6. В целом, растворы родамина Б в изученном диапазоне концентраций можно скорее рассматривать как системы промежуточного характера, переходные между мономерами и

их ассоциатами (прежде всего – димерами) к агрегатам, имеющим менее упорядоченное строение и размеры, приближающиеся к размерам коллоидных частиц.

### Литература

1. Индикаторы. Под ред. Э. Бишопа. М.: Мир, 1976. Т.1. 496 с; Т.2. 448 с.
2. Оксредметрия. Под ред. Б.П. Никольского и В.В. Пальчевского. Л.: Химия. 1975. 304 с.
3. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
4. Preininger C., Mohr G.J., Klimant I., Wolfbeis O.S. *Analyt. Chim. Acta*. 1996. V.334. P.113-123.
5. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Науменко Г.Ю., Мельников Г.В., Смирнова Т.Д., Глуховской Е.Г., Рusanova Т.Ю., Горин Д.А. *ЖФХ*. 1999. Т.73. №9. С.1689-1691.
6. Holmes W.C. *Industrial a. Engineering Chem.* 1924. V.16. No.1. P.35-40.
7. Кройт Г.Р. *Наука о коллоидах*. М: Изд. иностр. лит., 1955. 538 с.
8. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
9. Duff D.G., Giles C.H. In: *Water. A Comprehensive Treatise*. V.4, N.Y.-L.: Plenum Press, 1975. Ch.3. P.169.
10. Burgett B.C. In: *Aggregation Processes in Solution*. 1983. P. 241-270. РЖХ. 1984. 12Б32514.
11. Адамович Л.П., Мельник В.В., Мчедлов-Петросян Н.О. *ЖФХ*. 1979. Т.53. №2. С.356-359.
12. Ramette R.W., Sandell E.B. *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. V.78. No.19. P.4872-4878.
13. Kalousek I., Jandarova D., Vodrazka Z. *Int. J. Biol. Macromol.* 1980. V.2. No.4-6. P.284-288.
14. Woislawski S. *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. V.75. No.21. P.5201-5203.
15. Полуэктов Н.С., Бельюкова С.В. *ЖФХ*. 1977. Т.51. №1. С.35-37.
16. Кузнецова Р.Т., Фофанова Р.М., Данилова В.И. *ЖФХ*. 1980. Т.54. №6. С.1475-1479.
17. Lopez Arbeloa I., Ojeda P.R. *Chem. Phys. Lett.* 1981. V.79. No.2. P. 347-350.
18. Мчедлов-Петросян Н.О., Мельник В.В. Деп.ОНИИТЭХим. Черкассы. 2395-79-Деп. 23 с.
19. Мчедлов-Петросян Н.О. *ЖФХ*. 1985. Т.59. №12. С.3000-3004.
20. Faraggi M., Peretz P., Rosenthal I., Weinraub D. *Chem. Phys. Lett.* 1984. V.103. No.4. P. 310-314.
21. Мчедлов-Петросян Н.О., Васецкая Л.В. *ЖОХ*. 1989. Т.59. № 3. С.691-703.
22. Мчедлов-Петросян Н.О. Дисс. ... докт. хим. наук. Харьков, 1992. 619 с.
23. Мчедлов-Петросян Н.О. *ЖОХ*. 2003. Т.73. (в печати)
24. Мчедлов-Петросян Н.О., Черная Т.А., Переверзев А.Ю. *ЖАХ*. 1992. Т.47. №4. С.598-602.
25. Мчедлов-Петросян Н.О., Салинас Майорга Р., Суров Ю.Н. *ЖОХ*. 1991. Т.61. №1. С.225-233.
26. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. физ. химии. 1982. Т.56. №1. С.94-98.
27. Degani Y., Willner I., Haas Y. *Chem. Phys. Lett.* 1984. V.104. No.5. P.496-499.
28. Gal M.E., Kelly G.R., Kurucsev T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1972. V.69. P.395-402.
29. Lopez Arbeloa F., Ruiz Ojeda P., Lopez Arbeloa I. *Chem. Phys. Lett.* 1988. V.148. No.2,3. P.253-258.
30. Мчедлов-Петросян Н.О. Дисс. ... канд. хим. наук. Харьков, 1979. 227 с.
31. Kolthoff I.M. *J. Amer. Chem. Soc.* 1965.V.87. No.20. P.4428-4436..
32. Martell A., Smith R. *Critical stability constants*. V.5. N.Y., L: Plenum Press, 1982. 604 p.
33. Rosenthal I., P. Peretz, Muszkat K.A. *J. Phys. Chem.* 1979. V.83. No.3. P.350-353.
34. Hinckley D.A., Seybold P.G., Borris D.P. *Spectrochim. Acta*. 1986. V.42A. No.6. P.747-754.
35. Мчедлов-Петросян Н.О., Калембет О.А., Ариас Кордова Э. Вестн. Харьк. ун-та. Химия. 1989. С.3-18.
36. Мчедлов-Петросян Н.О. Вестн. Харьк. ун-та. Химия. 1991. С.18-32.

