

## **Təbiət elmləri**

**UOT 543. 42. 062: 546.72.2**

**Ə.Z.Zalov, K.Ə.Quliyev, Ü.B.Abasquliyeva, Z.Q.Əsgərova**  
*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti*  
*zohra.asgarova@gmail.com*

### **2-HİDROKSIHALOĞENTİOFENOLLARIN İONLAŞMA SABİTİNİN TƏYİNİ VƏ BƏZİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

**Açar sözlər:** *2-hidroksi-5-halogeniufenollar, 2-hidroksi-5-xlortiofenol, 2-hidroksi-5-bromtiofenol, 2-hidroksi-5-yodtiofenol, ionlaşma sabiti*

2-hidroksi-5-halogeniufenolların (HHTF) nümayəndələrindən 2-hidroksi-5-xlortiofenol (HXTF), 2-hidroksi-5-bromtiofenol (HBTF), 2-hidroksi-5-yodtiofenol (HYTF) sintez edilmişdir. Sintez edilmiş üzvi reagentlərin təmizliyi ərimə temperaturuna və kağız üzərində xromatoqrafiya metoduna əsasən yoxlanılmışdır. HHTF sintezi məlum metodika əsasında fenoldisulfidin reduksiyası vasitəsilə parçalanmasına əsaslanmışdır Dərin vakuum distilləsi xromatoqrafik HHTF alınmasına imkan vermişdir. HHTF-nin təmizliyi və quruluşu haqqında əlavə məlumat almaq üçün onun İQ spektri öyrənilmiş və element analizi aparılmışdır. Sintez edilmiş reaktivlərin tərkibini NMR spektroskopiya metodu ilə təyin etmək üçün onların  $^1H$  nüvə spektrləri çıxarılmışdır. HHTF-nin mineral turşulara qarşı davamlılığı öyrənilmişdir. HHTF-nin ionlaşma sabiti həllolma və potensiometrlik üsulla təyin edilmişdir.

**A.З.Залов, К.А.Кулиев, У.Б.Абаскулиева, З.Г.Аскерова**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ 2-ГИДРОКСИГАЛОГЕНТИО-ФЕНОЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ**

**Ключевые слова:** *2-гидрокси-5-галогентиофенолы, 2-гидрокси-5-хлортиофенол, 2-гидрокси-5-бромтиофенол, 2-гидрокси-5-йодтиофенол, константа ионизации*

Из представителей 2-гидрокси-5-галогентиофенолов (ГГТФ) синтезированы 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ), 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ), 2-гидрокси-5-йодтиофенол (ГИТФ). Чистоту синтезированных органических реагентов проверяли по температуре плавления и методом хроматографии на бумаге. Синтез ГГТФ по известному методу основан на восстановительном разложении фенолдисульфида. Глубокая вакуумная

перегонка позволила получить хроматографически чистый ГТФ. Для получения дополнительной информации о чистоте и структуре ГТФ был изучен его ИК-спектр и проведен элементный анализ. Для определения состава синтезированных реагентов методом ЯМР-спектроскопии были сняты их  $^1\text{H}$  ядерные магнитные спектры. Изучена устойчивость ГТФ к действию минеральных кислот. Константы ионизации ГТФ определяли методами растворения и потенциометрии.

A.Z.Zalov, K.A.Kuliev, U.B. Abaskulieva, Z.G. Askerova

### DETERMINATION OF THE IONIZATION CONSTANT OF 2-HYDROXYHALOGENIOPHENOLS AND STUDY OF CERTAIN PROPERTIES

**Keywords:** 2-hydroxy-5-halothiophenols, 2-hydroxy-5-chlorothiophenol, 2-hydroxy-5-bromothiophenol, 2-hydroxy-5-iodothiophenol, ionization constant

From representatives of 2-hydroxy-5-halogenothiophenols (HHTP), 2-hydroxy-5-chlorothiophenol (HXTP), 2-hydroxy-5-bromothiophenol (HBTP), 2-hydroxy-5-iodothiophenol (HITP) were synthesized. The purity of the synthesized organic reagents was checked by the melting temperature and by the method of chromatography on paper. The synthesis of HHTP according to the known method is based on the reductive decomposition of phenol disulfide. Deep vacuum distillation made it possible to obtain chromatographically pure HHTP. To obtain additional information on the purity and structure of HHTP, its IR spectrum was studied and elemental analysis was performed. To determine the composition of the synthesized reagents by NMR spectroscopy, their  $^1\text{H}$  nuclear magnetic spectra were recorded. The stability of GGTP to the action of mineral acids has been studied. The ionization constants of GGTP were determined by the methods of dissolution and potentiometry.

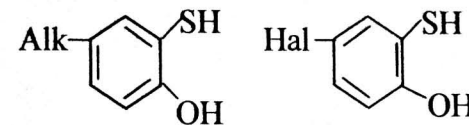
#### Giriş

Metalların təyini, ayrılması və qatılaştırılması üzvi reagentlərin tadbicinə əsaslanır [1-3]. Üzvi reagentlərlə kompleks birləşmələrin alınmasında əhəmiyyətli effekt reagentdə iki və daha artıq donor atomun metal ionu ilə birləşməsi zamanı baş verir [4,5]. Bu halda liqand sahəsinin təsiri nəticəsində alınan kompleksin stabilliyi xeyli artır. Xelat effekti baş verir [1]. *d*- və *f*-elementlərin analitik kimyasında üzvi reagentlər xüsusi yer tutur. Bu məqsədlə polifenollardan [1,3], üzvi boyaqlardan geniş istifadə edilir [1-3].

