

PROBLEME DE FARMACIE

Facultatea de chimie anorganică (cond.: prof. dr. T. Goina, doctor în chimie)
a I.M.F. din Tirgu Mureș

STUDIUL INTERACȚIUNII DINTRE ACIDUL BORIC ȘI ACIDUL MANDELIC

T. Goina, I. Ristea, Gyöngyi Dudutz

Se cunoaște din literatură că acidul mandelic (acid α -hidroxifenilacetic) formează ioni complecși cu un mare număr de ioni ai metalelor trivalente (1, 2, 3). Raportul de combinare în acest caz depinde de natura metalului.

Studii referitoare la interacțiunea dintre acidul mandelic și acidul boric sînt foarte rare, menționînd doar efectul acidului mandelic asupra conductibilității unei soluții de acid boric (4).

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

În primul rînd s-a urmărit efectul caloric de reacție la amestecare, după metoda Job a soluțiilor de acid boric și mandelat de sodiu, de concentrații 0,25 M, folosindu-se un calorimetru cvasiadiabatic prevăzut cu un termometru Beckmann, după tehnica de lucru indicată în unele lucrări anterioare (5, 6), la $25^{\circ}\text{C} \pm 0,005^{\circ}$. Lucrînd în soluții apoase, proaspăt preparate, se obține la prezentare, curba din fig. 1 cu un maxim extrapolat la raportul 1 H_3BO_3 :1 NaMandelat, cu un efect caloric $\Delta H = -1,832$ kcal/echiv.

Determinînd în același mod căldura de neutralizare a unei soluții de acid boric 0,125 M la care se adăugase 4 moli mandelat de sodiu, cu NaOH 0,125 M se obține, la reprezentare, curba din fig. nr. 2 cu un maxim la raportul 1 NaOH:1 H_3BO_3 și cu un efect caloric $\Delta H = 8,50$ kcal/echiv.

Menționăm faptul că această valoare este mai mică în comparație cu căldura de neutralizare a acidului boric însuși (7).

În continuare s-au urmărit aceleași probleme prin metoda conductometrică.

Astfel, măsurînd variația de conductibilitate specifică a unor soluții de acid boric 0,125 M la care s-a adăugat 1 sau 4 moli mandelat de sodiu, cu NaOH 0,125 M se obțin curbele din fig. nr. 3 și 4 cu denivelări maxime la raportul 1 NaOH:1 H_3BO_3 . Se evidențiază astfel formarea unor anioni complecși monobazici, lucru ce vine să confirme rezultatele obținute și prin măsurătorile termice.

Pentru a avea o măsură cantitativă a tendinței de formare de combinațiune complexă, respectiv a stabilității complecșilor formați în sistemul ligand-acid boric s-a trecut la calculul constantelor de formare după metoda Bjerrum (8) folosind măsurătorilor potențiomtrice necesare.

Pentru aceasta, în probe separate, am urmărit variația de pH la adăos de NaOH la 25 ml de soluție de acid mandelic $2 \cdot 10^{-2}$ M (fig. nr. 5a). Determinările s-au repetat și pentru adăosul de acid boric, în așa fel, încît să avem un raport de 1 H_3BO_3 :10 acid mandelic (fig. nr. 5b), respectiv 1 H_3BO_3 :5 acid mandelic (fig. nr. 5c).

