

POLAROGRAFIA COMPUȘILOR DIN PREPARATELE MEDICAMENTOASE

II. Dozarea sărurilor acizilor slabi prin titrarea amperometrică de deplasare

dr. B. Tőkés, Gabriela Suciu

Un număr mare de acizi anorganici și organici, respectiv sărurile lor, sînt inactivi din punct de vedere polarografic și deci nu pot fi dozați în mod direct prin această metodă. Dacă acizii ale căror săruri se studiază sînt suficient de slabi, anionii lor captează protoni fie de la solvent (solvoliză, respectiv hidroliză), fie de la alți reactivi donori de H^+ (acizi Bronsted tari), în cantitate echivalentă:



Ne-am propus să studiem posibilitatea aplicării acestei ultime reacții la determinarea cantitativă polarografică a unor săruri, urmărind modificarea

(scăderea) concentrației (respectiv a curențului limită) ionilor de hidrogen electroactivi adăugați, față de valoarea înregistrată în absența sării.

Partea experimentală

S-a introdus în celula polarografică 20 ml din soluția sării cercetate (10^{-3} M) și s-a adăugat, dintr-o microbiuretă, în porțiuni mici, o soluție de HCl 10^{-2} M. Intensitatea curențului înregistrat a corespuns excesului de H^+ . Electroliț de bază: KCl, 0,1 M.

Înregistrarea curbelor curenț-potențial, respectiv curenț-concentrație, s-a efectuat cu un polarograf LP-55 și un înregistrator EZ-2. Temperatura constantă a măsurătorilor ($25,0 \pm 0,1$ °C) a fost asigurată cu ajutorul unui ultratermostat Hoepler.

Rezultate și discuții

În lipsa sării, ionii de hidrogen (adăugați sub formă de HCl) furnizează o treaptă polarografică la cca $-1,60$ V(ECS), a cărei înălțime variază liniar cu concentrația, conform ecuației lui Ilkovič (fig. nr. 1, curba 1). Adăugând treptat soluția ionilor de hidrogen la soluția sării unui acid slab, treapta ionilor de hidrogen rămâne latentă pînă la punctul de echivalență, de unde apare și crește proporțional cu excesul de protoni, ca și în lipsa sării (fig. nr. 1, curbele 2, 3 și 4). Hidroliza parțială sau totală a sărurilor nu modifică rezultatele, deoarece ionii OH^- sînt puși în libertate în cantitate echivalentă cu anionul hidrolizat.

Dacă acidul nu este suficient de slab, alura graficului va fi modificată de curențului corespunzător ionilor de H^+ , proveniți din disocierea parțială a acidului.

Se pune în mod firesc întrebarea: pînă la ce limită superioară a constantei de disociere un acid poate fi considerat slab, în condițiile polarografierii? Ținînd cont de faptul că reproductibilitatea măsurătorilor polarografice este în cel mai bun caz $\pm 2\%$, rezultă că protonii proveniți din disocierea acidului nu pot fi puși în evidență prin metoda aplicată pînă la gradul de disociere egal cu 0,02. Deoarece reproductibilitatea variază în funcție de condițiile de lucru, noi am acceptat ca limită inferioară de sensibilitate gradul de disociere $\alpha = 0,05$. Constanta de disociere corespunzătoare, K_a , se calculează după relația cunoscută:

$$Ca^2 + K_a \alpha - K_a = 0 \quad (1)$$

C reprezintă concentrația acidului în punctul de echivalență, adică concentrația sării luată în lucru ($C = 10^{-3}$ M). Rezultă că $K_a = 2,8 \cdot 10^{-5}$ C, adică, în condițiile date, $K_a = 2,8 \cdot 10^{-8}$. Sărurile luate ca exemple satisfac această cerință cel puțin privind ordinul de mărime (acid barbituric $K_a = 3,7 \cdot 10^{-8}$).

