

REVISTA DE CHIMIE

BUCUREȘTI ROMÂNIA

COLEGIUL EDITORIAL

Editor șef

Petru FILIP

Institutul de Chimie Organică "C.D. Nenitescu" București

Editor șef Adjunct

Gheorghe JINESCU

Universitatea Politehnica București

MEMBRI

Alexandru T. BALABAN

Texas A&M University at Galveston, SUA

Ion BOLOCAN

Universitatea Petrol Gaze Ploiești

Miron Teodor CĂPROIU

Institutul de Chimie Organică "C.D. Nenitescu" București

Andrei F. DĂNEȘ

Universitatea București

Corneliu Mircea DAVIDESCU

Universitatea Politehnica Timișoara

Laurențiu FILIPESCU

Universitatea Politehnica București

Ionel HAIDUC

Academia Română

Valeriu V. JINESCU

Universitatea Politehnica București

Henry V. KEHIAIAN

ITODYS, Université Paris 7, Franța

Constantin LUCA

Universitatea Politehnica București

Angela LUPU

Universitatea Politehnica București

Gheorghe D. MATEESCU

Case Western Reserve University, Cleveland SUA

Lucian MOȘIU

AGER Consulting SRL

Mircea MRACEC

Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române

Margareta NICOLAU

ECOIND București

Ion OPREAN

Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca

Virgil PERCEC

University of Pennsylvania, Philadelphia SUA

Constantin ROIBU

OLTCHIM Râmnicu Vâlcea

Eli RUCKENSTEIN

The State University of New York at Buffalo, SUA

Sorin Ioan ROȘCA

Universitatea Politehnica București

Ion SANDU

Universitatea "Al. I. Cuza" Iași

Ioan SILAGHI DUMITRESCU

Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca

Ilie SIMINICEANU

Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași

Ion TEOREANU

Universitatea Politehnica București

Nicolae TOTIR

ICF "I.G. Murgulescu" București

Radu Z. TUDOSE

Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași

Constantin TURȚĂ

Academia de Științe a Moldovei

Paul VASILESCU

Universitatea Politehnica București

Rodica VÎLCU

Universitatea București

Pavel VLAD

Academia de Științe a Moldovei

Luminița VLĂDESCU

Universitatea București

Traian ZAHARESCU

ICPE-CA București

Director General SYSCOM 18

Ion ANDRONACHE

Director SC BIBLIOTECA CHIMIEI SA

Nelia MIHĂILĂ

Redactor șef

Carmen IOAN

Corector

Maria PAXAMAN

Tehnoredactare computerizată

Monica BĂLUȚĂ

Revista apare lunar

Copyright REVISTA DE CHIMIE

**Adresa redacției: SC BIBLIOTECA CHIMIEI SA -
REVISTA DE CHIMIE**

**Calea Plevnei, Nr. 139B, Sector 6, OP 12 CP 109
București 060011**

Tel./Fax: (+40) 314 24 47

www.revistadechimie.ro; e-mail:

monica.baluta@syscom18.com

Indicele de impact pe anul 2006: 0,287

Revista este recenzată de:

**CHEMICAL ABSTRACTS, CURRENT CONTENTS
ANALYTICAL ABSTRACTS,**

și indexată de

Institute for Scientific Information (ISI) și

Chemistry Citation Index

Selectivitatea criptandului 2.2.2 în formarea de criptați ai unei serii de cationi metalici

Aplicații în titrimetria potențiometrică

VALERIU ROBERT BĂDESCU, AURELIA DĂR, CONSTANTIN LUCA*

Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Industrială, Str. Polizu, Nr.1, 011061, București, România

This work represents a study on the selectivity of the hexaoxa diazabicyclohexacosan (2.2.2.) cryptand in the formation of the $M(2.2.2.)^{n+}$ cryptates with $M^{n+} = UO_2^{2+}$, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Ag^+ . The selectivity constants ($S_{Ag/M}$) of these cryptates were determined by a competitive potentiometry method, by reporting to the $Ag^+/Ag(2.2.2.)^+$ reference couple. The $S_{Ag/M}$ constants then allowed the calculation of the $S_{M/M'}$ relative constants of selectivity for the cation pairs of the studied series. The selectivity constants of $S_{Ag/M}$ and $S_{M/M'}$ type thus determined represented the base of the projection and elaboration of a series of selective analysis methods through potentiometric titrimetry for the UO_2^{2+} and Pb^{2+} cations, in the presence of Cd^{2+} and Cu^{2+} .

Keywords: (2.2.2.) cryptand, selectivity constants, potentiometric titrations, competitive potentiometry

Complexarea selectivă a substraturilor cationice de către receptorii macrociclici din clasa criptaților [1-5] bazată pe gradul de complementaritate dintre diametrele și structurile cavităților endopolarofile ale receptorilor și diametrele cationilor complexați, reprezintă o caracteristică relevantă care recomandă acesti receptori ca reactivi eficienți în procese analitice înalt selective. Aplicații analitice diverse au folosit criptanții în metode extractiv spectrometrice, metode electrochimice, separări prin extracție cu solvenți și prin procedee membranare [6, 7].

Criptandul 2.2.2 (hexaoxa diazabicyclohexacosan) a făcut obiectul unor cercetări anterioare ale laboratorului nostru în care au fost studiați criptații unor metale alcalinoteroase și tranzitionale [8] și au fost determinate constantele de stabilitate β [9] ale acestor criptați printr-un procedeu de potențiometrie competitivă [10, 11]. Denumirea completă a acestui criptand este 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[888] hexacosan. Mai este cunoscut și sub denumirea comercială de kryptofix 222. Structura plană a acestui criptand este prezentată în figura 1.



Fig. 1. Criptandul hexaoxa-diazabicyclohexacosan. Structură plană

În lucrare se cuantifică selectivitatea criptandului 2.2.2 în formarea criptaților de tip $M(2.2.2.)^{n+}$ ($M^{n+} = UO_2^{2+}$, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+) prin determinarea constantelor relative de selectivitate ($S_{M/M'}$) pentru acești cinci criptați. Aceste constante de selectivitate au permis proiectarea și elaborarea unei serii de metode titrimetrice de dozare a cationilor din acest grup, implicit predicția interferențelor posibile în aceste metode.

