

УДК 543.426

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСА ГАЛЛИЯ  
С *o,o',n'*-ТРИОКСИАЗОБЕНЗОЛОМ  
В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

А. Т. Пилипенко, Н. М. Назарчук, А. П. Костышина

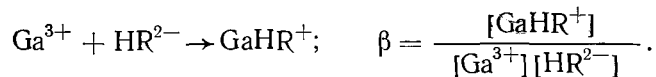
Влияние органических растворителей на интенсивность люминесценции реагентов и комплексных соединений имеет сложный характер. Анализ литературных данных свидетельствует о наличии факторов, которые не могут быть сведены к чисто физическим причинам, например изменение вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя или растворимости комплексного соединения [1—5]. Очевидно, природа растворителя играет в этих случаях важную роль.

В настоящей работе изучено влияние добавок органических растворителей на интенсивность свечения комплекса галлия с *o,o',n'*-триоксиазобензолом (ТОАБ). Были исследованы ацетон, этиловый спирт, ДМФА и диоксан, которые различаются по своей сольватирующей способности и другим характеристикам. Методика работы заключалась в следующем: в мерные колбы емкостью 25 мл помещали 1,2 мл  $5 \cdot 10^{-5}$  М раствора галлия, различные количества  $5 \cdot 10^{-5}$  М раствора ТОАБ и органического растворителя, 10 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с рН 3,6. Интенсивность люминесценции измеряли на приборе, смонтированном на базе универсального монохроматора УМ-2. Свечение возбуждали ртутной лампой ПРК-4 со светофильтром УФС-6 ( $\lambda^* = 366$  нм), регистрировали фотоэлектроумножителем ФЭУ-38.

Полученные результаты приведены на рис. 1, 2. Интенсивность люминесценции увеличивается с возрастанием концентрации органического растворителя (см. рис. 2), а также при замене одного растворителя на другой (см. рис. 1). Наиболее ярко светятся растворы комплексных соединений галлия в присутствии добавок ДМФА.

Были определены константы устойчивости комплекса галлия с ТОАБ в 30 %-ных водно-органических смесях: вода — ацетон, вода — этанол, вода — ДМФА, вода — диоксан. Галлий образует с ТОАБ два комплексных соединения, однако светится только комплекс с соотношением реагирующих компонентов  $\text{Ga}:\text{ТОАБ}=1:1$  [6], который образуется в области рН 3—5. Мы рассчитали константы устойчивости комплекса галлия с ТОАБ, исходя из кривых насыщения зависимости интенсивности люминесценции от концентрации реактива при постоянной концентрации галлия в водно-органических средах.

В работе [7] было показано, что в комплекс галлия с ТОАБ (1:1) реактив входит в виде двухзарядного аниона, комплекс заряжен положительно. Схематически образование комплекса можно записать так:



Концентрацию реактива вычисляли по формуле

$$[\text{HR}^{2-}] = \frac{C_{\text{H}_2\text{R}} \cdot K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2},$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы ионизации ТОАБ.

Отношение концентраций металла, связанного в комплекс, к не связанному определяли по формуле

$$\frac{[\text{GaHR}^+]}{[\text{Ga}^{3+}]} = \frac{I}{I_0 - I},$$

где  $I$  — интенсивность люминесценции на восходящем участке кривой насыщения;  $I_0$  — максимальная интенсивность люминесценции.

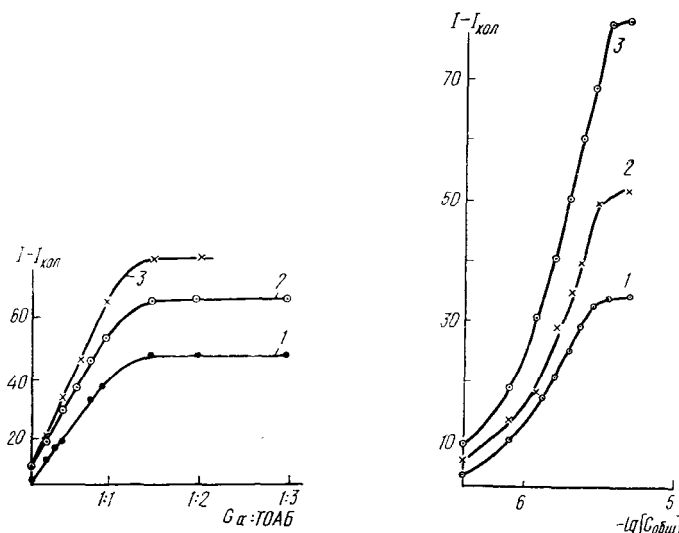


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса галлия с ТОАБ от концентрации реактива в водно-органических средах: 1—3 — 30 % этилового спирта, ацетона и ДМФА соответственно.

Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса галлия с ТОАБ от общей концентрации реактива в водно-спиртовых средах: 1 — 10 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; 2 — 30 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; 3 — 80 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

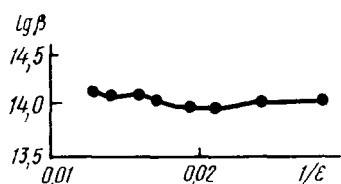


Рис. 3. Зависимость  $\lg \beta$  комплекса галлия с ТОАБ от  $1/\epsilon$  в водно-спиртовых средах.

