

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

dr. I. Ristea, Gyöngyi Dudutz

Pentru prima dată interacțiunea acidului tartric cu acidul boric a fost evidențiată prin măsurători de conductivitate, observându-se o creștere considerabilă a conductibilității acidului boric la adaos de acid tartric (1). Din schimbarea de aciditate — care nu este însă exagerat de mare — se poate chiar determina, cantitativ, acidul boric prin titrimetrie (2, 3). S-a observat de asemenea că puterea rotatorie specifică a acidului tartric se schimbă în prezența acidului boric (4—6).

În ceea ce privește raportul de combinare dintre cei doi reactanți, literatura de specialitate evidențiază raportul de 1 acid boric : 1 acid tartric, dedus prin diferite metode (7—16).

Schimbările survenite în proprietățile soluțiilor de acid boric — acid tartric s-ar datora și existenței — pe lângă alți anioni — și a unor anioni de tipul BT^- , $[\text{BTOH}]^{2-}$, $[\text{BT}(\text{OH})_2]^{3-}$, care s-ar forma în funcție de valoarea pH-ului (7, 8).

În afara acestui raport se menționează și raportul de combinare de 1 acid boric : 2 acid tartric (17) sau alte posibilități de angajare între reactanți (12, 18).

Aceste combinații n-au putut fi izolate, ele existind numai în soluții apoase.

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

Partea experimentală

În primul rînd s-a urmărit efectul caloric de reacție la amestecare, după metoda Job (19) a soluțiilor de acid boric și tartrat disodic de concentrații 0,25 M, folosindu-se un calorimetru cvasiadiabatic, prevăzut cu un termometru Beckmann, după tehnica de lucru indicată în unele lucrări anterioare (20, 21) la $25^\circ\text{C} \pm 0,005^\circ$. Lucrînd în soluții apoase, proaspăt preparate, se obține la reprezentare curba din fig. nr. 1 cu un maxim la raportul molar 1 H_3BO_3 : 1 Na_2 -tartrat, cu un efect caloric $\Delta H = 3,380$ kcal/echiv.

Menționăm faptul că înaintea acestui maxim apare o deviere a pantei curbei la raportul 1 Na_2 -tartrat : 4 H_3BO_3 . Dacă s-ar prelungi cele două pante inițiale s-ar obține prin extrapolare un maxim la raportul 1 H_3BO_3 : 2 Na_2 -tartrat, în perfect acord cu raportul de combinare propus de Lowry (17) (fig. nr. 1).

Măsurînd în același mod căldurile de neutralizare ale unor amestecuri de acid boric de concentrație 0,125 M la care se adăugase, în prealabil, o cantitate de soluție de tartrat disodic, în așa fel ca să existe un exces de 2 moli de tartrat disodic, se constată la reprezentarea grafică

apariția unui maxim la raportul $1 \text{ NaOH} : 1 \text{ H}_3\text{BO}_3$ (fig. nr. 2), cu o valoare a căldurii de neutralizare $\Delta H = 7,300 \text{ kcal/echiv}$. Consumul unui echivalent de bază dovedește existența unui acid complex monobazic.

În continuare s-au urmărit aceleași probleme prin metoda conductometrică. Astfel, măsurând variația de conductibilitate specifică a unor soluții de acid boric $0,25 \text{ M}$ la care s-au adăugat 1 sau 2 moli tartrat disodic, cu o soluție de NaOH izoconductibilă se obțin curbe cu denivelări maxime, calculate, la raportul $1 \text{ NaOH} : 1 \text{ H}_3\text{BO}_3$ (fig. nr. 3). Se evidențiază astfel, formarea unor anioni complecși monobazici, lucru, ce vine să confirme rezultatele obținute și prin măsurătorile termice. Dacă am utilizat soluții echimolare s-a ajuns la același raport. De exemplu, în fig. nr. 4 am reprezentat variația conductibilității specifice la titrarea cu $\text{NaOH } 0,125 \text{ M}$ a soluției de $\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ } 0,125 \text{ M}$ care conținea 2 moli $\text{Na}_2\text{-tartrat}$ pentru 1 mol de acid boric.

