

STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL INTERACȚIUNII DINTRE SULFATUL DE CUPRU ȘI ACIDUL MUCIC

dr. I. Ristea, Gyöngyi Dudutz

Acidul mucic, $\text{HOOC} - (\text{CHOH})_4 - \text{COOH}$, posedind grupări donoare de electroni poate interacționa cu diverși ioni metalici, dînd naștere la combinații complexe de natură chelatică. Raportul de combinare în acest caz depinde de natura metalului. Studiile, privind interacțiunea acidului mucic cu ionul de uraniu (1, 2) sau cu acidul boric (3) se referă mai mult la determinarea acestui raport de combinare.

Lucrarea de față își propune să studieze interacțiunea dintre sulfatul de cupru și acidul mucic, referitor la raportul de combinare, precum și la determinarea constantelor de formare ale eventualilor complecși rezultați.

Pentru a determina raportul de combinare între reactanții aflați în soluție apasă am utilizat metoda titrării conductometrice. Măsurătorilor au fost determinate cu ajutorul unui conductometru universal „Jouan“, folosind o celulă de conductibilitate de imersie cu capacitatea de $0,3767 \text{ cm}^{-2}$.

În fig. nr. 1 am redat datele titrării unei soluții de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ cu o soluție de acid mucic + mucat de amoniu de aceeași concentrație, cu un $\text{pH} = 4,7$.

Din figură se poate observa că la începutul titrării, prin adăugarea soluției de ligand, sînt puși în libertate ioni de SO_4^{2-} ; H^+ și NH_4^+ iar conductibilitatea crește. Notînd pe ordonată conductibilitatea specifică și în abscisă numărul de ml de soluție de ligand folosiți la titrare se obțin cele două curbe din fig. nr. 1, corespunzînd fiecare la alt conținut de Cu^{2+} , dar prezentînd fiecare puncte unghiulare pentru rapoartele 2 Cu^{2+} : 1 Acid mucic. și 1 Cu^{2+} : 1 Acid mucic. Cu creșterea concentrației în ioni de Cu^{2+} se pot obține și alte rapoarte de combinare (4:1 sau 6:1).

Formarea compusului corespunzător formulării 2 Cu^{2+} : 1 Acid mucic este favorizată de prezența grupelor carboxilice și hidroxilice vicinale în acidul mucic și de pH-ul 4,7 al mediului de reacție, constant la acest raport.

Un rezultat asemănător acestui raport se poate observa și din curba conductibilității specifice la soluțiile de concentrație totală 0,001 M (fig. nr. 2)

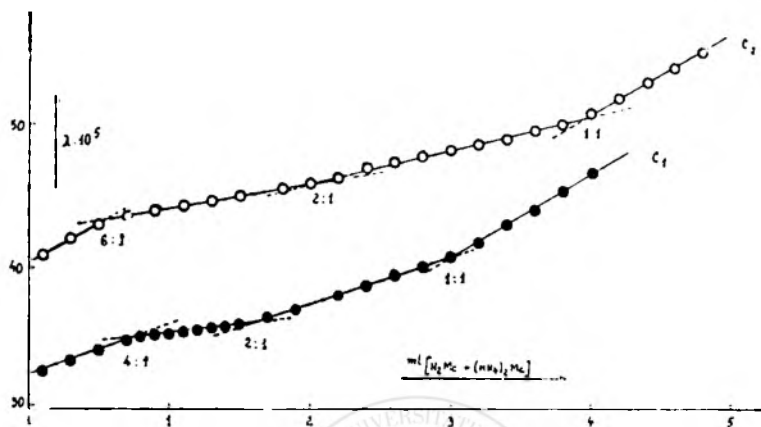


Fig. nr. 1: $C_1 = 3 \text{ ml CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O } 0,01 \text{ M} + 22 \text{ ml H}_2\text{O} + (\text{acid mucic} + \text{mucac de amoniu}) 0,01 \text{ M}$; $C_2 = 4 \text{ ml CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O } 0,01 \text{ M} + 21 \text{ ml H}_2\text{O} + (\text{acid mucic} + \text{mucac de amoniu}) 0,01 \text{ M}$

