

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

**ASPECTE CINETICE ALE INTERACȚIUNII ÎN SISTEMUL
ALBASTRU DE TOLUIDINĂ — ACID TIOMALIC — Cu^{2+}**

Maria Olariu, T. Goina

Acțiunea catalitică a ionului de Cu^{2+} manifestată asupra unor reacții redox a fost raportată în numeroase studii (1).

Într-o lucrare anterioară (2) am evidențiat acțiunea catalitică a Cu^{2+} în sistemul albastru de metilen — acid tiomalic și am elaborat o metodă de dozare a microcantităților de Cu^{2+} , aplicată ulterior la dozaarea Cu^{2+} din preparate farmaceutice (3).

Cunoscând structura albastrului de toluidină similară cu a albastrului de metilen, ne-am pus problema dacă sistemul albastru de toluidină — acid tiomalic — Cu^{2+} nu se comportă asemănător sistemului albastru de metilen — acid tiomalic — Cu^{2+} .

Într-adevăr, efectuând un studiu spectrofotometric asupra sistemului albastru de toluidină — acid tiomalic — Cu^{2+} am evidențiat activitatea catalitică a ionului de Cu^{2+} asupra reacției redox dintre albastrul de toluidină și acidul tiomalic.

În literatura de specialitate ce ne-a stat la dispoziție nu am găsit referiri privind interacțiunea albastrului de toluidină cu acidul tiomalic în prezența Cu^{2+} .

Partea experimentală

Modificarea vitezei de reacție am urmărit-o spectrofotometric determinând în timp scăderea densității optice a soluțiilor colorate de albastru de toluidină. Ca instrument de măsură am folosit un spectrofotometru SPEKOL.

Albastrul de toluidină prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă $\lambda = 630 \text{ nm}$ (4,5), la care ionul de Cu^{2+} ca și complexii cuprului cu acidul tiomalic nu absorb (2).

În figurile nr. 1 și nr. 2 sînt redate grafic modificările densităților optice a unor soluții de albastru de toluidină — acid tiomalic în concentrații fixe la adăus de diferite cantități de Cu^{2+} , în funcție de timp și la lungimea de undă de 630 nm.

Din datele graficelor din fig. nr. 1 și 2 am obținut curbe de etalonare redate în figurile nr. 3 și nr. 4, drepte cu ordonata diferită de origine.

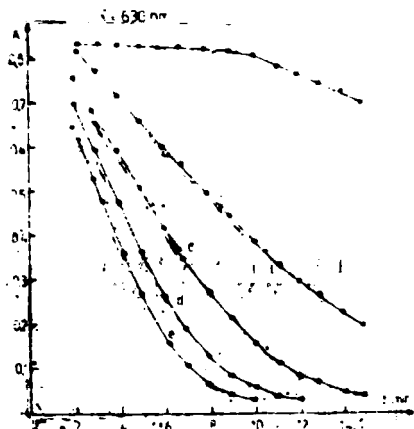


Fig. nr. 1. Variația densității optice în timp pentru soluțiile conținând albastru de toluidină 5.10^{-5} M, acid tiomalic 2.10^{-3} M, azotat de potasiu 2.10^{-1} M și cantități de cupru variabile la $\lambda = 630$ nm. Concentrațiile Cu^{2+} pentru curbele a, b, c, d, e, sînt 0 ; $0.5.10^{-6}$; 1.10^{-6} ; $1.5.10^{-6}$; 2.10^{-6} M.

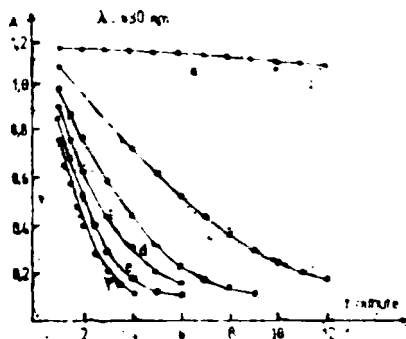


Fig. nr. 2. Variația densității optice în timp pentru soluțiile conținând albastru de toluidină 5.10^{-5} M, acid tiomalic 1.10^{-3} M, azotat de potasiu 2.10^{-1} M, și cantități de cupru variabile la $\lambda = 630$ nm. Concentrațiile Cu^{2+} pentru curbele a, b, c, d, e, f, sînt: 0 ; $0.5.10^{-6}$; 1.10^{-6} ; $1.5.10^{-6}$; 2.10^{-6} ; $2.5.10^{-6}$ M.