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

T. GOINA ȘI COLAB.: STUDIUL INTERACȚIUNII DINTRE ACIDUL BORIC ȘI ACIDUL MANDELIC

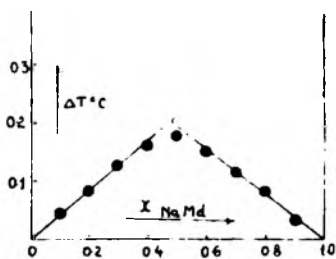


Fig. nr. 1

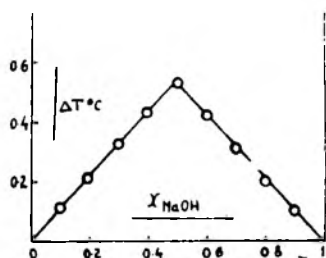


Fig. nr. 2

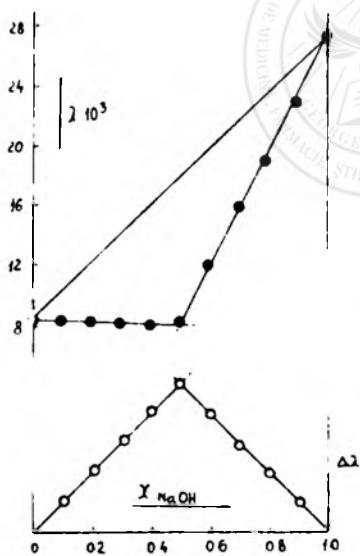


Fig. nr. 3

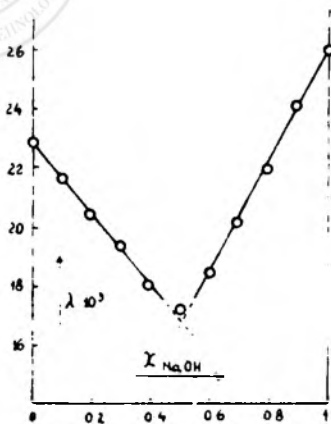


Fig. nr. 4

T. GOINA ȘI COLAB., STUDIUL INTERACȚIUNII DINTRE ACIDUL BORIC ȘI ACIDUL MANDELIC

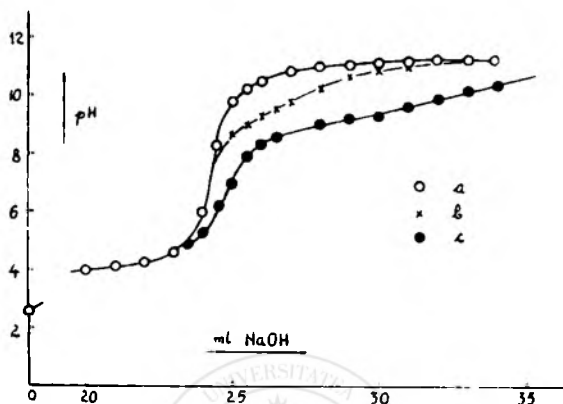


Fig. nr. 5

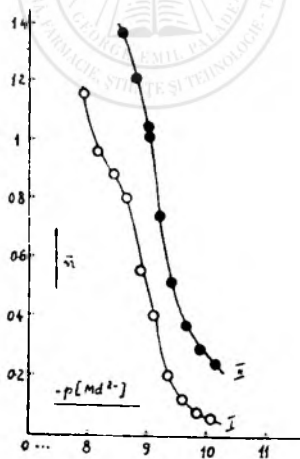
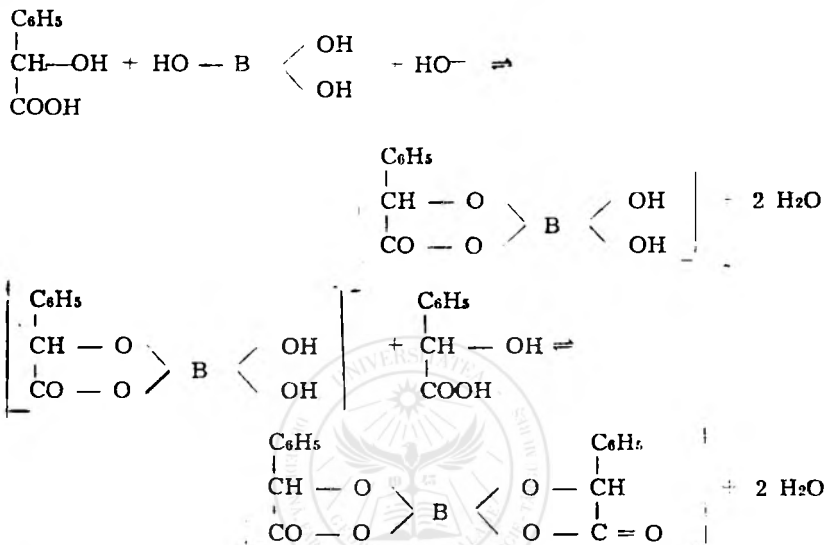


Fig. nr. 6

Titrațiile s-au executat cu o soluție de NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M lipsită de carbonat. Aspectul curbei 5 a, arată că are loc un salt corespunzător unui echivalent de bază pentru un mol de ligand.

