

Aplicació del pK al reconeixement i
anàlisi de solucions electrolítiques
complexes

per

A. i J. Oriol i Anguera

(Extret del BUTLLETÍ DE LA INSTITUCIÓ CATALANA D'HISTÒRIA NATURAL)

Vol. XXXIII - N.ºs 8-9

BARCELONA

MCMXXXIV



R. 15258

Aplicació del pK al reconeixement i anàlisi de solucions electrolítiques complexes

per

A. i J. ORIOL i ANGUERA

Per tal de dur a terme mesures qualitatives de substàncies complexes hem fet corbes de neutralització, el més acurades possible, en solucions més o menys electrolítiques.

Hem extret d'aquestes corbes llurs corresponents derivades, anomenades «coeficient tampó», i en la forma d'aquesta segona corba es distingeixen ben clarament les dents, o els màxims, cadascun dels quals tradueix un planell de la corba original, i, per tant, un pK.

Recordem que s'anomena pK d'una substància electrolítica el col·logaritme de la seva constant de dissociació.

Així, hem fet coincidir les tres valències d'una solució fosfat en una mateixa expressió gràfica fent de primer una corba de neutralització amb àcid clorhídric i repetint-la després amb una altra quantitat del mateix fosfat, però aquest cop amb hidròxid sòdic.

Es comprèn fàcilment que si en una substància complexa trobem algun d'aquests pK ens serà fàcil endevinar la presència del fosfat i el seu estat de dissociació.

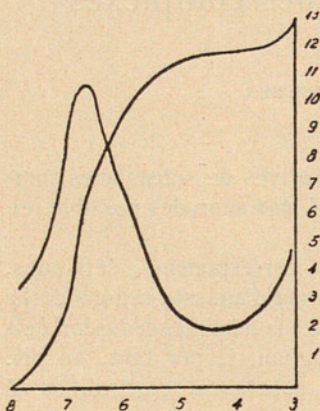
La gràfica n.º 1 ens donarà una idea de la corba de neutralització, senzilla, obtinguda amb una solució fosfat.

Per tal de poder fer aplicacions a l'anàlisi de substàncies complexes comencem per analitzar la clara d'ou. Aquest compost el congelem i trituram en un morter igual al que descriuen REISS i VELLINGER. De les pòlvores obtingudes en fem, amb tota cura, una dilució al bany maria (50°).

Després de centrifugat i decantat, comencem una titulació el més acurada possible feta amb ClH. Com que per a obtenir una corba amb totes les seves anfractuositats necessitem molts punts de referència, fem les mesures de pH amb elèctrodes d'antimoni muntats en diferencial, car això ens permet fer 30 i 40 punts en una sola experiència.

Les corbes obtingudes foren sempre rigorosament anàlogues a les que, per igual procediment, havien obtingut VLES i REISS.

Abans d'examinar el resultat de les nostres experiències fetes amb clara d'ou, anem a fer unes consideracions prèvies a fi de conèixer l'abast i significació de totes les irregularitats que s'observen en el decurs d'una corba, i així ens serà més senzill d'interpretar-la.

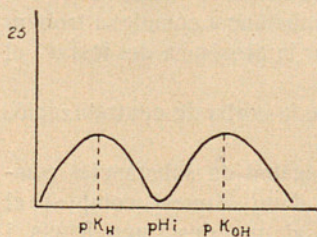


L'albumina de l'ou, com a pròtid que és, presenta la propietat d'ésser anfoter. Per tant, hi ha un moment anomenat punt isoelèctric o pHi, en el qual l'albumina està pràcticament indissociada. En un assaig cataforètic no es desplaça ni en un sentit ni en un altre.

D'aquí és fàcil deduir un primer accident que deu presentar la nostra corba de titulació. La representació esquemàtica del seu respectiu coeficient tampó podem fer-la grollerament com segueix.

El primer pK correspon al de l'albumina portant-se com un àcid; per tant, és el seu pK àcid.

El segon pK correspon al de la mateixa albumina en tant que es porta com un àlcali, i, per consegüent, els valors respectius de pK i pK' dependran de les corresponents constants K i K', àcida i alcalina, del pròtid en qüestió.



$$K = \frac{(\text{HO Alb.}^-), (\text{H}^+)}{(\text{HO Alb. H})}$$

$$K' = \frac{(\text{Alb. H}^+) (\text{OH}^-)}{(\text{HO Alb. H})}$$

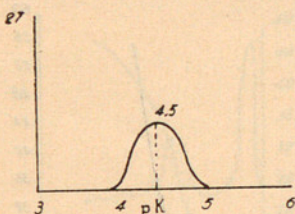
Per tant, el fet que l'albumina sigui isoelèctrica ens justifica un primer accident de la corba que tradueix el seu coeficient tampó. Es porta ni més ni menys que si es tractés de dos elements diferents: un àcid i un àlcali. Precisem, doncs, la primera complicació: un punt de mínima activitat tampó correspon al punt isoelèctric (pHi) i dos increments manifestos corresponents al pK àcid i al pK àlcali.