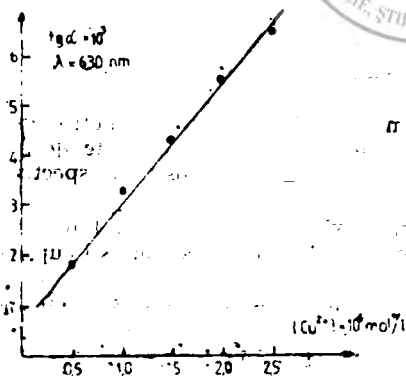


Fig. nr. 3. Graficul coeficienților unghiulari obținuți din curbele din fig. nr. 1, în funcție de concentrația ionului Cu^{2+} .

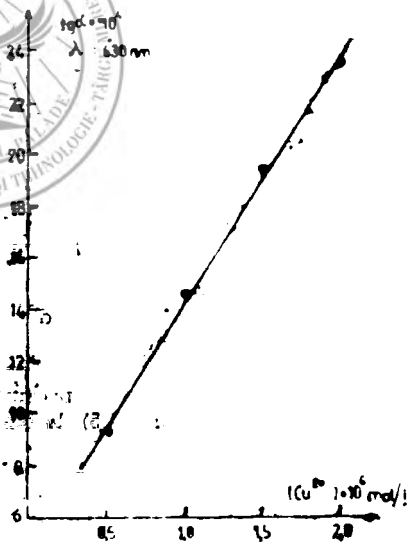


Fig. nr. 4. Graficul coeficienților unghiulari obținuți din curbele din fig. 2, în funcție de concentrația ionului Cu^{2+} .

Sistemul se pretează pentru trasarea curbelor de etalonare folosind metoda timpului fixat (fig. nr. 5).

În fig. nr. 5 sînt redată în ordonată diferențele între densitatea optică obținută la 1' de la amestecarea soluțiilor (A_0) și densitățile optice după 2', 3' și 4' (A), iar în abscisă concentrația ionului Cu^{2+} .

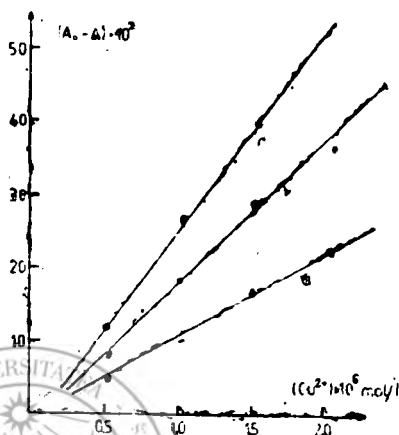


Fig. nr. 5. Graficul curbelor etalon pentru metoda timpului fixat.

Curba a) indică diferența $A_0 - A$ după 1'
Curba b) indică diferența $A_0 - A$ după 2'
Curba c) indică diferența $A_0 - A$ după 3'

Evaluarea energiei de activare a reacției s-a făcut determinind densitățile optice la $\lambda = 630 \text{ nm}$ ale unor soluții avînd compoziția: albastru de toluidină $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; acid tiomalic $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; azotat de potasiu $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ și $\text{Cu}^{2+} 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, la temperaturi între 20 și 40°C.

Valorile densităților optice măsurate după 1,2,3,4,5 minute sînt trecute în tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

$\lambda = 630 \text{ nm}$

timp/temp.	t = 20°C	t = 25°C	t = 35,5°C	t = 40°C
1	0,790	0,810	0,810	0,820
2	0,690	0,680	0,630	0,620
3	0,590	0,570	0,460	0,460
4	0,500	0,460	0,330	0,315
5	0,410	0,360	0,235	0,215

Constantele de viteză calculate conform formulei

$$k = 2,303 \frac{\lg A_1 - \lg A_2}{t_2 - t_1}$$

cît și media acestora sînt trecute în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

$t^{\circ}\text{C}/\text{k min.}^{-1}$	$k_1 \cdot 10$	$k_2 \cdot 10$	$k_3 \cdot 10$	$k_4 \cdot 10$	$\bar{k} \cdot 10$
20	1,35	1,46	1,52	1,66	1,50
25	1,75	1,76	1,88	2,02	1,82
35,5	2,50	2,83	2,99	3,09	2,82
40	3,39	2,99	3,49	3,38	3,31

Energiile de activare calculate din valorile medii ale constantelor după formula

$$E_a = R \ln \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

sint trecute în tabelul nr. 3.

