

Catedra de chimie anorganică (cond.: prof. C. Gh. Macarovici, doctor-docent, membru corespondent al Academiei R.S.R.) a Universității „Babeș-Bolyai” Cluj și Catedra de chimie anorganică (cond.: prof. T. Goina, doctor în chimie) a I.M.F. Tirgu-Mureș

STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL INTERACȚIUNII DINTRE ACIDUL BORIC ȘI ACIDUL LACTIC

dr. C. Gh. Macarovici, dr. I. Ristea

Pentru prima dată interacțiunea acidului lactic cu acidul boric a fost evidențiată prin măsurători de conductivitate, observându-se o creștere considerabilă a conductibilității acidului boric la adaos de acid lactic (1—7). În ceea ce privește raportul de combinare dintre cei doi reactanți, literatura de specialitate indică date contradictorii, și anume, un raport de 1 acid boric : 2 acid lactic (8, 9) sau raportul 2 acid boric : 3 acid lactic, raport dedus prin măsurători refractometrice, conductometrice sau de schimb ionic (10). Aceste combinațiuni n-au putut fi izolate, ele existând numai în soluții apoase.

În lucrarea de față ne-am propus să studiem interacțiunea dintre cele două substanțe, referitor la determinarea raportului de combinare precum și a constantelor de formare ale eventualilor complecși rezultați.

Partea experimentală

În primul rând s-a urmărit efectul caloric de reacție la amestecare, după metoda Job (11) a soluțiilor de acid boric și lactat de sodiu de concentrații 0,25 M, folosindu-se un calorimetru cvasiadiabatic, prevăzut cu un termometru Beckmann, după tehnica de lucru indicată în unele lucrări anterioare (12, 13), la $25^{\circ}\text{C} \pm 0,005^{\circ}$. Lucrând în soluții apoase, proaspăt preparate, se obține la reprezentare curba din fig. nr. 1, cu un maxim la raportul molar $3 \text{H}_3\text{BO}_3 : 2 \text{Na-lactat}$, cu un efect caloric $\Delta H = 2,837 \text{ kcal/echiv}$.

Menționăm faptul că după acest maxim apare o deviere a pantei curbei la un raport de $1 \text{H}_3\text{BO}_3 : 9 \text{Na-lactat}$. Prolungind însă cele două pante inițiale, se obține, prin extrapolare un maxim la raportul $3 \text{Na-lactat} : 1 \text{H}_3\text{BO}_3$. Probabil că fenomenul de lactonizare influențează mersul determinărilor.

Măsurând în același mod căldurile de neutralizare ale unor amestecuri de acid boric, de concentrație 0,25 M, la care se adăugase, în prealabil, o cantitate de soluție de lactat de sodiu în așa fel ca să existe un exces de 2, 3 sau 4 moli lactat de sodiu, cu NaOH 0,25 M se constată că în toate cazurile se obține un maxim la raportul $1 \text{NaOH} : 1 \text{H}_3\text{BO}_3$ (fig. nr. 2), cu valori ale căldurilor de neutralizare în jur de 7 Kcal/echiv.

Se constată deci consumul unui echivalent de bază, dovadă că acidul complex este monobazic.

În continuare s-au urmărit aceleași probleme prin metoda conductometrică. Astfel, măsurând variația de conductibilitate specifică a unor soluții de acid boric 0,25 M la care s-a adăugat 1 sau 2 moli lactat de sodiu, cu o soluție de NaOH izoconductibilă se obțin curbele din fig. nr. 3 și 4 cu denivelări maxime, calculate, la raportul $1 \text{NaOH} : 1 \text{H}_3\text{BO}_3$. Se evidențiază astfel, formarea unor anioni complecși monobazici, lucru ce vine să confirme rezultatele obținute și prin măsurătorile termice.

Pentru a avea o măsură cantitativă a tendinței de formare de combinație complexă, respectiv a stabilității complexilor formați în sistemul ligand — acid boric s-a trecut la calculul constantelor de formare, după metoda Bjerrum (14), folosind măsurătorile potențiometrice necesare la un pH-metru Colmann—Grohnert MV 11 etalonat pe scara de pH 0—14 la temperatura mediului ambiant (22 °C) cu electrozi de sticlă-calomel.