În cazul sărurilor acizilor mai puțin slabi și de tărie mijlocie, curențului crește treptat și înainte punctului de echivalență, datorită reducerii la catod a ionilor de hidrogen în cantitate corespunzătoare echilibrului de disociere (CH_3COOH $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, C_6H_5COOH $K_a = 6,34 \cdot 10^{-5}$; fig. nr. 1, curbele 5, 6 și 7). Gradele de disociere depășesc sensibil limita acceptată (CH_3COOH 13 %, C_6H_5COOH 22 %). La acetatul de amoniu curba reprezentativă se modifică față de cea a acetatului de sodiu, probabil datorită efectului cationului.

Trecînd treptat la sărurile acizilor tari, curba de titrare se transformă într-o dreaptă, care — cu un grad bun de aproximație — trece prin origine și în general coincide cu graficul ionului de H^+ . (Menționăm că însăși curba de calibrare pentru H^+ , în condițiile polarografierii, se înregistrează în prezența unei sări neutre a unui acid tare — electroliț de bază —, de ex. KCl).

Limita la care curba (i_d , $[H^+]$) se confundă cu o dreaptă, poate fi considerată egală cu $a=0,95$, iar constanta de disociere corespunzătoare $K_a=18$ C, adică în condițiile date $K_a=1,8 \cdot 10^{-2}$.

Forma curbelor de titrare prezentate se poate deduce desigur și din considerente teoretice simple, privitoare la echilibru (b). Dacă se notează pe rând concentrațiile inițiale ale sării, respectiv cele ale ionilor de hidrogen adăugați prin C_1 și C_2 , concentrația de echilibru a acidului format prin x , pe baza legii acțiunii maselor se poate scrie:

$$x^2 - (C_1 + C_2 + K_a)x + C_1 C_2 = 0 \quad (2)$$

Ecuția corespunde unei curbe de ordinul 2, ale cărei soluții sînt:

$$x = \frac{(C_1 + C_2 + K_a) \pm \sqrt{(C_1 + C_2 + K_a)^2 - 4 C_1 C_2}}{2}$$

Considerăm două cazuri limită:

1. $C_1 + C_2 \gg K_a$ (acizi slabi):

a) pînă la punctul de echivalență:

$$x = C_2; \quad C_2 - x = 0$$

b) în punctul de echivalență:

$$x = C_1; \quad C_2 = C_1; \quad C_2 - x = C_2 - C_1 = 0$$

c) după punctul de echivalență:

$$x = C_1; \quad C_2 > C_1; \quad C_2 - x = C_2 - C_1 > 0$$

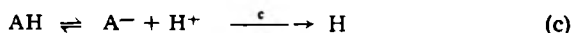
Aceste valori corespund cu două drepte, care se intersectează în punctul de echivalență.

2. $C_1 + C_2 \ll K_a$ (acizi tari): $x=0$; $C_2 - x = C_2$

Graficul de reprezentare va fi o dreaptă care trece prin origine.

Dacă termenii studiați sînt comparabili, rezultă o curbă de ordinul 2, corespunzătoare majorității cazurilor întîlnite.

Comparînd curba experimentală cu cea calculată, se observă că ele coincid numai în cazul sărurilor acizilor tari, respectiv al celor foarte slabi. Abaterile observate în cazul acizilor slabi și de tîrzie mijlocie le atribuim aportului curentilor cinetici, datorită deplasării echilibrului de disociere în imediata vecinătate a suprafeței electrodului, contribuție care în prima aproximație nu a fost luată în considerare:



Desigur, în scopuri analitice cantitative se pot utiliza doar curbele obținute pentru sărurile acizilor suficient de slabi ($K_a < 10^{-7}$).