Considerații teoretice

Constante de selectivitate.

Dacă un ligand macrociclic A formează complexi supramoleculari de tip 1:1 cu doi cationi metalici M^{n+} și

M^{n+} , în funcție de stabilitatea în soluție a complexelor MA^{n+} și MA^{n+} echilibrele lor de formare pot deveni competitive și ca atare vor interacționa în echilibrul global:



caracterizat de constanta globală de echilibru,

$$K = \frac{[MA^{n+}][M^{n+}]}{[M^{n+}][MA^{n+}]} \quad (2)$$

Înmulțind atât numărătorul cât și numitorul din raportul care definește constanta K, cu concentrația de echilibru a ligandului [A], din (2) rezultă:

$$K = \frac{[MA^{n+}][M^{n+}][A]}{[M^{n+}][MA^{n+}][A]} = \frac{\beta_{MA}}{\beta_{MA}} = S_{M/M}, \quad (3)$$

în care β_{MA} și β_{MA} sunt constantele de stabilitate ale complexelor MA^{n+} și MA^{n+} . Constanta globală K definește însă și selectivitatea sau „constanta de selectivitate” $S_{M/M}$ a ligandului A față de cei doi cationi M^{n+} și M^{n+} .

Sunt posibile trei cazuri care caracterizează un ligand A, din punct de vedere al selectivității sale relative față de cei doi cationi:

- 1) $S_{M/M} > 1$ - ligandul A este selectiv în raport cu cationul M^{n+} , care este complexat preferențial
- 2) $S_{M/M} < 1$ - ligandul A este selectiv în raport cu cationul M^{n+} , care este complexat preferențial
- 3) $S_{M/M} = 1$ - ligandul A este neselectiv, complexând în măsură egală ambii cationi.

Constantele de selectivitate $S_{M/M}$ pentru perechi de cationi dintr-o serie de N cationi cu un ligand unic sunt

* email: c_luca@chim.upb.ro

mărimi foarte utile în proiectarea de metode diverse de analiză pentru unul dintre acești cationi în prezența celorlalți, cu predicția eventualelor interferențe ale acestora. Acest aspect face importantă cunoașterea constantelor $S_{M/M'}$, care pot fi, fie calculate când se cunosc constantele de stabilitate β , fie determinate experimental.

Determinarea experimentală a constantelor de selectivitate este posibilă atunci când există o metodă analitică de acces la concentrația de echilibru a unuia dintre cationii metalici din seria de cationi, de exemplu $[M^{n+}]$. Determinând astfel $[M^{n+}]$ pentru soluții cu concentrații totale ale tuturor partenerilor inițiali $C_A, C_{M^{n+}}, C_{M'}^{n+}$ și scriind bilanșurile concentrațiilor de echilibru pentru toți acești parteneri, se pot evalua toate concentrațiile de echilibru din relația de tip (3) și calcula astfel constantele $S_{M/M'}$ pentru perechile de cationi din seria studiată păstrând cationul M^{n+} ca factor comun. Cationul de referință M^{n+} , ales ca factor comun în echilibrul (1), a fost Ag^+ ale cărui concentrații de echilibru $[Ag^+]$ se determină potențio-metric cu un electrod de argint metallic. Au fost astfel determinate constantele de selectivitate $S_{Ag/M}$ ($M = UO_2^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}$) din care s-au calculat apoi, aplicând relația (4), constantele de selectivitate de tip $S_{M/M'}$ ($M = UO_2^{2+}, Pb^{2+}$, iar $M' = Cd^{2+}, Cu^{2+}$).

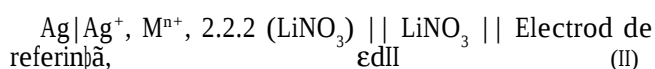
$$S_{M/M'} = \frac{S_{Ag/M}}{S_{Ag/M'}} = \frac{\beta_{M'A}}{\beta_{MA}} \quad (4)$$

În lucrare se studiază pe această cale selectivitatea criptandului 2.2.2 în formarea criptaților de $UO_2^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+$.

Acest studiu asupra selectivității criptandului 2.2.2 pentru complexarea cationilor din grupul indicat mai sus, a condus în final la instituirea de metode titrimetrice bazate pe potențiometrul competitivă pentru determinarea cationilor UO_2^{2+} și Pb^{2+} în prezență de Cd^{2+} și Cu^{2+} .

Partea experimentală

Pentru a determina constantele $S_{Ag/M'}$ prin intermediul măsurării concentrației de echilibru $[Ag^+]$, s-au construit următoarele celule electrochimice:



Tensiunile electromotoare ale acestor două celule sunt:

$$E_I = E_{ref} - (E^\circ_{Ag|Ag^+} + 0,059 \log C_{Ag^+}) + \varepsilon_{dI}, \quad (5)$$

$$E_{II} = E_{ref} - (E^\circ_{Ag|Ag^+} + 0,059 \log [Ag^+]) + \varepsilon_{dII}, \quad (6)$$

unde:

- C_{Ag^+} este concentrația totală de Ag^+ , egală în ambele celule (I) și (II);

- $[Ag^+]$ este concentrația de echilibru a cationului Ag^+ rămasă în celula II la un anumit stadiu de complexare a cationilor Ag^+ și M^{n+} cu criptandul 2.2.2 introdus în celula II;

- E_{ref} este potențialul electrodului de referință (electrod saturat de calomel cu dublă joncțiune $LiNO_3 || KCl$ - saturat);

- $E^\circ_{Ag|Ag^+}$ este potențialul standard al electrodului $Ag|Ag^+$;

- ε_{dI} și ε_{dII} sunt potențialele de joncțiune în celulele (I) și (II);

- iar $0,059 = \frac{2,303RT}{F}$ la $25^\circ C$.

