

УДК 532.77+541.8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, Н. М. АСАДУЛЛИНА, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ,
Г. В. СЕМЕНОВ

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ЛЕЙКОАЛИЗАРИНА S
(СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ)

Лейкоформа ализарина S представляет собой четырехосновную кислоту, диссоциирующую по схеме:



Уравнение зависимости молярного коэффициента поглощения ϵ раствора лейкокрасителя при некоторой длине волны от активности ионов водорода a имеет вид (1):

$$\epsilon = \frac{a^4 \epsilon_{\text{H}_4\text{R}^-} + a^3 K_1 \epsilon_{\text{H}_3\text{R}^{2-}} + a^2 K_1 K_2 \epsilon_{\text{H}_2\text{R}^{3-}} + a K_1 K_2 K_3 \epsilon_{\text{HR}^{4-}} + K_1 K_2 K_3 K_4 \epsilon_{\text{R}^{5-}}}{a^4 + a^2 K_1 + a^2 K_1 K_2 + a K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 K_3 K_4}, \quad (2)$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 — константы диссоциации, отвечающие равновесиям (1), $\epsilon_{\text{H}_4\text{R}^-}, \epsilon_{\text{H}_3\text{R}^{2-}}, \epsilon_{\text{H}_2\text{R}^{3-}}, \epsilon_{\text{HR}^{4-}}, \epsilon_{\text{R}^{5-}}$ — молярные коэффициенты поглощения протолитических форм $\text{H}_4\text{R}^-, \text{H}_3\text{R}^{2-}, \text{H}_2\text{R}^{3-}, \text{HR}^{4-}, \text{R}^{5-}$ лейкоализарина S.

Измерения оптической плотности производились на спектрофотометре СФ-4А с термостатированной камерой. Вследствие подверженности лейко-

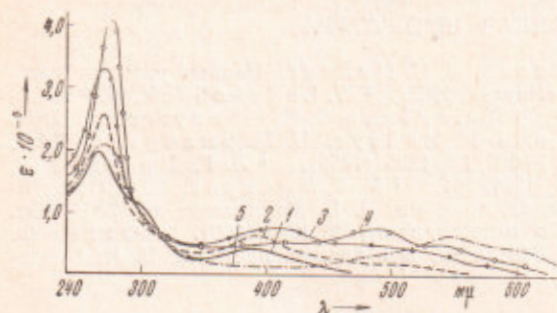


Рис. 1. Спектры поглощения растворов лейкоализарина S; $c = 1,59 \cdot 10^{-5}$ мол/л. 1 — pH 3,54; 2 — pH 6,90; 3 — pH 9,40; 4 — pH 11,0; 5 — pH 12,50

ализарина S окислению кислородом воздуха применялась специальная установка, позволяющая восстановить краситель водородом на платиновом катализаторе до лейкоформы и перелить часть раствора в предварительно обескислороженную съемную кювету (2). Рабочие растворы ($C = 1,59 \cdot 10^{-5}$ мол/л) готовились путем разбавления более концентрированного раствора ($C = 1,49 \cdot 10^{-3}$ мол/л), получаемого растворением точной

навески дважды перекристаллизованного из воды красителя. pH растворов задавался с помощью ацетатных, карбонатных или глициновых буферов. Определение pH производилось потенциометрическим методом. Ионная сила $\mu = 0,1$ достигалась добавлением KCl. По спектрам поглощения лейкоализарина S (рис. 1) нетрудно установить присутствие в разных областях pH пяти равновесных продуктов лейкоформы. Константы диссоциации рассчитывались по экспериментально полученным зависимостям $\epsilon - \text{pH}$ при длинах волн $\lambda = 265, 275$ и 410 м. В качестве примера на рис. 2 приведена указанная зависимость для $\lambda = 275$ м, из которой следует, что первая константа K_1 значительно отличается от остальных трех, близких между собой. Определение первой константы K_1 не представляет

трудности (4). В литературе имеется ряд работ, посвященных определению двух близких по значению констант диссоциации (2-6). Метод определения трех мало различающихся между собой констант не разработан.