Pentru a avea o măsură cantitativă a tendinței de formare, de combinare complexă, respectiv a stabilității complecșilor formați în sistemul ligand — acid boric s-a trecut la calculul constantelor de formare, după metoda Bjerrum (22) precum și după metoda Calvin-Melchior (23, 24), folosind măsurătorile potențiometrice necesare la un pH-metru Clamann-Grahnert MV 11 S, etalonat pe scara de pH 0—14 la temperatura mediului ambiant (22°C) cu electrozi de sticlă-calomel.

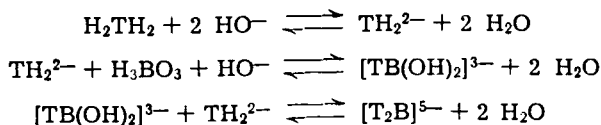
Pentru aceasta în probe separate am urmărit variația de pH la adaos de NaOH la 25 ml de soluție de acid tartric $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (fig. nr. 5. 1). Determinările s-au repetat și pentru adaos de acid boric în așa fel încît să avem un raport de $1 \text{ H}_3\text{BO}_3 : 10 \text{ acid tartric}$ (fig. nr. 5.2), respectiv $1 \text{ H}_3\text{BO}_3 : 15 \text{ acid tartric}$ (fig. nr. 5.3).

În toate probele s-a asigurat o constantă a forței ionice de 0,2, utilizînd soluții de NaNO_3 .

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

Aspectul curbei 5.1 arată că are loc un salt corespunzător la doi echivalenți de bază pentru un mol de ligand. În prezența acidului boric (curbele 5.2 și 5.3) un proton 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.

Ținînd cont de cercetările și rezultatele existente în literatură (25, 26), am considerat că reacțiile care au avut loc sînt:



După teoria lui Bjerrum evaluarea numărului mediu de liganzi an-gajați, \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.

Echivalind 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 $[T^{4-}]$ la un pH dat s-a calculat din ecuația care exprimă consumul bilanțului de ligand:

$$[H_4T] \text{ total} = [H_3T^-] + [H_2T^{2-}] + [HT^{3-}] + [T^{4-}] + [TB(OH)_2^{3-}] + 2[T_2B^{5-}]$$

unde: $H_4T = HOOC - (CHOH)_2 - COOH$

Ținând cont de valorile constantelor de disociere a acidului tartric: (27)

$$K_{a1} = 1,04 \cdot 10^{-3} \quad K_{a2} = 1,04 \cdot 10^{-4} \quad K_{a3} = 1 \cdot 10^{-15}$$

și de faptul că la un pH oarecare:

$$[TB(OH)_2]^{3-} + 2 [T_2B]^{5-} = \Delta [NaOH]$$

unde $\Delta[NaOH]$ reprezintă consumul suplimentar de bază, prin înlocuirile succesive necesare, avem în final:

$$[T]^{4-} = \frac{(n_A - n_{NaOH}) \cdot 1000}{(0,9346 \cdot 10^{19} [H^+]^2 + 1 \cdot 10^{15} [H^+] + 1) (V + \Delta V)}$$

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 $-\log [T]^{4-}$ (curbele de formare) din domeniul pH cuprins între 8—10.

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

$$k_1 = 2,24 \cdot 10^7$$

La aceeași valoare se ajunge utilizând metoda de calcul Calvin-Melchior aplicată datelor titrării, dat fiind faptul că între constantele de disociere a II-a și a III-a a acidului tartric (constante de protonare I și II a ligandului) există o diferență de 10 ordine de mărime.

Distanța pe orizontală între cele două curbe (fig. nr. 5.1—5.2) ne dă exact acel consum de bază echivalent cu ionii H^+ eliberați în cursul formării ligandului legat în complex.

