

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ  
ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ  
ТИОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В. М. ТАРАЯН и А. Н. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 II 1969

Определены константы протолитической диссоциации тиосалициловой кислоты. В связи с незначительной растворимостью последней в воде для определения упомянутых констант использован спектрофотометрический метод. Измерения проведены при ионной силе  $\mu = 0,3$ . Согласно полученным данным, обработанным методом математической статистики, величины концентрационных констант диссоциации тиосалициловой кислоты оказались равными:  $pK_1 = 3,54 (\pm 0,03)$ ,  $pK_2 = 8,60 (\pm 0,03)$ .

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Знание величин констант протолитической диссоциации имеет большое значение для химии комплексных соединений, аналитической химии, изучения состояния веществ в растворах.

При изучении некоторых комплексных и труднорастворимых соединений тиосалициловой кислоты возникла необходимость в теоретических расчетах с использованием констант ее диссоциации. Соответствующих данных в литературе обнаружить не удалось. Нижеприведенное исследование посвящено спектрофотометрическому определению констант протолитической диссоциации тиосалициловой кислоты. Спектрофотометрический метод приобретает особое значение при исследовании труднорастворимых кислот, когда потенциометрический метод не применим из-за очень малых концентраций изучаемых веществ. Преимущество его перед другими методами несомненно и в случае двухосновных кислот [1, 2].

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Тиосалициловая кислота трудно растворима. Поэтому готовили  $5 \cdot 10^{-5}$  М растворы дважды перекристаллизованного из спирта препарата\* в дистиллированной воде.

Буферные растворы готовились из солей марки „х. ч.“ после двукратной их перекристаллизации. Все исследуемые растворы имели

\* Чистота полученного препарата проверялась определением точки его плавления.

одинаковую ионную силу — 0,3. Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А с цилиндрическими пятисантиметровыми кюветами.

Тиосалициловая кислота имеет две протоногенные группы: —COOH и —SH. Сродства к протону у этих групп, несомненно, заметно отличаются друг от друга; диссоциация второй ступени наступит только после того, как диссоциация первой ступени полностью завершится, т. е. когда в равновесии практически присутствует только —SH группа. В этом случае последовательно константы диссоциации можно найти как константы растворенных совместно одноосновных кислот [1].

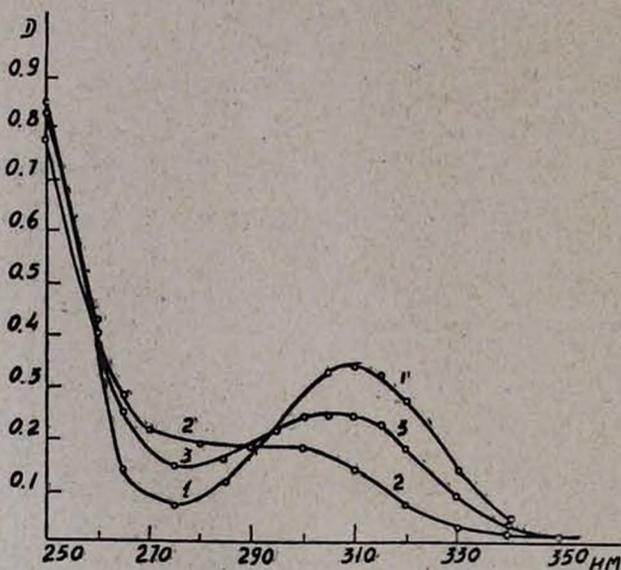


Рис. 1. Кривые светопоглощения растворов: 1 — кислоты, pH=1,0; 2 — моноаниона, pH=6,0; 3 — смеси кислоты и моноаниона, pH=3,6.

Метод определения  $pK_a$  состоит в измерении отношения концентрации иона к нейтральной молекуле исследуемого соединения, растворенного в серии растворов с точно известным значением pH. Это определение проводится при аналитической длине волны, для которой наблюдается наибольшая разность в значениях оптической плотности растворов, содержащих ион и нейтральную молекулу.

Для выбора аналитической длины волны при определении  $pK_a$  были сняты два спектра: спектр раствора, содержащего нейтральную молекулу, и спектр раствора моноаниона (см. рис. 1).

Из приведенных на рисунке 1 кривых следует, что в качестве аналитической длины волны может быть избрана длина волны 310 нм. Расчеты проводились по формуле:

$$pK_1 = pH + \lg \frac{d - d_1}{d_n - d}$$

где  $d_m$  — оптическая плотность раствора нейтральной молекулы,  $d_1$  — моноаниона,  $d$  — смеси моноаниона и нейтральной молекулы. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1  
Спектрофотометрические данные для нахождения константы ионизации карбоксильной группы ( $t=18^\circ$ )

pH	$d$	$d - d_1$	$d_m - d$	$\lg \frac{d - d_1}{d_m - d}$	$pK_1$
2,8	0,315	0,180	0,030	0,76	3,56
3,2	0,280	0,140	0,065	0,33	3,53
3,4	0,261	0,121	0,084	0,16	3,56
3,6	0,242	0,102	0,103	0,00	3,60
3,8	0,220	0,080	0,125	-0,19	3,61
4,0	0,198	0,058	0,147	-0,40	3,60
4,2	0,183	0,043	0,162	-0,58	3,62

Для выбора аналитической длины волны при определении  $pK_2$  были сняты два спектра: спектр раствора моноаниона и спектр раствора дианиона (рис. 2).

