

PROBLEME DE FARMACIE

Disciplina de chimie anorganică (cond.: conf. T. Goina, doctor în chimie)
a I.M.F. Tîrgu Mureș

CALCULUL CONSTANTELOR DE STABILITATE ALE COMPLEȘILOR Al^{3+} CU TIRONUL PRIN METODA POTENȚIOMETRICĂ

T. Goina, Lucia Bocaniciu, Maria Olariu

Cercetări anterioare au stabilit capacitatea Tironului de a forma chelați cu anumiți ioni metalici: (1, 2, 3, 4). Pentru a avea o măsură cantitativă a tendinței de formare de complex, respectiv a stabilității complexilor formați în sistemul Tiron [pirocatechin (3, 5) disulfonat de sodiu] — Al^{3+} , am apelat la calculul constantelor de stabilitate, folosind metoda potențimetrică a lui Bjerrum (5). Această metodă a fost aplicată pînă în prezent cu succes asupra mai multor sisteme obținindu-se rezultate concludente (6, 7, 8, 9, 10, 11). Metoda este aplicabilă în sisteme în care, în urma interacțiunii ionului cu ligandul (acid polibazic), datorită disociației în trepte a acestuia, rezultă mai mulți complecși care se găsesc în echilibru dinamic.

În scopul calculării constantelor individuale de formare ale complexilor Tironului cu Al^{3+} , s-a efectuat titrarea potențimetrică a tironului alături de două probe conținînd pe lângă Tiron și sare de aluminiu în proporție de 1 Al:10 Tiron, respectiv 1 Al:15 Tiron. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura mediului ambiant, cu un pH-metru electronic de tip M.V.11, folosind electrozi de sticlă-calomel; forța ionică a fost menținută constantă la 0,2 prin adăugare de KCl 0,2 M.

Rezultatul măsurătorilor este redat în fig. 1 care reprezintă variația pH-ului la titrarea cu NaOH 2.10^{-2} M a 25 ml din soluțiile:

Tiron 2.10^{-2} M (curba „a”)

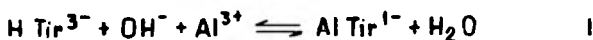
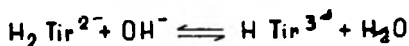
Tiron 2.10^{-2} M + $AlCl_3$ 2.10^{-3} M (curba „b”)

Tiron 2.10^{-2} M + $AlCl_3$ $1.33.10^{-3}$ M (curba „c”)

În ordonată am reprezentat pH-ul iar în abscisă mililitri de NaOH consumați.

Curba de titrare a tironului singur (curba a), prezintă un salt corespunzător pentru 1 echivalent de bază la 1 mol de Tiron, de unde rezultă că se titrează direct un singur proton fenolic al cărui $pK_1 = 7,66$. În prezența aluminiului (curbele b și c) se titrează și celălalt proton fenolic al tironului, care are un pK mai mare ($pK_2 = 12,60$) datorită chelatizării, după cum rezultă din consumul suplimentar de bază. Această cantitate suplimentară de bază dă direct cantitatea de Tiron complexată de Al^{3+} .

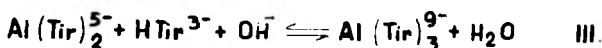
Reacțiile presupuse care au loc și constantele succesive corespunzătoare ale acestor reacții sînt:



$$k_1 = \frac{[Al \text{Tir}^{1-}]}{[H \text{Tir}^{3-}] [Al^{3+}]} \quad (1)$$



$$k_2 = \frac{[Al (\text{Tir})_2^{5-}]}{[Al \text{Tir}^{1-}] [H \text{Tir}^{3-}]} \quad (2)$$



$$k_3 = \frac{[Al (\text{Tir})_3^{9-}]}{[Al (\text{Tir})_2^{5-}] [H \text{Tir}^{3-}]} \quad (3)$$

Pentru evaluarea constantei individuale de formare, deoarece în sistemul de cercetat se află mai mulți complecși în echilibru, este necesară cunoașterea numărului mediu de liganzi angajați de fiecare Al^{3+} aflat în soluție, — adică cunoașterea numărului de coordinație sau a funcției de formare (\bar{n}) (4). Reprezentînd apoi grafic valorile lui \bar{n} în funcție de concentrația ligandului la orice $pH > 4$ obținem curba de formare a complecșilor respectivi.

Valorile lui \bar{n} au fost calculate cu ajutorul datelor furnizate de fig. 1. La orice $pH > 4$ distanța orizontală dintre curbele a și b respectiv a și c din fig. 1, măsoară exact consumul suplimentar de bază necesar formării complecșilor sau numărul total de moli de anioni (Tir^{4-}) angajat în complex. Împărțind acest număr la numărul total de moli de Al^{3+} existent în soluție se obține \bar{n} .

