

СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА СОЛЯМИ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Панова Э. П., кандидат химических наук, доцент

Кацева Г. Н., старший преподаватель

Пектины – гидрофильные электролиты, давно используются как желирующие вещества. В ряде работ показано применение пектиновых веществ (ПВ) в медицине для лечения дизентерии, гипертонической болезни, приготовления антисептиков [1]. Способность ПВ к специфической сорбции делает перспективным их широкое применение в качестве эффективных ионообменников. Доказана ценность ПВ как профилактического средства при отравлении тяжелыми металлами [2]. Работы Кона с сотрудниками [3] посвящены изучению возможности использования кальций-пектата в качестве терапевтического средства для выведения радиоактивного стронция из желудочно-кишечной среды и для уменьшения его содержания в костях организма. Дальнейшее расширение сферы использования ПВ сдерживается недостаточным знанием их физико-химических свойств.

Ранее к изучению взаимодействия ПВ с поливалентными металлами нами был применён амперометрический метод титрования, позволивший установить характер взаимодействия в области высоких концентраций пектинов (за точкой критической концентрации ассоциатообразования – К.К.А.) [4]. Согласно [5], водные растворы ПВ обладают поверхностной активностью на границе раздела ртуть-раствор.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия яблочного пектина с солями меди и свинца сталагмометрическим методом титрования, в котором конечную точку находят измерением поверхностного натяжения на границе между титруемым раствором и ртутью, вытекающей из капилляра, опущенного в раствор. Натяжение оценивается по периоду капания ртути при заданных давлении и температуре [6]. Данный метод позволяет изучать поведение ПВ в области малых концентраций (до точки К.К.А.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов яблочного пектина, очищенного по методике [7], навеску помещали в коническую колбу, добавляли необходимый объём дистиллированной воды и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения (1,5-2,0 часа). Содержание свободных карбоксильных групп определили потенциометрически. Для приготовления растворов солей меди и свинца использовали реактивы квалификации “х.ч.”. Концентрация солей меди уточнялась иодометрически, свинца – хроматным методом [8]. Титрование проводили с использованием ртутного капельного электрода высотой 60,0 см с внешним диаметром 3-7 мм и внутренним 0,05-0,10

мм. Ртуть вытекала в воде с интервалом 3 с. Период истечения 5 капель ртути измеряли в серии растворов, содержащих одинаковую концентрацию яблочного пектина и разную – соли металла. Время фиксировалось с помощью электронного секундомера с точностью ± 0.05 с. Область К.К.А. пектина также устанавливали сталагмометрическим методом, который даёт результаты, идентичные измерению вязкости и электропроводности [5]. Отношения прореагировавших количеств карбоксильных групп пектина и катионов металла определяли графическим и расчётным методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание свободных (Кс), метоксилированных (Кэ) карбоксильных групп и степень этерификации составляли для яблочного пектина: 5,36%, 9,52%, 63,99%, соответственно.

Предварительно было изучено поведение пектина, солей меди и свинца на ртутном капельном электроде (рис. 1). Кривая 1, характеризующая поведение пектина, состоит из двух прямолинейных участков, первый из которых идёт более круто и соответствует разбавленным растворам, второй – для более концентрированных растворов – плавный. При концентрации пектина $8 \cdot 10^{-3}$ г/100мл раствора наблюдается перегиб, который свидетельствует о конформационных изменениях в растворе и соответствует критической концентрации ассоциатообразования.

В отличие от водных растворов ПВ, увеличение концентрации ацетата меди и свинца от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л не приводят к значительному изменению периода капания ртути. Кривые идут плавно, почти прямолинейно, что свидетельствует о том, что межфазное натяжение уменьшается незначительно. Поэтому свободные катионы металлов не оказывают существенного влияния на адсорбцию пектина на ртутном капельном электроде.

На рис. 2 представлены кривые титрования раствора яблочного пектина ацетатами меди (кривая 1) и свинца (кривая 2). На кривых титрования наблюдаются перегибы, соответствующие образованию пектинатов металлов. Кривая 1 имеет два перегиба, в случае ацетата свинца, наблюдается только один перегиб. Объём катиона металла в конечных точках титрования устанавливался экстраполяцией точек перегиба на ось абсцисс.

Для изучения влияния pH проводилось титрование ацетатом меди растворов ПВ при pH 4,0; 5,0; 6,0. Подкисление и подщелачивание растворов приводит к исчезновению скачков титрования.