Müxtəlif üzvi reagentlərin *d*- və *f*-elementlərinə təsiri göstərir ki, tərkibində donor oksigen atomları olan reagentlər bu elementlər üçün xarakterikdir. Çoxfunksiyalı liqandlarla alınan komplekslərdə liqand sahə təsiri qüvvətli olur və alınan kompleksi sabit edir. Tərkibində orta vəziyyətdə *-OH* və *-SH* qrupu

olan reagent kimi hidroksitiofenollar *d*- və *f*- elementlərinin [4-27] ekstrasiyalı – fotometrik təyininə tətbiq edilmiş və effektiv nəticələr alınmışdır.

2-hidroksi-5-halogenitiofenolların (HHTF,  $\text{H}_2\text{R}$ ) metal ionları ilə kompleksləri intensiv rəngli olub, hidrofob amin iştirak etdikdə üzvi həlledicilərdə asanlıqla ekstraksiya olunur. HHTF molekulda olan FAQ-a və onun vəziyyətinə görə alkiltiofenollara oxşayır.



Alk= alkil qrupları; Hal= Cl, Br, J

Hər iki reagentin funksional-analitik qrupun (FAQ) eyni olmasına baxmayaraq HHTF-nin metallarla kompleksləri daha turş mühitdə əmələ gəldiyi üçün seçicidir. Bu birləşmələrdə alkil radikalını halogenlə əvəz edilməsilə onlar yeni xassələr kəsb edir. Onun metal ionları ilə qarşılıqlı təsirin spektri dəyişir və ona qarşı həssaslığı artır, metallarla kompleksləri daha geniş dalğa uzunluğu intervalında işıqdmaya malik olur.

Hər iki reagentin eyni FAQ malik olması belə nəticəyə gəlməyə əsas verir ki, alkiltiofenollarla qarşılıqlı təsirdə olan metal ionları, HHTF ilə də daxili kompleks birləşmə əmələ gətirməlidir. Metal ionlarının buna bənzər liqandlarla qarşılıqlı təsiri aktiv-analitik sahələrdən asılıdır. Belə analitik küncələr HHTF daha qüvvətlidir. Bu isə reagentin spesifikliyini müəyyən edir. HHTF-nin *d*- və *f*-elementlərlə komplekslərinin analitik-kimyəvi xassələri göstərir ki, kompleks birləşmə nisbətən turş mühitdə alınır və rəng yüksək intensivliyə malikdir. Bunu nəzərə alaraq HHTF və hidrofob amin ilə Cu (II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV,V), Nb (V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Cr(VI), Fe(III), Co(II), Ni(II) və Mn(II) elementlərinin kompleksləri spektrofotometrik öyrənilmişdir [4-27].

Hazır ki, işdə məqsəd qiymətli analitik xassəyə malik olan HHTF-nin ionlaşma sabitinin qiymətinin və mineral turşulara qarşı davamlılığını öyrənməkdən ibarətdir.

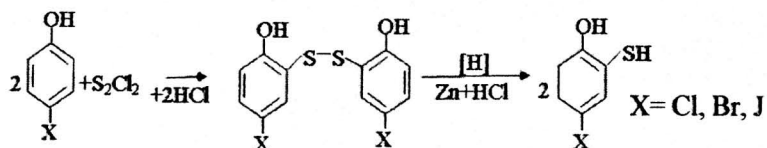
#### Materiallar və tədqiqat metodu

**Cihazlar və eksperimentin texnikası.** Sintez olunmuş maddələrin İQ spektrləri Specord M 80, UR-20, ALPHA İQ-Furye və “Bruker” (FRQ) spektrofotometrində çəkilmişdir. HHTF-lərin tərkibini NMR spektroskopiyaya metodu ilə təyin etmək üçün onların  $^1\text{H}$  nüvə spektrləri «Bruker» (FRQ) firmasının istehsalı olan impulsu Fure spektrometrində, 300.18 MHz işçi

tezliyində, otaq temperaturunda deuteriumlu benzol məhlulunda çıxarılmışdır. HHTF molekulunda FAQ- ların dissosiasiya sabiti həllolma və potensiometrik üsullarla təyin edilmişdir.

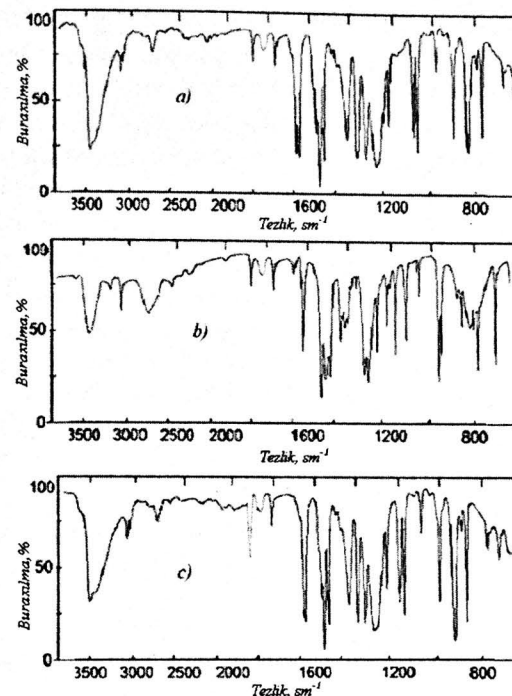
**Nəticələr və onların müzakirəsi**

**Kompleksəmələgətirən reagentlərin sintezi və identifikasiyası.** HHTF-nin sintezi məlum metodika əsasında fenoldisulfidin reduksiyası vasitəsilə parçalanmasına əsaslanmışdır [28, 29]:



Dərin vakuum distilləsi xromotoqrafik HHTF-nin alınmasına imkan vermişdir. HHTF-nin təmizliyi və quruluşu haqqında əlavə məlumat almaq üçün onun İQ spektri öyrənilmiş (şək. 1) və element analizi aparılmışdır (cədvəl 1).

