

## STUDIUL COMPLECȘILOR ALUMINIULUI CU PIROCATECHINĂ

T. Goina, I. Ristea, Maria Olariu.

În seria cercetărilor fizico-chimice, în soluții, asupra compușilor chelatici ai ionului  $Al^{3+}$  cu polioli, ne-am propus studiul complecșilor pirocatechin-aluminici.

Această problemă a fost abordată deja pe cale potențimetrică, conductometrică și preparativă de S. N. Dubey și R. C. Mehrotra<sup>(1)</sup>, care au pus în evidență formarea complecșilor  $Al^{3+}$ : pirocatechină în raport de 1:1, 1:2 și 1:3. Aceste concluzii se bazează pe rezultatele metodei preparative. Autorii citați au lucrat cu  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ : pirocatechină: KOH în raporturile 1:1:4, 1:2:4 și 1:3:4 obținând cei trei compuși.

În studiul acestei probleme noi am folosit metoda termică care ne-a indicat formarea unui complex în raportul 1 Al:2 pirocatechină, cu un efect entalpic  $\Delta H = - 27,2$  Kcal/mol aluminat.

Metoda conductometrică a seriilor izomolare și izoconductibile de  $AlCl_3$  și pirocatechinat precizează de asemenea raportul de combinare 1 Al:2 pirocatechină.

În schimb, din titrările potențimetrice cu NaOH ale ionului  $Al^{3+}$  în prezența pirocatechinei nu pot fi trase concluzii atât de nete.

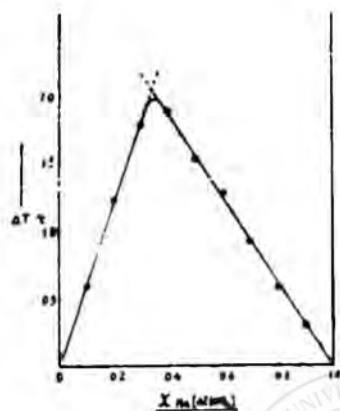


Fig. nr. 1.

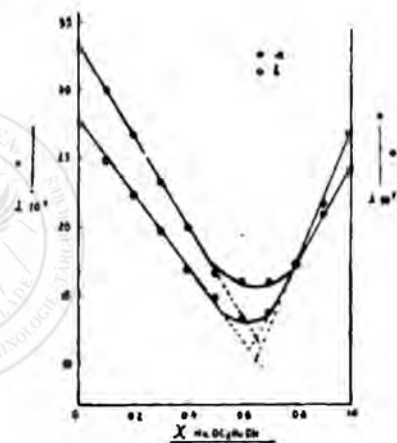


Fig. nr. 2.

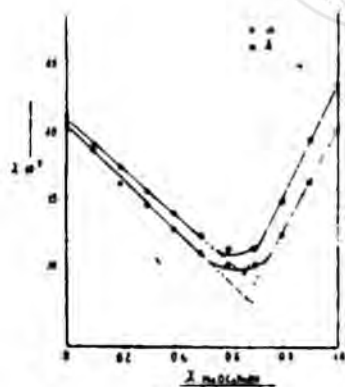


Fig. nr. 3.

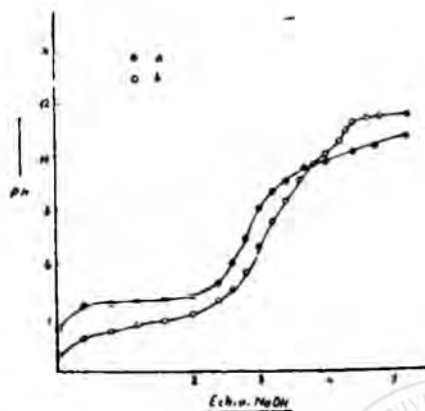


Fig. nr. 4.

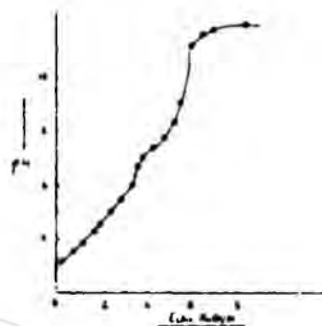


Fig. nr. 5.

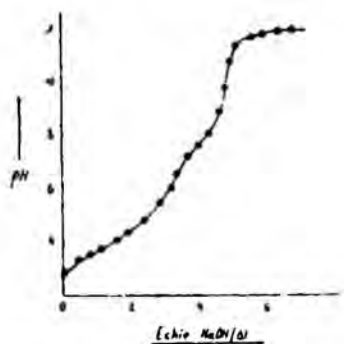


Fig. nr. 6.

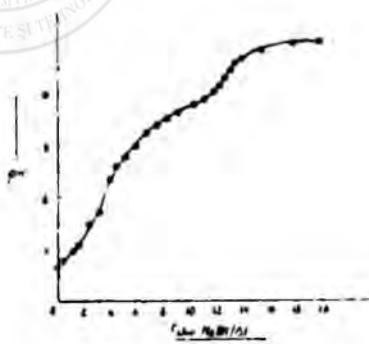


Fig. nr. 7.



