

琉球大学学術リポジトリ

5-スルホサリチル酸の電離定数の測定について

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2012-02-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 金城, 嘉昭, 当真, 嗣徳, Kinjo, Yoshiaki, Toma, Shitoku メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23410

5—スルホサリチル酸の電離定数の測定について†

金城 嘉昭 当真 嗣徳*

Study on the Degree of Electric Dissociation in
Aqueous Solution of 5 — Sulfo Salicylic Acid.

Yoshiaki Kinjō ; Shitoku Tōma

Summary

The acid dissociation constants of 5-sulfosalicylic acid were determined with the aid of spectrophotometer and pH meter. The results were $pK_2 = 2.32$ and $pK_3 = 12.19$, in which K_2 and K_3 are the acid dissociation constants for the second and third dissociation corresponding to the dissociation of proton from the carboxyl and hydroxyl group, respectively. The first dissociation constant for the acid dissociation of the sulfonic acid group was not determined because the dissociation occurs in the strong acidic region.

理 論

一塩基酸が電離するとき、



電離定数 K について

$$K = [B^-] \cdot [H^+] / [BH]$$

前報¹⁾によりこれは次の(2)式の如く表わされる。

$$pK = pH - \log (E_{BH} - E_{obs}) / (E_{obs} - E_{B^-}) \dots\dots\dots(2)$$

あるいは

$$K = [H^+] \cdot \{E_{BH} - E_{obs}\} / (E_{obs} - E_{B^-}) \dots\dots\dots(3)$$

これらの E は分子吸光係数であるが、分子分母同次だからこれを吸光度で表わすことができる。この方法による解離定数の求める方は一塩基酸に限るのであって、解離の重なる多塩基酸には適用できない。かかる場合アルカリ側での吸光係数 E_{B^-} を基にして E_{BH} を算出したり、あるいは逆に酸性側での吸光係数 E_{BH} をもとにして E_{B^-} を算出することが必要になる。 pH が 1 以下においてまたは 12 以上においては pH 計の精度の上から測定値に疑問がある。かかるとき中間 pH における観測吸光度から極く酸性側あるいは極くアルカリ側の測定値を推定してこれをもとにして解離定数が求められる。この事については、吉岡、浜元、窪田²⁾等

† 受付：1969年10月31日

* 琉球大学理工学部化学科

によってなされている。 $[H^+]_1$ における吸光度を E_1 とし、 $[H^+]_2$ における吸光度を E_2 とすれば(3)より

$$K = [H^+]_1 \{E_{BH} - E_1\} / (E_1 - E_{B^-}) = [H^+]_2 \{E_{BH} - E_2\} / (E_2 - E_{B^-}) \dots(4)$$

ここに E_{BH} は非解離形の吸光度で酸性側において測定されるべきもので、これを中間pHにおける値より類推する。同様に E_{B^-} は解離形の吸光度でアルカリ側において測定されるべきものでこれを中間pHにおける値より類推する。(4)より

$$\begin{aligned} [H^+]_1 (E_{BH} - E_1) (E_2 - E_{B^-}) &= [H^+]_2 (E_{BH} - E_2) (E_1 - E_{B^-}) \\ E_{B^-} \{ [H^+]_2 (E_{BH} - E_2) - [H^+]_1 (E_{BH} - E_1) \} &= \\ [H^+]_2 (E_{BH} - E_2) E_1 - [H^+]_1 (E_{BH} - E_1) E_2 \end{aligned}$$

$$\text{今 } a_1 = [H^+]_1 (E_{BH} - E_1)$$

$$a_2 = [H^+]_2 (E_{BH} - E_2) \text{ とすれば}$$

$$E_{B^-} \{ a_2 - a_1 \} = a_2 E_1 - a_1 E_2$$

$$\therefore E_{B^-} = (a_1 E_2 - a_2 E_1) / (a_1 - a_2) \dots\dots\dots(5)$$

この右辺は測定されるから E_{B^-} が計算される。pHの近い二点を選べば H^+ の活量係数は打ち消される。 E_{B^-} は解離形の吸光度でpHの大きい所で測定されるべきものである。(5)式の右辺は中間pH値の領域で求めるのでこれらの測定値にもとづいて E_{B^-} が計算される。酸性側における吸光度 E_{BH} がpHによらず一定になりアルカリ側における吸光度 E_{B^-} がpHと共に増加してこれを求め難い場合にこの方法を用いる。

一方において、(4)より

$$[H^+]_1 (E_{BH} - E_1) (E_2 - E_{B^-}) = [H^+]_2 (E_{BH} - E_2) (E_1 - E_{B^-})$$

$$E_{BH} \{ [H^+]_1 (E_2 - E_{B^-}) - [H^+]_2 (E_1 - E_{B^-}) \} =$$

$$E_1 [H^+]_1 (E_2 - E_{B^-}) - E_2 [H^+]_2 (E_1 - E_{B^-})$$

両辺を $(E_1 - E_{B^-}) (E_2 - E_{B^-})$ の積で割ると

$$E_{BH} \{ [H^+]_1 / (E_1 - E_{B^-}) - [H^+]_2 / (E_2 - E_{B^-}) \} =$$

$$E_1 [H^+]_1 / (E_1 - E_{B^-}) - E_2 [H^+]_2 / (E_2 - E_{B^-})$$

$$\text{今 } b_1 = [H^+]_1 / (E_1 - E_{B^-}), \quad b_2 = [H^+]_2 / (E_2 - E_{B^-}) \text{ とすれば, } E_{BH} = (b_1 E_1 - b_2 E_2) / (b_1 - b_2) \dots\dots\dots(6)$$