В качестве аналитической длины волны избрана длина волны в 265 нм. Расчеты проводились по формуле:

$$pK_2 = \text{pH} + \lg \frac{d_1 - d}{d - d_2},$$

где  $d_1$  — оптическая плотность раствора моноаниона,  $d_2$  — дианиона,  $d$  — смеси моно- и дианиона. Результаты приведены в таблице 2.

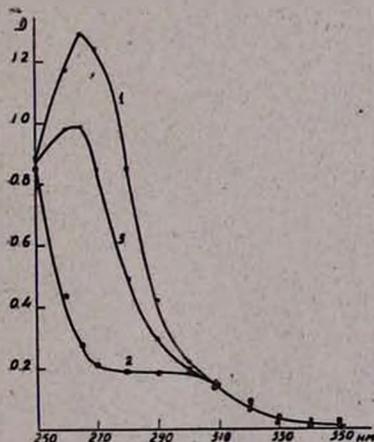


Рис. 2. Кривые светопоглощения растворов: 1 — дианиона, pH=13,0; 2 — моноаниона, pH=6,0; смеси дианиона и моноаниона, pH=9,0.

Таблица 2  
Спектрофотометрические данные для нахождения константы ионизации сульфгидрильной группы ( $t=18^\circ$ )

pH	$d$	$d_1 - d$	$d - d_2$	$\lg \frac{d_1 - d}{d - d_2}$	$pK_2$
8,0	0,562	0,738	0,278	0,61	8,61
8,3	0,655	0,645	0,380	0,25	8,55
8,6	0,765	0,535	0,490	0,04	8,64
8,8	0,835	0,465	0,560	-0,14	8,64
9,0	0,990	0,310	0,715	-0,37	8,63
9,2	1,105	0,195	0,830	-0,62	8,58
9,4	1,175	0,125	0,900	-0,85	8,55

Данные обработаны методом математической статистики.

	Для $pK_1$	Для $pK_2$
Число определений, $n$	7	7
Средний результат, $\bar{x}$	3,54	8,60
Стандартное отклонение отдельного результата, $S_x$	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \cdot 10^{-2}$
Общее стандартное отклонение $S_T$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$
Дисперсия $S^2$	$11 \cdot 10^{-4}$	$15,66 \cdot 10^{-4}$
Точность с надежностью 0,95 $\omega$	$3,17 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-2}$
Границы достоверности	верхняя 3,57 нижняя 3,51	верхняя 8,63 нижняя 8,57

Полученные величины констант протолитической диссоциации тиосалициловой кислоты  $pK_1=3,54$  и  $pK_2=8,60$  являются, несомненно, концентрационными, а не термодинамическими константами ионизации, поскольку они измерены не при нулевой ионной силе, а при  $\mu = 0,3$ .

Некоторый теоретический интерес представляет сопоставление значений этих констант с соответствующими значениями для салициловой кислоты. Как известно,  $pK_1$  последней равна 2,98, а  $pK_2=13,61$  [3, 4].

Таким образом, значения  $pK_1$  для тиосалициловой и салициловой кислот почти совпадают, но заметная разница наблюдается для  $pK_2$  ( $pK_2$  салициловой кислоты равна 13,61, а  $pK_2$  тиосалициловой кислоты, согласно нашим данным, — 8,60). Разницу в значениях  $pK_2$  для салициловой и тиосалициловой кислот следует объяснить тем, что замена кислорода серой приводит к разрыхлению связи S—H и увеличивает ее способность к ионизации, что подтверждается литературными данными [5].

#### ԹԻՈՍԱԼԻՑԻԼԱԹԹՎԻ ՊՐՈՏՈԼԻՏԻԿ ԴԻՍՈՅՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԱՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ ԵՎ Ա. Ն. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Որոշված են թիոսալիցիլաթթվի պրոտոլիտիկ դիսոցման հաստատունները: Թիոսալիցիլաթթվի աննշան լուծելիության պատճառով վերոհիշյալ հաստատունների որոշման համար կիրառվել է սպեկտրաֆոտոմետրիկ եղանակ: Զափուկները կատարվել են 0,3 իոնական ուժի պայմաններում: Մաթեմատիկական ստատիստիկայի եղանակով մշակված տվյալների համաձայն թիոսալիցիլաթթվի դիսոցման թվացող հաստատունների մեծությունները հավասար են  $pK_1 = 3,54 (\pm 0,03)$ , իսկ  $pK_2 = 8,60 (\pm 0,03)$ :

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Спектрофотометрическое определение констант протолитических равновесий, Сб. „Спектроскопические методы в химии комплексных соединений“, Изд-во „Химия“, Москва—Ленинград, 1964.
2. А. Альберт, Е. Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, Изд-во „Химия“, Ленинград—Москва, 1964.
3. L. G. Sillen, A. E. Martell, Stability constants of metall ion complexes, Section II, London, 1964, p. 533.
4. D. D. Perrin, Nature, 182, 741 (1958).
5. И. М. Гинзбург, Л. П. Логинова, ДАН СССР, 156, 1382 (1946).