

Disciplina de chimie anorganică (cond.: prof. dr. T. Goina, doctor în chimie)
a I.M.F. din Tîrgu-Mureş

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL SISTEMULUI Cu^{2+} — ACID TIOMALIC (H_2ATM) ÎN SOLUȚIE APOASĂ

T. Goina, Maria Olariu

Acidul tiomalic, asemănător oxiacizilor organici interacționează cu cationii metalici formînd compuși chelatici solubili în apă (1). În lucrarea de față oferim un studiu spectrofotometric al reacției cu ionul Cu^{2+} ,

legat și de faptul că acesta catalizează reacția acidului tiomalic cu albas-trul de metilen pe care am studiat-o într-o altă lucrare (2).

Abordînd studiul nostru cu o serie continuă de soluții $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de CuSO_4 și acid tiomalic obținem un maxim al absorbției optice pentru raportul $\text{Cu}:\text{H}_3\text{ATM} = 1,5$ (fig. nr. 1-a).

Absorbția unui amestec echimolar 1:1 se modifică în funcție de lungimea de undă, dar prezintă valoarea maximă la $\lambda = 520 \text{ nm}$ (fig. nr. 1-b).

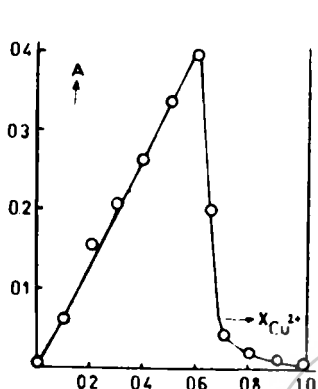


Fig. nr. 1 a: Absorbanta amestecului continuu echimolar de CuSO_4 și acid tiomalic 10^{-3}M .

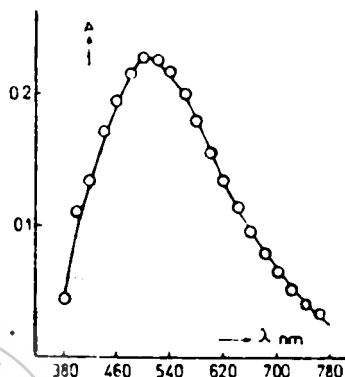
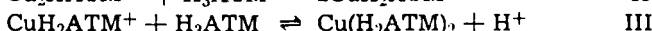
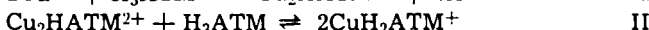


Fig. nr. 1 b: Absorbanta amestecului echimolar 1:1, funcție de lungimea de undă (λ).

La această lungime de undă reactanții singuri nu absorb. Prin diluarea soluțiilor maximul absorbției se păstrează la aceeași valoare a lungimii de undă ($\lambda = 520 \text{ nm}$).

Pornind de la acest fapt ne-am propus să determinăm curba de formare și constantele succesive folosind metoda soluțiilor corespondente.

Presupunînd formarea în trepte, conform echilibrelor posibile:



caracterizată prin constantele pK_1 , pK_2 și pK_3 .

Eliberarea protonilor este sesizată prin scăderea pH-ului aceluiași amestec continuu al soluțiilor echimolare 10^{-3}M (fig. nr. 2).

Metoda soluțiilor corespondente (3) a fost aplicată de noi și descrisă amănunțit anterior (4). Metoda se pretează în două variante: menținînd constantă concentrația unuia din parteneri respectiv a celuilalt.

În prima serie de măsurători am menținut constantă concentrația ionului Cu^{2+} și am variat concentrația acidului tiomalic. Am făcut măsurători la lungimile de undă $\lambda = 460, 500, 540, 580, 600 \text{ nm}$, în jurul maximului de absorbție.

În fig. nr. 3 redăm o curbă cu soluții corespondente, care conțin $\text{Cu}^{2+} 10^{-3} \text{M}$ (fig. nr. 3-a) și $\text{Cu}^{2+} 0,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (fig. nr. 3-b) la $\lambda = 580 \text{ nm}$.

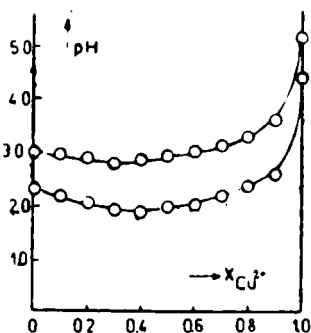


Fig. nr. 2: Variația pH-ului în amestecuri echimolare.

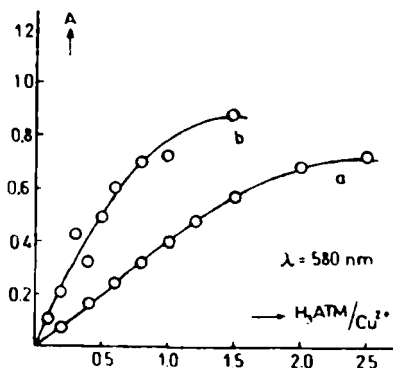


Fig. nr. 3: Absorbanța unor soluții corespondente cu conținut constant de Cu^{2+} :

a = $\text{CuSO}_4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

b = $\text{CuSO}_4 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ și acid tiomalic variabil

Din acest grafic și altele similare obținute la celelalte lungimi de undă se calculează perechile de valori:

$$\bar{n} = \frac{A' - A''}{B' - B''} \quad \text{și} \quad |L| = \frac{B'A'' - B''A'}{B' - B''}$$

unde: A' și B' sînt concentrațiile de ligand (H_3ATM) și respectiv generator (Cu^{2+}) pentru prima serie, și A'' și B'' pentru cea de a doua.