Методика работы была аналогична предыдущей. Результаты определения констант устойчивости комплекса галлия с ТОАБ в 30 %-ных водно-органических средах приведены в таблице.

Существует мнение, что в некоторых случаях интенсивность люминесценции комплексных соединений, а также их прочность зависит от диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  органического растворителя. Поскольку значения диэлектрических проницаемостей изученных водно-органических смесей довольно близки между собой (см. таблицу), были рассчитаны константы устойчивости комплекса при разных содержаниях этилового спирта.

Зависимость константы устойчивости комплекса галлия с ТОАБ от  $1/\epsilon$  приведена на рис. 3. Как видно, диэлектрическая проницаемость среды в этом случае очень мало влияет на прочность люминесцирующего комплекса галлия с ТОАБ. Повышение интенсивности свечения с ростом концентрации органических растворителей можно объяснить сольватацией люминесцирующего комплекса галлия.

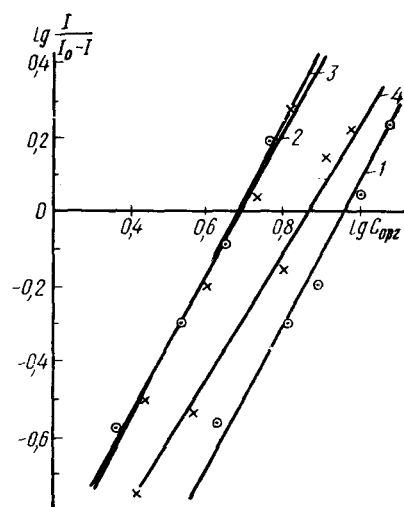
Методом сдвига равновесия были определены сольватные числа для комплекса галлия с ТОАБ в водно-ацетонной, водно-этанольной, водно-диоксановой, водно-ДМФА средах. Для этого в мерные колбы

емкостью 25 мл приливали по 0,5 мл  $10^{-3}$  М раствора галлия и ТОАБ и различные количества органических растворителей. Необходимое значение pH раствора (3,5—4,0) создавали с помощью разбавленных растворов NaOH и HCl. Контролировали pH растворов на приборе pH-262. Полученные данные показывают, что число сольватации во всех случаях равно двум (рис. 4).

Значения  $\lg \beta$  комплекса галлия с ТОАБ в 30%-ных водно-органических средах ( $\mu=0,1$ ;  $t=20-25^\circ$ )

Органический растворитель	$\varepsilon$	$\lg \beta$
Ацетон	62,91	$14,39 \pm 0,08$
Этиловый спирт	63,99	$14,09 \pm 0,22$
ДМФА	67,71	$13,95 \pm 0,21$
Диоксан	57,36	$14,08 \pm 0,17$

Рис. 4. Определение чисел сольватации комплекса галлия с ТОАБ в водно-органических растворах: 1—этиловый спирт; 2—ацетон; 3—диоксан; 4—ДМФА.  $C_{Ga} = C_{ТОАБ} = 2 \cdot 10^{-5}$  М.



Таким образом, результаты изучения комплексного соединения галлия с ТОАБ позволяют сделать вывод о том, что введение добавок органических растворителей в эту систему приводит к увеличению интенсивности люминесценции в результате образования сольватированных комплексов, которые энергетически более выгодны для люминесценции по сравнению с несольватированными. Применение водно-органических смесей перспективно для увеличения чувствительности люминесцентных реакций.

1. Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ.— М.: Химия, 1966.— 415 с.
2. Бабко А. К., Драко О. Ф. Влияние растворителей на диссоциацию кобальт-роданидного комплекса.— Журн. общ. химии, 1950, 20, № 2, с. 228—234.
3. Иванов В. М., Бусев А. И., Ершова Н. С. Константы ионизации 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола в водно-органических растворах.— Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 2, с. 214—221.
4. Константы ионизации 4-(2-пиридилазо)-резорцина и 4-(2-тиазолилазо)-резорцина в водно-органических растворах / В. М. Иванов, А. И. Бусев, В. Н. Фигуровская и др.— Там же, 1974, 29, № 5, с. 988—992.
5. Исследования комплексообразования ванадия (V) с *о, о'*-диоксизосоединениями в водных и водно-органических средах / Э. А. Морген, Л. И. Лузянина, Н. А. Власов и др.— Там же, 1979, 34, № 10, с. 2004—2008.
6. Назарчук Н. М., Костышина А. П., Пилипенко А. Т. Люминесцирующие комплексы галлия с азофенолом и его производными.— I Респ. конф. по аналит. химии: Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1979, с. 22—23.
7. Назаренко В. А., Лям Нгок Тху, Драницкая Р. М. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами. 4. Взаимодействие галлия с *о, о', n'*-триоксизосоединениями.— Журн. аналит. химии, 1967, 22, № 3, с. 346—352.

Киев. ун-т

Поступила 04.05.84