F

Pentru a evita difuzia ionilor Cl^- în soluțiile celulelor (I) și (II) unde este prezent ionul Ag^+ s-a utilizat o dublă joncțiune $LiNO_3 || KCl$ (saturat) a electrodului de referință. Joncțiunea dintre electrodul de referință și soluțiile studiate precum și tăria ionică ($\mu = 0,1$) a acestor soluții au fost realizate cu $LiNO_3$, cationul Li^+ fiind practic inactiv față de criptandul 2.2.2. În aceste condiții potențialele de joncțiune ε_{dI} și ε_{dII} sunt practic egale și prin urmare tensiunea reziduală de joncțiune: $(\varepsilon_{dII} - \varepsilon_{dI}) \approx 0 V$.

Din (5) și (6):

$$\Delta E = (E_I - E_{II}) = 0,059 \log \frac{C_{Ag^+}}{[Ag^+]} \quad (7)$$

Cu ajutorul acestor celule au fost efectuate serii de determinări ale tensiunilor electromotoare E_I și E_{II} pentru soluții de diverse concentrații $C_A, C_{Ag^+}, C_{M^{n+}}$, la $25^\circ C$ și tărie ionică constantă $\mu = 0,1$ (asigurată cu $LiNO_3$).

Algoritmul de calcul al constantei $S_{Ag/M}$ a fost asemănător celui folosit într-o lucrare anterioară pentru determinarea constantelor de stabilitate β_M [7, 8], la care s-a adăugat calculul concentrațiilor de echilibru $[M^{n+}]$, și $[M(2.2.2)^{n+}]$, din bilanșul:

$$C_M = [M^{n+}] + [M(2.2.2)^{n+}]$$

scris sub forma:

$$[M^{n+}] = C_M - [M(2.2.2)^{n+}], \quad (8)$$

$$\text{în care } [M(2.2.2)^{n+}] = C_{2.2.2} - [Ag(2.2.2)^{n+}] - [2.2.2] \quad (9)$$

Ultimul pas al programului de calcul este evaluarea constantei $S_{Ag/M}$ din relația (3), în care M^{n+} este Ag^+ .

Rezultate și discuții

Logaritmiile constantelor $S_{Ag/M}$, determinate pentru criptații $M(2.2.2)^{n+}$ ($t = 25^\circ C$ și tărie ionică $\mu = 0,1 M$) se regăsesc în tabelul 1.

Constantele $S_{Ag/M}$ reprezintă selectivitatea criptandului 2.2.2 pentru un cation M^{n+} din serie în raport cu cationul de referință Ag^+ . Din valorile $S_{Ag/M}$ prezentate în tabelul 1. rezultă că ligandul 2.2.2 este selectiv în complexarea cationilor Pb^{2+} și UO_2^{2+} și neselectiv în complexarea cationilor Cd^{2+} și Cu^{2+} .

Cu ajutorul constantelor $S_{Ag/M}$ s-au calculat apoi valorile constantelor relative de selectivitate $S_{M/M'}$ ale criptandului 2.2.2 pentru diverse perechi de cationi M și M' din seria studiată utilizând relația (4) sub formă logaritmică:

$$\log S_{M/M'} = \log S_{Ag/M} - \log S_{Ag/M'} \quad (10)$$

Constantele de selectivitate $S_{Ag/M}$ și $S_{M/M'}$ constituie mărimi care permit proiectarea unor noi metode de determinare a cationilor din seria studiată prin potențiometrie competitivă, implicit stabilirea interferențelor posibile în aceste metode.

În tabelele 2 și 3 sunt date valorile constantelor de selectivitate $S_{M/Pb}$ și respectiv $S_{M/UO_2^{2+}}$.

Aplicații în titrimetria potențio-metrică. Determinarea cationului de Pb^{2+} .

Criptatul $Pb(2.2.2)^{2+}$ formându-se înaintea criptatului de referință $Ag(2.2.2)^+$ așa cum rezultă din valoarea selectivității, $\log S_{Ag/Pb} = -0,79$ (tabelul 1), conduce la concluzia că Pb^{2+} se va putea titra prin potențiometrie competitivă în raport cu cuplul de referință $Ag^+ | Ag(2.2.2)^+$. Această concluzie a fost verificată experimental prin procedeul care urmează.

Tabelul 1
CONSTANTELE DE SELECTIVITATE $S_{Ag/M}$ PENTRU CRIPTANDII M(2.2.2)ⁿ⁺
($\mu = 0,1 \text{ M}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

Cation	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	UO ₂ ²⁺
log $S_{Ag/M}$	-0,79	2,22	2,28	-0,90

Tabelul 2
CONSTANTELE DE SELECTIVITATE $S_{M/Pb}$ (M= Cu²⁺, Cd²⁺, UO₂²⁺)

Pb ²⁺	M	log $S_{Ag/M}$	log $S_{Ag/Pb}$	log $S_{M/Pb}$	Titrare posibilă
Pb ²⁺	Cu ²⁺	2,28	-0,79	3,07	+
Pb ²⁺	Cd ²⁺	2,22	-0,79	3,01	+
Pb ²⁺	UO ₂ ²⁺	-0,90	-0,79	-0,11	-

Tabelul 3
CONSTANTELE DE SELECTIVITATE $S_{M/UO_2^{2+}}$ (M= Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺)

UO ₂ ²⁺	M	log $S_{Ag/M}$	log $S_{Ag/UO_2^{2+}}$	log $S_{M/Pb}$	Titrare posibilă
UO ₂ ²⁺	Cu ²⁺	2,28	-0,90	3,18	+
UO ₂ ²⁺	Cd ²⁺	2,22	-0,90	3,12	+
UO ₂ ²⁺	Pb ²⁺	-0,79	-0,90	0,11	-

La adăugarea criptandului 2.2.2 în celula II în care sunt prezenți cationul Ag⁺ (ce aparține sistemului indicator) și cationul Pb²⁺ ce urmează a fi determinat, cationul Pb²⁺ va fi complexat cantitativ înaintea începerii complexării cationului Ag⁺. Întrucât concentrația Ag⁺ rămâne practic constantă în timpul complexării Pb²⁺, tensiunea electromotoare a celulei II variază nesemnificativ. Se constată o puternică variație a t.e.m în momentul începerii complexării cationului Ag⁺. În acest mod s-au obținut curbele de titrare (fig. 2) pentru care volumul de echivalență corespunde cantității de criptand 2.2.2 echivalente cu suma ($C_{Ag^+} + C_{Pb^{2+}}$).