右辺は中間pHの領域で測定されるから E_{BH} が求まる。 E_{BH} は非解離形の吸光度でこれはpHの小さい処で測定されるべきものである。アルカリ側での吸光度 E_{B^-} がpHによらず一定となり酸性側での吸光度 E_{BH} がpHの減少と共に増加してこれを求め難い場合にこの方法を用いる。

このようにして E_{B^-} と E_{BH} が求まると、(2)または(3)よりKが求まる。

実 験

1. 装 置

吸収スペクトルの測定は日立139型光電分光光度計，10mm 石英セルを用いた。測定温度は28.5°Cで気温そのままとし thermos-pacerを用いなかった，pH測定は堀場M—5型pH計を用いた。

2. 試料溶液の調整

Table I. Preparation of sample solutions ※

Soln. No.	2×10^{-3} M Sulfosalicylic Acid	IMHCI	IMKCI	IMNaOH	Water	pH
1	25ml	10.0ml	—		65ml	1.31
2	"	3.0	7.0		"	1.58
3	"	2.0	8.0		"	1.76
4	"	1.5	8.5		"	1.95
5	"	0.5	9.5		"	2.14
6	"		10.0		"	2.34
7	"		"		"	2.54
8	"		"		"	2.74
9	"		"		"	2.94
10	"		"		"	3.14
11	"		"		"	3.34
12	"		"		"	3.54
13	"		"		"	3.75
14	"		"		"	5.02
15	"		"		"	6.00

※ 溶液全体を100mlとし、イオン強度を0.10になるようにした。IMHCIとIMNaOHの混合割合はおよその値で、pHの正確な調節は口紙にIMHCIまたはIMNaOHをひたしたもので行なった。その際容積に多少の変化が考えられるが殆んど無視しうる。

3. 吸光度の測定

Table 2. Determination of absorbance at various pH.

Soln. No.	Wave length	310m μ	314m μ	318m μ	[H ⁺]
	Absorbance				
1		1.260	1.035	0.734	4.898×10^{-2}
2		1.215	0.985	0.700	2.631×10^{-2}
3		1.196	0.963	0.677	1.738×10^{-2}
4		1.140	0.898	0.625	1.123×10^{-2}
5		1.087	0.840	0.573	7.245×10^{-3}
6		1.050	0.794	0.536	4.571×10^{-3}
7		0.998	0.733	0.493	2.884×10^{-3}
8		0.943	0.672	0.440	1.820×10^{-3}
9		0.928	0.650	0.425	1.149×10^{-3}
10		0.901	0.611	0.388	7.245×10^{-4}
11		0.880	0.585	0.368	4.571×10^{-4}
12		0.870	0.580	0.365	2.884×10^{-4}
13		0.854	0.570	0.356	1.779×10^{-4}
14		0.828	0.542	0.330	9.550×10^{-6}
15		0.840	0.552	0.339	1.000×10^{-6}

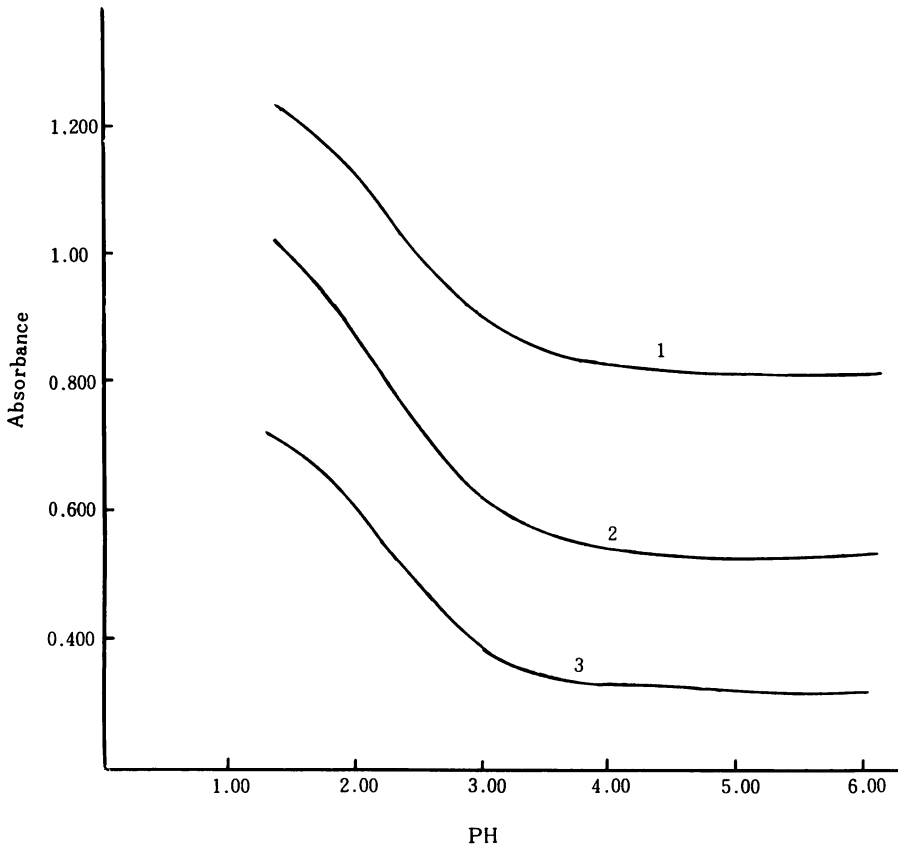


Fig1 Absorbance of 5-sulfosalicylic acid with varying PH.

