

STUDIUL ECHILIBRELOR CU ELECTROZI MEMBRANE ION-SELECTIVI

T. Goina, Șt. Hobai, Eugenia Păcuraru

Interpretarea cantitativă a proceselor chimice necesită cunoașterea exactă a echilibrilor globale sau în trepte, ce se stabilesc în soluții, caracterizate prin valorile constantele de echilibru respective.

Acestea se corelează cu anumite mărimi termodinamice și se pot exprima ca funcții de concentrație (1). Una din funcțiile de concentrație mult utilizată este funcția de formare Bjerrum (2), care a fost aplicată și de către unul din noi la studiul echilibrilor unor ioni metalici cu diverși liganzi organici din clasa hidroxiacizilor sau polioliilor (3, 4, 5, 6, 7, 8).

Pentru interpretarea echilibrilor acido-bazice, R. de Levie (9) recomandă diagramele de raport (ratio diagrams), ca fiind modul cel mai simplu de reprezentare grafică a acestor echilibre.

Pornind de la această recomandare, noi am inversat problema căutând să folosim diagramele de raport pentru determinarea constantelor de formare ale unor acizi slabi sau ale unor complecși puțin disociați. În primul caz s-a folosit un electrod indicator de sticlă (selectiv pentru ionul H^+), măsurând pH-urile unor amestecuri obținute din acidul slab și sarea sa (acidul menținut constant și sarea variind în raporturi molare de: 5:1, 2:1, 1:1, 0,5:1, 0,25:1). Reprezentând grafic mărimea $\Delta C = \log \frac{\text{cantitatea totală de acid}}{\text{cantitatea totală de sare}}$ din amestec, în funcție de pH, se obțin linii drepte, care intersectează abscisa la valoarea $pH = pK$. De fapt, în acest mod de

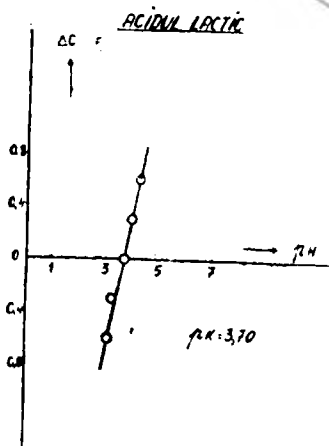


Fig. nr. 1

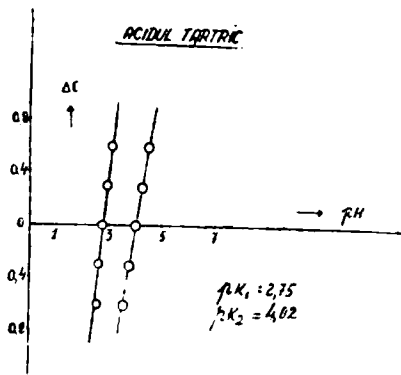


Fig. nr. 2

lucru se presupune că în amestecurile studiate, concentrațiile de echilibru sînt practic identice cu cele totale, luate în lucru la prepararea amestecurilor. Pentru acizii slabi și compuşii puțin disociați, aproximația aceasta poate fi considerată valabilă.

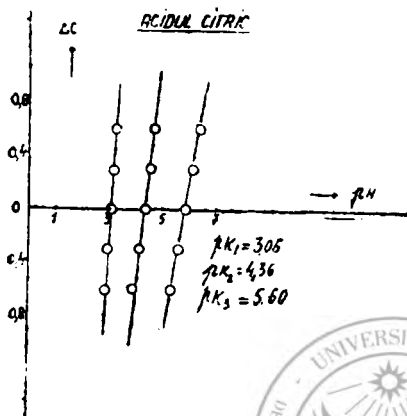


Fig. nr. 3

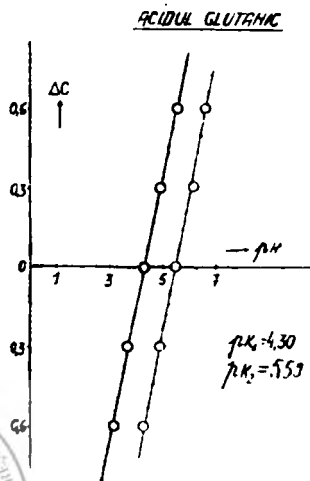


Fig. nr. 4

S-au studiat în acest mod acizii: lactic, tartaric, citric, glutamic (fig. nr. 1-4). Valorile de pK indicate pe grafice concordă bine cu cele găsite în literatură. Măsurători similare asupra acizilor: mandelic, tiosalicilic, EDTA au dat de asemenea valori de pK concordante cu cele din literatură.

