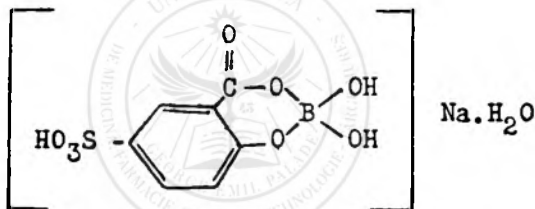


STUDIUL REACȚIEI ACIDULUI BORIC CU „PAS“ SODIC PRIN MĂSURĂTORI TERMICE ȘI DE CONDUCTIBILITATE

I. Ristea, T. Goina

Se cunoaște din literatură că acidul sulfosalicilic — ca de altfel și alți hidroxiaizi organici — reacționează cu acidul boric prin formare de produși coordinativi de natură chelatică.

Astfel *Barthe* (1) izolează încă în 1908 un complex cu acidul sulfosalicilic, în care raportul molar este de 1:1, corespunzător structurii:



Pornind de la faptul că acidul para-aminosalicilic are o structură asemănătoare acidului sulfosalicilic, diferind de acestea prin prezența grupării $-\text{NH}_2$ în locul grupării HO_3S^- , ne-am propus să studiem modul în care el reacționează cu acidul boric.

O primă indicație în sensul reacției dintre aceste două substanțe o indică însăși faptul că la sinteza acidului para-aminosalicilic, în soluție apoasă, din meta-aminofenol prin reacție Kolbe-Smidt, randamentul în acid para-aminosalicilic crește prin adăugarea de acid boric. Se presupune (2) că acidul boric, complexându-se cu acidul para-aminosalicilic format în reacția precedentă, conform schemei:

I. RISTEA, T. GOINA: STUDIUL REACȚIEI ACIDULUI BORIC CU PAS SODIC PRIN MĂSURĂTORI TERMICE ȘI DE CONDUCTIBILITATE

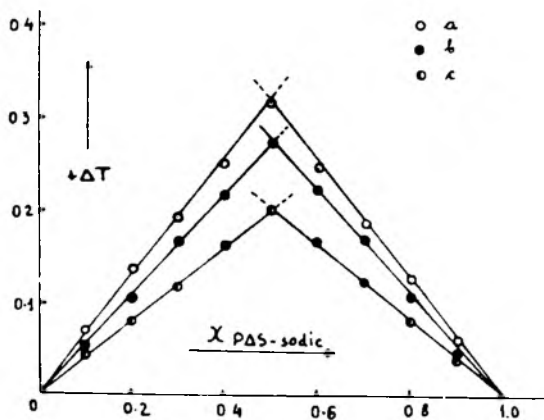


Fig. nr. 1.

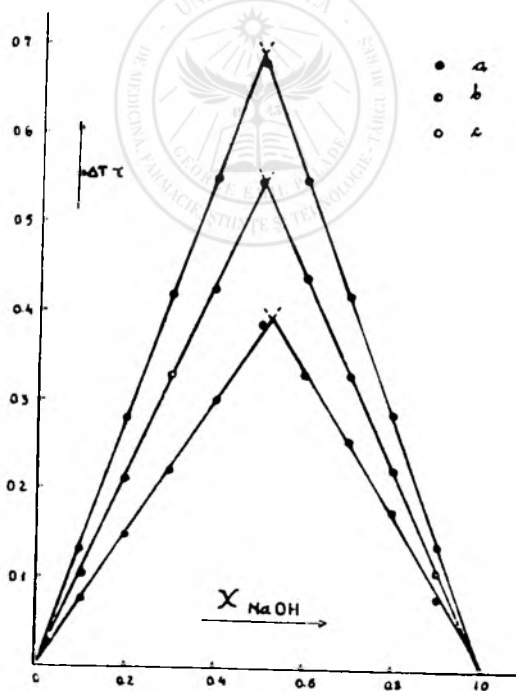


Fig. nr. 2.