Concentration of 5-sulfosalicylic acid : 5×10^{-4} mol/l

wave length —

1 : 310mμ, 2 : 314mμ, 3 : 318mμ

この場合pHの大きい側では吸光度 E_{B^-} は一定となる。pHの小さくなるにつれて吸光度は増加する。極く酸性側における吸光度 E_{BH} を求めるのに、(6)式を用いる。318mμにおいて、第2表No.3の試料溶液について

$$b_1 = \frac{[H^+]_1}{(E_1 - E_{B^-})} = \frac{1.738 \times 10^{-2}}{(0.677 - 0.335)} \\ = 5.08 \times 10^{-2}$$

No.6より

$$b_2 = \frac{[H^+]_2}{(E_2 - E_{B^-})} = \frac{4.571 \times 10^{-3}}{(0.536 - 0.335)} \\ = 22.74 \times 10^{-3}$$

$$E_{BH} = \frac{(b_1 E_1 - b_2 E_2)}{(b_1 - b_2)} \\ = \frac{(5.08 \times 10^{-2} \times 0.677 - 2.27 \times 10^{-2} \times 0.536)}{(5.08 - 2.27) \times 10^{-2}} \\ = 0.7901$$

同様に計算して第3表を得る。平均して $E_{BH}=0.757$ を得る。

Table 3. Calculation of E_{BH} at 318 m μ

$[H^+]_1$	E1	$[H^+]_2$	E2	E_{BH}
1.738×10^{-2}	0.677	4.571×10^{-3}	0.536	0.7901
1.738×10^{-2}	0.677	2.884×10^{-3}	0.493	0.7804
1.738×10^{-2}	0.677	1.820×10^{-3}	0.440	0.8023
1.738×10^{-2}	0.677	1.149×10^{-3}	0.425	0.7639
1.738×10^{-2}	0.677	7.245×10^{-4}	0.338	0.7916
1.123×10^{-2}	0.625	2.884×10^{-3}	0.493	0.7454
1.123×10^{-2}	0.625	1.820×10^{-3}	0.440	0.8287
1.123×10^{-2}	0.625	1.149×10^{-3}	0.425	0.7279
1.123×10^{-2}	0.625	7.245×10^{-4}	0.338	0.8082
7.245×10^{-3}	0.573	1.820×10^{-3}	0.440	0.7581
7.245×10^{-3}	0.573	1.149×10^{-3}	0.425	0.6852
7.245×10^{-3}	0.573	7.245×10^{-4}	0.338	0.7421
4.571×10^{-3}	0.536	1.149×10^{-3}	0.425	0.6870
4.571×10^{-3}	0.536	7.245×10^{-4}	0.388	0.6824

AV. 0.757

(2) より $pK = pH - \log (E_{BH} - E_{obs}) / (E_{obs} - E_{B^-})$

318m μ において、 $E_{B^-}=0.339$ 、 $E_{BH}=0.757$ 各pHにおける E_{obs} よりpKが求まる。

例えば、pH=1.58のとき $E_{obs}=0.700$ 、 $E_{B^-}=0.339$ 、 $E_{BH}=0.757$

$$pK = 1.58 - \log (0.757 - 0.700) / (0.700 - 0.339) \\ = 2.38$$

同様に計算して第4表を得る。

Table 4. Calculation of pK_2 (-COOH) at 318 m μ

Soln No.	pH	E_{obs}	pK
2	1.58	0.700	2.38
3	1.76	0.677	2.39
4	1.95	0.625	2.29
5	2.14	0.573	2.25
6	2.34	0.536	2.29
7	2.54	0.493	2.31
8	2.74	0.440	2.24
9	2.94	0.425	2.35
10	3.14	0.388	2.27
11	3.34	0.368	2.21
12	3.54	0.365	2.33
13	3.74	0.356	2.38

AV. 2.31

314m μ において第1図および第2表より $E_{B^-} = (0.542 + 0.552) / 2 = 0.547$ で一定値を示す。

(6)より E_{BH} を求めると第5表の如くなる。

Table 5. Calculation of E_{BH} at 314 m μ

Soln. No.	$[H^+]_1$	E_1	b_1	Soln. No.	$[H^+]_2$	E_2	b_2	E_{BH}
3	1.738×10^{-2}	0.963	4.177×10^{-2}	6	4.571×10^{-3}	0.794	1.851×10^{-2}	1.097
"	"	"	"	7	2.884×10^{-3}	0.733	1.551×10^{-2}	1.099
"	"	"	"	8	1.820×10^{-3}	0.672	1.456×10^{-2}	1.119
"	"	"	"	9	1.149×10^{-3}	0.650	1.116×10^{-2}	1.077
"	"	"	"	10	7.245×10^{-4}	0.611	1.132×10^{-2}	1.094
4	1.123×10^{-2}	0.898	3.199×10^{-2}	7	2.884×10^{-3}	0.733	1.551×10^{-2}	1.053
"	"	"	"	8	1.820×10^{-3}	0.672	1.456×10^{-2}	1.087
"	"	"	"	9	1.149×10^{-3}	0.650	1.116×10^{-2}	1.031
"	"	"	"	10	7.245×10^{-4}	0.611	1.132×10^{-2}	1.055
5	7.245×10^{-3}	0.840	2.473×10^{-2}	8	1.820×10^{-3}	0.672	1.456×10^{-2}	1.081
"	"	"	"	9	1.149×10^{-3}	0.650	1.116×10^{-2}	0.998
"	"	"	"	10	7.245×10^{-4}	0.611	1.132×10^{-2}	1.033
6	4.571×10^{-3}	0.794	1.851×10^{-2}	9	1.149×10^{-3}	0.650	1.116×10^{-2}	1.013
"	"	"	"	10	7.245×10^{-4}	0.611	1.132×10^{-2}	1.082

