

## DETERMINAREA CONSTANTELOR DE DISOCIERE ALE ACIDULUI MUCIC

I. Ristea, E. Bachner

În cadrul studiului întreprins de noi referitor la interacțiunea acidului boric cu polioli sau  $\alpha$ -hidroxiacizi organici (1—7) am căutat să interacționăm acidul boric cu acid mucic în scopul aflării, pe de o parte, a raportului de combinare între reactanți, iar pe de altă parte pentru determinarea constantelor de formare a eventualelor complecși ce ar rezulta.

Pentru a putea face calculul constantelor de formare — după metoda Bjerrum — aveam nevoie de valoarea constantelor de disociere ale acidului mucic, pe care nu le-am aflat în literatura de specialitate.

Acidul mucic,  $\text{HOOC} - (\text{CHOH})_4 - \text{COOH}$ , provine din D-galactoză, din care cauză se mai numește și acid D-galactozaharic (8). Posedind grupări hidroxilice aflate în poziția  $\alpha$  față de grupările carboxilice acestea pot da naștere — în urma interacțiunii cu diferiți ioni metalici — la diferite combinații complexe, destul de stabile.

În scopul aflării constantelor de disociere am executat titrarea potențimetrică a unei soluții de acid mucic de concentrație  $1.10^{-3}$  M (acidul mucic este puțin solubil în apă) cu o soluție de NaOH de concentrație  $1.10^{-3}$  M, la o forță ionică constantă egală cu 0,05: s-a constatat că nu se consumă net doi echivalenți de bază — cum ne-am fi așteptat la un acid bibazic — ci, saltul înregistrat indică că pH-ul soluției se modifică puțin în timpul adăugării bazei într-un domeniu destul de larg înainte de echivalență. Cu alte cuvinte echilibrele acidobazice consecutive, în acest caz nu se separă complet. Eram în situația — în scopul determinării constantelor de disociere — de a putea aplica un procedeu grafic al lui *Schwarzenbach, Willi și Bach* (9, 10), prin aproximație, procedeu aplicat de autorii sus-menționați la determinarea constantelor de disociere ale acizilor aminopolicarboxilici.

După cum reiese din fig. 1 la titrarea unei soluții  $1.10^{-3}$  M de acid mucic cu soluția  $1.10^{-3}$  M de NaOH, două echilibre de disociere se suprapun, iar al treilea se separă la un pH mult mai înalt.

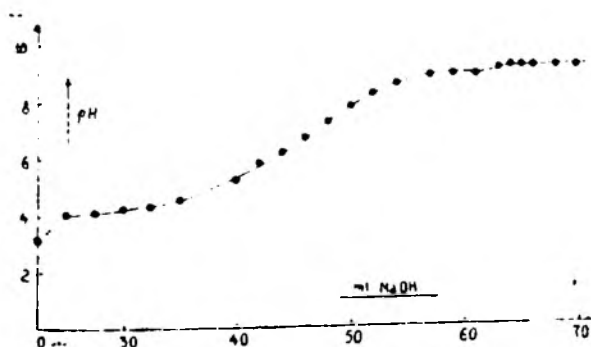
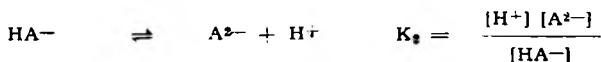
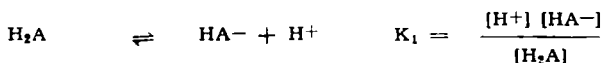


Fig. nr. 1

Deci, dacă numărul de echivalenți bazici adăugați la acidul mucic se află între zero și doi, atunci trebuie să luăm în considerare următoarele echilibre:



Trebuie să arătăm că la curba de titrare a oricărui acid mai slab sau de tărie mijlocie în afară de creșterea bruscă a pH-ului la punctul de echivalență se observă și un domeniu destul de larg, înainte de echivalență în care pH-ul soluției se modifică puțin în timpul adăugării de bază la soluția de titrat (domeniu tampon). Acizii polihidroxilici au mai multe domenii tampon între punctele lor de echivalență. În cazul nostru ar trebui să existe — probabil — cinci domenii tampon, însă ținând cont că prima și a doua constantă de disociere sînt practic egale, disocierea ambilor protoni ai grupărilor carboxilice avînd loc aproape concomitent, cele două domenii tampon se confundă.