Dacă notăm cu „a⁰” gradul de neutralizare pînă la un pH dat al curbei de titrare și cu „a” gradul de neutralizare pînă la același pH cînd este prezent și acidul boric, concentrația ligandului fix va fi:

$$(a - a^0) C_{H_4T} = [\text{ligand}]_{\text{fix}}$$

iar numărul mediu de liganzi este:

$$\bar{n} = \frac{[\text{ligand}]_{\text{fix}}}{C_{H_3BO_3}} = \frac{(a - a^0) C_{H_4T}}{C_{H_3BO_3}}$$

unde:

$$C_{H_4T} = \frac{\text{nr. ml } H_4T \text{ luați la titrare}}{V + \Delta V} \cdot \text{conc. în moli/l.}$$

I. RISTEA, GYÖNGYI DUDUTZ: STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL INTERACȚIUNII DINTRE ACIDUL BORIC ȘI ACIDUL TARTRIC

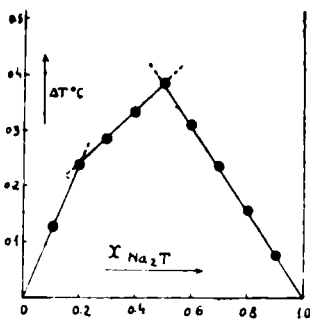


Fig. nr. 1: Efectul termic înregistrat la interacțiunea soluțiilor: H_3BO_3 0,25 M - Na_2 -tartrat 0,25 M

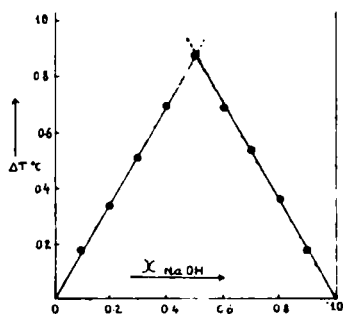


Fig. nr. 2: Efectul termic înregistrat la titrarea cu NaOH 0,125 M a soluției H_3BO_3 0,125 M - Na_2 -tartrat 0,25 M

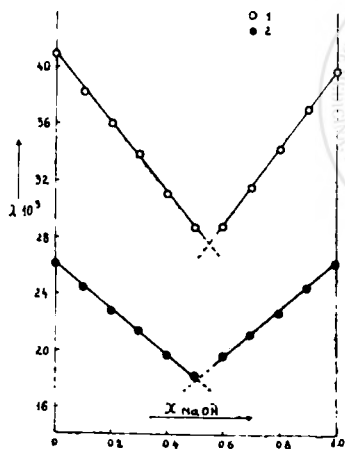


Fig. nr. 3: Variația conductibilității specifice la titrarea soluțiilor izoconductibile: curba 1: (H_3BO_3 0,25 M + Na_2 -tartrat 0,50 M) titrat cu NaOH 0,20 M. Punct de intersecție $X_{NaOH} = 0,55$; curba 2: (H_3BO_3 0,152 M - Na_2 -tartrat 0,25 M) titrat cu NaOH 0,125 M. Punct de intersecție $X_{NaOH} = 0,52$

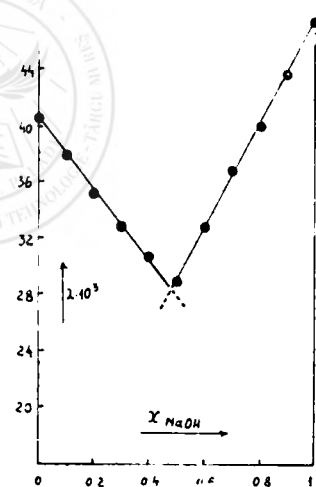


Fig. nr. 4: Variația conductibilității specifice la titrarea cu NaOH 0,125 M a soluției (H_3BO_3 0,25 M - Na_2 -tartrat 0,50 M)

I. RISTEA, GYÖNGYI DUDUTZ: STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL INTERACȚIUNII DINTRE ACIDUL BORIC ȘI ACIDUL TARTRIC

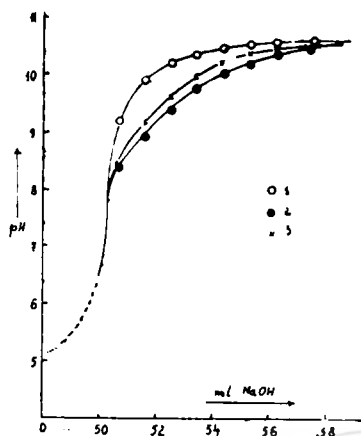


Fig. nr. 5: Variația de pH la titrarea cu $\text{NaOH } 2.10^{-2} \text{ M}$ a 25 ml din soluțiile: curba 1: acid tartric $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; curba 2: acid tartric 2.10^{-2} M + acid boric 2.10^{-3} M ; curba 3: acid tartric 2.10^{-2} M + acid boric $1.33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