Av 1.066

(2)より $pK = pH - \log (E_{BH} - E_{obs}) / (E_{obs} - E_{B^-})$ 314m μ において, $E_{B^-} = 0.547$, $E_{BH} = 1.066$ 各pHにおける E_{obs} より pK が求まる。

Table 6. Calculation of $pK_2 (-COOH)$ at 314 m μ

Soln. No.	pH	E_{obs}	pK
2	1.58	0.985	2.31
3	1.76	0.963	2.37
4	1.95	0.898	2.27
5	2.14	0.840	2.25
6	2.34	0.794	2.30
7	2.54	0.733	2.30
8	2.74	0.672	2.24
9	2.94	0.650	2.33
10	3.14	0.611	2.29
11	3.34	0.585	2.24
12	3.54	0.580	2.37
13	3.75	0.570	2.42

Av. 2.31

310m μ において第1図および第2表より, $E_{B^-} = (0.828 + 0.840) / 2 = 0.834$ で一定値を示す。(6)により E_{BH} を求めると第7表の如くなる。

Table 7. Calculation of E_{BH} at 310 m μ

Soln. No.	$[H^+]_1$	E_1	b_1	Soln. No.	$[H^+]_2$	E_2	b_2	E_{BH}
2	2.631×10^{-2}	1.215	6.906×10^{-2}	5	7.245×10^{-3}	1.087	2.864×10^{-2}	1.304
"	"	"	"	6	4.571×10^{-3}	1.050	2.116×10^{-2}	1.287
"	"	"	"	7	2.884×10^{-3}	0.998	1.759×10^{-2}	1.288
"	"	"	"	8	1.820×10^{-3}	0.943	1.670×10^{-2}	1.301
"	"	"	"	9	1.149×10^{-3}	0.928	1.222×10^{-2}	1.276
3	1.738×10^{-2}	1.196	4.801×10^{-2}	6	4.571×10^{-3}	1.050	2.116×10^{-2}	1.311
"	"	"	"	7	2.884×10^{-3}	0.998	1.759×10^{-2}	1.310
"	"	"	"	8	1.820×10^{-3}	0.943	1.670×10^{-2}	1.331
"	"	"	"	9	1.149×10^{-3}	0.928	1.222×10^{-2}	1.288
4	1.123×10^{-2}	1.140	3.670×10^{-2}	7	2.884×10^{-3}	0.998	1.759×10^{-2}	1.271
"	"	"	"	8	1.820×10^{-3}	0.943	1.670×10^{-2}	1.305
"	"	"	"	9	1.149×10^{-3}	0.928	1.222×10^{-2}	1.246
5	7.245×10^{-3}	1.087	2.864×10^{-2}	8	1.820×10^{-3}	0.943	1.670×10^{-2}	1.288
"	"	"	"	9	1.149×10^{-3}	0.928	1.222×10^{-2}	1.205
6	4.571×10^{-3}	1.050	2.116×10^{-2}	9	1.149×10^{-3}	0.928	1.222×10^{-2}	1.217

AV. 1.282

(2)より $pK = pH - \log (E_{BH} - E_{Obs}) / (E_{Obs} - E_{B^-})$

310m μ において, $E_{B^-} = 0.834$

$E_{BH} = 1.282$

各pHにおける E_{Obs} よりpKが求まる。

Table 8. Calculation of pK_2 (-COOH) at 310 μ m

Soln. No.	pH	E_{Obs}	pK
2	1.58	1.215	2.33
3	1.76	1.196	2.38
4	1.95	1.140	2.28
5	2.14	1.087	2.25
6	2.34	1.050	2.31
7	2.54	0.998	2.30
8	2.74	0.943	2.25
9	2.94	0.928	2.36
10	3.14	0.901	2.39
11	3.34	0.870	2.28
12	3.54	0.870	2.48
13	3.75	0.854	2.42

AV. 2.34

平均して $(2.31+2.31+2.34) / 3 = 2.32$ これは文献値³⁾ 2.49とやゝ一致する。この文献に依ると pH 10.22以下の pH 領域では存在するスルホサリチル酸の形は $-O_3S C_6H_3(OH) COO^-$ のみである。

更に pH の大きい処での吸収測定から 5-スルホサリチル酸の pK_3 即ち OH 基の解離定数が求められる。試料溶液の調製と pH の測定結果を第 9 表に示す。