I. RISTEA, T. GOINA. STUDIUL REACȚIEI ACIDULUI BORIC
CU PÂS SODIC. PRIN MĂSURĂTORI TERMICE ȘI DE CONDUCTIBILITATE

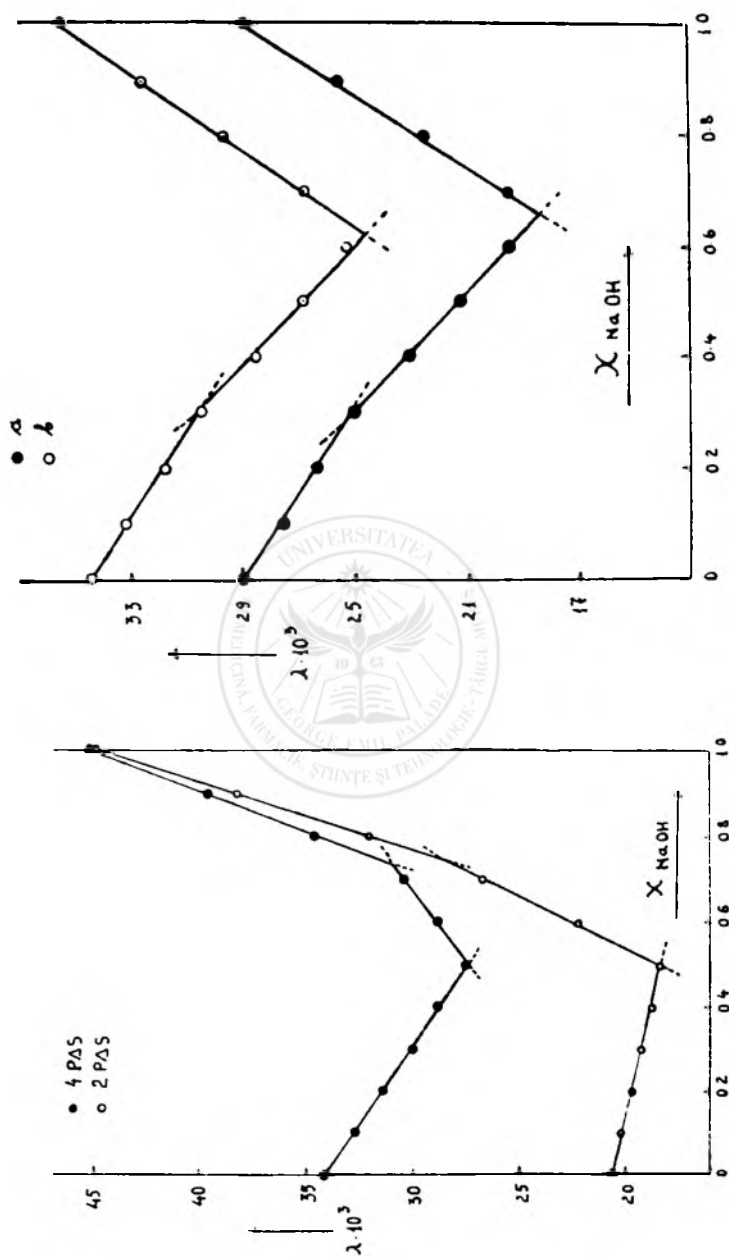
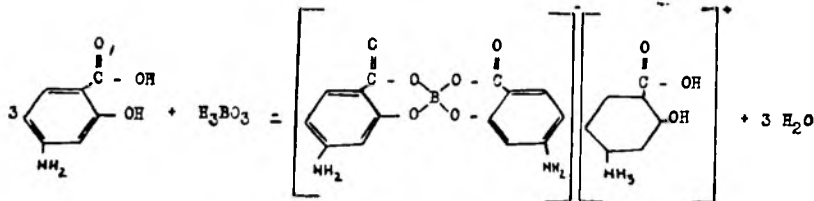


Fig. nr. 3.

Fig. nr. 4.



favorizează deplasarea echilibrului de reacție spre conversia mărită a meta-aminofenolului în acid para-aminosalicilic. gruparea paraaminică, reacționînd ca bază.

Partea experimentală. În primul rînd s-a urmărit efectul caloric de reacție la amestecare, după metoda Job, a soluțiilor de H_3BO_3 și PAS sodic de concentrații 0,125 m, folosindu-se un calorimetru cvasiadiabatic prevăzut cu un termometru Beckmann, după tehnica de lucru indicată în unele lucrări anterioare (3, 4, 5) la $25^\circ C \pm 0,005^\circ$. Lucrînd în soluții apoase, proaspăt preparate, se obține curba din fig. 1 a, cu un maxim la raportul 1 H_3BO_3 și PAS sodic, cu un efect caloric de $\Delta H = 5,18$ Kcal/echiv. În cazul în care soluțiile de PAS sodic sînt vechi sau se lucrează la o temperatură mai ridicată, metoda termică indică efecte calorice mai mici, cu toate că raportul de combinare rămîne același (fig. 1 b și 1 c).