La clara d'ou és un complex de substàncies més o menys juntes, com succeeix en la major part de líquids biològics. Així trobem fosfats, carbonats, etc., que com sabem, són tampons, amb llurs corresponents corbes de titulació i llurs respectius pK.

Així, doncs, el coeficient tampó del bicarbonat ve expressat per la següent corba: $(\text{CO}_3 \text{ H Na})$.

I la del sistema fosfat, per aquesta altra $(\text{PO}_4 \text{ H}_2 \text{ Na})$.

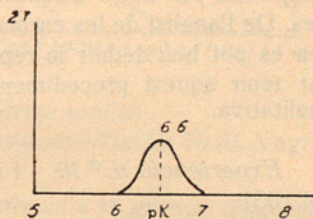
Totes dues representacions són la traducció esquemàtica de les veritables derivades de les corbes de titulació que donem en les gràfiques adjuntes.



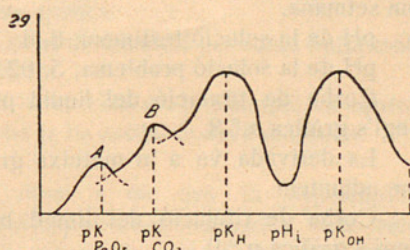
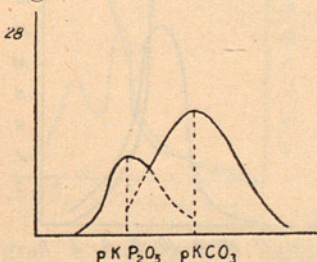
De totes elles és fàcil imaginar una resultant, produïda per la suma algèbrica dels elements que es troben en la mescla d'aquests sistemes no proteics. Aproximadament podríem representar les variables suara esmentades ordenades en l'escala de

pH segons llurs valors respectius. I sense atendre a concentracions ni a altres possibles elements i sistemes que poden complicar la corba, tenim la gràfica n.º 5.

Però si ara tenim en compte que hem de sumar algèbricament els dos sistemes a un tercer sistema que és la pròpia albúmina, que integra la major part de la clara d'ou, tenim com a fàcil conseqüència que, en el tros corresponent al pK àcid (pK) de la corba del coeficient tampó de la clara d'ou, hem d'afegir algèbricament aquests nous elements amb llurs corresponents coeficients.



Si nosaltres busquem tot el poder tampó de les pólvores de la clara d'ou obtingut tal com indicàvem abans, obtindrem una addició algèbrica de tots aquests tampons àcids, que, sumats al propi de



l'albúmina, ens donaran esquemàticament el següent resultat: gràfica n.º 6.

Si a tot això afegim que encara hi ha altres components en la clara de l'ou dels quals no coneixem ni la naturalesa ni la influència

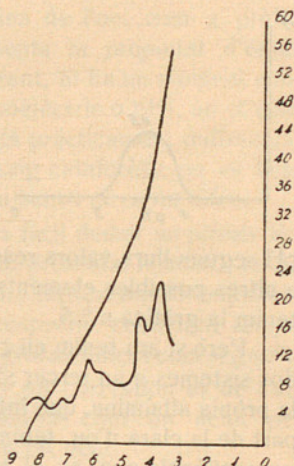
sobre el poder tampó de conjunt, ens serà fàcil comprendre les profundes irregularitats de la corba obtinguda, plena d'accidents i d'anfractuositats.

Amb tot, després d'una profunda anàlisi de les corbes obtingudes, podem precisar alguns pK que ens serveixen de guia per a identificar llur contingut.

Serveixi de bon exemple l'experiència que tradueix la gràfica n.º 7 en la qual s'hi endevina tota la irregularitat suara esmentada. VLES i REISS obtingueren semblants conclusions per les de l'albúmina.

No s'esdevé el mateix en les altres experiències que a continuació exposem i de la transcendència i significació de les quals nosaltres no hem llegit fins avui cap aportació.

Hem cercat la composició de l'aire d'expiració per mitjà d'aquestes experiències. De l'anàlisi de les corbes que segueixen es pot ben deduir la repercussió que pot tenir aquest procediment de mesura qualitativa.



Experiència n.º 10. - 1 de novembre del 1931.

Règim alimentari, mixt.

Quantitat de líquid problema, 350 c. c.

Quantitat de líquid patró, 350 c. c.

Quantitat d'aire expirat, 500 litres en una setmana.

pH de la solució testimoni, 6,4

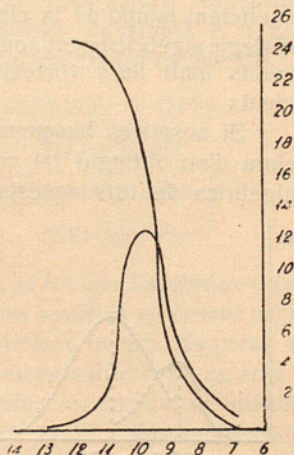
pH de la solució problema, 5,02.