Table 9. Preparation of various PH solutions ※

Soln. No.	$2 \times 10^{-3}M$ Sifosalicylic Acid	IMNaOH	IMKC1	IMHC1	Water	pH
1	5 ml	10 ml	—	—	85 ml	12.35
2	"	1	9	3 ~ 4 drops	"	11.50
3	"	1~2 drops	10	—	"	9.50
4	"	—	"	—	"	7.65

※ 溶液全体を 100 ml とし、イオン強度を 0.10 になるようにした。IMNaOH と IMKC1 の混合割合はおよそその値で、pH の正確な調節は口紙に IMNaOH または IMHC1 をひたしたもので行なった。

これら溶液の吸光度測定を 220 m μ ~ 340 m μ に行なった。その結果を第 10 表に示す。

Table 10. Determination of absorbance for various pH polutions

Wave length	220m μ	225	230	235	240	245	250	255	260
Soln. No.									
1	1.185	0.875	0.715	0.623	0.585	0.685	0.895	1.180	1.300
2	0.740	0.755	0.795	0.793	0.648	0.435	0.300	0.315	0.325
3	0.670	0.735	0.840	0.860	0.675	0.358	0.111	0.050	0.035
Wave length	265	270	275	280	285	290	295	300	305
Soln. No.									
1	1.065	0.620	0.320	0.240	0.253	0.280	0.305	0.302	0.275
2	0.280	0.196	0.150	0.167	0.220	0.255	0.282	0.270	0.224
3	0.040	0.070	0.100	0.140	0.210	0.253	0.280	0.265	0.210
Wave length	310	315	320	325	330	335	340		
Solp. No.									
1	0.235	0.193	0.145	0.105	0.065	0.040	0.020		
2	0.160	0.102	0.063	0.040	0.023	0.013	0.008		
3	0.136	0.078	0.040	0.022	0.012	0.008	0.007		

吸収曲線を第2図に示す。

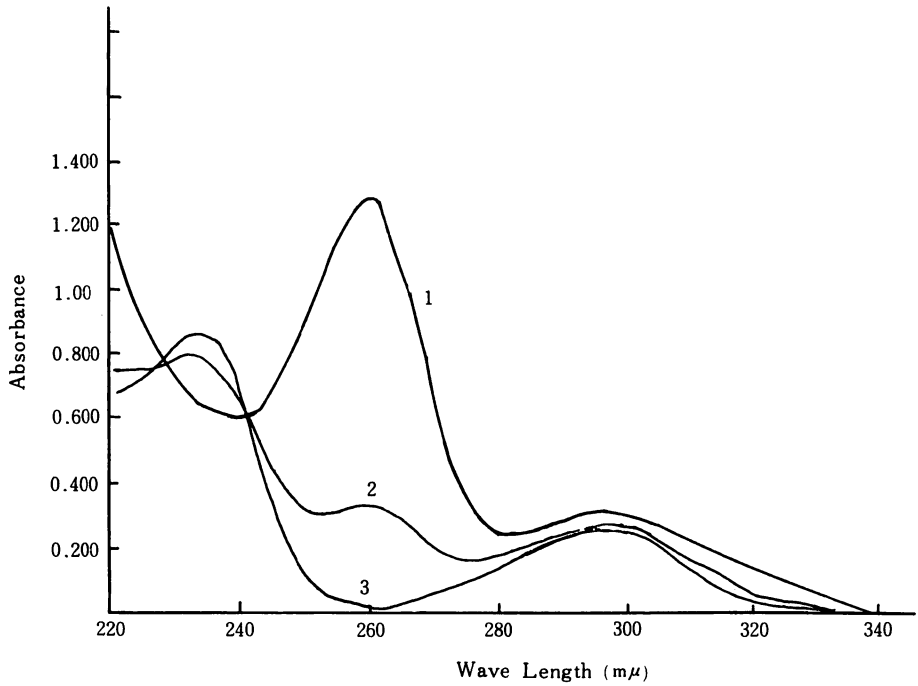


Fig. 2 Absorption spectra of 5-sulfosalicylic acid with varying pH
 Concentration of 5-sulfosalicylic acid: 1×10^{-4} mol/l
 pH — 1: 12.35, 2: 11.50, 3: 9.50

227m μ と241m μ にIsobestic Pointが表われている。これはOH基の解離のみが存在していることを示すと思われる。この付近では吸光度が接近するのでpKの計算ではこの領域をさける。

255m μ において

No. 1 (pH=12.35 $[H^+] = 4.467 \times 10^{-13}$) で吸光度1.180

No. 2 (pH=11.50 $[H^+] = 3.163 \times 10^{-12}$) で吸光度0.315

No. 3 (pH=9.50) で吸光度0.050

No. 4 (pH=7.65) で吸光度0.060

pHの小さい方では吸光度は殆んど一定に保たれる。平均をとって、 $E_{BH} = 0.055$
 pHの大きい領域での E_{B^-} を求めるのに(5)式を用いる。

$$\begin{aligned} a_1 &= [H^+]_1 (E_{BH} - E_1) \\ &= 4.467 \times 10^{-13} (0.055 - 1.180) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_2 &= [H^+]_2 (E_{BH} - E_2) \\ &= 3.163 \times 10^{-12} (0.055 - 0.315) \end{aligned}$$

