

Catedra de chimie anorganică (cond.: prof. T. Goina, doctor in chimie)  
și Disciplina de industria medicamentului (cond.: șef de lucrări I. Ristea)  
ale I.M.F. Tirgu Mures

## CERCETĂRI FIZICO-CHIMICE ASUPRA COMPUȘILOR CHELATICI SOLUBILI AI IONULUI DE ALUMINIU CU ACIDUL MUCIC

dr. T. Goina, dr. I. Ristea, Gyöngyi Dudutz

Datele din literatură sînt destul de reduse în ceea ce privește interacțiunea acidului mucic,  $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$ , cu diferiți ioni metalici. Doar cîteva lucrări (1—4) se referă la studiul acestei interacțiuni vizînd ionul  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  sau acidul boric. Recent au fost stabilite și valorile constantelor de disociere ale acestui acid (5).

În lucrarea de față ne-am propus să studiem reacția ionului  $\text{Al}^{3+}$  cu acidul mucic, respectiv sarea sa de sodiu, referitor la determinarea raportului de combinare precum și a constantelor de formare ale eventualelor complecși rezultați.

O primă informație despre interacțiunea ionului  $\text{Al}^{3+}$  cu mucatul de sodiu ne-o oferă curba conductibilității specifice a soluțiilor de concentrație totală 0.01 M (fig. nr. 1). Din curba diferențelor se înregistrează o abatere maximă de la aditivitate pentru raportul molar 3 mucat : 1  $\text{Al}^{3+}$ . Dacă se lucrează cu soluții de  $\text{AlCl}_3$  și mucat de sodiu, care au inițial conductibilități identice (izoconductibile) sau foarte apropiate, se obține o scădere de conductibilitate pînă în jurul raportului 3 mucat : 1  $\text{Al}^{3+}$  (fig. nr. 2). S-a lucrat cu soluții de  $\text{AlCl}_3$  0,005 M și mucat de sodiu 0.01 M.

Față de aceste rezultate ne-am fi așteptat să se producă și o scădere netă de pH la amestecarea sării de aluminiu cu mucatul de sodiu. Se observă această coborîre sub pH-ul inițial al soluției de  $\text{AlCl}_3$  (0,01 M), care se menține aproape constant la adaos de mucat (fig. nr. 3).

Dacă mucatul de sodiu se înlocuiește cu acidul mucic se constată o scădere a pH-ului chiar sub cel al acidului mucic însuși (fig. nr. 4). Este vorba de amestecuri izomolare  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ .

Măsurîndu-se și conductibilitatea pentru soluții izoconductibile de  $\text{AlCl}_3$   $7 \cdot 10^{-4}\text{M}$  și acid mucic  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$  se înregistrează într-adevăr o creștere de conductibilitate (fig. nr. 5).

Executînd năsurătoarea cu soluții echimolare  $\text{AlCl}_3$   $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$  — acid mucic  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$  obținem un cot pentru raportul 1  $\text{H}_2$  Mucic : 2 Al (fig. nr. 6).

În continuare am executat titrarea conductometrică a 4 ml soluție ( $\text{AlCl}_3$  0.01M + 21 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) cu o soluție de acid mucic — mucat de amoniu 0.01 M la același pH ( $\sim 4,7$ ).

Se constată că, la începutul titrării, prin adăugarea soluției ce conține ligandul (acid mucic — mucat de amoniu) sînt puși în libertate ionii  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  și  $\text{NH}_4^+$ , iar conductibilitatea crește.

Corelînd pe ordonată conductibilitatea specifică,  $\lambda$ , și în abscisă numărul de ml de soluție de ligand folosit pentru titrare se obține curba din fig. nr. 7, prezentînd puncte unghiulare pentru rapoartele 6 Al : 1 Ac. mucic, 4 Al : 1 Ac. mucic, 2 Al : 1 Ac. mucic. Punctele de echivalență (unghiulare) se află la intersecția porțiunilor drepte de la curba de titrare. După ce s-a stabilit

raportul 2 Al : 1 Ac. mucic, excesul adăugat de soluție, conținând ligandul, nu schimbă conductibilitatea soluției în mod sensibil. Tot timpul titrării pH-ul s-a menținut la valoarea 4,7.