Concentrația ionilor [Tir^{4-}] la un pH dat, s-a calculat din ecuația care exprimă bilanțul consumului de ligand:

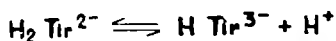
$$[Na_2H_2 \text{Tir}]_{\text{total}} = [H_2 \text{Tir}^{2-}] + [\text{Tir}^{4-}] + \Delta NaOH$$

unde

$$\Delta NaOH = [Al \text{Tir}^{1-}] + 2 [Al (\text{Tir})_2^{5-}] + 3 [Al (\text{Tir})_3^{9-}]$$

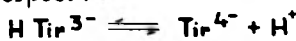
care reprezintă consumul suplimentar de bază la un pH oarecare pentru reacțiile succesive de formare ale celor 3 complecși.

Ținînd cont de disocierea protonilor fenolici și de constantele lor de disociere:



$$K_{a1} = \frac{[H^+][H \text{Tir}^{3-}]}{[H_2 \text{Tir}^{2-}]} = 2,19 \cdot 10^{-7}$$

respectiv:



$$K_{a2} = \frac{[\text{Tir}^{4-}][H^+]}{[H \text{Tir}^{3-}]} = 2,51 \cdot 10^{-12}$$

avem:

$$[\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tir}]_{\text{total}} = [\text{Tir}^{4-}] \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right) + \Delta \text{NaOH}$$

de aici:

$$[\text{Tir}^{4-}] = \frac{[\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tir}]_{\text{total}} - \Delta \text{NaOH}}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1}$$

sau:

$$[\text{Tir}^{4-}] = \frac{(n_A - n_{\text{NaOH}}) 1000}{(1,82 \cdot 10^{18} [H^+]^2 + 4 \cdot 10^{11} [H^+] + 1) + (V + \Delta V)}$$

unde

n_A = nr. de moli de acid

n_{NaOH} = nr. de moli de NaOH

V = volumul inițial de soluție

ΔV = volumul de NaOH adăugat la titrare.

Datele experimentale sînt cuprinse în tabelele 1 și 2. Au fost obținute o serie de valori ale lui \bar{n} și $[\text{Tir}^{4-}]$ corespunzătoare domeniului de pH cuprins între 4 și 6. S-au reprezentat apoi grafic valorile lui \bar{n} în funcție de $-\log [\text{Tir}^{4-}]$ obținind astfel curbele de formare (fig. 2). Considerînd că în soluție complexii, formați succesiv, se află în cantități egale, respectiv complexul $\text{MAN}_{-1} = \text{MAN}$, rezultă că pentru \bar{n} este valabilă relația $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$

Pentru complexul 1, $n = 1$ iar $\bar{n} = 0,5$

Pentru complexul 2, $n = 2$ iar $\bar{n} = 1,5$

Pentru complexul 3, $n = 3$ iar $\bar{n} = 2,5$

Ținînd cont de faptul că valoarea constantei de stabilitate a complexului de ordinul „n” (k_n) ste egală cu valoarea reciprocă a concentrației libere de ligand aflată în punctul \bar{n} corespunzător, după cum rezultă din relația:

$$k_n = \left(\frac{i}{[A]} \right) \bar{n} = n - \frac{1}{2}$$

T. GOINEA ȘI COLAB.: CALCULUL CONSTANTELOR DE STABILITATE ALE
COMPLEXILOR Al^{3+} CU TIRONUL PRIN METODA POTENȚIOMETRICĂ

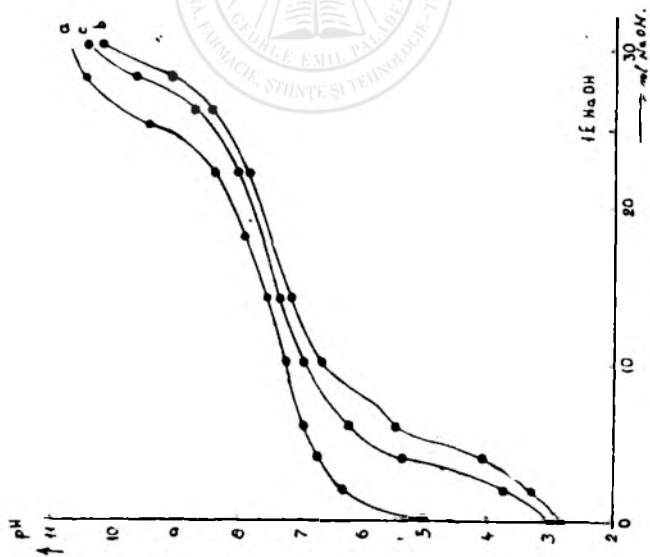


Fig. nr. 1

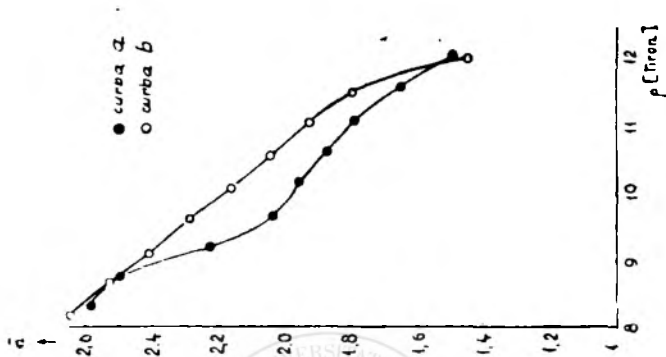


Fig. nr. 2

constantele respective de formare pentru $n = 1, 2, 3$ vor corespunde valorilor lui $\bar{n} = 0,5; 1,5$ respectiv $2,5$.

Curbele din fig. 2 care reprezintă curbele de formare ale sistemelor 1 Al:10 Tiron (curba a) și 1 Al: 15 Tiron (curba b), permit citirea directă a valorilor $\log k_2$ și $\log k_3$ pentru $n = 1,5$ și $2,5$ însă nu și $\log k_1$ pentru care $\bar{n} = 0,5$.

Cunoscând din grafic valorile aproximative ale $\log k_2$ și $\log k_3$ am putut calcula $\log k_1$ corespunzător lui $n = 0,5$ după relația:

$$\log k_1 = 3 \log k_2 - (\log k_2 + \log k_3)$$

Constantele aproximative au fost apoi ajustate folosind următoarele formule de recurență:

$$k_1 = \frac{1}{[\text{Tir}^{4-}]_{\bar{n}=0,5}} \cdot \frac{1}{1 + 3 k_2 [\text{Tir}^{4-}]_{\bar{n}=0,5} + 5 k_2 [\text{Tir}^{4-}]_{\bar{n}=0,5}^2}$$

$$k_2 = \frac{1}{[\text{Tir}^{4-}]_{\bar{n}=1,5}} \cdot \frac{3}{1 + 3 k_3 [\text{Tir}^{4-}]_{\bar{n}=1,5} + \frac{k_1 [\text{Tir}^{4-}]_{\bar{n}=1,5}^3}{1 + 3 k_3 [\text{Tir}^{4-}]_{\bar{n}=1,5}}}$$

$$k_3 = \frac{1}{[\text{Tir}^{4-}]_{\bar{n}=2,5}} \left(1 + \frac{3}{k_2 [\text{Tir}^{4-}]_{\bar{n}=2,5}} + \frac{5}{k_1 \cdot k_2 [\text{Tir}^{4-}]_{\bar{n}=2,5}^2} \right)$$

Din valorile celor 3 constante de formare rezultă că Al^{3+} formează cu Tironul trei complecși în raportul molar de 1:1 ($k_1 = 2,24 \cdot 10^{18}$); 1:2 ($k_2 = 1,12 \cdot 10^{12}$); 1:3 ($k_3 = 5,62 \cdot 10^6$) și că stabilitatea acestor complecși scade cu creșterea numărului de ligand. Metoda Bjerrum ca metodă matematică de calcul a constantelor de formare prezintă avantajul unei mari precizii și totodată a posibilității de citire directă din curba de formare chiar a raportului de combinare în complex.

Sosit la redacție: 24 iunie 1969

Bibliografie

1. KALINICENKO B. N., ERMAKOV N. A., ROBTKOV I. D., MAROV N. A.: Zhur. neorg. Khim. (1966), 11, 741; 2. ERMAKOV N. A., KALINICENKO B. N., MAROV N. I.: Zhur. neorg. Khim. (1967), 12, 1545; 3. NÄSÄNEN R.: Acta Chem. Scand. (1967), 11, 1308; 4. NÄSÄNEN R.: Suomen Kem. (1956), B 29, 213; 5. BJERRUM J.: Metal Amine Formation in Aqueous Solution, P. Haase and Son, Copenhagen (1941); 6. VERBEEK F.: Analyt. Chim. Acta. (1964), 31, 251; 7. VERBEEK F., THUN H.: Analyt. Chim. Acta. (1965), 33, 378; 8. THUN H., GUNSS W., VERBEEK F.: Analyt. Chim. Acta (1967), 37, 332; 9. ONICIU L., SCHMIDT E., CĂDARIU I.: Studii și cercetări chim. Acad. R.P.R. (1964), 13, 893; 10. CĂDARIU I., ONICIU L., SCHMIDT E.: Studia Univ. Babeș-Bolyai, chem. (1967), 12, fasc. 2, 117; 11. ONICIU L., SCHMIDT E.: Studia Univ. Babeș-Bolyai, chem. (1968), 13, fasc. 2, 86.

