

STUDIU INTERFEROMETRIC ASUPRA REACȚIEI IONULUI DE ALUMINIU CU ACID LACTIC, MANDELIC, MALIC ȘI TARTRIC

T. Goina, Lucia Bocanicu

Intr-o lucrare anterioară (1) am raportat rezultatele cercetărilor interferometrice asupra reacției citratului de sodiu cu ionul de aluminiu, obținute prin metoda soluțiilor izorefractibile, arătînd avantajele modului de lucru după acest procedeu.

În continuare cercetările noastre au fost extinse asupra reacției ionului Al^{3+} cu anionii acizilor lactic, mandelic, malic și tartric, în ultimele două cazuri utilizînd atît sărurile neutre cît și acide. Am lucrat experimental după precedeu soluțiilor izorefractibile, în modul descris anterior (1).

Rezultatele obținute le înfățișăm și de data aceasta sub formă grafică, reprezentînd numărul de diviziuni N cu care trebuie să rotim tamburul interferometrului pentru a aduce franja centrală în poziția inițială, în funcție de compoziția amestecurilor, exprimată prin fracția de volum $X AlCl_3$. Măsurătorile au fost făcute la temperatura ambianță cu un interferometru de tip Rayleigh—Haber—Lowe, de construcție sovietică, utilizînd cuvele cu grosimea de 2 cm, menținînd constant în una din cuve soluția reactantului organic.

În fig. 1 prezentăm rezultatele privind amestecul continuu de $AlCl_3$ 0.20M—Lactat de sodiu 0.25 M.

Curba prezintă un mers liniar în porțiunea în care lactatul de sodiu este în deficit, (cca. 1 mol), trece apoi printr-un maxim situat la raportul molar de aproximativ 1.4 Lactic: 1 Al.

Extrapolarea porțiunilor extreme liniare, duce la raportul 2 lactic: 1 Al.

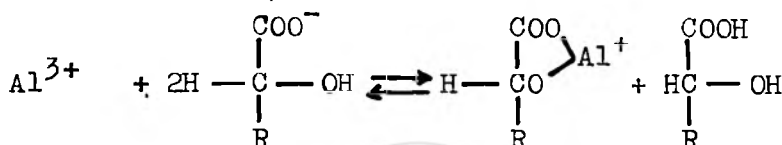
Rezultate asemănătoare se obțin și pentru amestecurile izorefractibile de: $AlCl_3$ 0.24 M—Mandelat de sodiu 0.125 M (fig. 2), $AlCl_3$ 0.38 M—Malat acid de sodiu 0.25 M (fig. 3), $AlCl_3$ 0.34 M—Tartrat acid de sodiu 0.30 M (fig. 4).

Curbele au alură asemănătoare cu maxime destul de evidente, situate la raportul molar de cca 2 anion—: 1 Al^{3+} (ceva mai puțin).

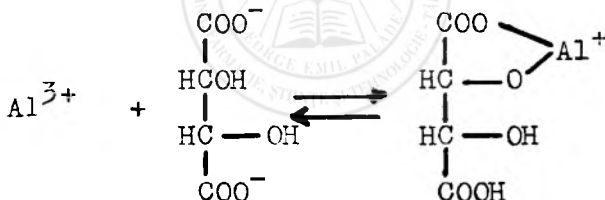
Pentru măsurătorile cu sărurile neutre (malat de sodiu și tartrat de sodiu) maximul curbelor este situat exact la raportul molar de 1:1. Astfel în fig. 5 avem amestecul izorefractibil $AlCl_3$ 0,38 M— malat de sodiu 0,25 M, iar în fig. 6, sistemul izorefractibil $AlCl_3$ 0,50 M— tartrat neutru de sodiu 0,31 M.

Discuții

După părerea noastră, în toate sistemele studiate, este vorba despre formarea unor chelați solubili în raportul 1:1, după stoechiometria de reacție diferiți, impuși de aciditatea mediului de reacție. Pentru cazul anionilor acizilor monocarboxilici (lactic, mandelic) și ale sărurilor monoacide (malat, tartrat), deplasarea maximului dincolo de raportul 1:1, trebuie pus pe seama reacției secundare dintre protonul eliberat de la funcția alcoolică în reacția de chelatizare și gruparea COO^- liberă care se „protonizează”. Observația este în acord cu cea făcută de *Asmus* (2, 3) privitoare la deplasarea maximelor curbelor de tip Job, când unul din reactanți se angajează într-o reacție secundară cu ionii de hidrogen. Pentru acest caz am putea admite ca verosimilă schema de reacție:



Faptul că se obțin curbe cu vîrf rotunjit, și că poziția sa nu este exact la raportul 2:1, stă desigur în legătură cu constantele de disociere destul de mari la prima treaptă a acizilor în cauză (lactic, mandelic, malic, tartric), de ordinul $pK \sim 3$, (4). În cazul reacției cu sărurile neutre ale acidului malic și tartric reacția de chelatizare are loc după stoechiometria 1:1:



cea de a doua treaptă de disociere fiind apreciabil mai mică. Reacția va fi firește deosebit de netă cu citratul neutru de sodiu, cum am putut să constatăm anterior (1) cea de a treia treaptă de disociere a acidului citric, $pK_3 = 5,49$, (5) fiind apreciabil mai mică.