Cu aceste perechi de valori s-au trasat curbele de formare $\bar{n} - f/L$ (fig. nr. 4), pentru două lungimi de undă $\lambda = 540$ și 460 nm .

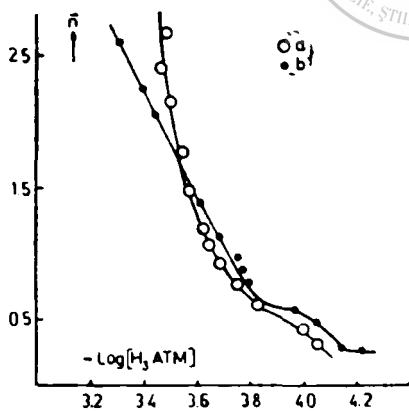


Fig. nr. 4: Curbele de formare pentru complexii în trepte:

a = la 540 nm

b = la 460 nm

Lipsa palierelor orizontale din curba de formare atestă că treptele succesive diferă puțin între ele.

Din astfel de grafice se determină valorile pK_2 la $\bar{n} = 0,5$ și pK_3 la $\bar{n} = 1,5$ redate în tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

λ	pK_2	pK_3
460	3,95	3,56
500	3,96	3,56
540	4,05	3,59
580	3,96	3,62
600	3,98	3,56

$pK_2 = 3,98$

$pK_3 = 3,57$

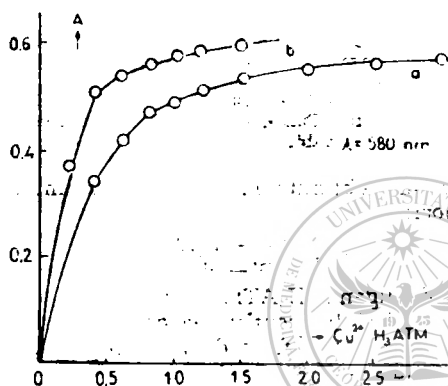


Fig. nr. 5: Absorbanta unor solutii corespondente cu acid tiomalic constant:
 a = $H_3ATM 10^{-3} M$
 b = $H_3ATM 0,5 \cdot 10^{-3} M$ și Cu variabil

În varianta a 2-a s-a menținut constantă concentrația acidului tiomalic și s-a variat concentrația Cu^{2+} . Curbele experimentale (fig. nr. 5) sînt asemănătoare cu cele din fig. nr. 3.

Calcululele ne dau constantele de formare pK_1 și pK_2 redate în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

λ	pK_1	pK_2
460	—	4,30
500	3,90	4,24
540	3,75	4,32
580	3,54	4,22
600	3,54	4,03

$p\bar{K}_1 = 3,68$

$p\bar{K}_2 = 4,22$

Valorile comune pK_2 obținute prin cele două variante concordă satisfăcător.

Toate măsurătorile au fost făcute la valori constante ale forței ionice (KNO_3 2.10^{-2}M).

Concluzii

Din studiul nostru rezultă formarea a 3 complecși solubili de stabilitate mică și cu valori apropiate ale constantelor de formare, asemănători cu cei ai acidului malic.

Bibliografie

1. *Sillen L. G., Martell A. E.*: Stability Constants of Metal-Ion Complexes Special Publ., 17, London, The Chemical Soc., 1964; 2. *Maria Olariu, T. Goina*: Determinarea activității catalitice a Cu^{2+} în sistemul redox albastru de metilen — acid tiomalic. (Sub tipar, Revista medicală, Tirgu-Mureș, 1986); 3. *Luca C., Enea O.*: Determinarea constantelor analitice. Ed. did. și ped., București, 1971; 4. *T. Goina, Maria Olariu, Alexandrina Oșan*: Studiul potențiomtric și spectrofotometric în sistemul Cu^{2+} — Glutamat. Revista medicală (1983), XXIX, 1—2, 116.

T. Goina, Maria Olariu

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE Cu^{2+} — THIOMALIC ACID (H₂ATM) SYSTEM IN AQUEOUS SOLUTION

The results of a spectrophotometric study on the soluble chelate compounds of thiomalic acid with Cu^{2+} ion have been presented.

Of the measurements made by the method of correspondent solutions, the mean number of n ligand to the generator of the complex, and the concentration of the ligand (L) related to the equilibrium were calculated. By means of the couples of values calculated in such a manner, formation curves were drawn, from which the values of the successive formation constants were determined.

There was found a formation of compounds in the ratios: thiomalic acid — Cu^{2+} = 0.5, 1 and 2, depending on the relative concentration of the reagents.