Большое влияние на характер взаимодействия оказывает анион соли металла. При сравнении взаимодействия пектина с ацетатами, нитратами меди и свинца, сульфатом меди, можно констатировать, что чёткие перегибы на кривых титрования наблюдаются только для ацетатов.

Это, вероятно, связано с частичным растворением пектинатов в образующейся сильной кислоте, что приводит к обратимости реакции.

Для определения состава образующихся соединений был проведён расчёт отношений прореагировавших количеств карбоксильных групп ПВ и катионов меди и свинца (COOH : Me) по формуле:

$$\text{COOH}_{\text{ПВ}} : \text{Me}^{2+} = \frac{C_{\text{Me}^{2+}} \cdot V_{\text{Me}^{2+}}}{C_{\text{ПВ}} \cdot V_{\text{ПВ}}},$$

где $C_{\text{ПВ}}$ и $C_{\text{Me}^{2+}}$ – концентрации ПВ по карбоксильным группам и соответствующего катиона, М;

$V_{\text{ПВ}}$ – объём раствора ПВ, взятый для титрования, мл;

V_{Me} – объём ацетата металла, пошедший на титрование, мл.

Таблица

Отношения COOH:Me²⁺ по результатам сталагмометрического титрования

Me(CH ₃ COO) ₂	C _{COOH} , М пектина	C _{Me²⁺} , М	V _{ПВ} , мл	V _{Me} , мл	COOH:Me ²⁺
Cu(CH ₃ COO) ₂	2,38·10 ⁻⁵	2,02·10 ⁻⁴	20	1,25	1,89
			20	2,50	0,94
Pb(CH ₃ COO) ₂	2,30·10 ⁻⁵	2,00·10 ⁻⁴	20	1,25	1,89

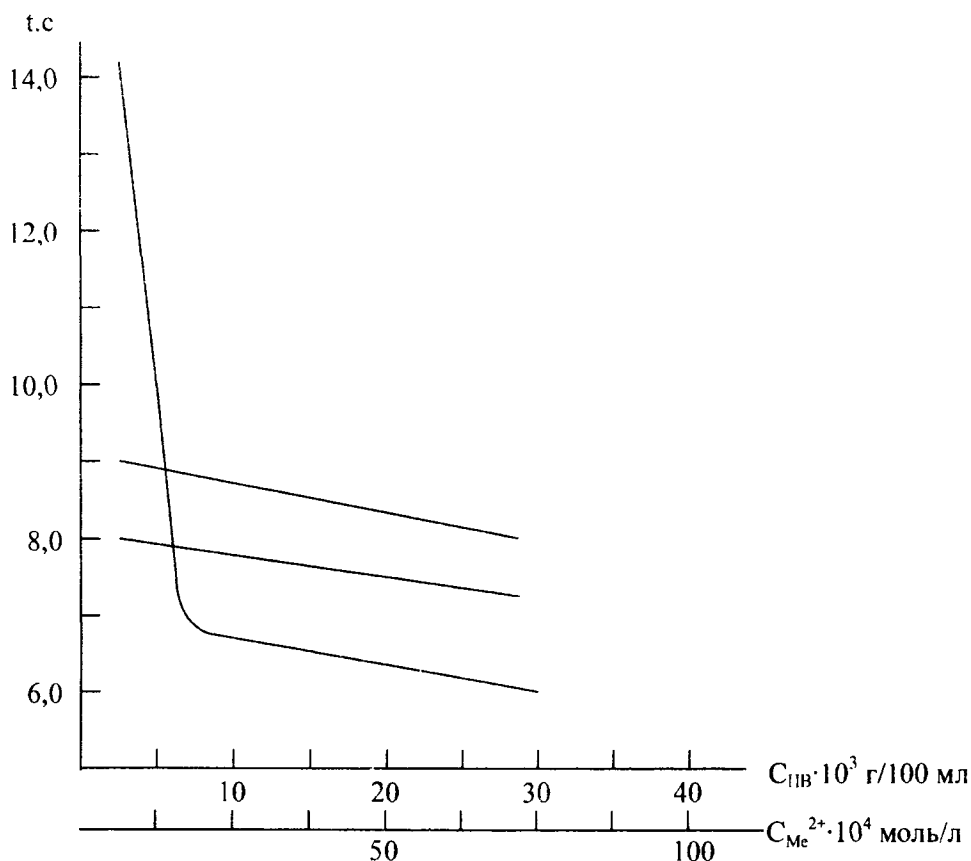


Рис. 1. Зависимость периода капания ртути в водных растворах яблочного пектина (1), ацетата меди (2), ацетата свинца (3) от концентрации