## Partea experimentală

Determinările termice au fost executate prin procedeul calorimetric direct, folosind metoda variațiilor continue, după o tehnică descrisă anterior<sup>(2,3)</sup>.

S-a determinat căldura de reacție a unei soluții de Na [Al(OH)<sub>4</sub>] 0.35 M cu pirocatechină 0.25 M obținându-se curba din fig. 1.

Pe ordonată s-a reprezentat denivelarea termică  $\pm \Delta T^\circ \text{C}$  iar pe abscisă fracția molară  $X_{\text{Na[Al(OH)}_4]}$ . Media căldurii de reacție la 25°C este de -27.2 Kcal/mol aluminat. Maximul curbei la raportul 1 [Al(OH)<sub>4</sub>] : 2 pirocatechină, precum și căldura de reacție dublă față de căldura de formare a unui mol de apă (-13.5Kcal)<sup>(4)</sup> conduce la presupunerea că reacția s-ar petrece conform schemei:



S-au efectuat măsurători termice și cu soluții de AlCl<sub>3</sub> 0.25 M — pirocatechină 0.25 M. Efectele termice obținute sînt mici însă dau indicații calitative despre alura curbei, din care s-ar deduce că raportul de combinare Al : pirocatechină ar fi de 1:1.

Rezultate nete ne indică și măsurătorile conductometrice executate cu un conductometru Jouan, folosind atît soluții izomolare cit și izoconductibile, la 25°C. În fig. 2 sînt date rezultatele obținute prin măsurarea variației de conductibilitate a unor soluții de pirocatechinat monosodic 0.1 M — AlCl<sub>3</sub> 0.1 M (curba a) și respectiv pirocatechinat monosodic 0.001 M — AlCl<sub>3</sub> 0.001 M (curba b) după metoda amestecurilor continue. Curbele prezintă minime extrapolate în jurul raportului 1 Al : 2 pirocatechinat. La același rezultat se ajunge și în cazul soluțiilor izoconductibile (fig. 3). Curba din fig. 3 a se referă la soluții izoconductibile AlCl<sub>3</sub> 0.1 M — pirocatechinat monosodic 0.08643 M. Curba din fig. 3 b se referă la soluții izoconductibile AlCl<sub>3</sub> 0.01 M — pirocatechinat monosodic 0.01 M.

Urmărind rezultatele titrărilor potențiometrice cu NaOH ale amestecurilor de sare de aluminiu cu pirocatechină, ultima în cantități variabile de 1:1, 1:2, 1:3, 1:10 (fig. 4 b, 5, 6, 7) se constată că pentru toate cele patru cazuri studiate, la un pH în jur de 6 se titrează aproximativ 3 echivalenți pentru un ion de aluminiu. La pH ~ 11 se sesizează un salt net de pH, iar diferența între numărul echivalenților de NaOH consumați pînă la acest ultim salt și cei aproximativ trei de la primul salt este egal cu cantitatea de pirocatechină conținută în amestecul inițial<sup>(5)</sup>.

În cazul titrărilor potențiometrice în raporturile 1:1, 1:2, 1:3, în imediata vecinătate a primului salt de pH apare un precipitat gelatinos de Al(OH)<sub>3</sub> care se solvă în jurul pH-ului 8. Abundența precipitatului scade cu cantitatea de pirocatechină, astfel că în cazul raportului 1:10 soluția rămîne limpede, variîndu-se ca de altfel și în celelalte cazuri numai culoarea în mediu alcalin de la galben la galben-brun.

## Discuție

Din măsurătorile termice și conductometrice rezultă că ionul de aluminat se angajează cu anionul pirocatechinat într-un complex solubil în raportul 1,2, probabil conform schemei de reacție:



Titrările potențiometrice ne dau doar indicații calitative. Dacă comparăm curba de titrare a ionului Al<sup>3+</sup> cu NaOH în lipsa pirocatechinei (fig. 4 a), cu celelalte curbe de titrare în prezența cantităților menționate de pirocatechină, deplasarea saltului de pH spre trei echivalenți în cazul ultimelor, relevă angajarea în complex a ionului Al<sup>3+</sup> cu pirocatechină.

Sosit la redacție: 12 septembrie 1967.

## Bibliografie

1. DUBEY S. N., MEHROTRA R. C.: J. Inorg. nuclear. Chem (1968), 26. 1543; Chem. Zentr. (1966), 4. 0588, 1072;
  2. CĂDĂRIU I., GOINA T.: Studia Univ. „Babeş-Bolyai“ (Cluj). Ser. I. fasc. 2. Chemia (1961), 25;
  3. GOINA T., RISTEA I., MUNTEANU M.: Studii Cercetări Chimie (1965), 13. 12. 1209;
  4. PAPEE H. M., CANADY W. J., LAIDLER K. J.: Canad. J. Chem. (1956), 34. 1677; Chem Zentr. (1958), 7387;
  5. SCHÄFER H.: Z. Anorg. Chem. (1942), 250. 127.
-