Rezultatul analizei se calculează cu ajutorul relației:

$$C_{Pb^{2+}} = \frac{(C_{2.2.2} V_e - V_p C_{Ag^+})}{V_p} \quad (11)$$

în care:

V_e = volumul de echivalență corespunzător sumei ($C_{Ag^+} + C_{Pb^{2+}}$);

V_p = volumul probei titrate;

$C_{2.2.2}^p$ = concentrația soluției de titrant (criptand 2.2.2);

$C_{Ag^{2+}}$ = concentrația cunoscută de Ag⁺ din celula II;

$C_{Pb^{2+}}$ = concentrația de Pb²⁺ care se determină.

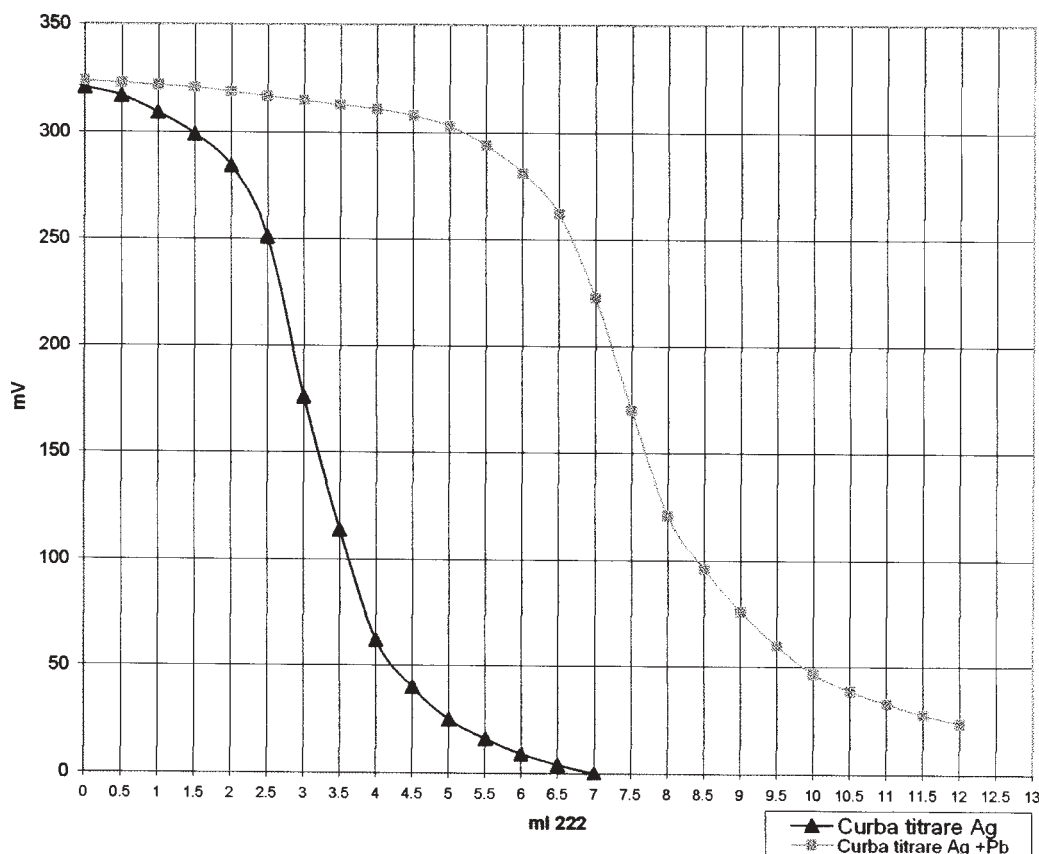


Fig.2 Curba de titrare a cationilor Ag⁺ și respectiv Pb²⁺ cu criptandul 2.2.2

$C_{Pb^{2+}} = 3,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$,
 $C_{2.2.2} = 1,748 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Tabelul 4

REZULTATELE DETERMINĂRIILOR DE Pb^{2+} ÎN ABSENȚA SAU PREZENȚA UNUI CATION M^{n+} (Cu^{2+} , Cd^{2+}) LA DIVERSE CONCENTRAȚII PRIN POTENȚIOMETRIE COMPETITIVĂ CU CELULA II $V_p = 20 \text{ cm}^3$

Proba	C_M^{n+} mol/dm ³	C_{Pb}^{2+} (luat în analiză)		C_{Pb}^{2+} (determinat)		Eroare (%)
		mol/dm ³	mg/dm ³	mol/dm ³	mg/dm ³	
1	-	$1,04 \cdot 10^{-4}$	21,55	$1,056 \cdot 10^{-4}$	21,9	+1,62
2	-	$2,08 \cdot 10^{-4}$	43,1	$2,107 \cdot 10^{-4}$	43,65	+1,28
3	-	$3,12 \cdot 10^{-4}$	64,65	$3,06 \cdot 10^{-4}$	63,4	-1,93
4	$Cu^{2+} 10^{-3}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	82,01	$3,93 \cdot 10^{-4}$	81,43	-0,66
5	$Cu^{2+} 3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-4}$	86,2	$4,20 \cdot 10^{-4}$	87,03	+0,96
6	$Cu^{2+} 10^{-4}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	82,01	$3,88 \cdot 10^{-4}$	80,4	-1,98
7	$Cu^{2+} 3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	82,01	$3,87 \cdot 10^{-4}$	80,2	-2,2
8	$Cd^{2+} 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-4}$	86,2	$4,10 \cdot 10^{-4}$	84,96	-1,45
9	$Cd^{2+} 3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-4}$	86,2	$4,14 \cdot 10^{-4}$	85,79	-0,41
10	$Cd^{2+} 10^{-4}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	82,01	$3,85 \cdot 10^{-4}$	79,78	-2,64
11	$Cd^{2+} 3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,16 \cdot 10^{-4}$	86,2	$4,22 \cdot 10^{-4}$	87,44	+1,47

În toate determinările efectuate, concentrația de Ag^+ a fost de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, iar volumul de echivalență V_e a fost calculat cu procedeul dublei diferențieri [12]. Rezultatele obținute pentru determinarea cationului Pb^{2+} , în domeniul de concentrații de 10^{-4} mol/dm^3 sunt date în tabelul 4.