O evaluare exactă a mărimii ΔC se poate face pe cale spectrofotometrică, chiar în domeniul vizibil, pentru substanțe colorate. În acest sens am recurs la astfel de măsurători la 3 indicatori acido-bazici: albastru de brom-fenol, roșu de metil și paranitrofenol și am comparat valorile pK din datele spectrofotometrice, diagrame raport și cu cele din literatură (11). Concordanța este bună cum se vede din tabel:

Acidul	nK. spectr.	pK dig. rap	pK literatură
Albastru brom fenol (pK ₂)	6.80	6.93	6.99
Roșu metil	4.99	5.25	5.00
p-Nitrofenol	6.79	6.90	7.00

Pentru determinarea constantelor de echilibru ale unor complecși s-au studiat în același mod sistemele: $Cd^{2+}-Br^-$ și $Cd^{2+}-I^-$, utilizându-se ca

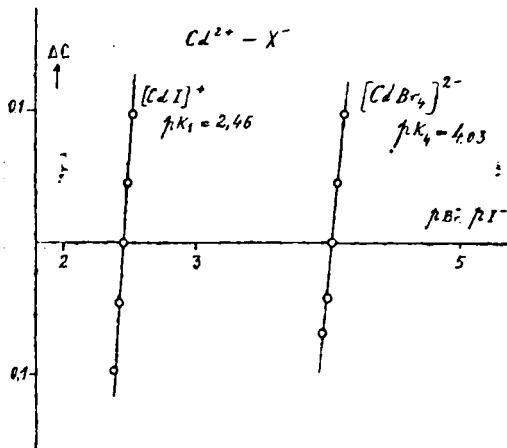


Fig. nr. 5

electrozi indicatori electrozi selectivi pentru Br^- , respectiv I^- , preparați de noi, așa cum am descris anterior (10). De data aceasta am preparat amestecuri variabile de sare de Cd^{2+} și KBr respectiv KI , iar în amestecuri am determinat pBr^- , respectiv pI^- , folosind curbe de calibrare prealabilă la forță ionică constantă. Rezultatele sînt redată în fig. nr. 5, iar valorile pK obținute concordă bine cu cele din literatură obținute pe alte căi (12).

Sosit la redacție:
21 noiembrie 1974.

Bibliografie

1. Luca C., Enea O.: Determinarea constantelor analitice. Metode electrometrice și optice, Ed. did. și ped., București, 1971;
2. Bjerrum J.: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941;
3. Goina T., Bocaniciu L., Olariu M.: Revista medicală (1969), 3, 326;
4. Goina T., Olariu M., Bocaniciu L.: Rev. Roum. Chim. (1970), 15 (7), 1049;
5. Goina T., Olariu M.: Rev. Roum. Chim. (1970), 15, (10), 1547;
6. Goina T., Ristea I., Duducz Gy.: Revista medicală (1970), 3—4, 378;
7. Goina T., Ristea I., Duducz Gy.: Revista medicală (1971), 3—4, 408;
8. Goina T., Bocaniciu L., Olariu M.: Rev. Roum. Chim. (1971), 16, 12, 1849;
9. De Levie R.: J. Chem. Ed. (1970), 47, 187;
10. Goina T., Hobai Șt.: Revista medicală (1973), 4, 365;
11. Crabl N. F., Critchfield F. E.: Talanta (1963), 10, 271;
12. Sillen L. G., Martell A. E.: Stability Constants of Metal — Ion Complexes, The Chemical Society, London, 1964, 325, 340.