Pentru acești în probe separate am urmărit variația de pH la adaos de NaOH la 25 ml de soluție de acid lactic $2 \cdot 10^{-2}$ M (fig. nr. 5. 1.). Determinările s-au repetat și pentru adaosul de acid boric, în așa fel încât să avem un raport de 1 H₃BO₃ 10 acid lactic (fig. nr. 5. 2), respectiv 1 H₃BO₃ : 15 acid lactic (fig. nr. 5. 3.).

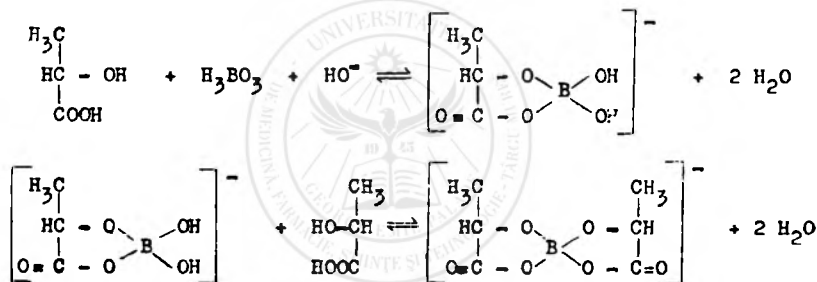
În toate probele s-a asigurat o constanță a forței ionice de 0,2 utilizând soluții de KCl.

Titrările s-au efectuat cu o soluție de NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M, lipsită de carbonat.

Aspectul curbei 5.1. arată că are loc un salt corespunzător unui echivalent de bază pentru un mol de ligand.

În prezența acidului boric (curbele 5.2 și 5.3) protonul hidroxilic al hidroxiacidului va fi dezlocuit, datorită formării complexului, după cum rezultă din consumul unei cantități suplimentare de bază. Acest consum suplimentar ne dă în mod direct cantitatea de ligand complexată de către acidul boric.

Ținând cont de cercetările și rezultatele existente în literatură (15, 16, 17), am considerat că reacțiile care au avut loc sînt:



Evaluarea numărului mediu de liganzi angajați, \bar{n} , de către acidul boric din soluție s-a făcut cu ajutorul datelor din fig. nr. 5, considerînd că la un pH dat distanța orizontală dintre curbele 5.1—5.2, respectiv 5.1—5.3, 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 acid boric existent în soluție se obține \bar{n} .

Concentrația ionilor [L²⁻] la un pH dat s-a calculat din ecuația care exprimă bilanțul consumului de ligand:

$$[\text{H}_2\text{L}] \text{ total} = [\text{HL}^-] + [\text{L}^{2-}] + [\text{LB}, \text{OH}, \text{z}]^- + 2 [\text{L}_2\text{B}^-]$$

unde H₂L = H₃C—CHOH—COOH.

Ținînd cont de valorile constantelor de disociere ale acidului lactic (18):

$$K_{a1} = 1,27 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{a2} = 3,20 \cdot 10^{-17}$$

și de faptul că la un pH oarecare:

* (cea de a doua constantă de disociere a fost calculată de noi cu ajutorul ecuației lui Taft (19), aplicată în cazul disocierii hidroxiacizilor).

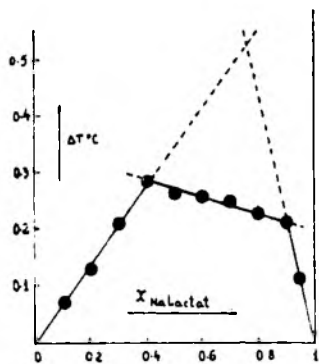


Fig. nr. 1: Efectul termic înregistrat la interacțiunea soluțiilor: H_3BO_3 0,25 M + Na-lactat 0,25 M.