Determinarea cationului Pb^{2+} în prezența cationilor Cu^{2+} și respectiv Cd^{2+}

Cationii Cu^{2+} și Cd^{2+} nu pot fi determinați prin potențimetrie competitivă cu criptandul 2.2.2, formarea complexului având loc după complexarea întregii cantități de Ag^+ , electrodul indicator devenind inactiv.

Aceste afirmații rezultă din valorile selectivităților ($\log S_{Cu/Pb} = 3,07$; $\log S_{Cd/Pb} = 3,01$, $\log S_{Ag/Pb} = -0,79$).

Pe această bază cationii de Pb^{2+} pot fi determinați în prezența de Cu^{2+} sau Cd^{2+} prin potențimetrie competitivă, rezultate verificatoare fiind date în tabelul 4. S-au folosit soluții de azotat de cupru respectiv cadmiu la diferite concentrații. Cationul UO_2^{2+} interferează la titrarea de Pb^{2+} deoarece cei doi cationi sunt complexați practic simultan ($S_{Ag/Pb} = -0,79$ și $S_{Ag/UO_2} = -0,90$).

Determinarea cationului UO_2^{2+}

Criptatul $UO_2(2.2.2)^{2+}$ se formează înaintea criptatului de referință $Ag(2.2.2)^+$. Acest lucru se poate constata și din valoarea selectivității, $\log S_{Ag/UO_2} = -0,90$ (tabelul 1) și conduce la concluzia că UO_2^{2+} se va putea titra prin potențimetrie competitivă în raport cu cuplul de referință $Ag^+ | Ag(2.2.2)^+$. Această concluzie a fost verificată experimental prin procedeul care urmează.

Mergând pe același principiu și folosind aceleași condiții ca în cazul determinării cationului Pb^{2+} a fost determinat cationul UO_2^{2+} . Curbele de titrare au alură similară celor din figura 2. Modul de calcul a fost de asemenea identic ca în cazul precedent. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 5.

Determinarea cationului UO_2^{2+} în prezența cationilor Cu^{2+} și respectiv Cd^{2+}

Așa cum arată datele din tabelul 3, cationii Cu^{2+} și Cd^{2+} se titrează mult în urma cationului Ag^+ și de asemenea în urma cationului UO_2^{2+} . Aceste afirmații rezultă din valorile selectivităților ($\log S_{Cu/UO_2} = 3,18$; $\log S_{Cd/UO_2} = 3,12$; $\log S_{Ag/UO_2} = -0,90$).

Astfel a putut fi determinat prin potențimetrie competitivă cationul UO_2^{2+} în prezența Cu^{2+} , respectiv, Cd^{2+} . Rezultatele acestor determinări sunt prezentate în tabelul 5. Cationul Pb^{2+} interferează la titrarea de UO_2^{2+} deoarece cei doi cationi sunt complexați practic simultan ($S_{Ag/Pb} = -0,79$ și $S_{Ag/UO_2} = -0,90$).

Reactivi, soluții și aparatură

Criptandul 2.2.2 a fost de proveniență Merck, de puritate >99%. Acesta nefiind o substanță etalon, soluțiile sale, au fost determinate în raport cu o soluție volumetrică de $AgNO_3$ (Merck).

Deoarece criptatul $Ag(2.2.2)^+$ este un complex stabil ($\log \beta_1 = 9,85$) [13], celula II a permis titrarea potențimetrică a unei soluții de $AgNO_3$ (etalon) de concentrație C_{AgNO_3} cu o soluție de criptand 2.2.2 a cărei concentrație $C_{2.2.2}$ trebuie determinată. Curbele de titrare astfel obținute în

Tabelul 5

REZULTATELE DETERMINĂRIILOR DE UO_2^{2+} ÎN ABSENȚA SAU PREZENȚA UNUI CATION M^n (Cd^{2+} , Cu^{2+}) LA DIVERSE CONCENTRAȚII PRIN POTENȚIOMETRIE COMPETITIVĂ CU CELULA II $V_p = 20 \text{ cm}^3$

Proba	C_M^{n+} mol/dm ³	$C_{UO_2^{2+}}$ (luat)		$C_{UO_2^{2+}}$ (determinat)		Eroare (%)
		mol/dm ³	mg/dm ³	mol/dm ³	mg/dm ³	
1	-	$2,56 \cdot 10^{-4}$	69,12	$2,52 \cdot 10^{-4}$	68,04	-1,95
2	-	$3,20 \cdot 10^{-4}$	86,4	$3,27 \cdot 10^{-4}$	88,29	+2,18
3	-	$2,88 \cdot 10^{-4}$	77,76	$2,83 \cdot 10^{-4}$	76,41	-1,74
4	-	$1,6 \cdot 10^{-4}$	43,2	$1,63 \cdot 10^{-4}$	44,01	+1,88
5	$Cd^{2+} 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	66,96	$2,6 \cdot 10^{-4}$	70,2	+4,83
6	$Cd^{2+} 3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	66,96	$2,52 \cdot 10^{-4}$	68,04	+1,6
7	$Cd^{2+} 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	66,96	$2,6 \cdot 10^{-4}$	70,2	+4,83
8	$Cd^{2+} 3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	66,96	$2,58 \cdot 10^{-4}$	69,66	+4,03
9	$Cu^{2+} 2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	66,96	$2,49 \cdot 10^{-4}$	67,23	+0,48
10	$Cu^{2+} 3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	66,96	$2,44 \cdot 10^{-4}$	65,88	-1,29
11	$Cu^{2+} 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-4}$	68,04	$2,45 \cdot 10^{-4}$	66,15	-2,54
12	$Cu^{2+} 3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-4}$	68,04	$2,49 \cdot 10^{-4}$	67,23	-1,27

celula II au prezentat salturi de potențial de ordinul a 300 mV pentru concentrații C_{AgNO_3} și $C_{2,2,2}$ în domeniul $10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

Rezultatul analizelor a fost calculat cu relația $C_{2,2,2} = C_{\text{AgNO}_3} \cdot V / V_e$, în care V_e este volumul soluției standard de AgNO_3 și V_p volumul de echivalență, calculat prin metoda dublei diferențieri [12]. Erorile asupra concentrației $C_{2,2,2}$ astfel determinate au fost de $\pm 0,2\%$.