Maksimumu  $\nu_{\text{OH}} = 3450 \text{ sm}^{-1}$  olan  $3200\text{-}3600 \text{ sm}^{-1}$  intervalında, enli intensiv udma zolağı  $\nu_{\text{OH}}$  uyğundur. Göstərilən sahə dimer və polimer əmələ gətirməklə molekularası rabitəni, eyni zamanda müxtəlif üzvi həlledicilərdə HHTF-nin vəziyyətini müəyyən etməyə imkan verən molekul daxili hidrogen rabitəsinə xarakterizə edir. Maksimumu  $\nu_{\text{SH}} = 2580 \text{ sm}^{-1}$  olan HHTF-nin İQ spektrində  $2550\text{-}2600 \text{ sm}^{-1}$  intervalında az intensiv udma xətt molekul daxili hidrogen rabitəsilə əlaqədar olub  $\nu_{\text{SH}}$  aid edilə bilər. Duru məhlullarda təyin edilməsi çətin və aktivliyi az olan SH-qrupunun xarakterik udma zolağı başqa qrupların udmadığı sahə tezliyində yerləşir. Ona görə də onlar HHTF-nin identifikasiyası üçün müvəffəqiyyətlə tətbiq edilə bilər.  $\nu_{\text{CO}}$  ilə əlaqədar olan udma zolağı  $1200\text{-}1225 \text{ sm}^{-1}$  intervalında maksimumu  $1223 \text{ sm}^{-1}$  -də yerləşir.  $\nu_{\text{CS}}$ ,  $\nu_{\text{CCl}}$ ,  $\nu_{\text{CBr}}$ , və  $\nu_{\text{CJ}}$  udma zolaqları yerləşir: maksimumu  $\nu_{\text{CS}} = 725 \text{ sm}^{-1}$ , maksimumu  $\nu_{\text{CCl}} = 758 \text{ sm}^{-1}$  -də  $600\text{-}800 \text{ sm}^{-1}$  intervalında, maksimumu  $\nu_{\text{CBr}} = 652 \text{ sm}^{-1}$  -də  $600\text{-}700 \text{ sm}^{-1}$  intervalında, və maksimumu  $\nu_{\text{CJ}} = 572 \text{ sm}^{-1}$  - də  $500\text{-}600 \text{ sm}^{-1}$  intervalında.  $860\text{-}900 \text{ sm}^{-1}$  intervalında, maksimumu  $885 \text{ sm}^{-1}$  sahəsində ki, udma 1,2 və 4 vəziyyətində əvəz olunmuş benzol nüvəsinə uyğun gəlir.  $710\text{-}855 \text{ sm}^{-1}$  sahəsindəki udma zolağı C-H rabitəsinin deformasiya, maksimumu  $1510 \text{ sm}^{-1}$  -də olan,  $1400\text{-}1600 \text{ sm}^{-1}$  intervalında udma zolağı benzol nüvəsinin C=C valent titrləməsinə aiddir [30].



Şəkil 1. HHTF-nin İQ spektri: a) HXTF; b) HBTF; c) HYTF

Cədvəl 1

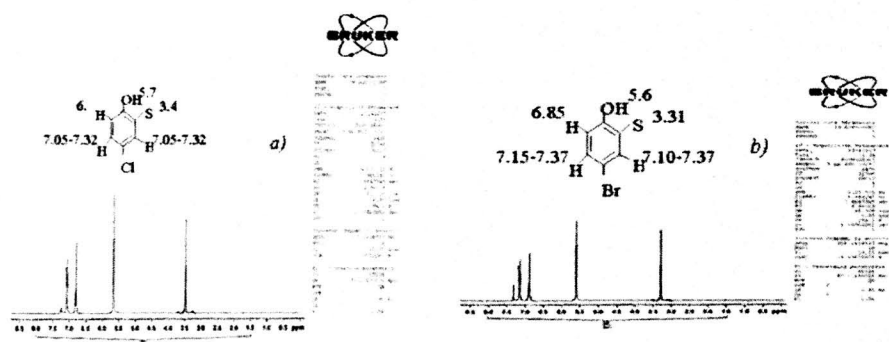
Kompleksəmələgətirici reagentlərin bəzi fiziki sabitləri və element analizi

Reagent	Çıxım, %	təy.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		T a p ı l ı m ı ş d ır, %							
					Tapıl.	Hesab.	N ə z ə r i				P r a k t i k i			
							C	S	Hal	O	C	S	Hal	O
HXTF	31.3	269	1.3030	1.5892	41.46	41.52	44.6	9.8	1.9	9.9	4.6	9.8	22.0	9.3
HBTF	60.2	275	1.5873	1.6048	44.35	44.25	32.6	14.5	6.2	7.8	32.2	13.9	35.8	7.3
HYTF	44.3	291	1.7671	1.6094	49.19	49.30	26.9	11.9	47.4	6.4	6.6	11.3	6.8	6.0

**HHTF-nin  $^1\text{H}$  NMR spektri.** Sintez edilmiş reaktivlərin tərkibini NMR spektroskopiyaya metodu ilə təyin etmək üçün onların  $^1\text{H}$  nüvə spektrləri çıxarılmışdır. Müxtəlif qrupların nisbi proton tərkibi müvafiq rezonans udma xətlərini inteqrallamaqla təyin edilmişdir. HXTF və HBTF-nin otaq temperaturunda benzolda çıxarılmış  $^1\text{H}$  NMR spektrlərinin parametrləri şəkill 2-də verilmişdir. Spektrdən görünür ki, udma xəttinin birinci intensiv piki güclü sahədə  $\delta = 3.490 \text{ ppm}$  kimyəvi sürüşmə ilə baş verir. Bu xətt tiol qrupunun hidrogeninə (1H) aid edilməlidir.  $\delta = 5.72 \text{ ppm}$  kimyəvi sürüşmə sahəsindəki pik

-OH qrupunun hidrogeninə (1H) aid edilməlidir.  $\delta=7.05-7.32$  və  $\delta=6.80$  ppm sahəsində az intensiv udma zolağı aromatik nüvənin hidrogeninə (3H) aid edilməlidir.