Se oferă însă o posibilitate de a lărgi limitele acestei metode de dozare și asupra sărurilor corespunzătoare constantelor de disociere mai mari. Ne-am bazat în acest scop pe faptul cunoscut (1) că, constantele de disociere scad o dată cu scăderea constantei dielectrice a mediului, de ex. prin adăugarea unui solvent organic. Pe baza modificării constantei de disociere prin concentrația solventului, se deduce că începînd de la o anumită concentrație de etanol, tîria acidului va scădea suficient pentru ca sarea să potă fi dozată

B. TÖKES, GABRIELA SUCIU: POLAROGRAFIA COMPUȘILOR
DIN PREPARATELE MEDICAMENTOASE. II.

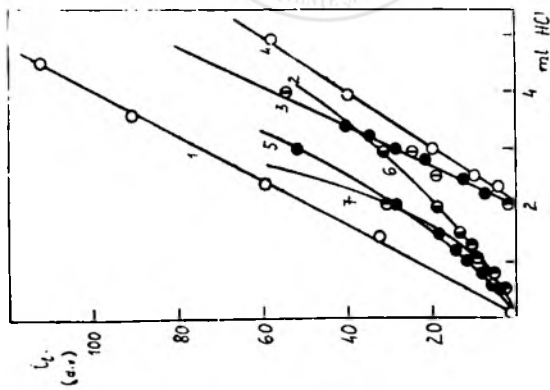


Fig. nr. 1: Curbele de titrare ale sărurilor acizilor monobazici. Curbele: (1) lipsa sării, (2) NaOH, (3) $C_2H_3O_2Na$, (4) barbiturat de Na, (5) CH_3COONa , (6) CH_3COONH_4 , (7) C_6H_5COONa

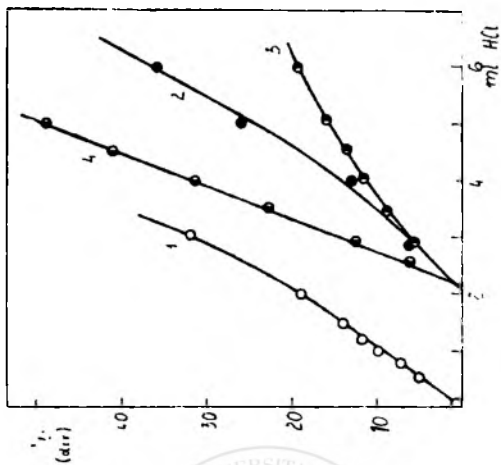


Fig. nr. 2: Influența solventului apolar asupra curbelor de titrare: (1) acetat de sodiu în soluție apoasă; (2) în etanol 60%; (3) în etanol 80%; (4) palmitat de sodiu în etanol 60%.



B. TÓKÉS, GABRIELA SUCIU: POLAROGRAFIA COMPUȘILOR
DIN PREPARATELE MEDICAMENTOASE. II.

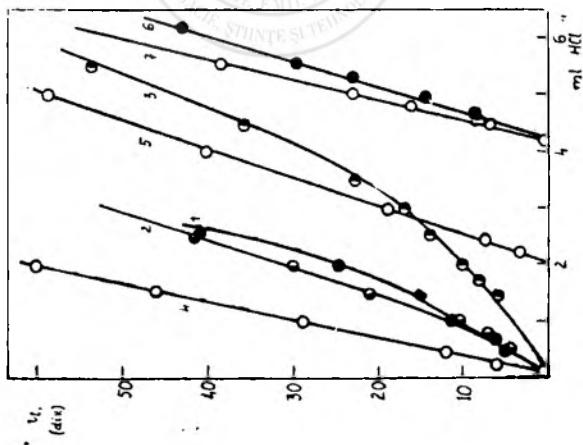


Fig. nr. 3: Curbele de titrare ale sărurilor acizilor bi- și tribazici: (1) tartrat de Na.K; (2) oxalat de amoniu; (3) ci-trat de sodiu; (4) NaH_2PO_4 ; (5) Na_2HPO_4 ; (6) Na_3PO_4 ; (7) Na_2CO_3

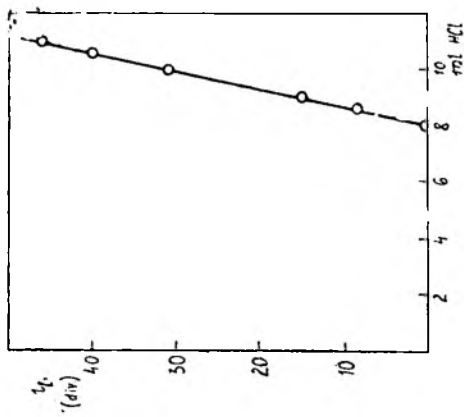


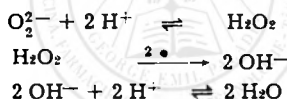
Fig. nr. 4: Curba de titrare amperometrică a Na_2O_2

prin metoda propusă. Experiența verifică această constatare, indicînd modalitatea găsirii condițiilor în care sărurile din această grupă se pot doza (fig. nr. 2).