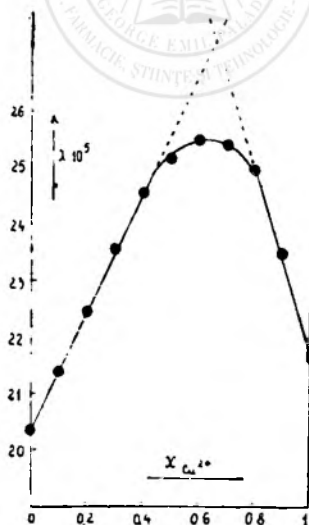


Fig. nr. 2

I. RISTEA, GYÖNGYI DUDUTZ: STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL INTERACȚIUNII DINTRE SULFATUL DE CUPRU ȘI ACIDUL MUCIC

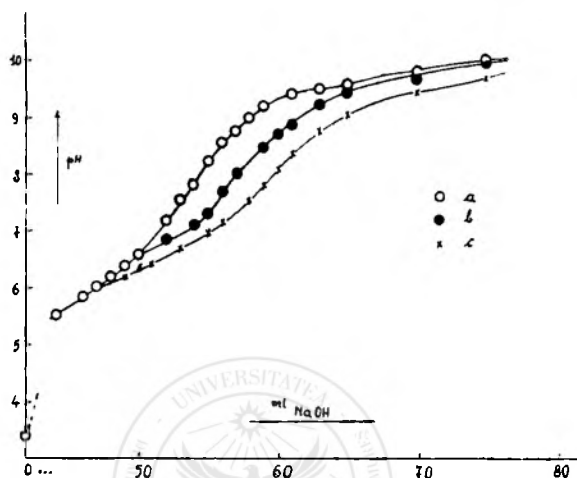


Fig. nr. 3

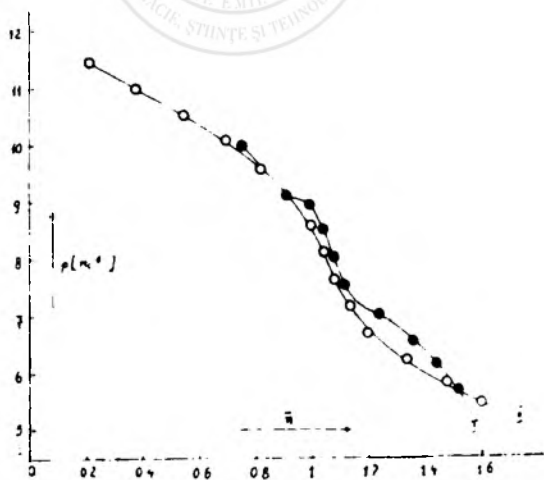


Fig. nr. 4

după metoda amestecurilor continue. Curba prezintă un maxim extrapolat în jurul raportului 2 Cu²⁺ : 1 Acid mucic.

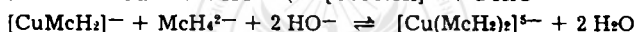
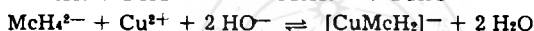
Pentru a avea o măsură cantitativă a tendinței de formare de combinațiune complexă, respectiv a stabilității complexilor formați în sistemul ligand — Cu²⁺, s-a trecut la calculul constantelor de formare, după metoda Bjerrum (4), folosind măsurătorile potențiometrice necesare. Pentru aceasta, în probe separate am urmărit variația de pH la adăos de NaOH la 25 ml de soluție de acid mucic 1 · 10⁻³M (fig. nr. 3 a). Determinările s-au repetat și pentru adăosul de sulfat de cupru, în așa fel, încît să avem un raport de 1 Cu²⁺ : 5 Acid mucic (fig. nr. 3 c), respectiv 1 Cu²⁺ : 10 Acid mucic (fig. nr. 3 b).

În toate probele s-a asigurat o constanță a forței ionice de 0,05 utilizînd soluții de KCl.

Titrările s-au executat cu o soluție de NaOH 1 · 10⁻³M lipsită de carbonat.