**Kompleksmələgətirən reagentlərin bəzi fiziki-kimyəvi xarakteristikası.** HHTF-nin mineral turşulara qarşı davamlılığını müəyyən etmək üçün 50 ml-lik ayırıcı qıfa onun xloroformda  $1.61 \times 10^{-2}$  q/ml məhlulundan 15 ml töküb müxtəlif qatılıqlı mineral turşu məhlullarının bərabər həcmi ilə 5 dəqiqə ərzində çalxalanmışdır. Fazaların ayrılması üçün daha 5 dəqiqə gözlənilmiş, sonra üzvi faza su fazasından ayrılmış və işlənmiş metodika ilə HHTF-nin üzvi fazada miqdarı təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, xlorid, perxlorat və sirkə turşuları HHTF-nin xloroformda miqdarına təsir etmir. 0.01- 0.2 M  $\text{HNO}_3$  məhlulu ilə qarışdırdıqda HHTF-nin



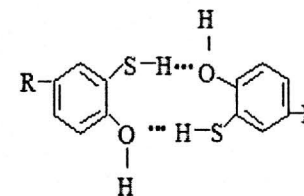
Şəkil 2. a) HXTF və b) HBTF-nin benzolda çıxarılmış  $^1\text{H}$  NMR spektrləri

miqdarı sabit qalır. Turşunun 0.2 M-dan yüksək qatılığında isə reagentin üzvi həlledicidə miqdarı tədricən azalır və 2.5 M  $\text{HNO}_3$  məhlulu ilə qarışdırdıqda isə o tamamilə oksidləşir. 3.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  məhlulu HHTF-nin məhlulu ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda demək olar ki, oksidləşdirici təsir etmir. 3.75-10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  turşusunda HHTF-nin xloroformda miqdarı kəskin azalır. HHTF-nin tərkibində -SH qrupu olan başqa üzvi birləşmələr kimi havanın oksigeni ilə tədricən oksidləşir. Proses işıqda sürətlənir. HHTF-nin  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$  və  $\text{C}_6\text{H}_6$  məhlullarının işıq təsirinə davamlılığı öyrənilmişdir. Bu məqsədlə HHTF-nin göstərilən həlledicilərdə 1q/l qatılıqlı məhlulu hazırlanmış və 6 ay ərzində gün işığının təsiri altında saxlanılmışdır. Hər həftədən bir tədqiq edilən məhlullarda HHTF-nin miqdarı təyin edilmişdir. Bununla paralel olaraq HHTF məhlulları göstərilən müddətdə qaranlıq yerdə saxlanmış və dövrü olaraq HHTF-nin miqdarı təyin edilmişdir. Aydın olmuşdur ki, uzun müddət qaldıqda məhlulların davamlılığını üzvi həlledicinin təbiətindən asılıdır.

Heksan məhlulunda HHTF-nin miqdarı 25 sutka dəyişmir. Günəş işığının təsirindən HHTF-nin yarımparçalanması 80, onun tamamilə oksidləşməsi 130 sutkadan sonra müşahidə edilir. Xloroformda HHTF-nin miqdarı günəş işığının təsir etmə müddətinin uzunluğundan asılı olaraq 27-ci sutkadan dəyişməyə başlayır. Onun xloroformda tamamilə oksidləşməsi 138 sutkada qeyd olunur.  $\text{CCl}_4$ -də HHTF-nin miqdarının günəş işığının təsir etmə müddətinin uzunluğundan asılı olaraq dəyişməsinin xarakteri onun heksanda məhluluna analojidir.  $\text{CCl}_4$ -də HHTF-nin tamamilə oksidləşməsi 126 sutkadan sonra müşahidə edilir. HHTF-nin benzolda məhlulu digər üzvi həlledicilərlə müqayisədə daha çox günəş işığının təsirinə məruz qalır. Həmin şəraitdə benzol məhlulunda HHTF-nin miqdarı 15 sutkadan sonra dəyişir, onun yarımparçalanması isə 40 sutkadan sonra qeyd edilir. Göstərilən həlledicilərdə HHTF-nin miqdarı qaranlıq yerdə 160 sutka dəyişməz qalır.

Fotometrik reagentlərin mühüm xarakteristikalarından biri onların suda və üzvi həlledicilərdə həll olma qabiliyyətidir. Üzvi həlledicilərlə HHTF bütün nisbətlərdə qarışır. O, müxtəlif həlledicilərdə müxtəlif rəngə malik olur: spirtə (butanol-1) yaşıl, benzolda bənövşəyi, heksanda isə sarı-yaşıl. Bu onu göstərir ki, HHTF molekullar arasında, habelə molekul daxilində hidrogen rabitəsi mövcuddur. Sonuncu fakt İQ-spektroskopik tədqiqatlarla təsdiq edilmişdir. Molekularası hidrogen rabitəsi -SH və -OH qrupu hesabına əmələ gəlir və yüksək davamlılığa malikdir.

