

DETERMINAREA CONSTANTELOR DE FORMARE A COMPLECȘILOR ACIDULUI BORIC CU PIROGALOL ȘI ACID GALIC

I. Ristea, Gyöngyi Duducz

Se cunoaște din literatură că pirogalolul și acidul galic formează ioni complecși cu un mare număr de ioni ai metalelor trivalente (1). Raportul de combinare în acest caz, depinde de natura metalului. Se pare că pentru pirogalol — în toate cazurile — se indică același anion participant la formarea complexului, $[C_6H_3(OH/O_2)]^{2-}$ (2, 3).

Studii referitoare la interacțiunea dintre pirogalol și acid boric, respectiv acid galic și acid boric se cunosc în literatura de specialitate (4, 5), unde se afirmă că s-ar obține complecși solubili în raportul 1:1 și 1:2, H_3BO_3 :ligand.

Într-o lucrare anterioară (6) am determinat prin măsurători termice căldura de neutralizare a acidului monopirogalolboric, care s-a obținut în condițiile noastre de lucru.

În lucrarea de față ne-am propus să studiem constantele de formare după metoda Bjerrum (7) folosind măsurătorile potențimetrice necesare.

Pentru aceasta în probe separate am urmărit variația de pH — folosind un pH-metru MV 11 etalonat pe scara de pH: 0—14, la temperatura obișnuită — la adaus de NaOH la 25 ml soluție de pirogalol, respectiv acid galic $2 \cdot 10^{-2} M$ singure (fig. 1 a și 2 a). Determinările s-au repetat și pentru adausul de acid boric în așa fel încît să avem un raport de 1 H_3BO_3 : 15 pirogalol (sau acid galic) fig. 1 c și 2 c), respectiv 1 H_3BO_3 : 10 pirogalol (sau acid galic) (fig. 1 b și 2 b).

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

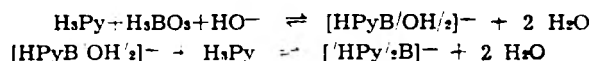
Titrările s-au executat cu o soluție de NaOH $2 \cdot 10^{-2} M$, lipsită de carbonat.

Aspectul curbei 2 a arată — este cazul acidului galic — că are loc un salt corespunzător unui echivalent de bază pentru un mol de ligand.

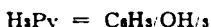
În prezența acidului boric vom avea un consum suplimentar de NaOH, care dă direct — conform teoriei lui Bjerrum — cantitatea de ligand complexată de acidul boric.

Am presupus că în sistemele noastre au loc următoarele reacții:

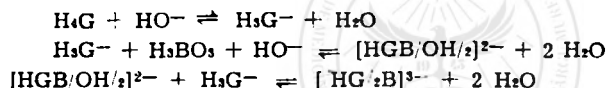
— în cazul pirogalolului:



unde:



— în cazul acidului galic:



unde:



Evaluarea valorii lui \bar{n} , care reprezintă numărul mediu de liganzi angajați de acidul boric din soluție, s-a făcut cu ajutorul datelor furnizate din fig. 1, respectiv 2, considerînd că la un pH dat distanța orizontală dintre curbele a—b, respectiv a—c, măsoară exact consumul suplimentar de bază necesar reacțiilor de mai sus.

Echivalînd acest consum cu numărul de moli de ligand angajat complex și împărțindu-l la numărul total de moli de H_3BO_3 existent în soluție, se obține \bar{n} .

Concentrația ionilor $[Py^{3-}]$, la un pH dat s-a calculat din ecuația care exprimă bilanțul consumului de ligand:

$$[PyH_3]_{total} = [H_2Py^-] + [HPy^{2-}] + [Py^{3-}] + [HPyB/OH_{1/2}]^- + 2 [HPy_{1/2}B]^-$$

În mod asemănător se va calcula și concentrația ionilor $[G^{4-}]$, la un pH dat:

$$[H_4G]_{total} = [H_3G^-] + [H_2G^{2-}] + [HG^{3-}] + [G^{4-}] + [HGB/OH_{1/2}]^{2-} + 2 [HG_{1/2}B]^{3-}$$

Ținînd cont de valorile constantelor de disociere ale pirogalolului și acidului galic:

Reactiv	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}	pK_{a_4}
Pirogalol [8]	9,05	11,19	14	—
Acid galic [9]	3,13	8,84	12,14	14*

* (S-au luat în lucru constantele de disociere ale acidului pirogalolcarbonic!) și de faptul că la un pH oarecare:



unde $\Delta [NaOH]$ reprezintă consumul suplimentar de bază, avem:

$$[Py^{3-}] = \frac{([H_3Py] \text{ total} - \Delta [NaOH]) \cdot 1000}{(1,755 \cdot 10^{34} [H^+]^3 + 1,54 \cdot 10^{25} [H^+]^2 + 1 \cdot 10^{14} [H^+] + 1) \cdot (V + \Delta V)}$$

În mod cu totul asemănător se ajunge și la ecuația:

$$[G^{4-}] = \frac{([I_4G] \text{ total} - \Delta [NaOH]) \cdot 1000}{(1,724 \cdot 10^{35} [H^+]^3 + 2,5 \cdot 10^{26} [H^+] + 1) \cdot (V + \Delta V)}$$

În figurile 3 și 4 s-au reprezentat perechile de valori \bar{n} și $-\log [Py^{3-}]$, respectiv \bar{n} și $-\log [G^{4-}]$ (curbele de formare), corespunzătoare, din domeniul de pH cuprins între 5—8, respectiv 6—8.

Din măsurătorile noastre rezultă formarea unui complex în raportul $1H_3BO_3 : 1$ ligand, a cărui valoare a constantei de stabilitate este:

Complex	1 B : 1 Py	1 B : 1 G
$-\log K_1$	16,15	17,2
k_1	$1,4 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{17}$

Sosit la redacție: 15 iulie 1969.

Bibliografie

- POLUECTOV N. S., CERCASEVICI K. V.: Zhur. neorg. Khim. (1967), 12, 7, 1862; 2. SNAIDERMAN S. I., CERNAIA I. V.: Zhur. neorg. Khim. (1965), 10, 1, 224; 3. BUSEV A. I., KARIAKINA Z. P.: Zhur. neorg. Khim. (1968), 13, 6, 1603; 4. MEULENHOF J.: Rec. trav. chim. (1925), 44, 150; 5. SCHÄFER H.: Z. anorg. allg. Chem. (1942), 250, 127; 6. GOINA T., RISTEA I., MUNTEANU MARIA: Revue Roumaine de Chimie (1967), 12, 9, 1095; 7. BJERRUM J.: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941; 8. BARTUSEK M., ZELINKA F.: Coll. Czech. Chem. Comm. (1967), 32, 1—3, 1002; 9. BARTUSEK M.: Coll. Czech. Chem. Comm. (1967), 32, 2, 772.

I. RISTEA, GYÖNGYI DUDUCZ: DETERMINAREA CONSTANTELOR DE FORMARE A COMPLECȘILOR ACIDULUI BORIC CU PIROGALOL ȘI ACID GALIC

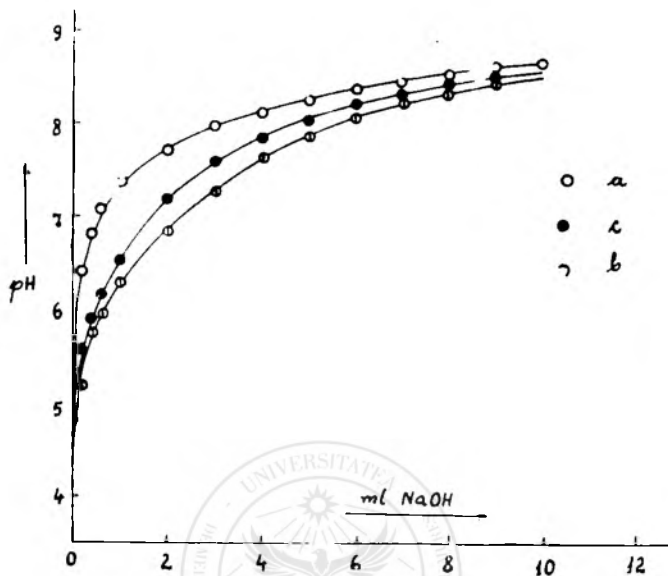


Fig. nr. 1.