Sosit la redacție: 16 decembrie 1968.

N. B.: Autorii exprimă mulțumiri, pe această cale lui Biró Gábor de la Institutul pedagogic de 3 ani din Tg.-Mureș. Disciplina optică, care ne-a pus la dispoziție aparatul, cu care au fost executate măsurătorile.

Bibliografie

1. CĂDARIU I., GOINA T., BOCANICIU L.: *Studia Univ. Babeș-Bolyai. Ser. chim.* (1968), fasc. 1, 5; 2. ASMUS E. Z.: *Analyt. Chem.* (1961), 83, 321; 3. ASMUS E. Z.: *Analyt. Chem.* (1961), 183, 401; 4. CANNAN R. K., KIBRICK A.: *J. Amer. Chem. Soc.* (1938), 60, 2314; 5. SCHWARZENBACH G., ACKERMANN H.: *Helv. Chim. Acta* (1941), 32, 1682.

T GOINA. LUCIA BOCANICIU: STUDIU INTERFEROMETRIC ASUPRA REACȚIEI
 IONULUI DE ALUMINIU CU ACID LACTIC, MANDELIC, MALIC ȘI TARTRIC

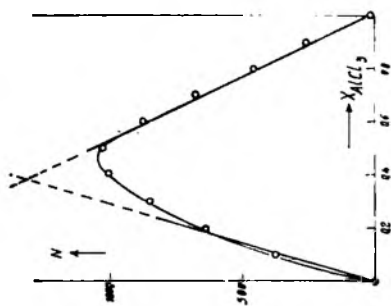


Fig. nr. 1.

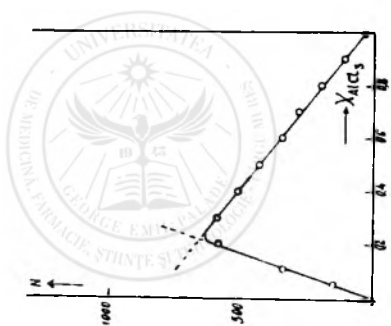


Fig. nr. 2.

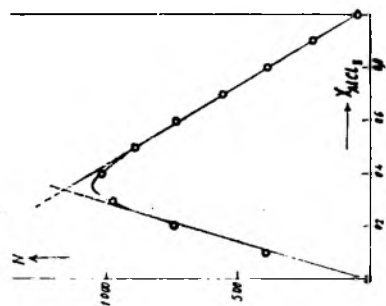


Fig. nr. 3.

T. GOINA. LUCIA BOCANICIU: STUDIU INTERFEROMETRIC ASUPRA REACTIEI IONULUI DE ALUMINIU CU ACID LACTIC, MANDELIC, MALIC ȘI TARTRIC

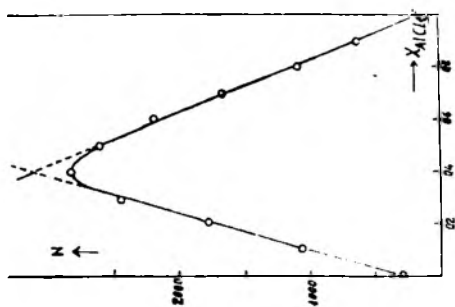


Fig. nr. 6.

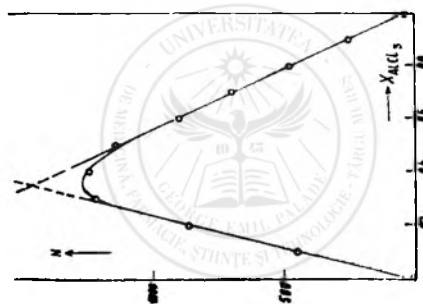


Fig. nr. 5.

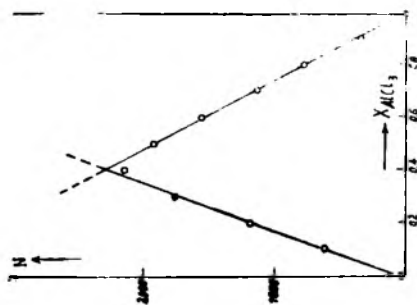


Fig. nr. 4.