Наше потенциометрическое исследование (7) показало, что величина K_2 равна $1,0 \cdot 10^{-9}$ ($pK_2 = 9,0$), а величина $K_3 = 2,24 \cdot 10^{-14}$ ($pK_3 = 10,65$), поэтому в области рН 8,0—9,20 можно с небольшой погрешностью принять, что поглощают в основном две формы красителя H_2R^{3-} и H_2R^{2-} . Тогда из уравнения (2) следует:

$$\varepsilon = \varepsilon_{H_2R^{2-}} - \frac{a}{K_2} (\varepsilon - \varepsilon_{H_2R^{3-}}) = \varepsilon_{H_2R^{3-}} - \frac{1}{K_2} P, \quad (3)$$

где $P = a(\varepsilon - \varepsilon_{H_2R^{3-}})$. Графиком зависимости $\varepsilon - P$ является прямая, угловой коэффициент которой равен величине $1/K_2$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — молярному коэффициенту поглощения формы H_2R^{3-} . Соответствующие численные значения приведены в табл. 1.

В интервале рН 9,0—12,50 вследствие полной диссоциации формы H_2R^- уравнение (2) несколько упрощается:

$$\varepsilon = \frac{a^2 \varepsilon_{H_2R^{2-}} + a^2 K_2 \varepsilon_{H_2R^{3-}} + a K_2 K_3 \varepsilon_{HR^{2-}} + K_2 K_3 K_4 \varepsilon_{R^{3-}}}{a^3 + a^2 K_2 + a K_2 K_3 + K_2 K_3 K_4}. \quad (4)$$

Наличие максимума на кривой $\varepsilon - pH$ в области рН 9,0—12,0 позволяет выбрать на середине восходящей и нисходящей ветвей максимума кривой точки, имеющие одну и ту же величину ε и разные значения рН (рис. 2). Из уравнения (4) для двух сопряженных растворов, т. е. растворов с одинаковыми молярными коэффициентами ε и разными значениями активности ионов водорода (a_1 и a_2) получим:

$$a_1^3 (\varepsilon - \varepsilon_{H_2R^{3-}}) + a_1^2 K_2 (\varepsilon - \varepsilon_{H_2R^{2-}}) + a_1 K_2 K_3 (\varepsilon - \varepsilon_{HR^{2-}}) + K_2 K_3 K_4 (\varepsilon - \varepsilon_{R^{3-}}) = 0, \quad (5)$$

$$a_2^3 (\varepsilon - \varepsilon_{H_2R^{3-}}) + a_2^2 K_2 (\varepsilon - \varepsilon_{H_2R^{2-}}) + a_2 K_2 K_3 (\varepsilon - \varepsilon_{HR^{2-}}) + K_2 K_3 K_4 (\varepsilon - \varepsilon_{R^{3-}}) = 0.$$

Решим систему уравнений (5) относительно $\varepsilon_{HR^{2-}} = y$:

$$y = \varepsilon + x \left(\frac{\varepsilon M_1}{K_2} - \frac{M_2}{K_2} \right), \quad (6)$$

где $x = 1/K_3$, $M_1 = a_1 + a_1 a_2 + a_2^2 + K_2 a_1 + K_2 a_2 \approx (a_1 + a_2)(a_1 + K_2)$, $M_2 = (a_1^2 + a_1 a_2 + a_2^2) \varepsilon_{H_2R^{2-}} + K_2 (a_1 + a_2) \varepsilon_{H_2R^{3-}} \approx (a_1 + a_2)(a_1 \varepsilon_{H_2R^{2-}} + K_2 \varepsilon_{H_2R^{3-}})$ (членом a_2^2 пренебрегаем, так как его порядок значительно меньше порядка остальных слагаемых сумм M_1 и M_2).