Din curba de titrare (fig. 1) se poate determina cu ușurință cea de a treia constantă de disociere  $K_{a3}$  (în cazul acidului mucic, probabil cea a protonului provenind de la gruparea hidroxilică grefată la cel de al treilea atom de carbon al moleculei):

$$K_{a3} = \frac{[\text{A}^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^{2-}]}$$

În cazul titrării unui acid slab cu o bază tare concentrația anionului acidului (în acest caz  $[\text{A}^{3-}]$ ) este egală cu cantitatea titrată de acid. După ce se adaugă în soluție cantitatea de bază corespunzătoare la jumătate din consumul total și dacă cantitățile de acid titrat și netitrat sînt egale, în cazul dat:

$$[\text{A}^{3-}] = [\text{HA}^{2-}]$$

rezultă:

$$K = [\text{H}^+] \text{ respectiv } \text{pH} = \text{pK}$$

Cu alte cuvinte, în cazul nostru  $\text{pK}_{a3}$  va fi citit direct din cel de al doilea salt al curbei de titrare, la  $\text{pH} \sim 9,10$ .

În fig. 2 am reprezentat punctul de inflexiune al curbei de titrare — dedus prin metoda de derivare grafică — pentru saltul de pH corespunzător la numărul de echivalenți bazici ( $a = 3$ ) adăugați la acidul mucic.

De aci, conform celor spuse anterior se poate citi direct valoarea logaritmului celei de a treia constante de disociere și, deci

$$K_{a3} = 7,94 \cdot 10^{-10}$$

Mult mai dificil este determinarea primei și celei de a doua constante de disociere a acidului mucic:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad (1)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (2)$$

Pentru aceasta trebuie să ținem cont că concentrația totală a acidului mucic este egală cu suma concentrațiilor tuturor treptelor de ionizare:

$$C_A = [\text{H}_6\text{A}] + [\text{H}_5\text{A}^-] + [\text{H}_4\text{A}^{2-}] + [\text{H}_3\text{A}^{3-}] + [\text{H}_2\text{A}^{4-}] + [\text{HA}^{5-}] + [\text{A}^{6-}] \quad (3)$$

I RISTEA, E. BACHNER: DETERMINAREA CONSTANTELOR DE DISOCIERE ALE ACIDULUI MUCIC

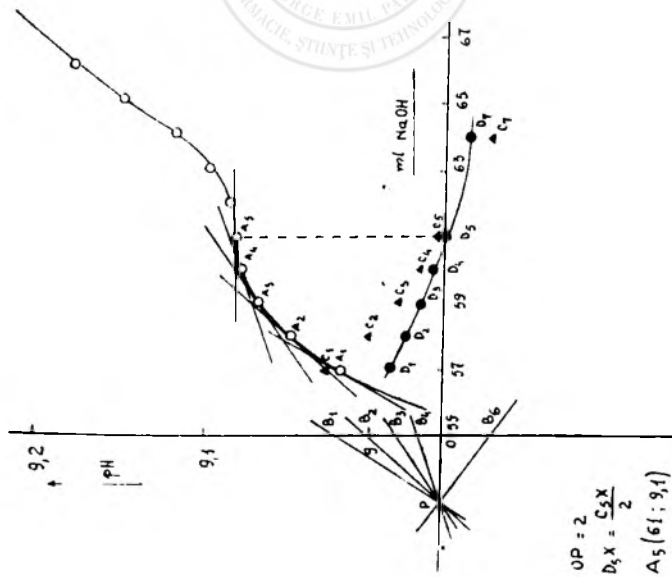


Fig. nr. 2

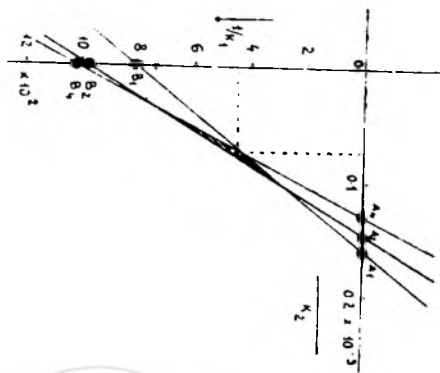


Fig. nr. 3



Dacă nu se ține cont de sarea neutrală, existentă în sistem, atunci concentrația ionilor de alcalii în fiecare punct al curbei de titrare va fi:  $a \cdot C_A$

$a \cdot C_A$  = concentrația bazei adăugate („a” fiind numărul de moli de bază corespunzătoare la un mol de acid din soluție).