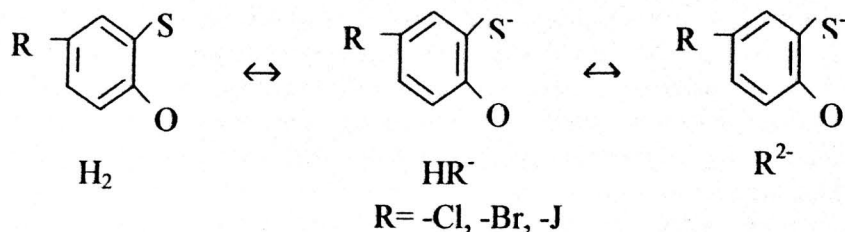
HHTF  $\text{pH} \geq 2$  olduqda yaşıl floresensiya, benzolda bənövşəyi, spirtə göyümtül yaşıl rəngdə olması hidrogen rabitəsi hesabına dimerləşdiyini göstərir:



Aparılan təcrübələr göstərir ki, HHTF-nin suda həll olması otaq temperaturunda 4.0-4.5 q/l-dir. Su fazasında pH artdıqca HHTF-nin həll olması artır.

HHTF molekulu dissosiasiya etmək qabiliyyətinə malik iki turşu qrupu vardır. Kükürdün elektromənfiliyi, oksigenin elektromənfiliyindən xeyli az olsada birinci növbədə sulfhidril qrupunun hidrogeni ayrılır. Bu həlledici molekulu təsiri altında kükürd atomunun oksigen atomuna nisbətən daha asan polyarlaşması ilə əlaqədardır. Öz analoqu-pirokeatexin və onun törəmələri ilə müqayisədə oksitiofenollar daha qüvvətli turşulardır. Benzol nüvəsində beşinci karbon atomundakı hidrogen atomu halogen atomu ilə əvəz etdikdə

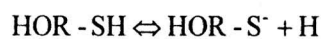
merkapt qrupunun ionlaşma sabiti artır. Məhlulda hidrogen ionlarının qatılığından asılı olaraq R aşağıdakı formada mövcud ola bilər:



HHTF məhlulda bir molekulyar ( $\text{H}_2\text{R}$ ) və iki ion ( $\text{HR}^-$ ,  $\text{R}^{2-}$ ) formada ola bilər. pH 0-8 -də reagent əsasən molekulyar –  $\text{H}_2\text{R}$  formada, pH 4-13 -də  $\text{HR}^-$  və pH 9-14 -də  $\text{R}^{2-}$  formada olur. Məhlulda pH-ın sonrakı artımı -SH qrupunun dissosiasiyasına şərait yaradır. pH 9-14 də isə -OH qrupu dissosiasiyaya uğrayır.

### Kompleksmələgətirən reagentlərin ionlaşma sabitinin təyini

**Həllolma metodu.** Fenol hidroksilindən proton çətin qopur ( $\text{pK}=10$ ) və molekula mütəhərrik hidrogeni olan qrup daxil edildiyindən bu proses daha da çətinləşir. Ona görə də qəbul etmək olar ki, pH-ın aşağı qiymətlərində yalnız sulfhidril hidrogenin dissosiasiyası ilə əlaqədar tarazlıq yaranır. Ona görə də alırıq:



$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{HOR} - \text{S}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HOR} - \text{SH}]}$$

Buradan, sonuncu ifadəni loqarifmalasaq alırıq:

$$\lg K_{\text{dis}} = \lg [\text{HO} - \text{R} - \text{S}^-] - \text{pH} - \lg [\text{HOR} - \text{SH}]$$

Dissosiasiya etmiş molekulların qatılığı formulu ilə hesablanmışdır.

$$[\text{HO} - \text{R} - \text{S}^-] = S_{\text{R}}^{\text{pH}} - [\text{HOR} - \text{SH}]$$

Burada S -su fazasının verilmiş pH-ında HHTF-nin suda həll olmasıdır.

$S_{\text{R}}^{\text{pH}}$  üçün alınmış nəticələri və pH-ın qiymətini yerinə qoymaqla  $\lg K_{\text{dis}}$ ,

$$\text{pK}_{\text{SH}} = -\lg K_{\text{dis}}$$

hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdi ki, pH 4.8-5.9 qiymətlərində dissosiasiya sabiti üçün alınmış qiymətlər az fərqlənir.

**Potensiometrik metod.** Fenol hidroksilindən proton çətin qopur ( $\text{pK}=10$ ) və molekula mütəhərrik hidrogeni olan qrup daxil edildikdə bu proses daha da çətinləşir. Ona görə də qəbul etmək olar ki, pH-ın aşağı qiymətlərində yalnız -SH qrupunun hidrogeninin dissosiasiyası ilə əlaqədar tarazlıq yaranır. HHTF dissosiasiya edə bilən iki funksional qrupa malikdir və kompleksmələgəlmə zamanı iki mərhələdə -  $K_1$  və  $K_2$  ( $\text{pK}_1$  və  $\text{pK}_2$ ) dissosiasiya edə bilər.