Corba de titulació del líquid patró: Vegi's gràfica n.º 8.

La derivada va a la mateixa gràfica que adjuntem.

Corba de titulació del líquid bufat: Vegi's gràfica n.º 9

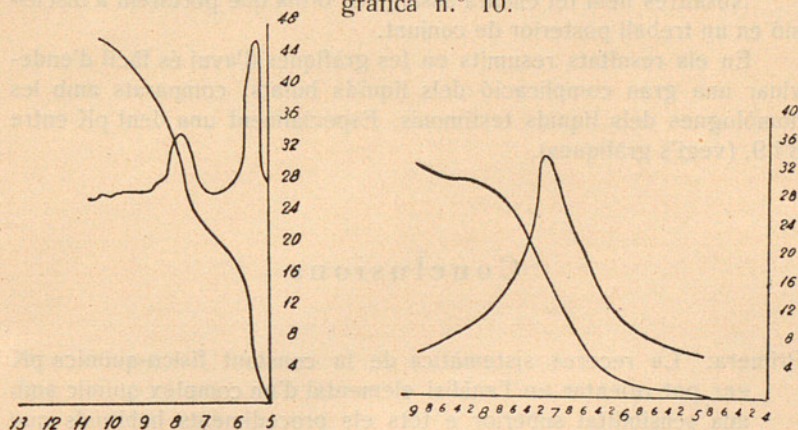
La derivada d'aquesta corba va a la mateixa gràfica.



Experiència n.º 11. - 2 desembre del 1931.

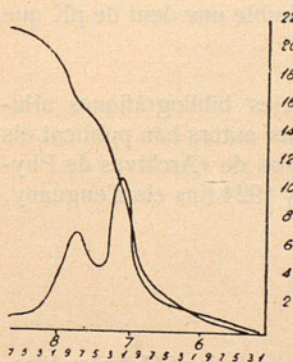
Règim alimentari, mixt.

Quantitat de líquid problema, 350 c. c.
 Quantitat de líquid patró, 350 c. c.
 Quantitat d'aire expirat, 500 litres expirats en una setmana.
 Titulació del líquid patró amb NaOH decinormal. Vegi's gràfica n.º 10.



La derivada va juntament amb la mateixa gràfica.

Corba de titulació del líquid problema amb NaOH N/10. Vegi's gràfica n.º 11.



La derivada va a la gràfica d'aquesta mateixa corba.

Corba de titulació del líquid patró amb ClH N/10.

La derivada d'aquesta corba va a la mateixa gràfica.

Corba de titulació del líquid bufat amb ClH N/10.

A la mateixa gràfica en què va aquesta corba hi ha també la seva derivada.

Cuitem a dir que la importància d'aquest procediment d'anàlisi serà més gran a mesura que siguin més conegudes les corbes elementals de cada substància i les resultants de llurs addicions, car sovint la presència de dos pK pròxims dóna una suma algèbrica difícil d'interpretar, cosa que es complica quan hi ha més de dos pK reunits a la mateixa zona. Amb tot, cal no oblidar l'exquisida sensibilitat

d'aquest procediment, i el camí empíric, sempre expedit, que tenim per a reconèixer els cossos analitzats, és a dir, fer solucions testimonis de tempteig fins a obtenir una corba superposable a la que ens resulta de l'anàlisi de la solució desconeguda.

Nosaltres hem fet encara assaigs en orina que portarem a discussió en un treball posterior de conjunt.

En els resultats resumits en les gràfiques d'avui és fàcil d'endevinar una gran complicació dels líquids bufats, comparats amb les homòlogues dels líquids testimonis. Especialment una dent pK entre 8 i 9, (végi's gràfiques).

Conclusions

Primera: La recerca sistemàtica de la constant físico-química pK ens pot orientar en l'anàlisi elemental d'un complex químic amb una sensibilitat superior a tots els procediments habituals que empra la química.

Segona: La clara d'ou se'ns revela com un complex físic isoelèctric, i en la seva composició química trobem carbonats i fosfats electrolitzats en la 2.^a i 3.^a K de dissociació, respectivament.

Tercera: L'aire d'expiració deixa ben ostensible una dent de pK que no correspon al CO₂ eliminat.

Nota bibliogràfica: Totes les referències bibliogràfiques al·ludeixen a VLES, REISS i VELLINGER. Aquests autors han publicat els seus nombrosos treballs en diferents números de «Archives de Physique Biologique». Consulti's a partir de l'any 1924 fins els d'enguany.

Summary

«Application of pK to the Recognition and Analysis of Complex Electrolitical Solution». In this treatise the importance of pK as a test of delicate analysis is indicated. Thanks to this process it is possible to define the composition of complex proteids that through their nature would be difficult to find by the usual chemical test. We have made experiment in the analysis of phosphate systems, of urine, and of breath. The results attained by us are discussed in this treatise.

RF-12-12