Tabetul nr. 1.

1 Al:10 H₄Tir:25 ml; $\mu = 0.2$; [H₄ Tir] = 2.10^{-2} M; [Al³⁺] = 2.10^{-3} M.

pH	[H ⁺]	n Me	n A	ml NaOH	n NaOH	$\frac{n \text{ NaOH}}{n \text{ Me}}$	[Tir ⁴⁻]	log k ₁	log k ₂	log k ₃
4	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	3.80	7.45.10 ⁻⁵	1.49	0.811.10 ⁻¹²			
4.25	5.62.10 ⁻⁵	"	"	4.20	8.23.10 ⁻⁵	1.65	0.248.10 ⁻¹¹		approximative	
4.50	3.16.10 ⁻⁵	"	"	4.60	9.02.10 ⁻⁵	1.80	0.759.10 ⁻¹¹	15.35	12.05	8.75
4.75	1.78.10 ⁻⁵	"	"	4.80	9.41.10 ⁻⁵	1.88	0.235.10 ⁻¹⁰	k ₁	k ₂	k ₃
5.00	1.10 ⁻⁶	"	"	5.00	9.80.10 ⁻⁵	1.96	0.705.10 ⁻¹⁰			
5.25	5.62.10 ⁻⁶	"	"	5.20	10.19.10 ⁻⁵	2.04	0.220.10 ⁻⁹	2.24.10 ¹⁵	1,12.10 ¹²	5,62.10 ⁸
5.50	3.16.10 ⁻⁶	"	"	5.70	11.17.10 ⁻⁵	2.23	0.635.10 ⁻⁹		correctate	
5.75	1.78.10 ⁻⁶	"	"	6.40	12.54.10 ⁻⁵	2.51	0.184.10 ⁻⁸			
6.00	1.10 ⁻⁶	"	"	6.60	12.94.10 ⁻⁵	2.59	0.515.10 ⁻⁸	2.26.10 ¹⁵	1,12.10 ¹²	5,62.10 ⁸

Tabelul nr. 2.

1 Al:15H₄Tir:25 ml; $\mu = 0,2$; [H₄Tir] = 2.10⁻² M; [Al³⁺] = 1.3.10⁻³ M.

pH	[H ⁺]	n_{Me}	n_A	m] NaOH	n_{NaOH}	n_{NaOH} n_{Mc}	[Tir ⁴⁻]	log k ₁	log k ₂	log k ₃
4	1.10 ⁻⁴	3.25.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	2,40	4,70.10 ⁻⁵	1,45	9,01.10 ⁻¹³			
4,25	5,62.10 ⁻⁵	"	"	3,00	5,88.10 ⁻⁵	1,80	2,73.10 ⁻¹²		aproximative	
4,50	3,16.10 ⁻⁵	"	"	3,20	6,27.10 ⁻⁵	1,93	8,47.10 ⁻¹²	15,35	12,05	8,75
4,75	1,78.10 ⁻⁵	"	"	3,40	6,66.10 ⁻⁵	2,05	2,61.10 ⁻¹¹	k ₁	k ₂	k ₃
5,00	1.10 ⁻⁵	"	"	3,60	7,06.10 ⁻⁵	2,17	8,10.10 ⁻¹¹			
5,25	5,62.10 ⁻⁶	"	"	3,80	7,45.10 ⁻⁵	2,29	2,49.10 ⁻¹⁰	2,24.10 ¹⁵	1,12.10 ¹²	5,62.10 ⁸
5,50	3,16.10 ⁻⁶	"	"	4,00	7,84.10 ⁻⁵	2,41	7,34.10 ⁻¹⁰			
5,75	1,78.10 ⁻⁶	"	"	4,20	8,23.10 ⁻⁵	2,53	2,20.10 ⁻⁹		corectate	
6,00	1.10 ⁻⁶	"	"	4,40	8,62.10 ⁻⁵	2,65	6,34.10 ⁻⁹	2,26.10 ¹³	1,12.10 ¹²	5,62.10 ⁸