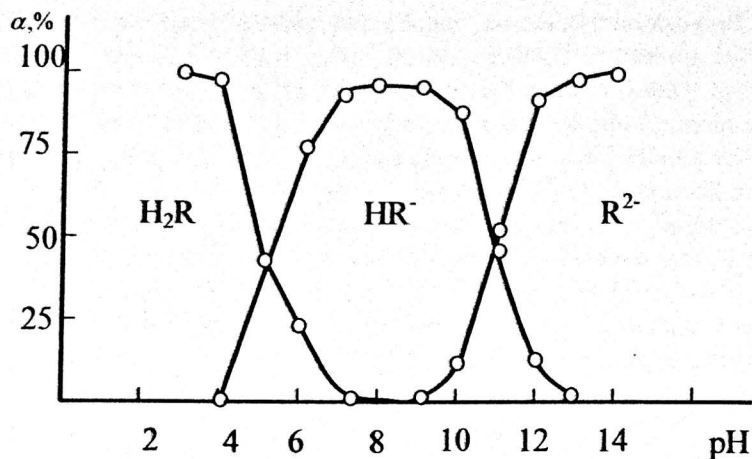
HHTF-nin birinci və ikinci dissosiasiya sabitini pH metrik titrləmə ilə təyin etmək üçün  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ -də 0.1 M HHTF məhlulu götürüb üzərinə 1 ml 1 N  $\text{HClO}_4$  əlavə edib,  $\mu=0,1$  ion qüvvəsini 1-2 ml 2 M  $\text{NaClO}_4$  məhlulu ilə yaradırıq. Titrənən məhlulun ümumi həcmi 50 ml-ə çatdırırıq. Titrleməni 1 M  $\text{NaOH}$  məhlulu ilə aparırıq (Cədvəl 2).  $\text{pK}_1$  və  $\text{pK}_2$  aşağıdakı formulla hesablanır:

$$\text{pK}_1 = \text{pH} + \lg \frac{[\text{HR}]}{[\text{R}^-]}; \quad \text{pK}_2 = \text{pH} + \lg \frac{[\text{HR}] + [\text{OH}^-]}{[\text{R}^-] - [\text{OH}^-]}$$

Cədvəl 2

HHTF-nin ionlaşma sabitinin ( $\text{pK}_a$ ) pH –potensiometrik təyininə aid məlumatlar ( $V_{\text{HHTF}} = 5 \text{ ml}$ ,  $C_{\text{HHTF}} = 0.1 \text{ M}$ ,  $\mu = 0.1$ ,  $V = 50 \text{ ml}$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 2 \text{ M}$ ).

2 M NaOH, ml	pH	$[\text{HR}] \times 10^3$	$[\text{R}^-] \times 10^3$	$[\text{OH}^-] \times 10^4$	$\frac{[\text{HR}]}{[\text{R}^-]}$	$\frac{[\text{HR}] + [\text{OH}^-]}{[\text{R}^-] - [\text{OH}^-]}$	6 və 7 sütundakı adədlərin loqarifmi	$\text{pK}_1$	$\text{pK}_2$ orta
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-	3.52								
0.05	3.96	9	1		9/1		+0.95	4.91	
0.10	4.16	8	2		8/2		+0.60	4.76	
0.15	4.66	7	3		7/3		+0.37	5.03	
0.20	4.96	6	4		6/4		+0.18	5.14	
0.25	5.16	5	5		5/5		0.00	5.16	
0.30	5.46	4	6		4/6		-0.18	5.28	
0.35	5.66	3	7		3/7		-0.37	5.29	
0.40	5.86	2	8		2/8		-0.60	5.26	
0.45	6.01	1	9		1/9		-0.95	5.06	
0.50	6.82	-	-		-		-	-	
0.55	9.3	9	1		9/1		-0.95	10.25	
0.60	9.9	8	2		8/2		-0.60	10.5	
0.65	10.0	7	3	0.68		0.000768/ 0.000232	+0.51	10.51	
0.70	10.1	6	4	0.85		0.000685/ 0.000315	+0.34	10.44	
0.75	10.2	5	5	1.1		0.000511/ 0.00039	0.12	10.32	
0.80	10.3	4	6	1.35		0.004135/ 0.005865	-0.15	10.15	
0.85	10.8	3	7	4.3		0.00343/ 0.00657	-0.28	10.52	
0.90	11.4	2	8	5		0.0025/ 0.0075	-0.48	10.92	
0.95	12.1	1	9	68		0.00168/ 0.0022	-0.12	11.98	
1.0	12.5	-	-						



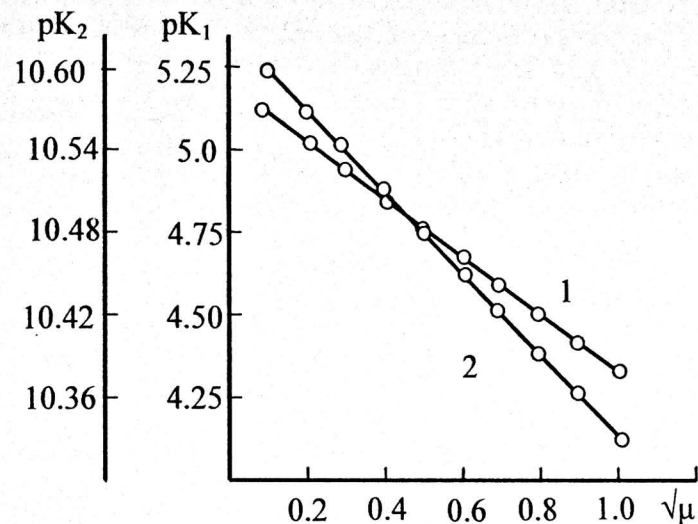
Şəkil 3. HXTF-nin pH-dan asılı olaraq, müxtəlif formalarının məhlulda paylanma diaqramı (H<sub>2</sub>R, HR<sup>-</sup> və R<sup>2-</sup> üçün molyar payı, %-lə)

HHTF mühitdəki hidrogen ionlarının qatılığında asılı olaraq ayrı-ayrı formalarda mövcud olur. pH-dan asılı olaraq HHTF-nin molekulyar və dissosiasiya etmiş formalarının mol hissələri hesablanmışdır [31]. HXTF mühitin pH-dan asılı olaraq, müxtəlif mövcudluq formalarının məhlulda faizlə çıxımı şək. 3-də verilmişdir. Şək. 3-dən görüldüyü kimi paylanma diaqramında əyrilər pH-ın müəyyən qiymətlərində kəsişir, yəni həmin nöqtədə tarazlıq yaranır və bu isə pK<sub>1</sub> və pK<sub>2</sub>-nin qiymətlərinə uyğun gəlir.