Formarea corpuscului corespunzător formulării 2 Al<sup>3+</sup> : 1 Ac. mucic este favorizată de prezența grupelor carboxilice și hidroxilice vicinale în acidul mucic și de pH-ul 4,7 al mediului de reacție.

Toate măsurătorile de conductibilitate au fost executate la un aparat universal „Jouan“ prevăzut cu o celulă de conductibilitate de imersie cu capacitate 0,473 cm<sup>-1</sup>.

Pentru a avea o măsură cantitativă a tendinței de formare de combinațiune complexă, respectiv a stabilității complexilor formați în sistemul acid mucic — Al<sup>3+</sup>, s-a trecut la calculul constantelor de formare după metoda Bjerrum (6), folosind măsurătorile potențiometrice necesare. Această metodă a fost aplicată pînă în prezent cu succes, obținîndu-se rezultate concludente asupra multor sisteme (7—14).

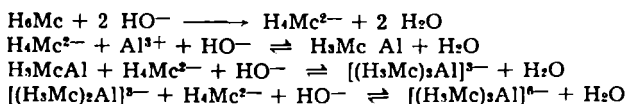
Metoda este aplicabilă în sistemul în care, în urma interacțiunii ionului cu ligandul (acid polibazic), datorită disociației în trepte a acestuia, rezultă mai mulți complexi care se găsesc în echilibru dinamic.

În scopul calculării constantelor individuale ale complexilor acidului mucic cu Al<sup>3+</sup>, în probe separate am urmărit variația de pH la adaos de NaOH la 25 ml de soluție de acid mucic 1 · 10<sup>-3</sup>M (fig. nr. 8 a). Determinările s-au repetat și pentru adaosul de Al<sup>3+</sup>, în așa fel, încît să avem un raport de 1 Al<sup>3+</sup> : 10 acid mucic (fig. nr. 8 b), respectiv 1 Al<sup>3+</sup> : 5 acid mucic (fig. nr. 8 c). Măsurătorile au fost efectuate la temperatura mediului ambiant, cu un pH-metru electronic Clamann-Grahnert, tip M.V. 11, folosind electrozi de sticlă-calomel; forța ionică a fost menținută constantă la 0.05 prin adăugare de KCl. Titrările s-au executat cu o soluție de NaOH 1 · 10<sup>-3</sup>M lipsită de carbonat.

Aspectul curbei 8 a, arată că are loc un salt corespunzător pentru doi echivalenți de bază la un mol de ligand.

În prezența aluminiului (curbele b și c) are loc dezlocuirea protonului hidroxilic de la o grupare hidroxilică a hidroxiacidului, datorită formării complexului, după cum rezultă din consumul unei cantități suplimentare de bază. Această cantitate suplimentară dă direct — conform teoriei Bjerrum — cantitatea de acid mucic complexată de ionul Al<sup>3+</sup>.

Reacțiile presupuse de noi a avea loc sînt următoarele:



Evaluarea numărului mediu de liganzi,  $\bar{n}$ , angajați de fiecare ion Al<sup>3+</sup> aflat în soluție s-a făcut cu ajutorul datelor din fig. nr. 8, 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 Al<sup>3+</sup> existent în soluție se obține  $\bar{n}$ .