$$E_{B^-} = (a_1 E_2 - a_2 E_1) / (a_1 - a_2) = 2,539$$

(2) 式より

$$pK = pH - \log (E_{BH} - E_{obs}) / (E_{obs} - E_{B^-})$$

ここで, $E_{B^-} = 2,539$, $E_{BH} = 0.055$

$pH = 12.35$ のとき, $E_{obs} = 1,180$

故に $pK = 12.43$ を得る。260m μ についても同じ値が得られた。

一定波長で試料溶液のpHを種々に変えて吸光度測定を行なった。pHに依る吸光度の変化を第3図に示す。

Table 11. Preparation of sample solutions ※

Soln. No.	$2 \times 10^{-3}M$ Sulfo Salicylic Acid	IMNaOH	IMKCl	IMHCl	Water	pH
1	5 ml	10.0ml	—		85ml	12.73
2	"	2.4ml	7.6ml		"	12.45
3	"	2.0ml	8 ml	4 ~ 5 drops	"	12.24
4	"	1.2ml	8.8ml	3 ~ 4 drops	"	12.03
5	"	0.9ml	9.1ml	2 ~ 3 drops	"	11.83
6	"	0.4ml	9.6ml	1 drops	"	11.63
7	"	0.2ml	9.8ml		"	11.43
8	"	0.13ml	9.87ml		"	11.23
9	"	0.11ml	9.89ml		"	11.03
10	"	0.1ml	9.9ml		"	10.78
11	"		10.0ml		"	9.63
12	"		"		"	7.65

※ 溶液全体を100mlとし、イオン強度を0.10になるようにした。pHの正確な調節は口紙にIMNaOHまたはIMHClをひたしたもので行なった。

Table 12. Determination of absorbance at various pH

Soln. No.	Wave length	255m μ	260m μ	265m μ	$[H^+]$
1		1.026	1.203	1.154	1.863×10^{-13}
2		0.751	0.880	0.842	3.716×10^{-13}
3		0.634	0.727	0.698	5.755×10^{-13}
4		0.497	0.565	0.534	9.333×10^{-13}
5		0.388	0.428	0.402	1.480×10^{-12}
6		0.297	0.310	0.300	2.345×10^{-12}
7		0.225	0.230	0.226	3.716×10^{-12}
8		0.170	0.166	0.164	5.889×10^{-12}
9		0.137	0.129	0.128	9.333×10^{-12}
10		0.105	0.088	0.082	1.660×10^{-11}
11		0.067	0.040	0.035	2.345×10^{-10}
12		0.060	0.030	0.032	2.239×10^{-8}

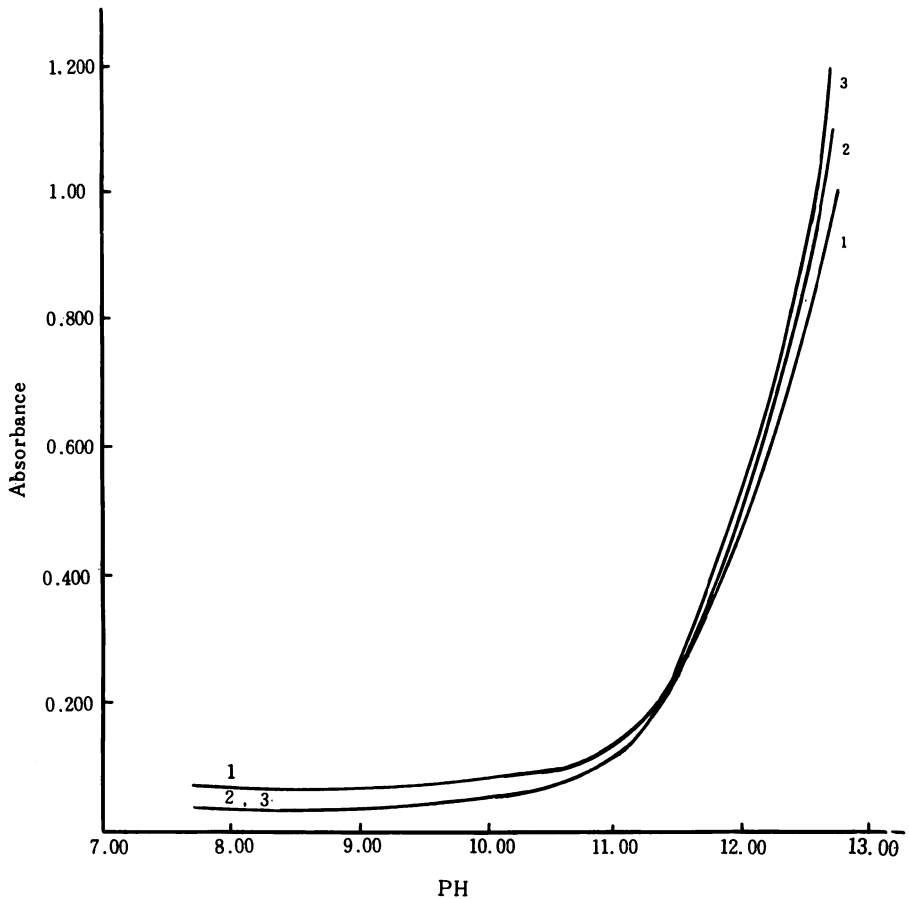


Fig. 3 Absorbance of 5-sulfosalicylic acid with varying PH
 Concentration of 5-sulfosalicylic acid : 1×10^{-4} mol/l
 wave length — 1 : 255m μ , 2 : 260m μ 3 : 265m μ

第12表および第3図によるとNo.11 (pH=9.63) No.12 (pH=7.65) の酸性側で吸光度は殆んど一定で E_{BH} の値にこの一定値をとる. No.12の吸光度を E_{BH} にとる. 各中間pHにおける (No.10~No.1) 吸光度から(5)式を用いて E_{B^-} を計算し(2)式を用いてpKの値を出す.