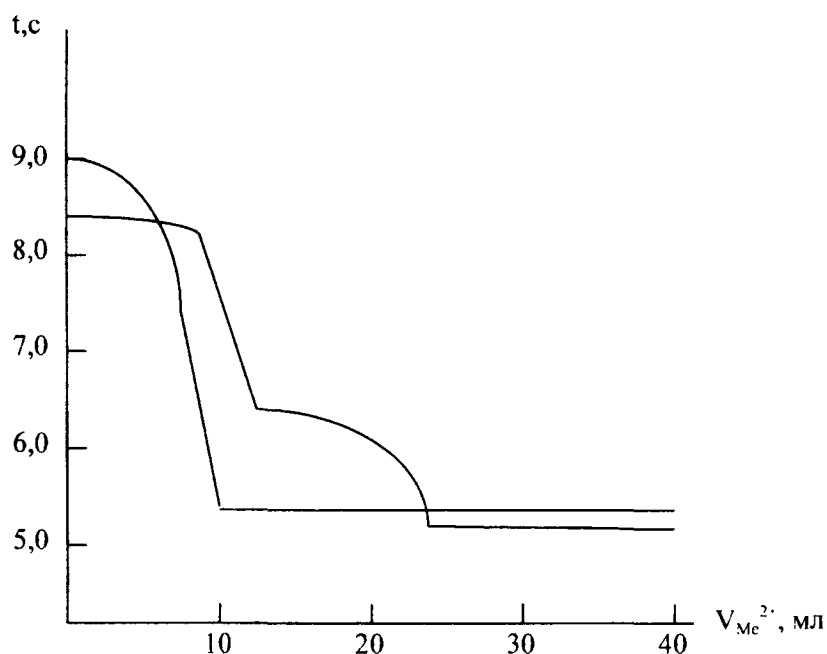


Рис. 2. Кривые сталагмометрического титрования раствора яблочного пектина
1 - ацетатом меди, 2 - ацетатом свинца

Полученные результаты приведены в таблице, из которой видно, что в случае ацетата меди в области избытка пектина происходит взаимодействие в соотношении, близким 2:1 с образованием соединения типа $(RCOO)_2Cu$. При дальнейшем добавлении ацетата металла идет преобразование его в соединение другого вида с $COOH:Cu^{2+} = 1:1$ за счёт взаимодействия с оксигруппой макромолекул или образование солей типа $(RCOO)Cu(OOCH_3)$. Образование аналогичных соединений наблюдали А. Маловикова и Р. Кон [9] при изучении влияния степени этерификации на связывание пектина катионами кадмия.

Взаимодействие ацетата свинца с яблочным пектином происходит только в соотношении, близком к 2:1.

ВЫВОДЫ

С помощью сталагмометрического метода титрования изучено взаимодействие яблочного пектина с солями меди и свинца в области низких концентраций (до К.К.А.). Установлен состав образующихся пектинатов металлов.

Использованный метод титрования на ртутном капельном электроде может быть рекомендован для исследования взаимодействий, если одно или оба взаимодействующих веществ являются поверхностно-активными на границе раздела ртуть-раствор.

Литература.

1. Haas-Shub E. / Macromol. Chem. 1951 - 140 p.
2. Липински С.С./Гигиена труда, 1961, №4 - 47 с.
3. Kohn R., Tibensky V./ Coll. of Czechosl. Chem. Comm., 1971, vol. 36 - p. 1.
4. Кацева Г.Н., Кухта Е.П., Панова Э.П., Чирва В.Я./ Химия природ. соедин., 1988, 2 - 171 с.
5. Панова Э.П., Кацева Г.Н., Чирва В.Я./ УкрНИИНТИ депон. 15.06.89.
6. Коренман И.М., Новые титриметрические методы, М.: Химия, 1983 - 137 с.
7. Афанасьев С.П., Панова Э.П., Кацева Г.Н., Кухта Е.П., Чирва В.Я./Химия природ.соедин.,1984, №4 - 428 с.
8. Гиллебранд В. Ф., Мендель Г. Э., Брайт Т. А., Практическое руководство по неорганическому анализу, М.: Химия, 1966 - 1111 с.
9. Malovikova A. and Kohn R./ Coll. of Czechosl. Chem. Comm., 1982, vol. 47 - p. 2.