Cationii M^{n+} au provenit din azotați de puritate p.a. Merck, concentrațiile soluțiilor stoc fiind determinate, de la caz la caz, gravimetric sau titrimetric. Soluția de LiNO_3 a fost preparată prin cântărire fără să i se determine concentrația, această soluție fiind folosită numai pentru asigurarea unei țării ionice constante ($\mu=0,1$). Toate soluțiile au fost preparate cu apă bidistilată.

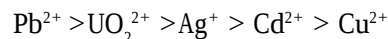
Celulele potențiometrice (I) și (II) au fost de tip Tacussel cu manta de termostatare și echipate cu un electrod de Ag metalic M25Ag (Radiometer - Copenhagen) și un electrod ECS cu dublă joncțiune LiNO_3 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) || KCl (saturat). Temperatura de lucru a fost de $25^\circ\text{C} \pm 0,1$ realizată cu un termostat de tip FA-90 (Falc Instruments-Italia).

Măsurările t.e.m. ale celulelor (I), (II) și (III) au fost realizate cu un microprocesor pH-metru de tip HI 9321400 (Hanna Instruments - Italia) cu o precizie de $\pm 0,1 \text{ mV}$.

Concluzii

Determinarea experimentală a constantelor de selectivitate $S_{\text{Ag/M}}$ care reprezintă selectivitatea criptandului 2.2.2 pentru un cation M^{n+} în raport cu cationul de referință Ag^+ (3) a avut ca scop calcularea selectivităților $S_{\text{M/M'}}$ – aceste constante au permis proiectarea metodelor de determinare a cationilor studiați prin potențiometrie competitivă, implicit stabilirea interferențelor posibile în aceste metode.

Determinarea constantelor $S_{\text{M/M'}}$ a permis stabilirea succesiunii formării în soluție a acestor criptați în funcție de concentrația criptandului 2.2.2 în ordinea:



Această succesiune explică posibilitatea determinării prin potențiometrie competitivă a cationilor Pb^{2+} sau UO_2^{2+} în prezența cationilor Cd^{2+} și Cu^{2+} .

Cationii Cd^{2+} , Cu^{2+} nu au putut fi determinați, din cauza stabilității mici a criptaților lor, din același motiv ei nu interferă la determinările de Pb^{2+} și de UO_2^{2+} .

Au fost elaborate metode titrimetrice de determinare a cationilor Pb^{2+} , UO_2^{2+} prin potențiometrie competitivă. Pentru aceste metode s-au stabilit condițiile de aplicabilitate precum și interferențele posibile.

Bibliografie

1. LEHN, J.M., Acc. Chem. Res., **11**, 1978, p. 49
2. DIETRICH, B., LEHN, J.M., SAUVAGE, J.P. și BALANZAT, J., Tetrahedron **29**, 1973, p. 1629
3. LEHN, J.M., Sauvage, J. P., J. Am. Chem. Soc., **97**, 1975
4. LEHN, J.M., SAUVAGE, J.P., Chem. Commun., 1971, p. 440
5. LEHN, J.M., Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives, VCH, Weinheim, May 1995
6. LUCA, C., TÂNASE, I., JOSCEANU, A.M., Aplicații ale Chimiei Supramoleculare, Editura Tehnică, 1996
7. BĂDESCU, V. R., Aplicații analitice ale liganzilor macrociclici, Teză de doctorat, Universitatea Politehnica București, 2006
8. BĂDESCU, V.R., LUCA, C., Rev. Chim. (București), **57** nr. 9, 2006, p. 915
9. BĂDESCU, V.R., LUCA, C., Rev. Chim. (București), **56** nr. 8, 2005, p. 785
10. ZOLGHARENEIN, J., AZIMI, G., HABIBI M., Polish. J. Chem., **78**, 2004, p. 795
11. SHAMSIPUR, M., ZOLGHARENEIN, J., J. Incl. Phenom., **40**, 2001, p. 141
12. JULEAN, I., ROTĂRESCU, A., Chimie analitică, Editura Mirton, 1997, p. 317
13. KOLTHOFF, I. M., Anal. Chem., **51**, 5 1R, 1979

Întriat în redacție: 3.04.2007

CUPRINS

V.R.Bădescu, Aurelia Ȑâr, C.Luca

Selectivitatea criptandului 2.2.2. în formarea de criptați ai unei serii de cationi metalici.
Aplicații în titrimetria potențimetrică.....861

Maria Negoiu, Sonia Mihai, S. Neagoe, O. Pântea

Combinații complexe ale Co(II), Cd(II), Pd(II), Rh(III) și Pt(IV) cu tiuram.....866

Al. Szep, Maria Harja

Studiul absorbției dioxidului de sulf în suspensii de carbonat de calciu rezidual.....870

Rodica Liana Mărginean

Studiul modificărilor aminoacizilor excitatori în boli neurologice prin analiza HPLC.....875

I.Sandu, C.Luca, Irina Crina Anca Sandu, Viorica Vasilache

Autentificarea picturilor vechi de ^oevalat prin identificarea materialelor din straturile policrome.
I.Analiza gaz-cromatografică.....879

Tatiana Oncescu, Simona Rădulescu

Influența tăriei ionice asupra interacțiunilor între violamicină B1 și ADN.....887

Mihaela Alua^o, Codruța Ȑoica, A.Gyeresi, Cristina Dehelean, S.Simon

Analiza fizico-chimică a complexelor binari ai furosemidului și β-ciclodextrinei
metilați aleatori.....891

Al.Cecal, Anca, Irena Bălan, Nicoleta Melniciuc Puica, K. Popa, D. Ȑâmpu

Investigarea radiocinetică a procesului de cristalizare din soluții apoase
folosind reflexia cu raze beta.....895

M.Contineanu, Ana Neac^ou, Iulia Contineanu

Cinetica dispariției termice a radicalilor formați la iradierea acidului
γ-aminobutiric (γ AMB).....899

Th.Lupa^ocu, M.Ciobanu, Nina Ȑîmbaliuc

Adsorbția amestecurilor de coloranți și substanțe tensioactive din soluții apoase pe cărbuni activi.....905