Efectele termice înregistrate au fost egale cu $\Delta H = 4,65$ Kcal/echiv. în cazul soluțiilor vechi de 30 zile, respectiv $\Delta H = 3,66$ Kcal/echiv. în cazul aceleiași soluții la $40^\circ C \pm 0,005^\circ$.

Determinînd în același mod căldura de neutralizare a unei soluții de H_3BO_3 de concentrație 0,25 m, la care se adăugase 1, 2 respectiv 4 moli de PAS sodic, cu NaOH 0,25 m, se obțin curbele din fig. 2, toate cu un maxim la raportul 1 NaOH: 1 H_3BO_3 , dar cu efecte calorice din ce în ce mai mici ($\Delta H = 5,60$ Kcal/echiv. pentru 1 mol PAS sodic, fig. 2 a; $\Delta H = 4,50$ Kcal/echiv. pentru 2 moli PAS sodic, fig. 2 b, respectiv $\Delta H = 4,08$ Kcal/echiv. pentru 4 moli PAS sodic, fig. 2 c).

Toate aceste valori sînt mult mai mici în comparație cu căldura de neutralizare a acidului boric însuși (5). Scăderea căldurii de neutralizare, pe măsura creșterii proporției de PAS sodic, nu o putem explica, de vreme ce PAS-ul sodic nu produce nici un efect caloric cu NaOH.

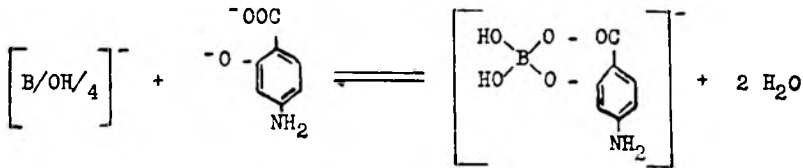
În continuare s-au urmărit aceleași probleme prin metoda conductometrică. În amestecurile continue de PAS sodic cu NaOH sau de PAS sodic cu H_3BO_3 nu se înregistrează nici o abatere de la aditivitate a conductibilității specifice.

Măsurînd variația de conductibilitate specifică a unor soluții de H_3BO_3 0,25 m, la care s-au adăugat 2 și respectiv 4 moli PAS sodic, cu o soluție de NaOH 0,25 m, după metoda amestecurilor continue, se obțin rezultatele din fig. 3, în care curbele prezintă minime nete în jurul raportului 1 NaOH: 1 H_3BO_3 și modificări de pantă după consumul de aproximativ 3 moli NaOH: 1 H_3BO_3 .

Lucrîndu-se în soluții izoconductibile, denivelarea maximă de la raportul 1 NaOH: 1 H_3BO_3 apare mai netă (fig. 4 a, b). Totodată mai apare și o modificare de pantă pe porțiunea inițială a curbei în jurul raportului 0,33 NaOH/1 H_3BO_3 .

Curba din fig. 4 a se referă la soluții izoconductibile (H_3BO_3 0,25 m + 3 moli PAS sodic) — NaOH 0,15 m. Curba 4 b se referă la amestecul (H_3BO_3 0,25 m + 4 moli PAS sodic) — NaOH 0,19216 m.

Discuție. Din măsurătorile termice rezultă că acidul boric se angajează cu înaltul PAS într-un complex solubil în raportul 1:1, conform schemei de reacție:



Se reușește să se titreze termic 1 echivalent de acid, însă cu efect caloric de neutralizare mult mai mic decât cel al acidului boric însuși.

Prin metoda conductometrică se poate titra de asemenea 1 echivalent de acid.

Sosit la redacție: 11 aprilie 1966.

Bibliografie

1. BARTHE L., Compt. Rend. (1908), 146, 408; 2. DOUB L. et al.: 131 st Meeting American Chemical Soc. Miami, april 1957, Abstracts of Papers p. 28-N, citat după Steinberg H.: Organoboron Chemistry, vol. I. Inters, Publ. John Wiley, New York, (1964), 742; 3. I. CĂDARIU și T. GOINA: Studia Univ. Babeș-Bolyai (Cluj), Ser. I. Fasc. 2. Chemia, 25 (1961); 4. T. GOINA și I. RISTEA: Studia Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Ser. Chem. fasc. 1, p. 69 (1965), 1; 5. T. GOINA, I. RISTEA, M. MUNTEANU: Studii Cercetări Chimie. Tomul 13 Nr. 12. p. 1253, București, dec. 1965.