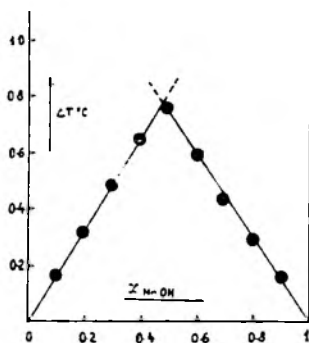


Fig. nr. 2: Efectul termic înregistrat la titrarea cu NaOH 0,25 M a soluției (H_3BO_3 0,25 M + Na-lactat 0,50 M)

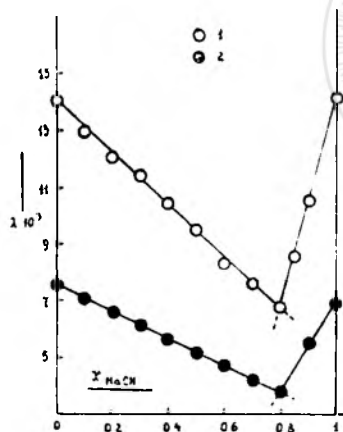


Fig. nr. 3: Variația conductibilității specifice la titrarea soluțiilor izoconductibile:

curba 1: (H_3BO_3 0,25 M + Na-lactat 0,25 M) titrat cu NaOH 0,0625 M punct de intersecție: $X_{\text{NaOH}} = 0,80$
curba 2: (H_3BO_3 0,125 M + Na-lactat 0,125 M) titrat cu NaOH 0,03 M punct de intersecție: $X_{\text{NaOH}} = 0,80$

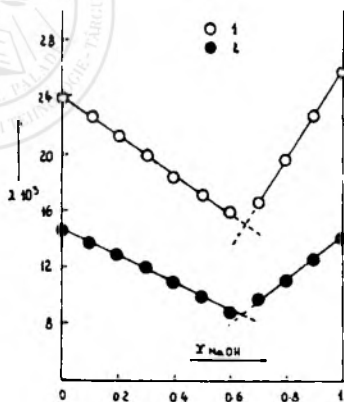


Fig. nr. 4: Variația conductibilității specifice la titrarea soluțiilor izoconductibile:

curba 1: (H_3BO_3 0,25 M + Na-lactat 0,50 M) titrat cu NaOH 0,125 M punct de intersecție: $X_{\text{NaOH}} = 0,66$
curba 2: (H_3BO_3 0,125 M + Na-lactat 0,25 M) titrat cu NaOH 0,0625 M punct de intersecție: $X_{\text{NaOH}} = 0,65$

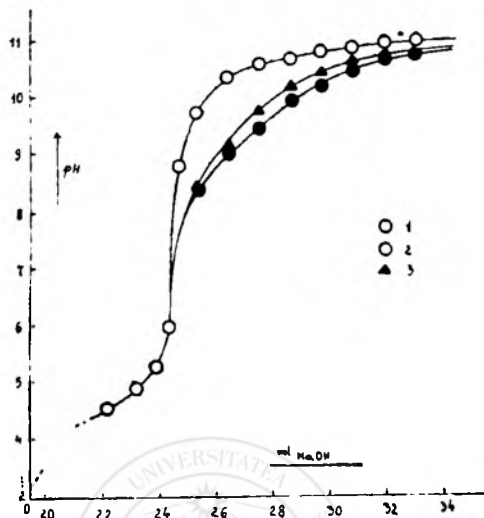


Fig. nr. 5: Variația de pH la titrarea cu NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M a 25 ml din soluțiile:
 curba 1: acid lactic $2 \cdot 10^{-2}$ M
 curba 2: acid lactic $2 \cdot 10^{-2}$ M + acid boric $2 \cdot 10^{-3}$ M
 curba 3: acid lactic $2 \cdot 10^{-2}$ M + acid boric $1,33 \cdot 10^{-3}$ M

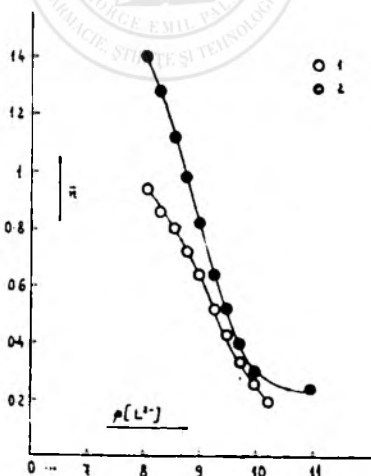


Fig. nr. 6: Curbele de formare ale complexului boro-lactic:
 curba 1: sistemul 1 H_3BO_3 : 10 acid lactic
 curba 2: sistemul 1 H_3BO_3 : 15 acid lactic