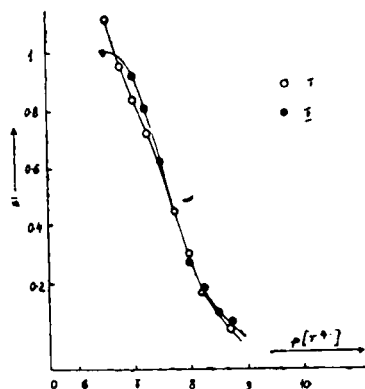


Fig. nr. 6: Curbele de formare a complexului borotartric: curba 1: sistemul 1 H_3BO_3 : 10 acid tartric; curba 2: sistemul 1 H_3BO_3 : 15 acid tartric

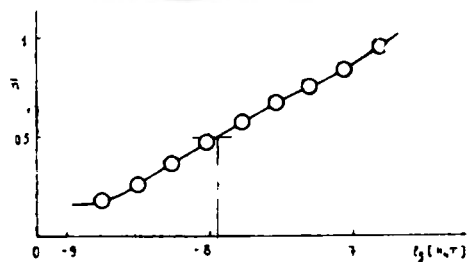


Fig. nr. 7: Curba de formare a complexului borotartric în sistemul 1 H_3BO_3 : 10 acid tartric, calculată după metoda Calvin-Melchior

I. RISTEA, GYÖNGYI DUDUTZ: STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL INTERACȚIUNII DINTRE ACIDUL BORIC ȘI ACIDUL TARTRIC

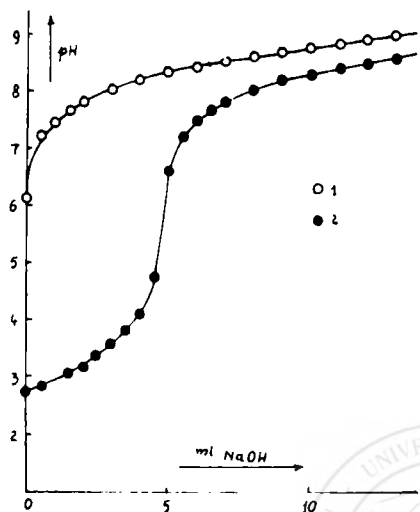


Fig. nr. 8: Variația de pH la titrarea cu NaOH 2.10⁻²M a 25 ml din soluțiile: curba 1: acid boric 2.10⁻²M; curba 2: acid boric 2.10⁻²M + acid tartric 2.10⁻³M

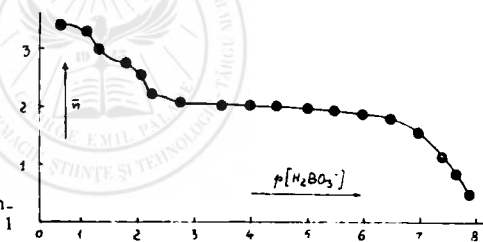


Fig. nr. 9: Curba de formare a complexilor borotartrici în sistemul 1 acid tartric : 10 H₃BO₃

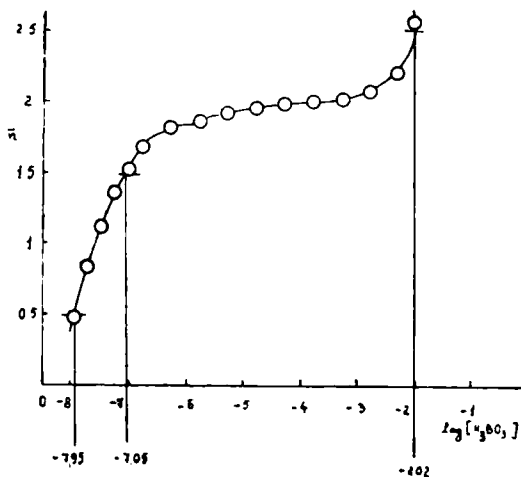


Fig. nr. 10: Curba de formare a complexilor borotartrici în sistemul 1 acid tartric : 10 H₃BO₃, calculată după metoda Calvin-Melchior