Pentru a calcula echilibrul de mai sus se poate utiliza condiția de neutralitate electrică, adică egalitatea dintre suma sarcinilor anionilor și a sarcinilor cationilor din soluție. Această condiție se exprimă prin relația:

$$a \cdot C_A + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad (4)$$

De fapt, în membrul drept al ecuației ar trebui să figureze și concentrația ionilor  $[HO^-]$  care, însă, în acest caz, poate fi neglijată.

Din mărimile de mai sus putem elimina mărimile  $[H_2A]$ ,  $[HA^-]$  și  $[A^{2-}]$ , obținându-se după regrupare, raportul dintre  $K_{a1}$  și  $K_{a2}$  și mărimile direct măsurabile „a” și  $[H^+]$ .

Trecând peste calculul matematic efectuat cu ajutorul determinanților se ajunge la următoarea expresie:

$$K_{a2} = \frac{(a-1) C_A + [H^+]}{(2-a) C_A - 1} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} + \frac{[H^+] \cdot (a \cdot C_A + [H^+])}{K_{a1} \cdot \frac{(a-1) C_A - 1}{[H^+]}} \quad (5)$$

Constantele  $K_{a1}$  și  $K_{a2}$  pot fi determinate cel mai simplu pe cale grafică. Astfel, dacă în ecuația (5) notăm:

$$\frac{(2-a) C_A - 1}{[H^+]} - 1 = x \quad \text{și} \quad \frac{[H^+] (a \cdot C_A + [H^+])}{(a-1) C_A + [H^+]} = y$$

ecuația (5) devine:

$$\frac{x}{K_{a2}} + \frac{y}{-K_{a1}} = 1 \quad (6)$$

Această ultimă ecuație este chiar ecuația unei drepte care taie abscisa la distanța  $1/K_{a1}$  iar ordonata la distanța  $-K_{a2}$ , de origine.

Din punctele curbei de titrare se calculează mărimile  $x$  și  $y$ , se introduc în diagramă și cu ajutorul punctelor experimentale se trasează o dreaptă; din intersecțiile acestei drepte cu axele de coordonate se obțin mărimile  $K_{a1}$  și  $K_{a2}$ .

Mult mai comod se pot calcula necunoscutele  $K_{a1}$  și  $K_{a2}$  din variația valorilor corespunzătoare inverse ale mărimilor  $x$  și  $y$ , adică:

$$A = \frac{1}{x} = \frac{(a-1) C_A + [H^+]}{(2-a) C_A - 1} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} \quad (7)$$

$$B = \frac{1}{y} = \frac{(a-1) C_A + [H^+]}{[H^+] (a \cdot C_A + [H^+])} \quad (8)$$

Atunci:

$$\frac{1}{K_{a1}} = K_{a2} \frac{B}{A} - B \quad (9.)$$

Dacă perechile de valori se reprezintă într-un sistem de coordonate, se găsesc o serie de drepte care se întâlnesc în același punct sau formează o regiune triunghiulară foarte îngustă. Coordonatele punctului sînt tocmai  $1/K_{a1}$  și respectiv  $K_{a2}$ .

Condiția necesară este ca valorile lui „a” să fie luate cit mai la începutul titrării. Cu alte cuvinte numai dacă se iau valori cu mult mai inferioare decît limita lui  $a = 2$ , relația (4) este aplicabilă pentru prima treaptă de disociere.

Ținînd cont de această condiție, am trecut la calculul valorilor A și B, utilizînd datele titrării soluției de acid mucic  $1 \cdot 10^{-3}$  M cu NaOH  $1 \cdot 10^{-3}$  M.

Cunoscînd concentrația soluției de NaOH, s-a putut calcula valoarea lui „a” pentru fiecare ml de NaOH adăugat avînd valorile lui „a”, cunoscînd pH-urile corespunzătoare adăugărilor de bază precum și concentrația inițială  $C_A$  a acidului mucic s-au putut calcula valorile A și B necesare ecuației (9) și a trasării ulterioare a dreptelor care se vor întretaia în aceeași punct (sau într-o regiune foarte îngustă), coordonatele căruia ne vor da valorile  $1/K_{a1}$  și  $K_{a2}$ . Tabelul nr. 1 cuprinde datele necesare pentru calcularea a trei perechi de valori A și B.