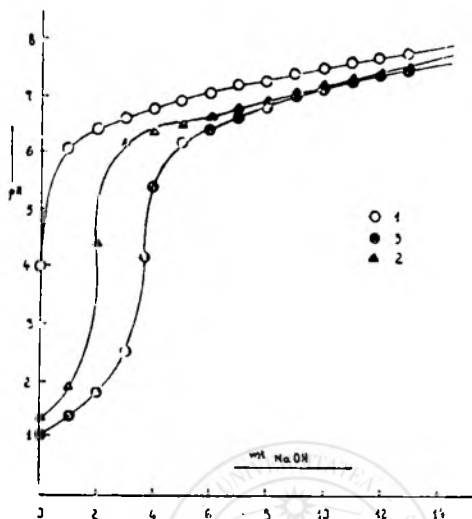


Fig. nr. 7: Variația de pH la titrarea cu $\text{NaOH } 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ a 25 ml din soluțiile:
 curba 1: acid boric $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 curba 2: acid boric $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ - acid lactic $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 curba 3: acid boric $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ - acid lactic $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

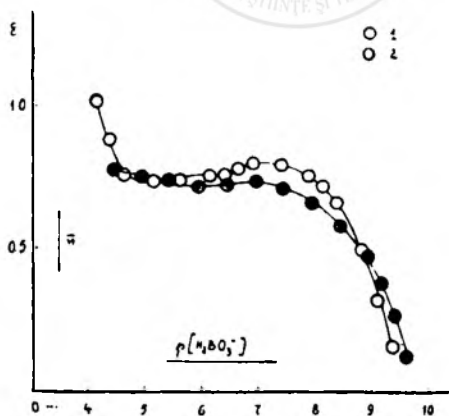
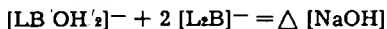


Fig. nr. 8: Curbele de formare ale complexului boro-lactic:
 curba 1: sistemul 1 acid lactic : 10 H_3BO_3
 curba 2: sistemul 1 acid lactic : 5 H_3BO_3



unde:

$\Delta [\text{NaOH}]$ reprezintă consumul suplimentar de bază, avem în final prin înlocuirile necesare:

$$[\text{L}^{2-}] = \frac{(\text{n}_A - \text{n}_{\text{NaOH}}) \cdot 1000}{(0,288 \cdot 10^{21} [\text{H}^+]^2 + 0,312 \cdot 10^{17} [\text{H}^+] + 1) (V + \Delta V)}$$

formulă generală necesară calculelor pe baza cărora se va trasa ulterior curba de formare.

În fig. nr. 6 s-au reprezentat perechile de valori \bar{n} și $-\log [\text{L}^{2-}]$ (curbele de formare) din domeniul de pH cuprins între 8—10.

Din măsurătorile efectuate rezultă formarea unui complex în raportul 1 H_3BO_3 : H_2L , valoarea constantei de formare fiind:

$$k_1 = 2,45 \cdot 10^9$$

În continuare s-a trecut la calculul constantelor de formare ale boro-complexilor ce ar rezulta din interacțiunea acidului boric, aflat în mare exces față de soluția de acid lactic. Cu alte cuvinte s-a urmărit variația de pH la titrarea cu $\text{NaOH} \cdot 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ a 25 ml din soluțiile:

- acid boric de concentrație $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ (curba 7.1)
- acid boric $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + acid lactic $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (curba 7.2)
- acid boric $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + acid lactic $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (curba 7.3)

Figura 7 redă grafic variația de pH înregistrată la titrarea soluțiilor enunțate mai sus, soluții aduse la tărie ionică constantă (0,2), utilizând soluții de KCl.