Cədvəl 4

HHTF-nin ionlaşma sabitinin (pK<sub>a</sub>) məhlulun ion qüvvəsindən asılılığı (C<sub>HHTF</sub> = 0.1M, t = 25 + 0.5°C, n = 6, P = 0.95).

İon qüvvəsi (μ)	$pK \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$						İon qüvvəsi (μ)	$pK \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$					
	HXTF		HBTF		HYTF			HXTF		HBTF		HYTF	
	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>		pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
0.1	5.1	10.6	5.05	10.4	5.0	10.2	0.6	4.85	10.42	4.75	10.21	4.79	9.97
0.2	5.03	10.55	4.96	10.34	4.94	10.13	0.7	4.81	10.39	4.70	10.18	4.76	9.94
0.3	4.97	10.51	4.89	10.30	4.89	10.08	0.8	4.77	10.37	4.67	10.16	4.74	9.91
0.4	4.93	10.47	4.84	10.27	4.86	10.04	0.9	4.75	10.35	4.63	10.13	4.71	9.88
0.5	4.88	10.44	4.79	10.24	4.82	10.0	1.0	4.28	10.33	4.26	10.11	4.68	9.85



Şəkil 4. HXTF-nin ionlaşma sabitinin pK<sub>1</sub> (1) və pK<sub>2</sub> (2) məhlulun ion qüvvəsindən asılılığı C<sub>HHTF</sub> = 0.1M.

HHTF-nin turşuluğun azalması istiqamətində sıraya düzmək olar: HYTF > HBTF > HXTF. Onların birinci və ikinci ionlaşma sabitlərinin qiyməti belədir: HXTF (pK<sub>1</sub>=5.1; pK<sub>2</sub>=10.6), HBTF (pK<sub>1</sub>=5.05; pK<sub>2</sub>=10.4), HYTF (pK<sub>1</sub>=5.0; pK<sub>2</sub>=10.2).

HHTF-nin müxtəlif ion qüvvələrinə malik məhlullarda birinci və ikinci ionlaşma sabitlərinin qiyməti cədvəl 2.-də verilmişdir. HHTF-nin ionlaşma sabitinin (pK<sub>a</sub>) məhlulun ion qüvvəsindən asılılığı  $pK_n = f(\mu)$  (şək. 4)  $\mu = 0 - 1$  intervalında xəttidir və aşağıdakı tənliyə uyğundur:

HXTF:  $pK_1 = 5.28 - 0.55\sqrt{\mu}$ ;  $pK_2 = 10.73 - 0.4\sqrt{\mu}$ .  
 HBTF:  $pK_1 = 5.26 - 0.67\sqrt{\mu}$ ;  $pK_2 = 10.53 - 0.42\sqrt{\mu}$ .  
 HYTF:  $pK_1 = 5.15 - 0.46\sqrt{\mu}$ ;  $pK_2 = 10.36 - 0.51\sqrt{\mu}$ .

**Nəticə**

1. HHTF-nin sintezi məlum metodika əsasında fenoldisulfidin reduksiyası vasitəsilə parçalanmasına əsaslanmışdır.
2. HHTF-nin mineral turşulara qarşı davamlılığı öyrənilmişdir. Günəş işığının təsirindən HHTF-nin yarımparçalanması 80, onun tamamilə oksidləşməsi

- 130 sutkadan sonra müşahidə edilir.
3. ННТФ məhlulda bir molekulyar ( $H_2R$ ) və iki ion ( $HR^-$ ,  $R^{2-}$ ) formada ola bilər. pH 0-8- də reagent əsasən molekulyar –  $H_2R$  formada, pH 4-13 - də  $HR^-$  və pH 9-14 -də  $R^{2-}$  formada olur. Məhlulda pH-ın sonrakı artımı  $-SH$  qrupunun dissosiasiyasına şərait yaradır. pH 9-14 də isə  $-OH$  qrupu dissosiasiyaya uğrayır.
  4. ННТФ-nin ionlaşma sabiti həllolma və potensiometrik üsulla təyin edilmişdir.

### ƏDƏBİYYAT

1. Умланд Ф., Янсен А., Туриг Д., Вюниш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 531с.
2. Упор Э., Махон М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир. 1985. 359 с.
3. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином, 2007, 711 с.
4. Zalov A.Z. Экстракционно-фотометрическое определения марганца (II) // Заводская лаборатория, 2015, Т. 81, № 4, с. 17-21.
5. Zalov A.Z. Экстракционно-фотометрическое определения меди (II) // Заводская лаборатория, 2015, Т. 81, № 8, с. 21-26.
6. Zalov A.Z. Экстракционно-фотометрическое определение марганца(II) о-гидрокситиофенолом и аминифенолами // Вестник СП(б)ГУ, 2015, Сер. 4. Т. 2 (60). Вып. 1, с. 61-71.
7. Zalov A.Z., Abaskuliyeva U.B., Hasanova N. S. Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of chromium (VI) with o-hydroxythiophenols in the presence of hydrophobic amines. Journal of Applied Science, India, 2017, V.3, № 5 p. 66-76.
8. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Extractive spectrophotometric determination of nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and diphenylguanidine // Chemistry Journal, 2014, V. 4, № 5, p. 20-25.
9. Zalov A. Z., Ibrahimova Sh.A. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Cr (VI) and Co (II) using o-hydroxythiophenols and aminophenol // I. J. of Chemistry Studies. 2018, V. 2, № 3, p. 17-24.
10. Zalov A. Z., Maharramov A. M., Aliev S. G., Hasanova N.C. Complex formation of chromium (VI) with 2-hydroxy-5-bromothiophenol in the presence of di - and triphenylguanidine // International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, 2018, V. 5, № 3, p. 47-60.
11. Zalov A. Z., Mamedova R.K, Aliyev S.G, Hasanova N.S, Verdizadeh N. A. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Cr (VI) using o-Hydroxythiophenols and aminophenol // International Journal of Chemical Studies. 2017, V. 5, № 4, p. 1255-1262.
12. Zalov A.Z., Novruzova N.A., Mammadova Sh.A. et al. Application of 2-(piperidinomethyl)-4-methylphenol for extraction spectrophotometric