37. Selwyn J.E., Steinfeld J.I. *J.Phys.Chem.* 1972. V.76. No.5. P.762-774.
38. Bendig J., Kreysig D., Meinicke L. *Z. phys.Chem.* 1979. Bd.260. H.1. S.113-120.
39. Ferguson J., Mau A.W.H. *Chem. Phys. Lett.* 1972. V.17. No.4. P.543-546.
40. Левшин Л.В., Славнова Т.Д., Южаков В.И., Зоров Н.Б., Пащенко В.З. *ЖФХ.* 1974. Т.48. №1. С.84-88.
41. Южаков В.И. Автореф. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1974. 19 с.
42. Аносов В.Я., Озерова Н.И., Фиалков Ю.Я. *Основы физико-химического анализа.* М.: Наука, 1976. 504 с.
43. Холин Ю.В. Качественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио. 2000. 288 с.
44. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. *Analyt. Chim. Acta.* 1991. V.249. P.353-365.
45. Демиденко Е.З. *Линейная и нелинейная регрессия.* М.: Финансы и статистика, 1981. 302 с.
46. Мерный С.А., Коняев Д.С., Холин Ю.В. *Вестн. Харьк. ун-та.* 1998. Химия. С.112-120.
47. Холин Ю.В., Коняев Д.С., Мерный С.А. *Вестн. Харьк. ун-та.* 1999. Химия. С.17-35.
48. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е. *Прикладной линейный регрессионный анализ.* Пер. с болг. М.: Финансы и статистика, 1987. 239 с.
49. Большов Х.Н., Смирнов Н.В. *Таблицы математической статистики.* М.: Наука, 1983. 413 с.
50. Osten D.W. *J. of Chemometrics.* 1988. V.2. P.39-48.
51. Комарь Н.П. *Химическая метрология. Т.1. Гомогенные ионные равновесия.* Харьков: Вища школа, 1983. 208 с.
52. Lopez Arbeloa F., Rodriguez Liebana Y., Cordero Fernandez E., Lopez Arbeloa I. *Spectrochim. Acta.* 1989. V.45 A. No.12. P.1201-1206.
53. Шаповалов С.А., Черная Т.А., Беляев В.Г., Мчедлов-Петросян Н.О. *Вестн. Харьк. ун-та.* 1998. Химия. С.256-258.
54. Forster Th., Konig E. *Z. Elektrochem.* 1957. Bd.61. No.3. S.344-348.
55. Villegas-Gonzalez M.A., Bonilla-Martinez D., Ramirez M.T., Rojas-Hernandes A. *Recent Res. Devel. In Pure & Applied Anal. Chem.* 1998. V.1 . P.1-7.
56. Balderas-Hernandes P., Rojas-Hernandes A., Guitierres A. *Talanta.* 1998. V.46. P.1439.

*Поступила в редакцию 2 декабря 2002 г.*

*Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). Yu.V.Kholin, N.O.Mchedlov-Petrosyan. Protolytic and association equilibria of rhodamine B in aqueous solutions.*

The protolytic and association equilibria of rhodamine B in aqueous solutions were studied. The treatment of the curves of potentiometric titration of the salt HCl with NaOH within the concentration range  $5 \times 10^{-4} - 0.03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (ionic strength, as a rule,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , NaCl or KCl), was carried on using chemometrical methods of data analysis, by successive modification of equilibrium models. Spectrophotometric data were taken into account as well. It was concluded, that association of rhodamine B in solutions not restricted to dimer formation ( $\text{R}_2$ ,  $\text{HR}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$ ). With the increase in dye concentration, at least trimers were revealed in solutions. The addition of  $\beta$ -cyclodextrin strongly suppresses the association processes. The most probable values of equilibrium constants were determined for the processes  $i \text{ H}^+ + j \text{ R} \rightleftharpoons \text{H}_i \text{ R}_j^i +$ .