第12表および第3図より 255m μ において $E_{BH}=0.060$ これをもとにして(5)式を用いて E_{B^-} を計算すると次の如くなる.

Soln. No. 1 と No. 4 の組合せをとって 表12より

$$\begin{aligned} a_1 &= [H^+]_1 (E_{BH} - E_1) = 1.863 \times 10^{-13} (0.060 - 1.026) \\ &= -1.800 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_2 &= [H^+]_2 (E_{BH} - E_2) = 9.333 \times 10^{-13} (0.06 - 0.497) \\ &= -4.079 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

$$E_{B^-} = (a_1 E_2 - a_2 E_1) / (a_1 - a_2) = 1.444$$

同様に計算して第13表を得る。

Table 13. Calculation of EB⁻ at 255 m μ

Soln. No.	[H ⁺] ₁	E ₁	-a ₁	Soln. No.	[H ⁺] ₂	E ₂	-a ₂	EB ⁻
1	1.863 × 10 ⁻¹³	1.026	1.800 × 10 ⁻¹³	4	9.333 × 10 ⁻¹³	0.497	4.079 × 10 ⁻¹³	1.444
"	"	"	"	5	1.480 × 10 ⁻¹²	0.388	4.854 × 10 ⁻¹³	1.402
"	"	"	"	6	2.345 × 10 ⁻¹²	0.297	5.558 × 10 ⁻¹³	1.375
"	"	"	"	7	3.716 × 10 ⁻¹²	0.225	6.131 × 10 ⁻¹³	1.359
"	"	"	"	8	5.889 × 10 ⁻¹²	0.170	6.478 × 10 ⁻¹³	1.355
2	3.716 × 10 ⁻¹³	0.751	2.568 × 10 ⁻¹³	5	1.480 × 10 ⁻¹²	0.388	4.854 × 10 ⁻¹³	1.159
"	"	"	"	6	2.345 × 10 ⁻¹²	0.297	5.558 × 10 ⁻¹³	1.141
"	"	"	"	7	3.716 × 10 ⁻¹²	0.225	6.131 × 10 ⁻¹³	1.130
"	"	"	"	8	5.889 × 10 ⁻¹²	0.170	6.478 × 10 ⁻¹³	1.132
3	5.755 × 10 ⁻¹³	0.634	3.303 × 10 ⁻¹³	6	2.345 × 10 ⁻¹²	0.297	5.558 × 10 ⁻¹³	1.128
"	"	"	"	7	3.716 × 10 ⁻¹²	0.225	6.131 × 10 ⁻¹³	1.112
"	"	"	"	8	5.889 × 10 ⁻¹²	0.170	6.478 × 10 ⁻¹³	1.117
4	9.333 × 10 ⁻¹³	0.497	4.079 × 10 ⁻¹³	7	3.716 × 10 ⁻¹²	0.225	6.131 × 10 ⁻¹³	1.038
"	"	"	"	8	5.889 × 10 ⁻¹²	0.170	6.478 × 10 ⁻¹³	1.053
5	1.480 × 10 ⁻¹²	0.388	4.854 × 10 ⁻¹³	8	"	"	"	1.039

Av. 1.199

これらの値を(2)式に代入してpKが求まる。

$$pK = pH - \log (E_{BH} - E_{obs}) / (E_{obs} - E_{B^-}) \dots\dots\dots(2)$$

255m μ において, E_{BH}=0.060, E_{B⁻}=1.199

No. 1 でpH=12.73, E_{obs}=1.026

pK=11.98. 同じように計算して第14表を得る。

Table 14. Calculation of pK₃ (-OH) at 255 m μ

Soln. No.	PH	E _{obs}	pK
1	12.73	1.026	11.98
2	12.43	0.751	12.24
3	12.24	0.634	12.23
4	12.03	0.497	12.24
5	11.83	0.388	12.22
6	11.63	0.297	12.21
7	11.43	0.225	12.20
8	11.23	0.170	12.20
9	11.03	0.137	12.17