Nicoleta-Gabriela Hădărugă, D-I. Hădărugă, A.Rivi^o, V. Păunescu,

Corina Costescu, Alfa Xenia Lupea

Nanoparticule bioactive. Uleiuri esențiale din plante din familia *Lamiaceae* cu β Ciclodextrină.....909

Ligia Stoica, Ioana Lăcătu^ou, Florea Cocu

Separarea Cu(II) din soluții apoase diluate prin flotajie ionică cu colector
2-hidroxi-5-nonilbenzaldoximă.....915

B.Tutunaru, Adriana Pătru Samide, M.Preda

Studiul coroziunii oțelului inoxidabil 316L în condiții cvasibiologice.....923

Adina Segneanu, M. Milea, V. Badea, C.Csunderlik

Utilizarea carbonaților mic^oti de N-succinimidil la protejarea grupelor amino
din amine și aminoacizi.....927

M.Niculescu, Raluca Dumitru, Angela Magda, G. Bandur, Eugen Ȑi^ou

Noi metode de obținere a unor acizi carboxilici prin reacții de oxidare a polioliilor cu
azotați de metale(II).I.Reacții de oxidare a 1,2-propandiolului cu azotați de metale(II).....932

Rodica Gușă, Corina Ilie, Gabriela Putină, Doina Nănău-Andreescu, Simona Negre^o, M. T. Căproiu

Compuși cu potențială activitate antidiabetică/antiobezitate din clasa receptorilor agoniști
beta-3-adrenergici.....937

Liliana I^ofan, ^at. Tomas, Cristina Pop, C.Boscornea, Roxana Mocanu-Ionescu	
Sinteza ^o i caracterizarea unei serii de derivați de tetrahidrazono-ftalocianine condensate cu diverse aldehide aromatice.....	941
^atefania-Felicia Bărbuceanu, Gabriela Laura Almăjan, Ioana ^aaramet, B. Drăghici	
Sinteza ^o i caracterizarea unor noi N ¹ -[(arilsulfonil)benzoil]-N ⁴ -3-metoxifenil-tiosemicarbazide ^o i a produ ^o ilor lor de ciclizare dehidratanta.....	945
D. Pucu, M. O. Popoviciu, O. Tița, V. Rotărescu, I. Pădurean	
Considerații privind influența utilizării drojdiei active 5 "Agglocompact" asupra procesului de obținere a vinurilor spumante prin metoda clasică "Champenoise"	948
V. Rădișoiu, Luminița Wagner, Alina Rădișoiu, P. Ardeleanu, Violeta Purcar, Viorica Amărieșei	
Cromogeni azometinici derivați ai 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului.....	953
Cristiana Rădulescu, L.Manca, Ana-Maria Hossu, Elena Irina Moater, C. Tăbărașanu-Mihăilă	
Studii privind protecția coloranților cationici derivați de la sistemul heterociclic 2-aminotiazol[4,5-f]indazol folosind absorbantul de UV2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol.....	958
E. Dinç, F. Arslan, D.Băleanu	
Concept experimental ^o i optimizarea analizei spectrale a amestecului din doi componenți.....	964
D. Iga, Silvia Iga, Nicoleta Florentina Predescu, Alina Nicolescu	
Sinteza ^o i separarea prin tritilarea a doi izomeri 1,2-3,4-di-O-izopropiliden- α -d-galactofuranosid ^o i 1,2-3,4-di-O-izopropiliden- α -d-galactopiranosid.....	969
Maria-Marcela Bârlea, C. Cincu, G. Marton, ^at. Tomas, L. Silvestro	
Coloranți benzotiazolici acizi pentru vopsirea suporturilor proteice.....	972
C. Predescu, Ecaterina Matei, N. Avram	
Elemente de management bazat pe conceptul BAT al apelor reziduale generate în procesele chimico-industriale	978
T. Jugănar, C. Ionescu, D. Bomboș, Mihaela Bomboș, V. Matei	
Studiul procesului de hidrogenare a unor hidrocarburi aromatice pe catalizatori pe bază de zeolit Zn-H-ZSM-5.....	983
Maria-Magdalena Bobu, I. Siminiceanu, Elsa Lundanes	
Mineralizarea monuronului ^o i a izoproturonului în apă printr-un proces heterogen foto-Fenton.....	988
S. Neacșu, C. Trifan, M. Albușescu, Renata Rădulescu	
Modelarea numerică a transportului lichidului vâscos prin conducte în regim neizoterm.....	992
Cornelia Moșoc, A. L. Păun, V-P-Păun	
Comportamentul feronematic sub influența câmpurilor electrice ^o i magnetice.....	996
Adina Negrea, V. Pode, P. Negrea, A. Iovi, Lavinia Lupa, Mihaela Ciopec, G. Moșoarcă	
Studii asupra procesului de eliminare prin precipitare-coagulare a ionului fosfat Modelarea procesului.....	999
<i>Scurte Comunicări</i>	
Alina-Mihaela Hanu, Shiquan Liu, Vera Meynen, Pegie Cool, Eveline Popovici, Ethienne F. Vansant	
Considerații structurale privind obținerea catalizatorilor VO _x -MCM-41 prin metoda dispersării moleculare controlate.....	1004
<i>Noutăți</i>	
Benzine cu bioetanol.....	1008

CONTENTS

V. R. Badescu, Aurelia Tar, C.Luca

Selectivity of 2.2.2. Cryptand in the Formation of Cryptates of a Series of Metallic Cations
Applications in Potentiometric Titrmetry.....861

Maria Negoiu, Sonia Mihai, Stelian Neagoe, O. Pantea

Co(II), Cd(II), Pd(II), Rh(III) and Pt(IV) Complex Combinations with Thiuram.....866

Al.Szep, Maria Harja

Sulphur Dioxide Absorption Study in Residual Calcium Carbonate Suspension.....870

Rodica Liana Marginean

Study on the Changes of Excitatory Aminoacids in Neurological
Disorders through HPLC Method.....875

I. Sandu, C. Luca, Irina Crina Anca Sandu, Viorica Vasilache

Old Paintings Authentication through the Identification of the Polychrome Layers Materials
I. Gas-cromatography Analyse.....879