Concentrația ionilor [Mc<sup>6-</sup>] la un pH dat, s-a calculat din ecuația care exprimă bilanțul consumului de ligand:

$$[H_3Mc]_{total} = [H_3Mc^-] + [H_3Mc^{2-}] + [H_3Mc^{3-}] + [H_2Mc^{4-}] + [HMc^{6-}] + \Delta [NaOH]$$

unde:

$$\Delta[\text{NaOH}] = [\text{H}_3\text{McAl}] + 2 [(\text{H}_3\text{Mc})_2\text{Al}]^{2-} + 3 [(\text{H}_3\text{Mc})_3\text{Al}]^{3-}$$

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

Ținând cont de valorile constantelor de disociere ale acidului mucic (5)

$$K_{a1} = 1,60 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{a2} = 5,00 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{a3} = 2,51 \cdot 10^{-10}$$

de valoarea  $\Delta[\text{NaOH}]$ , avem în final, prin înlocuirile succesive necesare:

$$[\text{Mc}^{6-}] = \frac{(n_A - n_{\text{NaOH}}) \cdot 1000}{(5 \cdot 10^{20} [\text{H}^+]^3 + 7,96 \cdot 10^{17} [\text{H}^+]^2 + 3,98 \cdot 10^{11} [\text{H}^+] + 1) (V + \Delta V)}$$

Au fost obținute o serie de valori ale lui  $\bar{n}$  și  $[\text{Mc}^{6-}]$  corespunzătoare domeniului de pH 3,50—8. S-au reprezentat apoi grafic valorile lui  $\bar{n}$  în funcție de  $-\log [\text{Mc}^{6-}]$ , obținându-se astfel curbele de formare (fig. nr. 9). Considerând că în soluție complecșii, formați succesiv, se află în cantități egale, respectiv complexul  $\text{MA}_{\bar{n}-1} = \text{MA}_{\bar{n}}$ , rezultă că pentru  $\bar{n}$  este valabilă relația

$$\bar{n} = n - \frac{1}{2}$$

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

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

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. nr. 9 care reprezintă curbele de formare ale sistemelor 1 Al : 10 Acid mucic (curba a) și 1 Al : 5 Acid mucic (curba b), permit citirea directă a valorilor  $\log k_2$  și  $\log k_3$ , pentru  $\bar{n} = 1,5$  și 2,5 însă nu și  $\log k_1$  pentru care  $\bar{n} = 0,5$ .

Cunoscând din grafic valorile aproximative ale lui  $\log k_2$  și  $\log k_3$  s-a putut calcula  $\log k_1$ , după relația:

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

Constantele aproximative obținute au fost apoi ajustate cu ajutorul următoarelor formule de recurență:

$$k_1 = \frac{1}{[\text{Mc}^{6-}] \bar{n} = 0,5} \cdot \frac{1}{1 + 3 k_2 [\text{Mc}^{6-}] \bar{n} = 0,5 + 5 k_2 k_3 [\text{Mc}^{6-}]^2 \bar{n} = 0,5}$$

$$k_2 = \frac{1}{[\text{Mc}^{6-}] \bar{n} = 1,5} \cdot \frac{3}{1 + 3 k_3 [\text{Mc}^{6-}] \bar{n} = 1,5} \cdot \frac{k_1 [\text{Mc}^{6-}] \bar{n} = 1,5}{1 + 3 k_3 [\text{Mc}^{6-}] \bar{n} = 1,5}$$

$$k_3 = \frac{1}{[\text{Mc}^{6-}] \bar{n} = 2,5} \cdot \left( 1 + \frac{3}{k_2 [\text{Mc}^{6-}] \bar{n} = 2,5} + \frac{5}{k_1 k_2 [\text{Mc}^{6-}] \bar{n} = 2,5} \right)$$