Av. 12.19

第12表または第3図のcurve 2より $260 \text{ m}\mu$ において、 $E_{BH}=0.030$ 、前と同様に計算して第15表を得る。

Table 15. Calculation of EB^- at $260 \text{ m}\mu$

Soln. No.	$[H^+]_1$	E_1	$-a_1$	Soln. No.	$[H^+]_2$	E_2	$-a_2$	EB^-
1	1.863×10^{-13}	1.203	2.185×10^{-13}	4	9.333×10^{-13}	0.565	4.993×10^{-13}	1.699
"	"	"	"	5	1.480×10^{-12}	0.428	5.890×10^{-13}	1.660
"	"	"	"	6	2.345×10^{-12}	0.310	6.566×10^{-13}	1.648
"	"	"	"	7	3.716×10^{-12}	0.230	7.432×10^{-13}	1.608
"	"	"	"	8	5.889×10^{-12}	0.166	8.009×10^{-13}	1.592
2	3.716×10^{-13}	0.880	3.159×10^{-13}	5	1.480×10^{-12}	0.428	5.890×10^{-13}	1.403
"	"	"	"	6	2.345×10^{-12}	0.310	6.566×10^{-13}	1.409
"	"	"	"	7	3.716×10^{-12}	0.230	7.432×10^{-13}	1.360
"	"	"	"	8	5.889×10^{-12}	0.166	8.009×10^{-13}	1.345
3	5.755×10^{-13}	0.727	4.011×10^{-13}	6	2.345×10^{-12}	0.310	6.566×10^{-13}	1.382
"	"	"	"	7	3.716×10^{-12}	0.230	7.432×10^{-13}	1.310
"	"	"	"	8	5.889×10^{-12}	0.166	8.009×10^{-13}	1.290
4	9.333×10^{-13}	0.565	4.993×10^{-13}	7	3.716×10^{-12}	0.230	7.432×10^{-13}	1.251
"	"	"	"	8	5.889×10^{-12}	0.166	8.009×10^{-13}	1.225
5	1.480×10^{-12}	0.428	5.890×10^{-13}	8	"	"	"	1.156

Av. 1.423

$260 \text{ m}\mu$ において、 $E_{BH}=0.030$ $EB^- = 1.423$ 各 pH における E_{obs} を(2)式へ代入して pK が求まる。その結果を第16表に示す。

Table 16. Calculation of pK_3 ($-OH$) at $260 \text{ m}\mu$

Soln. No.	pH	E_{obs}	pK_3
2	12.43	0.880	12.24
3	12.24	0.727	12.24
4	12.03	0.565	12.24
5	11.83	0.428	12.23
6	11.63	0.310	12.23
7	11.43	0.230	12.21
8	11.23	0.166	12.20
9	11.03	0.129	12.15

Av. 12.22

第12表または第3図より $265 \text{ m}\mu$ において、 $E_{BH}=0.032$ 、前と同様に計算して第17表を得る。

Table 17. Calculation of EB at 265 m μ

Soln. No.	[H ⁺] ₁	E ₁	-a ₁	Soln. No.	[H ⁺] ₂	E ₂	-a ₂	E _B ⁻
1	1.863×10 ⁻¹³	1.154	2.090×10 ⁻¹³	4	9.333×10 ⁻¹³	0.534	4.685×10 ⁻¹³	1.653
"	"	"	"	5	1.480×10 ⁻¹²	0.402	5.476×10 ⁻¹³	1.618
"	"	"	"	6	2.345×10 ⁻¹²	0.300	6.285×10 ⁻¹³	1.579
"	"	"	"	7	3.716×10 ⁻¹²	0.226	7.209×10 ⁻¹³	1.533
"	"	"	"	8	5.889×10 ⁻¹²	0.164	7.773×10 ⁻¹³	1.518
2	3.716×10 ⁻¹³	0.842	3.010×10 ⁻¹³	5	1.480×10 ⁻¹²	0.402	5.476×10 ⁻¹³	1.379
"	"	"	"	6	2.345×10 ⁻¹²	0.300	6.285×10 ⁻¹³	1.340
"	"	"	"	7	3.716×10 ⁻¹²	0.226	7.209×10 ⁻¹³	1.284
"	"	"	"	8	5.889×10 ⁻¹²	0.164	7.773×10 ⁻¹³	1.270
3	5.755×10 ⁻¹³	0.698	3.833×10 ⁻¹³	6	2.345×10 ⁻¹²	0.300	6.285×10 ⁻¹³	1.320
"	"	"	"	7	3.716×10 ⁻¹²	0.226	7.209×10 ⁻¹³	1.234
"	"	"	"	8	5.889×10 ⁻¹²	0.164	7.773×10 ⁻¹³	1.218
4	9.333×10 ⁻¹³	0.534	4.685×10 ⁻¹³	7	3.716×10 ⁻¹²	0.226	7.209×10 ⁻¹³	1.106
"	"	"	"	8	5.889×10 ⁻¹²	0.164	7.773×10 ⁻¹³	1.096
5	1.480×10 ⁻¹²	0.402	5.476×10 ⁻¹³	8	"	"	"	0.970

Av. 1.341

265m μ において、E_{BH}=0.032、E_B⁻=1.341 各pHにおけるE_{obs}を(2)式に代入してpKが求まる。その結果を第18表に示す。

Table 18. Calculation of pK₃ (-OH) at 265 m μ

Soln.No.	pH	E _{obs}	pK
1	12.73	1.154	11.95
2	12.43	0.842	12.22
3	12.24	0.698	12.23
4	12.03	0.534	12.24
5	11.83	0.402	12.24
6	11.63	0.300	12.17
7	11.43	0.226	12.19
8	11.23	0.164	12.18
9	11.03	0.128	12.13

Av. 12.17

5-スルホサリチル酸のOH基の解離定数の逆数の常用対数

$$pK_3 = (12.19+12.22+12.17) / 3 = 12.19$$

文献値⁴⁾ 11.95とかなり一致する。

本研究の吸収測定に家政学科と生物学科の装置を使用させて頂いたこと並びに琉大研究助成費によることを深く感謝します。

文 献

- 1) 当真嗣徳：本誌 11 45 (1968)
- 2) 吉岡美鶴・浜元要・窪田種一 日・化・誌 83, 229 (1962)
- 3) Charles V. Banks and James H. Patterson J. Amr. Chem., 73, 3062 (1951)
- 4) D. D. Perrin : Nature 162 742 (1958)