Tabelul nr. 3

T_1	T_2	$\bar{k}_1 \cdot 10$	$\bar{k}_2 \cdot 10$	E KJ/mol K
293	298	1,50	1,82	27,67
293	308,5	1,50	2,82	30,60
293	313	1,50	3,31	29,25
298	308,5	1,82	2,82	31,88
298	313	1,82	3,13	31,26
308,5	313	2,82	3,13	28,00
$E_a = 29,79 \pm 1,82 \text{ KJ/mol K}$ $P = 95\%$				
$S = 4,71$	$S^2 = 0,5058$	$n = 6$		$t = 2,57$

Energia de activare a reacției necatalizată calculată în mod asemănător este de 124 KJ/mol K.

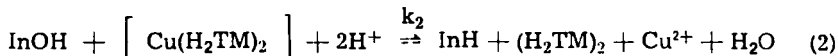
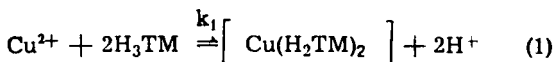
Valorile constantelor de viteză și ale energiilor de activare a reacției necatalizate determinate în aceleași condiții sint sumate în tabelul nr. 4.

Tabelul nr. 4

$t^{\circ}\text{C}$	$\bar{k} \text{ min.}^{-1}$	$E_a \text{ KJ/mol K}$
20	$5,95 \cdot 10^{-3}$	133,44
35,5	$9,34 \cdot 10^{-3}$	129,58
40	$1,77 \cdot 10^{-1}$	113,44
$E_a = 124 \text{ KJ/mol K}$		

Discuții și concluzii

Acțiunea catalitică a ionului de Cu^{2+} se manifestă prin intermediul complexilor Cu^{2+} — acid tiomalic. Presupunem că în soluție au loc succesiv reacțiile:



Echilibrul de formare de complecși se stabilește practic instantaneu (1), viteza procesului fiind controlată de reacția (2).

Ecuția vitezei de reacție va fi dată de expresia:

$$v = k [\text{InOH}] [\text{H}_3\text{TM}] [\text{Cu}^{2+}]$$

unde:

k — constanta de viteză globală din sistem

Determinările experimentale au verificat presupunerea că menți nîndu-se constanți toți parametrii, cu excepția concentrației ionului de Cu^{2+} , viteza reacției se modifică și se poate determina concentrația acestuia folosind metoda coeficienților unghiulari sau a timpului fixat.

Energia de activare medie a reacției catalizate obținută din valorile constantelor de viteză în intervalul de temperatură 20—40°C este de aproximativ 30 KJ/mol K. Energia de activare medie a reacției necatalizate calculată în același mod cu a reacției catalizate este de 124 KJ/mol K.

Valorile energiilor de activare a reacției catalizate și necatalizate ilustrează acțiunea catalitică a ionului de Cu^{2+} în sistem.

Bibliografie

1. O. Costache: Analiza chimică prin metoda cinetică. Ed. Acad. R.S.R. Bucuresti. 1974;
2. Maria Olariu, T. Goina: Rev. med. (1986), 2, 168;
3. T. Goina, Maria Olariu: Rev. med. (1985), 1—2, 85;
4. C. W. Wilson: Anal. Biochem. (1969), 31, 506;
5. E. Elison, T. M. Jovin: Anal. Biochem. (1969), 27, 193.

Maria Olariu, T. Goina

KINETIC ASPECTS OF INTERACTION IN THE SYSTEM OF TOLUIDINE BLUE — THIOMALIC ACID — Cu^{2+}

The spectrophotometric study made in the system of toluidine blue-thiomalic acid- Cu^{2+} has revealed the catalytic activity of Cu^{2+} ion upon the redox reaction between toluidine blue and thiomalic acid.

This system is suitable for the determination of Cu^{2+} micro/quantities, by making use of the method of angular coefficients and fixed time.

Determining the extinctions of some solutions of conveniently chosen concentrations, at different temperatures (between 20 and 40°C), allowed us to calculate the constants of speed and later the energies of activation.

The energies of activation obtained for the catalysed reaction are about the value of 30 KJ mol K and for the uncatalysed reaction 124 KJ mol K, which illustrates the catalytic action of Cu^{2+} ion.