Уравнение (6) можно рассматривать как функцию $y = f(x)$. Графиком этой функции является прямая, проходящая через точки $(0, \varepsilon)$ и $(-\varepsilon K_2 / (\varepsilon M_1 - M_2), 0)$. Так как в действительности величины $x = 1/K_3$ и $y = \varepsilon_{HR^{2-}}$ при различных значениях коэффициентов ε , M_1 , M_2 являются постоянными, то все прямые (6) должны проходить через одну точку, координатами которой и будут являться искомые значения $1/K_3$ и $\varepsilon_{HR^{2-}}$ (см. табл. 1).

Для определения величин $\varepsilon_{R^{3-}}$ и K_4 в одно из уравнений системы (5) подставляем значение из уравнения (6) и решаем его относительно $\varepsilon_{R^{3-}} = y'$

$$y' = \varepsilon - x' \left(\frac{\varepsilon M_3}{K_2 K_3} - \frac{M_4}{K_2 K_3} \right), \quad (7)$$

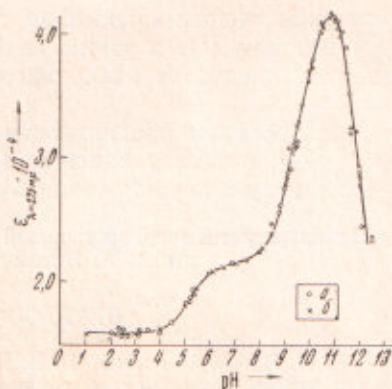


Рис. 2. Зависимость $\varepsilon - pH$ (λ 275 мμ). а — экспериментально полученные значения; б — значения, рассчитанные по (2)

Значения констант протолитической диссоциации и молярные коэффициенты поглощения протолитических форм лейколизарина S

λ , м μ	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	$\epsilon_{H_2R^+} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{HR^+} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{R^+} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{H_2R^+} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{HR^+} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{R^+} \cdot 10^{-4}$	Метод
265	5,14	9,05	10,59	11,89	1,61	2,53	3,30	4,50	2,51	Спектрофотометрический	
275	5,20	9,16	10,68	11,68	1,58	2,14	3,65	4,80	2,0		
410	5,19	8,90	10,60	11,85	0,27	0,47	0,80	0,35	0,04		
Среднее	$5,18 \pm 0,05$	$9,0 \pm 0,2$	$10,6 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,1$							
	5,20	9,0	10,65	11,90							Потенциометрический

где $x' = 1/K_1$, $M_3 = a_1 a_2 (a_1 + a_2 + K_2)$, $M_4 = a_1 a_2 [(a_1 + a_2) \epsilon_{H_2R^+} + K_2 \epsilon_{HR^+}]$. Прямая (7) проходит через точки $(0, \epsilon)$ и $(\epsilon K_2 K_3 / (\epsilon M_3 - M_4), 0)$. Координаты точки пересечения прямых (7) при различных значениях ϵ , M_3 и M_4 представляют собой значения $1/K_1$ и ϵ_{R^+} (см. табл. 1).

Аналогичным путем были определены константы диссоциации лейколизарина S при $\lambda \rightarrow 265$ и 410 м μ , которые даны в табл. 1. В этой таблице приведены значения констант диссоциации, найденные потенциометрическим методом (7), а также значения молярных коэффициентов поглощения всех продуктов диссоциации лейкосоединения для выбранных длин волн.

Для проверки правильности рассчитанных значений K_1 , K_2 , K_3 , K_4 и $\epsilon_{H_2R^+}$, ϵ_{HR^+} , ϵ_{R^+} по уравнению (2) была рассчитана теоретическая кривая $\epsilon - pH$, которая хорошо совпадает с экспериментальными точками (рис. 2).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
24 III 1970.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, В кн. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, 1964, стр. 74. ² Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, ЖФХ, 38, 1506 (1958). ³ F. Ules, Arch. Phys. Biol., 16, № 7 (1937). ⁴ E. V. Nydhes, H. H. Gellinek, B. A. Ambrose, J. Phys. Chem., 53, 414 (1949). ⁵ B. J. Thamer, A. F. Voight, J. Phys. Chem., 56, 225 (1952). ⁶ K. P. Ang, J. Phys. Chem., 62, 1109 (1958). ⁷ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Н. М. Асадуллина, ДАН, 193, № 4 (1970).