T. GOINA ȘI COLAB.: CERCETĂRI FIZICO-CHIMICE ASUPRA COMPUȘILOR CHELATICI SOLUBILI AI IONULUI DE ALUMINIU CU ACIDUL MUCIC

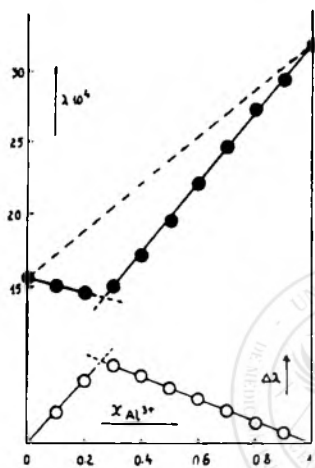


Fig. nr. 1

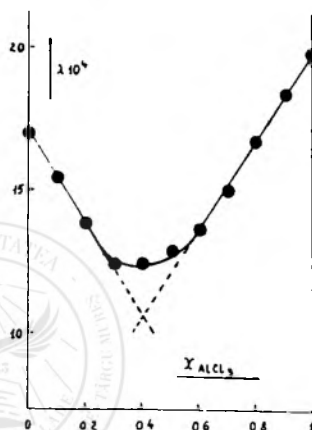


Fig. nr. 2

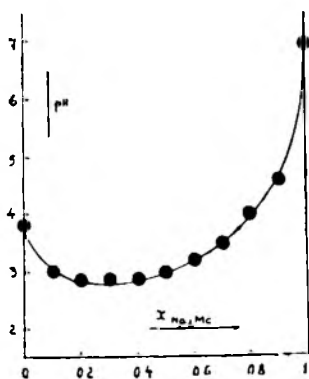


Fig. nr. 3

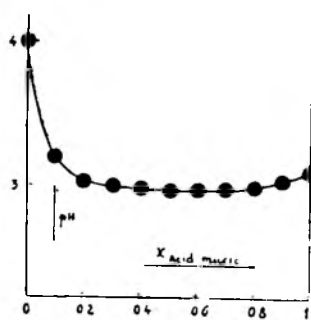


Fig. nr. 4

Ț. GÔINA ȘI COLAB.: CERCETĂRI FIZICO-CIMICÈ ASUPRA CÔMPUȘILOR  
CHELATICI SOLUBILI AI IONULUI DE ALUMINIU CU ACIDUL MUCIC