- determination of iron // Chemistry Research Journal, 2020, V. 5, №1, p.137-144.
13. Zalov A.Z. Complex formation and liquid-liquid extraction in the niobium(V)-2,4-dihydroxythiophenol-hydrophobic amines system/ Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry, 2015, V. 16, № 2. P.19-27.
  14. Zalov A.Z. Kuliev K.A., Mammadova Sh.A. et al. Extraction-photometric determination of iron in fruit, berries and in natural waters // International Journal of Chemical Studies, Delhi, 2019, V.7, № 1, p. 2379-2384.
  15. Zalov A.Z., Ibrahimova Sh.A., Hasanova N.S. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Cr (VI) and Co (II) using o-hydroxythiophenols and aminophenol // International Journal of Chemistry Studies, 2018, V. 2, № 3, p. 17-24.
  16. Zalov A.Z., Kuliev K.A., Babaeva G.V. Extraction study on the colour reaction for cobalt (II) with the 2-hydroxy-5-nitrothiophenol-di-, triphenylamine-water-chloroform system // International engineering science and technology, 2018, V.5, № 6, p. 9129-9136.
  17. Zalov A.Z., Kuliev K.A., Shiraliev S.M. et al. Extraction-photometric determination of cobalt (II) with 5-(4-Hydroxybenzylidene)- 2,4-tiazolidindion in dif ferent objects // Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2019, V.8, №1, p.2612-2616.
  18. Zalov A.Z., Kuliev K.A., Shiraliev S.M. et al. Extraction-spectrophotometric study on the complex formation in the nickel (II)- 4-hydroxy-3-thiolbenzoic acid - diphenylguanidine system // Indoamerican journal of pharmaceutical sciences, 2018, V.5, № 12, p. 15681-15689.
  19. Zalov A.Z., Maharramov A.M., Huseynova A.T. et al. Extraction and spectrophotometric determination of copper (II) with 1-(2-metoxiphenylamin)-3-metoksipropanthiol-2. Open Access J. Sci. 2017, V.1, № 4, p.97-102.
  20. Zalov A.Z., Mamedova R.K., Novruzova N.A. et al. Extraction-spectrophotometric study on the chromium (VI)-2-hydroxy-5-bromothiophenol-hydrophobic amines-water-chloroform system and its analytical application // International Journal of Chemical Studies, 2018, V.6, № 6, p.1245-1251.
  21. Zalov A.Z., Novruzova N.A., Mammadova Sh.A., Huseinova G.A. Application of 2-(piperidinomethyl)-4-methylphenol for extraction spectrophotometric determination of iron. Chemistry Research Journal, 2020 V.5, №1, p.137-144.
  22. Zalov A.Z., Suleimanov, G.S., Həsəyzoğlu, H.A. et al. Extraction- photometric determination of cobalt (II) with 2-hydroxy-5-nitrothiophenol and diphenylguanidine / Kon.mat. Actual problems of modern nature and economic sciences, Ganja: GSU, 2019, V. 1, p.99-101.
  23. Zalov A.Z., Verdizadeh, N.A., Hasanova, N.C. Extraction- photometric determination of chromium in urban dust /Advances in synthesis and complexing/ Book of abstracts. The fifth International Scientific Conference/, RUDN, Moscow: 2019,V. 2, p.51.
  24. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Liquid-liquid extraction-spectrophotometric determination of molybdenum using o-hydroxythiophenols // Journal of Advances in Chemistry, 2014, V. 10, № 8, p.3003-3011.
  25. Zalov, A.Z. Verdizade N.A., Babaeva G.V. et al. Complex formation and Liquid-

- liquid extraction of the cobalt (II) 2-hydroxythiophenol and its derivatives in The Presence of Hydrophobic Amines // Azerbaijan chemical journal, 2019, №4, p. 44-51.
26. *Zalov A.Z., Kuliev K.A., Akberov N.A. et al.* Composition and extraction of tungsten(VI) complexes with 2-hydroxy-5-bromothiophenol and aminophenol // Chemical problems, AMEA, 2019, V.17, № 1, p. 50-57.
  27. *Zalov A.Z., Mammadova Sh.A., Hasanova N.S., İbrahimova Sh.Ə.* Spektrophotometric study of ternary complexes of Cr (VI) and Co (II) //Chemical Problems. 2020, № 2 (18), p. 164-172.
  28. *Кулиев А.М., Алиев Ш.Р., Мамедов Ф.Н.* Синтез аминотетильных производных 2-окси-5-трет-алкилтиофенолов и их расщепление тиолами // Журнал органической химии, 1976, Т. 12, № 2, с. 426-430
  29. *Мамедов Ф. Н., Султанова Н. Р.* Конденсация тиофенола с основаниями Манниха // Докл. АН. Аз. ССР,1979, Т. 31, № 6, с. 32-36.
  30. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.:Л. 1963. 590 с.
  31. *Дорохова Н. М., Прохорова Г. В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001, 267 с.

Redaksiyaya daxil olub 07.04.2021