În prezența acidului boric (curbele b și c) protonul hidroxilic al hidroxiacidului va fi dezlocuit datorită formării complexului, după cum rezultă din consumul unei cantități suplimentare de bază. Această cantitate suplimentară dă direct — conform teoriei Bjerrum — cantitatea de acid mandelic complexată de acidul boric.

Presupunem că reacțiile care au loc sînt următoarele:



Evaluarea numărului mediu de liganzi \bar{n} angajați de acidul boric din soluție s-a făcut cu ajutorul datelor din fig. nr. 5, considerînd că la un pH dat distanța orizontală dintre curbele a—b, respectiv a—c, măsoară exact consumul suplimentar de bază reclamat de reacțiile 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 Md^{2-} la un pH dat s-a calculat din ecuația care exprimă bilanțul consumului de ligand:

$$[\text{H}_2\text{Md}]_{\text{total}} = [\text{HMd}^-] + [\text{Md}^{2-}] + [\text{MdB}/\text{OH}/_2^-] + 2 [\text{Md}_2\text{B}^-]$$

unde prin H_2Md înțelegem: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{COOH}$

Ținînd cont de valorile constantelor de disocierea ale acidului mandelic (9):

$$K_{a1} = 1,20 \cdot 10^{-3} \qquad K_{a2} = 4 \cdot 10^{-17}$$

și de faptul că la un pH oarecare:

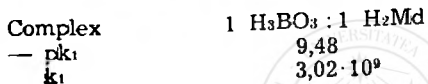
$$[\text{MdB}/\text{OH}/_2^-] + 2 [\text{Md}_2\text{B}^-] = \Delta [\text{NaOH}]$$

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

$$[Md^{2-}] = \frac{(n_A - n_{NaOH}) \cdot 1000}{(0,208 \cdot 10^{20} [H^+]^2 + 0,25 \cdot 10^{17} [H^+] + 1) \cdot (V + \Delta V)}$$

In fig. nr. 6 s-au reprezentat perechile de valori \bar{n} și $-\log [Md^{2-}]$ (curbele de formare) corespunzătoare din domeniul de pH cuprins între 8—11.

Din măsurătorile efectuate rezultă formarea unui complex în raportul 1 H₃BO₃:1 H₂Md, valoarea constantei de formare fiind de:



Sosit la redacție: 21 septembrie 1970.

Bibliografie

1. SRIVASTAVA S. N., MANOHAR: J. Indian Chem. Soc. (1960), 37, 299; 2. GOINA T., RISTEA I.: Studia Univ. Babeș—Bolyai, Cluj, Ser. Chem. (1965), 1, 69; 3. ONICIU L., SCHMIDT E.: Studia Univ. Babeș—Bolyai, Cluj, Chemia (1968), 2, 85; 4. BÖESEKEN J., VAN DER ENT L. A.: Rec. Trav. Chim. (1918), 37, 178; 5. CĂDARIU I., GOINA T.: Studia Univ. Babeș—Bolyai, Cluj, Ser. I. Fasc. 2 Chemia (1961), 25; 6. GOINA T., RISTEA I., MUNTEANU MARIA: Studii Cerc. Chim. (1965), 13, 12, 1253; 7. RISTEA I., GOINA T.: Rev. Med. (1966), 12, 2, 190; 8. BJERRUM J.: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P. Haase and Son. Copenhagen, 1941; 9. CSISZÁR B., HALMOS E., BECK M., SZARVAS P.: Magyar Kémiai Folyóirat (1964), 70, 214.