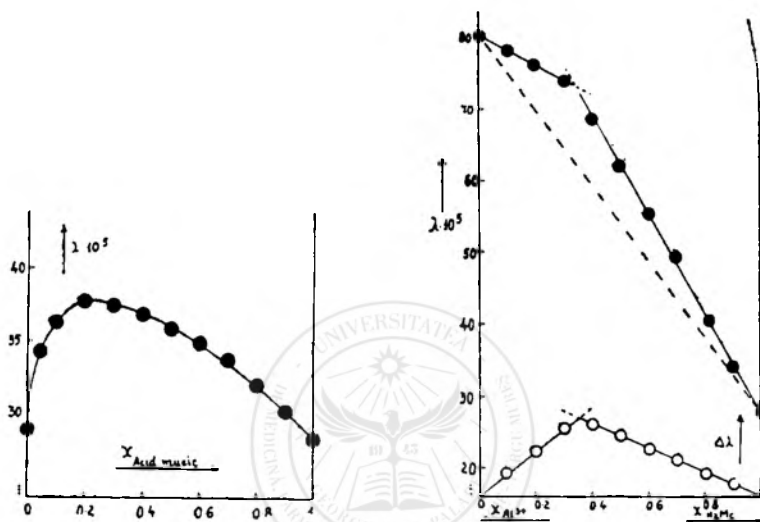


Fig. nr. 5

Fig. nr. 6

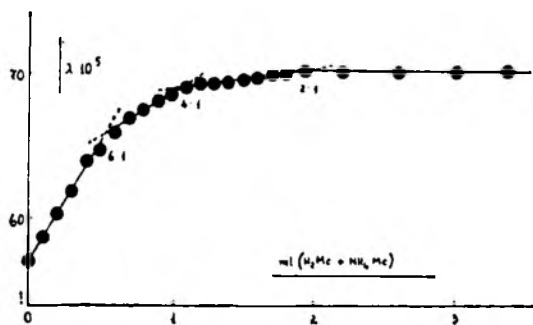


Fig. nr. 7

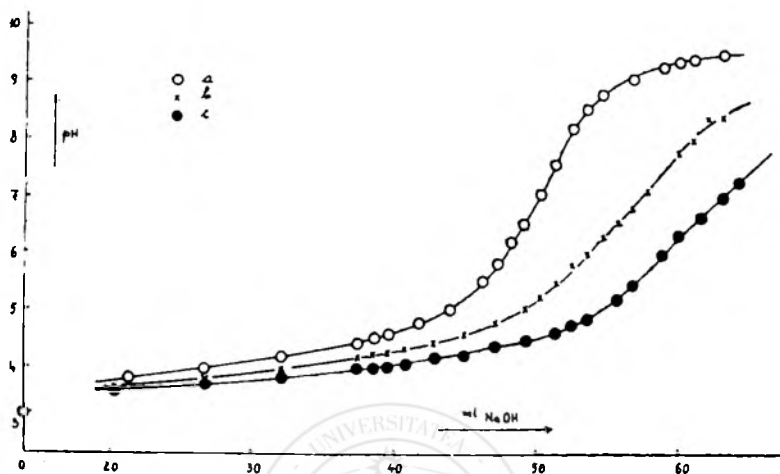


Fig. nr. 8.

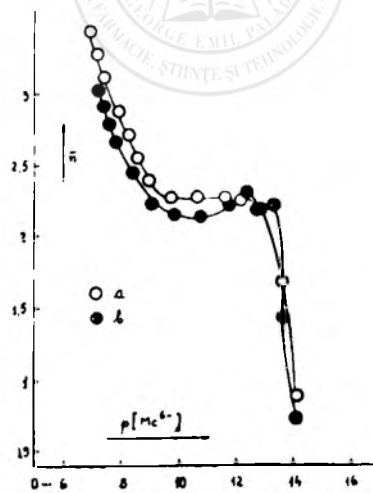


Fig. nr. 9.

Din valorile celor trei constante de formare rezultă că  $Al^{3+}$  formează cu acidul mucic trei complecși în raportul molar 1:1 ( $k_1=8,91 \cdot 10^{16}$ ); 1:2 ( $k_2=5 \cdot 10^{13}$ ); 1:3 ( $k_3=2,81 \cdot 10^8$ ) și că stabilitatea acestor complecși scade cu creșterea numărului de ligand.

*Sosit la redacție: 12 iunie 1971.*

### Bibliografie

1. SPACU P., MAVRODIN M., ȘERBAN S., ANTONESCU E.: St. cerc. chim. (1963), 11, 251;
2. POPEA F., MAVRODIN M., ANTONESCU E., PLOȘTINARU J.: St. cerc. chim. (1965), 14, 35;
3. RISTEA I., DUDUTZ GY.: Rev. Med. (Sub tipar);
4. RISTEA I.: Contribuții la cunoașterea borocomplecșilor cu polioli și hidroxiacizi organici existenți în soluții apoase. Teză de doctorat, Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, 1971;
5. RISTEA I., BACHNER E.: Rev. Med. (1971), 17, 2, 211;
6. VERBECK F.: Analyt. Chim. Acta (1964), 31, 251;
7. VERBECK F., THUN H.: Analyt. Chim. Acta (1965), 33, 378;
8. ONICIU L., SCHMIDT E., CĂDARIU I.: St. cerc. chim. (1964), 13, 893;
9. ONICIU L., SCHMIDT E.: Studia Univ. „Babeș-Bolyai”, Chem. (1968), 13, fasc. 2, 86;
10. GOINA T., BOCANICIU L., OLARIU M.: Rev. Med. (1969), 15, 3, 325;
11. RISTEA I., DUDUTZ GY.: Rev. Med. (1969), 15, 4, 471;
12. RISTEA I.: Rev. Med. (1970), 16, 1, 89;
13. GOINA T., RISTEA I., DUDUTZ GY.: Rev. Med. (1970), 16, 3—4, 378;
14. RISTEA I., KUN E.: Rev. Med. (1971), 17, 1, 84