Tatiana Oncescu, Simona Radulescu

Ionic Strength Effect on Violamycin B1-DNA Interactions.....887

Mihaela Aluas, Codruta Soica, A. Gyeresi, Cristina Dehelean, S. Simon

Physico-Chemical Analysis of Binary Complexes of Furosemide and
Randomly Methylated β -Cyclodextrin891

Al. Cecal, Anca Irena Balan, Nicoleta Melniciuc- Puica, K. Popa, D. Tampu

Radiokinetic Investigation on the Crystallization Process from
Aqueous Solutions using β -Rays Backscattering.....895

M. Contineanu, Ana Neacsu, Iulia Contineanu

The Kinetics of Thermal Annealing of Radicals by Irradiation of γ -Aminobutyric Acid(γ AMB).....899

T. Lupascu, M. Ciobanu, Nina Timbaliuc

Adsorption of Mixed Dyes and Tensioactive Substances from Aqueous Solutions
on Active Coals.....905

Nicoleta-Gabriela Hadaruga, D-I. Hadaruga, A. Ravis, V. Paunescu, Corina Costescu, Alfa Xenia Lupea

Bioactive Nanoparticles. Essential Oils from *Lamiaceae* Family Plants / β -Cyclodextrin.
Supramolecular Systems.....909

Ligia Stoica, Ioana Lacatusu, Florea Cocu

Cu(II) Separation from Aqueous Solutions by Ionic Flotation with 2-Hydroxy-5- Nonyl Benzaldoxime
Collector.....915

B.Tutunaru, Adriana Patru Samide, M.Preda

Study of 316L Stainless Steel Corrosion in Cvasibiological Conditions.....923

Adina Segneanu, Marius Milea, V.Badea, C. Csunderlik

Using of N-Succinimidil Mixed Carbonates to Protect Amino Groups from
Amin and Amino-Acids.....927

M. Niculescu, Raluca Dumitru, Angela Magda, G. Bandur, E. Sisu

New Methods to Obtain Carboxylic Acids by Oxidation Reactions of Polyols with Metal (II) Nitrates
I.Oxidation Reactions of 1.2.Propandiol with Metal (II) Nitrates.....932

Rodica Guta, Corina Ilie, Gabriela Putina, Doina Nanau Andreescu, Simona Negres, M.T. Caproiu

Potential Antidiabetic/Antiobesity Compounds from the Beta-3-Adrenergic
Receptors Agonists Class.....937

Liliana Isfan, St. Tomas, Cristina Pop, C. Boscornea, Roxana Mocanu-Ionescu

Synthesis and Characterisation of a Series of Tetrahydrazono-Phtalocyanine Derivatives by
Condensation with Various Aromatic Aldehydes.....941

Stefania-Felicia Barbuceanu, Gabriela Laura Almajan, Ioana Saramet, B. Draghici Synthesis and Characterisation of New N'-[(Arylsulphonyl)]Benzoyl-N-3-Methoxyphenyl- Thiosemicarbazides and their Products of Dehydratant Cyclization.....	945
D. Tucu, M. O. Popoviciu, O. Tita, V. Rotarescu, I. Padurean Study Regarding the Influence of Active Yeast 5 „Agglocompact” in the Process of Sparkling Wines Production using the Classis „Champenoise” Method	948
V. Raditoiu, Luminita Wagner, Alina Raditoiu, P. Ardelean, Violeta Purcar, Viorica Amariutei Azomethinic Cromogens Derivatives of 2-(4-Amino-Benzenosulphonyl)-Ethanol.....	953
Cristiana Radulescu, L. Manea, Ana-Maria Hossu, Elena Irina Moater, C. Tarabasanu-Mihaila Studies Concerning the Protection of Cationic Dyes Derivatives of Heterocyclic 2-Aminothiazole [4,5-f]Indazole System using UV 2-(2'-Hydroxy-5-Methyl-3'-Sulphophenyl)-Benzotriazole.....	958
E. Dinç, F. Arslan, D. Baleanu Experimental Design and Optimization for the Spectral Analysis of Two-Component Mixture.....	964
D. P. Iga, Silvia Iga, Nicoleta Florentina Predescu, Alina Nicolescu Synthesis and Separation by Tritylation of Two Isomers: 1,2-5,6-di-O-Isopropylidene- α -d- Galactofuranoside and 1,2-3,4-di-O-Isopropylidene- α -d-Galactopyranoside.....	969
Maria-Marcela Tarlea, C. Cincu, G. Marton, St. Tomas, L. Silvestro Acid Benzotriazole Dyes used to Dye the Protein Supports.....	972
C. Predescu, Ecaterina Matei, N. Avram Management Elements Based on the BAT Concept of the Residual Waters from the Chemical-Industrial Processes.....	978
T. Juganaru, C. Ionescu, D. Bombos, Mihaela Bombos, V. Matei Study of Hydrogenation Process of Some Aromatic Hydrocarbons on Zn-H-ZSM-5 Catalytic Support	983
Maria-Magdalena Bobu, I. Siminiceanu, Elsa Lundanes Monuron and Isoproturon Mineralization in Water by a Heterogeneous Photo-Fenton Process.....	988
S. Neacsu, C. Trifan, M. Albulescu, Renata Radulescu Numerical Model of Crude Oil Non-Isoterm Transport through Pipelines.....	992
Cornelia Motoc, A. L. Paun, V-P Paun Behaviour of Ferronematics under Electric and Magnetic Fields.....	996
Adina Negrea, V. Pode, P. Negrea, A. Iovi, Lavinia Lupa, Mihaela Ciopec, Giannin Mosoarca Study Concerning Phosphate Ions Removal Using the Method of Precipitation-Coagulation Process Modelling.....	999
<i>Short Communications</i>	
Alina-Mihaela Hanu, Shiquan Liu, Vera Meynen, Pegie Cool, Eveline Popovici, Ethienne F. Vansant Influence of MCM-41 Silanol Number on Vanadia Deposition by Molecular Designed Dispersion Method.....	1004
<i>News</i> <i>Gasoline with Bioethanol</i>	1008