Aspectul curbei 3a. arată că are loc un salt corespunzător la doi echivalenți de bază pentru un mol de ligand. În prezența cuprului (curbele b și c din fig. nr. 3) unii protoni hidroxilici ai hidroxiacidului vor fi dezlocuiți, datorită formării complexului după cum rezultă din consumul suplimentar de bază. Această cantitate suplimentară de bază dă direct — conform teoriei Bjerrum — cantitatea de acid mucic complexat de ionul Cu²⁺.

Dacă luăm în considerare datele existente în literatură, referitoare la interacțiunea acizilor zaharici cu metalele trivalente (5) sau cu alți ioni, am considerat că reacțiile care au loc sînt următoarele:



unde:



Evaluarea numărului mediu de liganzi, \bar{n} , angajați de ionul metalic din soluție s-a făcut cu ajutorul datelor din fig. nr. 3, considerînd că la un pH dat distanța orizontală dintre curbele a—b, respectiv a—c, măsoară exact consumul suplimentar de bază reclamat de reacțiile de mai sus.

Echivalînd acest consum cu numărul de moli de ligand angajat complex și împărțindu-l la numărul total de moli de sulfat de cupru existent în soluție, se obține \bar{n} .

Concentrația ionilor [Mc⁶⁻] la un pH dat s-a calculat din ecuația care exprimă bilanțul consumului de ligand:

$$[Mc^{6-}]_{\text{total}} = [H_3Mc^-] + [H_4Mc^{2-}] + [H_5Mc^{3-}] + [H_2Mc^{4-}] + [HMc^{5-}] + [CuMcH_2^-] + 2 [Cu(McH_2)_2^{5-}]$$

Ținînd cont de valoarea constantelor de disociere a protonilor hidroxilici K_{a3} și K_{a4} ale acidului mucic, determinate de noi într-o lucrare anterioară (6):

$$K_{a3} = 2,51 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{a4} = 4,83 \cdot 10^{-12}$$

și de faptul că la un pH oarecare:



unde:

$\Delta [NaOH]$ reprezintă consumul suplimentar de bază, obținem:

$$[\text{Mc}^{6-}] = \frac{(\bar{n}_A - n_{\text{NaOH}}) \cdot 1000}{(8,18 \cdot 10^{20} [\text{H}^+]^2 + 2,07 \cdot 10^{11} [\text{H}^+] + 1) \cdot (V + \Delta V)}$$

formulă generală cu ajutorul căreia se vor putea trasa ulterior curbele de formare.

În fig. nr. 4 s-au reprezentat perechile de valori \bar{n} și $-\log [\text{Mc}^{6-}]$ (curba de formare) corespunzătoare din domeniul de pH, cuprins între 6,25 și 9,75.

Din curba de formare s-au determinat valorile constantelor de stabilitate:

$$k_1 = \frac{[\text{CuMcH}_2^-]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{McH}_4^{2-}]} = 2,13 \cdot 10^{10}$$

$$k_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{McH}_2)_2^{4-}]}{[\text{CuMcH}_2^-] [\text{McH}_4^{2-}]} = 1,77 \cdot 10^5$$

După cum era de așteptat stabilitatea complexilor cupromucici scade în ordinea $[\text{CuMcH}_2^-] > [\text{Cu}(\text{McH}_2)_2^{4-}]$.

Sosit la redacție: 20 martie 1971.

Bibliografie

1. POPEA F., MAVRODIN M., ANTONESCU E., PLOȘTINARU S.: St. cerc. chim. (1965), 14, 35; 2. SPACU P., MAVRODIN M., ȘERBAN S., ANTONESCU E.: St. cerc. chim. (1963), 11, 251; 3. RISTEA I.: Contribuțiuni la cunoașterea borocomplexilor cu polioli și hidroxiacizi organici existenți în soluții apoase. Teză de doctorat, 1971; 4. BJERRUM J.: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. Ed. P. Haase and Son, Copenhagen, 1941; 5. MACAROVICI GH. C., VOLOȘNIUC-BIROU M.: Rev. Roum. de Chim. (1967), 12, 163; 6. RISTEA I., BACHNER E.: Rev. Med. (1971), 17, 2. 211.