iar $C_{H_3BO_3}$ are aceeași semnificație ca și C_{H_4T}

Concentrația ligandului liber va fi dată de relația:

$$[L]_{\text{liber}} = \frac{C_{H_4T} - (a - a_0)C_{H_4T}}{\alpha_{L(H)}}$$

unde prin $\alpha_{L(H)}$ am notat gradul de protonare a ligandului. Ținând cont de diferența mare între prima și cea de a doua constantă de protonare a acidului tartric se poate lua pentru $\alpha_{L(H)}$:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + [H^+] k_p$$

unde $\lg k_p = 15$.

Pe baza acestor date se calculează:

$$\lg[H_4T] = \lg(C_{H_4T} - [\text{Ligand}]_{\text{fix}}) - \lg \alpha_{L(H)}$$

și se reprezintă curba de formare cu coordonatele \bar{n} și $\log [H_4T]$.

În fig. nr. 7 s-a reprezentat curba de formare a sistemului 10 acid tartric : 1 acid boric. Valoarea aproximativă a constantei de stabilitate se citește direct la $\bar{n} = 0,5$ obținându-se valoarea

$$k_1 = 8,71 \cdot 10^7$$

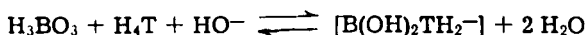
În continuare s-a trecut la calculul constantelor de formare a boro-complecșilor ce ar rezulta din interacțiunea acidului boric aflat în mare exces față de soluția de acid tartric, utilizînd metoda Bjerrum, respectiv metoda Calvin-Melchior. Cu alte cuvinte s-a urmărit variația de pH la titrarea cu NaOH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

acid boric de concentrație $2 \cdot 10^{-2}M$ (curba 8.1),

acid boric $2 \cdot 10^{-2}M$ + acid tartric $2 \cdot 10^{-3}M$ (curba 8.2).

Figura nr. 8 redă grafic variația de pH înregistrată la titrarea soluțiilor enunțate mai sus, soluții aduse la tăria ionică constantă (0,2) utilizînd soluții de $NaNO_3$.

Presupunînd că în sistem s-ar petrece următoarea reacție:



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

$$K_{a_1} = 5,80 \cdot 10^{-10} \quad (28, 29)$$

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

$$[H_2BO_3]^- = \frac{(n H_3BO_3 - n NaOH) \cdot 1000}{(1,30 \cdot 10^9 [H^+] + 1) (V + \Delta V)}$$

Reprezentînd grafic valorile lui \bar{n} în funcție de $-\log [H_2BO_3^-]$, obținem curba de formare din fig. nr. 9 în domeniul $3 < \text{pH} < 8,50$.

Din curba de formare s-au citit valorile pk_1 , pk_2 , pk_3 la $\bar{n} = 0,5$; $\bar{n} = 1,5$ respectiv $\bar{n} = 2,5$.

Se obțin deci trei borocomplecși ale căror valori ale constantelor de formare sînt:

$$k_1 = 6,31 \cdot 10^7 \qquad k_2 = 8,91 \cdot 10^6 \qquad k_3 = 1,12 \cdot 10^2$$

La valori aproximativ egale se ajunge utilizînd și metoda Calvin-Melchior, țînînd seama de datele titrării și de cele spuse anterior la tratarea teoretică a problemei.

În fig. nr. 10 s-a redat curba de formare de pe care se pot citi valorile pk -urilor acizilor complecși borotartrici. Aceste valori sînt destul de apropiate de cele calculate după metoda lui Bjerrum.

Discuții

Aplicînd metoda potențiometrică de calcul a lui Bjerrum precum și cea a lui Calvin-Melchior, pentru formarea complecșilor succesivi în sistemul acid boric—acid tartric, se atestă formarea complexului în raportul $1 H_3BO_3 : 1 HOOC-(CHOH)_2-COOH$ caracterizat prin valoarea constantei de formare:

$$k_1 = 5,40 \cdot 10^7$$

Valoarea k_1 obținută, în cazul în care am considerat ca ligand acidul boric, este foarte apropiată de valoarea k_1 , primită în cazul în care am considerat drept ligand acidul tartric.