Tabelul nr. 1

ml NaOH	"NaOH	„a”	pH	$[H^+]$	$C_A$	A	B
1.	$1 \cdot 10^{-3}$	0,04	3,20	$6,31 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$-0,1609 \cdot 10^{-3}$	$0,806 \cdot 10^3$
2.	$2 \cdot 10^{-3}$	0,08	3,25	$5,63 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$-0,1480 \cdot 10^{-3}$	$0,986 \cdot 10^3$
3.	$4 \cdot 10^{-3}$	0,16	3,31	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$-0,1290 \cdot 10^{-3}$	$1,020 \cdot 10^3$

În fig. 3 am reprezentat grafic, pe ordonată valorile lui B obținute, iar pe abscisă valorile lui A. Unind perechile de valori A și B se obțin linii drepte, care se intersectează într-un punct sau într-o regiune îngustă. Valorile de pe ordonată reprezintă  $1/K_{a1}$ , iar cele de pe abscisă pe  $K_{a2}$ .

În cazul nostru — după cum se poate observa și din figura de mai sus — coordonatele punctului central al regiunii înguste obținute la intersecția dreptelor (hașurată) dau următoarele valori:

$$K_{a2} = 0,075 \cdot 10^{-3} = 7,50 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{1}{K_{a1}} = 4,5 \cdot 10^2; \quad \frac{1}{150} = 2,22 \cdot 10^{-3} = K_{a1}$$

La valori ale lui  $a > 3$ , se poate calcula  $K_{a1}$  considerînd această relație:



Conținuturile  $[H_4A]$ ,  $[H_3A^-]$ ,  $[H_2A^{2-}]$ , pot fi considerate ca neglijabile. Atunci:

$$[A^{4-}] - [HA^{3-}] = C_A \quad (10)$$

Punctele experimentale fiind destul de îndepărtate de punctul de neutralizare, ionizarea apei nu contribuie la mărirea concentrației ionilor de hidroxil. Atunci:

$$[HA^{3-}] = [HO^-] + (4-a) \cdot C_A \quad (11)$$

Scriind constanta de disociere pentru treapta a patra:

$$K_{a4} = \frac{[H^+][A^{4-}]}{[HA^{3-}]} \quad (12)$$

și combinând ecuațiile (12), (10) și (11) se obține următoarea relație:

$$K_{a4} = \frac{[H^+](a-3) \cdot C_A - [H_2O]}{(4-a) \cdot C_A + [HO^-]} \quad (13)$$

Cu ajutorul acestei ecuații — considerind, deci, că celelalte grupe hidroxilice nu ar mai putea disocia — se poate calcula aproximativ, cea de a patra constantă de disociere a acidului mucic (protonul celei de a doua grupă hidroxilică), în condițiile noastre de lucru.

În tabelul nr. 2 redăm rezultatul privitor la valoarea lui  $K_{a4}$

Tabelul nr. 2

„a”	$C_A$	pH	$[H^+]$	pOH	$[HO^-]$	$K_{a4}$
3.2	$1 \cdot 10^{-3}$	9.55	$2.81 \cdot 10^{-10}$	4.45	$3.54 \cdot 10^{-5}$	$5.53 \cdot 10^{-11}$

Reluind toate calculele anterioare pentru alte concentrații ale acidului mucic ( $2.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-4}M$ ,  $5.10^{-4}M$ , etc.), ajungem în final la obținerea valorilor constantele de disociere medii ale acidului mucic:

$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a3}$	$K_{a4}$
$1.60 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$2.51 \cdot 10^{-10}$	$4.83 \cdot 10^{-12}$

Sosit la redacție: 30 ianuarie 1971

#### Bibliografie

- GOINA T., RISTEA I., MARIA MUNTEANU: Studii și cerc. chim. (1965), 13, 12, 1253; 2. RISTEA I., GOINA T.: Rev. Med. (1966), 12, 2, 190; 3. GOINA T., RISTEA I., MUNTEANU MARIA: Rev. Roum. de Chim. (1967), 12, 1095; 4. RISTEA I., DUDUTZ GYÖNGYI: Rev. Med. (1969), 15, 4, 472; 5. RISTEA I.: Rev. Med. (1970), 16, 1, 87; 6. GOINA T., RISTEA I., DUDUTZ GYÖNGYI: Rev. Med. (1970), 16, 3-4, 378; 7. MACAROVICI C., RISTEA I.: Rev. Roum. de Chim., (sub tipar); 8. NENI-ȚESCU C. D.: Tratat de chimie organică, Vol. II, Ed. Tehn. București, 1968; 9. MARTELL A. E., CALVIN M.: Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffe, I. J.; 10. BECK M.: Komplex egyensúlyok kémiája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965.