Pînă aici am tratat doar despre sărurile acizilor monobazici. La sărurile acizilor bi- și polibazici, situația este în general mai complicată, datorită interferenței treptelor de disociere consecutive. Din cele expuse este evident că, pentru a putea fi dozată sarea prin această metodă, acidul corespunzător trebuie să aibă cel puțin o treaptă de disociere cu $K_a < 10^{-7}$. În cazul sărurilor acide trebuie luate în considerare în primul rînd grupările acide neutralizate, în ordinea crescătoare a constantelor de disociere, celelalte grupări modificînd alura curbei doar în măsura gradului lor de disociere. În cazul carbonatului de sodiu (fig. nr. 3, curba 7) curba de titrare are un punct de echivalență net, se consumă 2 echivalenți de acid la un mol de sare (H_2CO_3 $K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 3,65 \cdot 10^{-11}$). La fosfați (H_3PO_4 $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-6}$, $K_{a3} = 1,78 \cdot 10^{-13}$) ridicîndu-se mai multe posibilități în funcție de tipul sării: NaH_2PO_4 (fig. nr. 3, curba 4) se comportă ca sarea unui acid monobazic tare, treapta a doua de disociere nu influențează curba de titrare; Na_2HPO_4 (fig. nr. 3, curba 5) se comportă ca sarea unui acid slab monobazic; Na_3PO_4 (fig. nr. 3, curba 6) are o curbă de titrare asemănătoare acizilor bibazici slabi.

Dacă constantele de disociere sînt mai mari de 10^{-6} — 10^{-7} , determinarea directă nu mai este posibilă, curba de titrare fiind de ordinul 2 fără un punct de frîngere net. De exemplu, oxalatul de amoniu ($K_{a1} = 6,5 \cdot 10^{-6}$, $K_{a2} = 6,1 \cdot 10^{-5}$), tartratul de Na,K ($K_{a1} = 9,6 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 2,9 \cdot 10^{-3}$), citratul de Na ($K_{a1} = 8,7 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{a3} = 4,0 \cdot 10^{-6}$) (fig. nr. 3, curbele 1, 2, 3).

Amintim, în sfîrșit, un caz particular la care reacțiile acido-bazice i se suprapun o reacție de oxido-reducere (la electrod), care necesită și ea un anumit număr de protoni, de exemplu: titrarea amperometrică a Na_2O_2 ($K_{a1} = 2,4 \cdot 10^{-12}$). Reacțiile sînt următoarele:



Se consumă global, deci, 4 ioni H^+ pentru fiecare moleculă de Na_2O_2 (fig. nr. 4).

Concluzii

1. Sărurile acizilor slabi se pot doza prin titrare amperometrică cu un acid mai tare, dacă constanta de disociere acidă corespunzătoare este mai mică decît 10^{-6} — 10^{-7} .

2. În cazul sărurilor acizilor mai tari, constanta de disociere poate fi scăzută pînă la acest prag prin adăugarea unui solvent mai puțin polar decît apa (etanol).

3. Metoda permite dozarea sărurilor care suferă totodată și o reacție de electrod, furnizînd și date referitoare la mecanismul acestui proces.

4. Metoda prezintă avantajele polarografiei ca micrometodă, erorile experimentale fiind cele caracteristice metodei aplicate.

Sosit la redacție: 16 iunie 1971.

Bibliografie

1. MEITES L: Handbook of Analytical Chemistry. McGraw-Hill, New York, 1963, p. 1—34.