În cazul interacțiunii dintre acidul boric și acidul tartric, în prezența unui exces de acid boric se formează trei complecși (la o concentrație mai mare de acid boric am obținut chiar patru complecși) în care raportul de combinare între reactanți este 1 acid tartric: 1, 2, 3 și respectiv 4 acid boric.

Apariția unor rapoarte de combinare diferite în acest caz, ridică problema modulului în care se leagă restul de acid boric de agentul chelatizant. Probabil că atît grupele carboxil cît și cele două grupări hidroxilice interacționează — în mod separat — substituind protonii cu resturile de acid boric.

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

Sosit la redacție: 14 decembrie 1972.

Bibliografie

1. Rimbach E., Ley P.: Z. Phys. Chem. (1922), 100, 393; 2. Mellon M. G., Morris V. N.: Proc. Indiana Acad. Sci. (1924), 33, 85 după Steinberg H.: Organoboron Chemistry (1964), 1, cap. 16, 759; 3. Mellon M. G., Morris V. N.: Ind. Eng. Chem. (1924), 16, 123; 4. Darmois E.: J. Chem. Phys. (1926), 23, 130; 5. Darmois E.: J. Chem. Phys. (1926), 23, 649; 6. Darmois E.: J. Chem. Phys. (1930), 27, 179; 7. Frei V., Solcova A.: Coll. Czech. Commun. (1965), 30, 4, 981; 8. Materova E. A., Grekovich A. L., Gortikova N. V.: Vestn. Leningr. Univ., 20, 22, Ser. Fiz. i. Khim. (1965), 4, 122; C. A. (1966), 64, 7; 9. Svarcs E., Meisite A., Ievins A.: Zhur. Neorg.

Khim (1965), 10, 1183; 10. *Frei V.*: Coll. Czech. Chem. Commun. (1965), 30, 3034; 11. *Katzin L. I., Gulyás E.*: J. Amer. Chem. Soc. (1966), 88, 5209; 12. *Svarcs M. E., Ievins E., Grundsteins V.*: Latv. PSR Zinat. Acad. Vestis, Khim. Ser. (1963), 4, 405; 13. *Svarcs M. E., Ievins A.*: Zhur. Neorg. Khim. (1957), 2, 1494, 1757; 14. *Svarcs M. E., Ievins A.*: Zhur. Neorg. Khim. (1958), 3, 1177; 15. *Svarcs M. E., Ievins A.*: Zhur. Neorg. Khim. (1959), 4, 82; 16. *Svarcs M. E., Ievins A.*: Izv. A. N. Latv. SSR, Ser. Khim. (1961), 1, 19; 17. *Lowry M. T.*: J. Chem. Soc. (1929), 2853; 18. *Justijanovicova A., Frei V.*: Zhur. Neorg. Khim. (1964), 9, 251; 19. *Job P.*: Ann. Chim. (1928), 10, 113; (1936), 11, 97; 20. *Cădariu I., Goina T.*: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Cluj, Ser. I. fasc. 2, Chémia (1961), 25, 6; 21. *Goina T., Ristea I., Munteanu Maria*: St. cerc. chim. (1965), 13, 12, 1253; 22. *Bjerrum J.*: „Metal Ammine Formation in Aqueous Solution“, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941; 23. *Calvin M., Melchior J.*: J. Amer. Chem. Soc. (1948), 70, 3270; 24. *Inczédy I.*: „Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása“ Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1970; 25. *Macarovici Gh. C., Voloşniuc-Birou M.*: Rev. Roum. Chim. (1967), 12, 163; 26. *Ristea I.*: Contribuții la cunoașterea borocomplexșilor cu polioli și hidroxiacizi organici existenți în soluții apoase. Teză de doctorat, Univ. Babeş—Bolyai, Cluj, 1971; 27. *Csiszár B., Halmos E., Béck M., Szarvos P.*: Magyar Kém. folyóirat (1964), 70, 214; 28. *Owen B. B.*: J. Amer. Chem. Soc. (1934), 56, 1695; 29. *Sillén G.*: Stability Constante of Metal-ion Complexes, Special Publ. Nr. 17, The Chemical Society, London, 1964.