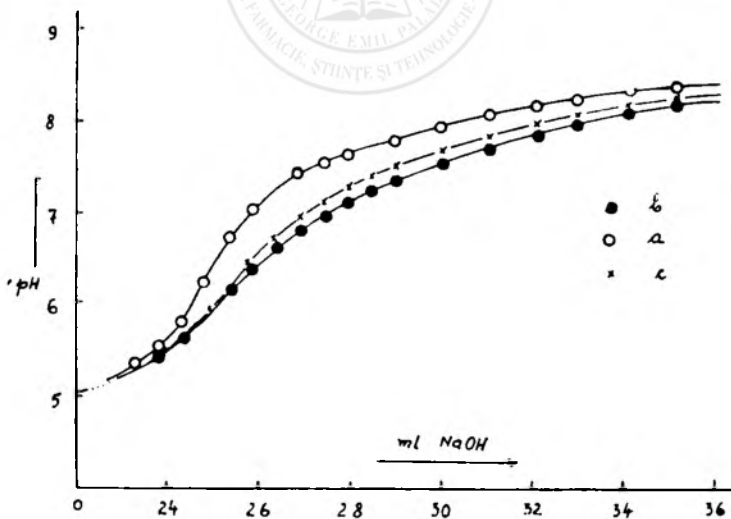


Fig. nr. 2.

I. RISTEA, GYONGYI DUDUCZ: DETERMINAREA CONSTANTELOR DE FORMARE A COMPLEXILOR ACIDULUI BORIC CU PIROGALOL ȘI ACID GALIC

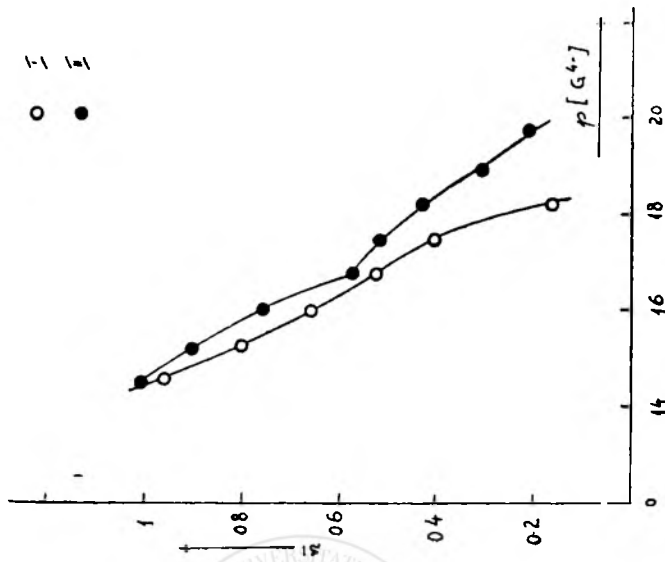


Fig. nr. 4

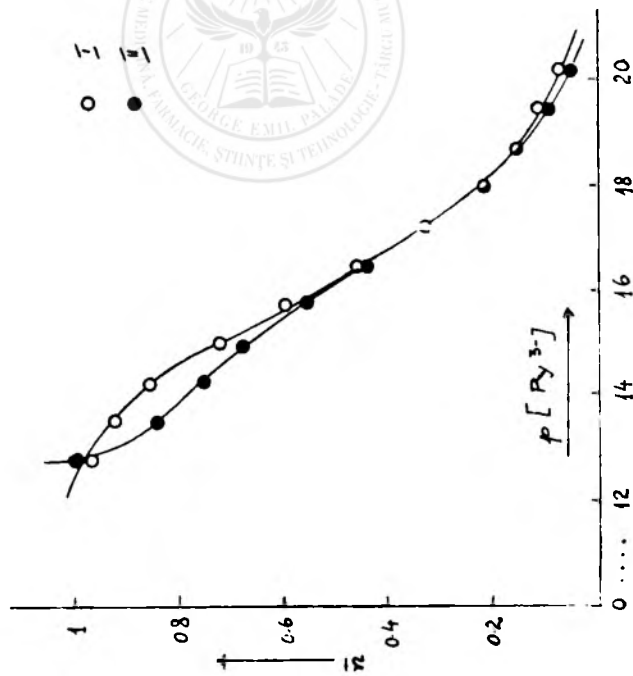


Fig. nr. 3.