Presupunând că în sistem ar avea loc următoarea reacție:



și considerînd că disocierea acidului boric are loc numai la prima treaptă, iar valoarea acestei constante de disociere este:

$$K_{a1} = 5,80 \cdot 10^{-10} \quad (20, 21)$$

prin înlocuirile succesive necesare se ajunge în final la formula de calcul după care se va trasa ulterior curba de formare:

$$[\text{H}_2\text{BO}_3^-] = \frac{(\text{n}_{\text{H}_3\text{BO}_3} - \text{n}_{\text{NaOH}}) \cdot 1000}{(1,30 \cdot 10^9 [\text{H}^+] + 1) \cdot (V + \Delta V)}$$

Reprezentînd grafic valorile lui \bar{n} în funcție de $-\log [\text{H}_2\text{BO}_3^-]$ obținem perechile de curbe de formare din fig. nr. 8 în domeniul $1,50 < \text{pH} < 4,50$.

De pe curbele de formare s-a citit valoarea pk_1 la $\bar{n} = 0,5$.

$$\text{pk}_1 = 8,80$$

$$k_1 = 6,31 \cdot 10^9$$

Discuție

Aplicînd metoda potențimetrică de calcul a lui Bjerrum, pentru formarea complexilor succesivi în sistemul acid boric-acid lactic, se atestă formarea complexului în raportul 1 H_3BO_3 : 1 $\text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ caracterizat prin valoarea constantei de formare $k_1 = 2,45 \cdot 10^9$.

Valoarea pk_1 obținută, în cazul în care am considerat ca ligand acidul boric, este destul de apropiată de valoarea pk_1 , obținută în cazul în care am considerat drept ligand acidul lactic.

Măsurătorile termice sau conductometrice referitoare la determinarea raportului molar de combinare nu dau rezultate elocvente.

Sosit la redacție: 7 decembrie 1971.

Bibliografie

1. MAGNANI G. Z.: *Phys. Chem.* (1918), 6, 58; 2. BÖESEKEN J., MISS ON-WERHAND P.: *Rec. Trav. Chim.* (1921), 40, 567; 3. RIMBACH E., LEY P.: *Z. Phys. Chem.* (1922), 100, 393; 4. MELLON M. G., MORRIS V. N.: *Proc. Indiana. Acad. Sci.* (1924), 33, 85 după Steinberg H.: *Organoboron Chemistry* (1964), 1, cap. 16, 759; 5. MELLON M. G., MORRIS V. N.: *Ind. Eng. Chem.* (1924), 16, 123; 6. BÖESEKEN J.: *Adv. in Carbohydrate Chem.* (1949), 4, 189; 7. BÖESEKEN J.: *Rec. Trav. Chim.* (1921), 40, 553; 8. BÖESEKEN J., NIKS A.: *Rec. Trav. Chim.* (1940), 59, 1062; 9. KOHLER P.: *Arch. der Sci. phys. st. nat. (Genova)*, (1944), 26, 157; 10. KALACEVA V. G., KARAJANOV N. A.: *Zhur. Neorg. Khim.* (1968), 13, 207; 11. JOB P.: *Ann. Chim.* (1928), 10, 113; (1936), 11, 97; 12. CĂDARIU I., GOINA T.: *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Ser. I. fasc. 2, Chemia* (1961), 25, 6; 13. GOINA T., RISTEA I., MUNTEANU MARIA: *St. cerc. chim.* (1965), 13, 12, 1253; 14. BJERRUM J.: „Metal Ammine Formation in Aqueous Solution“, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941; 15. MACAROVICI GH. C., VOLOȘNIUC-BIROU M.: *Rev. Roum. Chim.* (1967), 12, 163; 16. MATEROVA E. A., GREKOVICH A. L., GORTIKOVA N. V.: *Vestn. Leningrad. Univ.* 20, 22, Ser. Fiz. i. Khim. (1965), 4, 122; C. A. (1966), 64, 7; 17. GREKOVICH A. L., MATEROVA E. A., SHEVCHENKO I.: *Ionnyi Obmen, Leningrad Gos. Univ.* (1965), 175; C. A. (1966), 65; 18. SILLÉN G.: „Stability Constante of Metal-ion Complexes“, Special Publ. Nr. 17, The Chemical Society, London, 1964, 390; 19. ANGELESCU E., CORNEA F.: *Probleme teoretice de chimie organică. Ed. did. și ped. București*, 1969, 346; 20. OWEN B. B.: *J. Amer. Chem. Soc.* (1934), 56, 1695; 21. OWEN B. B., KING E. J.: *J. Amer. Chem. Soc.* (1940), 65, 1612.
-