

## STUDIUL POTENȚIOMETRIC ȘI SPECTROFOTOMETRIC ÎN SISTEMUL $\text{Cu}^{2+}$ — GLUTAMAT

T. Goina, Maria Olariu, Alexandrina Oșan

Formarea complexului colorat solubil al cuprului cu acidul glutamic a fost sesizată cu ani în urmă de *Li* și *Doody* (1). Constantele de formare relativ mici sînt raportate în colecția lui *Sillen* (2).

Pe noi ne-a atras acest sistem pentru a valida o nouă metodă de cercetare, o completare a metodei Bjerrum, pe de o parte, și a aplica metoda soluțiilor corespondente, pe de altă parte (3).

După cum este cunoscut, metoda Bjerrum (4), de determinare a constantelor de formare în trepte a complexilor pleacă din mediu acid și titrează ligandul liber, respectiv amestecul de generator de complex cu ligandul în exces.

Este știut că unii liganzi sînt în general puțin solubili în apă, astfel că varianta originală a lui Bjerrum nu se pretează întotdeauna la cercetarea acestor sisteme.

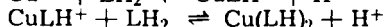
Pentru aceasta am modificat metoda în felul următor: se dizolvă ligandul într-un exces cunoscut de bază și se titrează cu soluție de acid clorhidric. Se procedează în mod identic și pentru amestecul ligand-generator de complex. Prin complexarea cu ionul metalic se eliberează un surplus de aciditate astfel că la retitrare cu acid clorhidric vom folosi o cantitate mai mică de acid clorhidric. Din această diferență putem calcula numărul mediu de ligand per generator de complex  $\bar{n}$ , respectiv concentrația liberă de ligand la echilibru, și cu aceste perechi se trasează curba de formare.

Am ales acidul glutamic deoarece este solubil în apă, astfel încît am putut utiliza atît metoda clasică a lui Bjerrum cît și varianta propusă de noi.

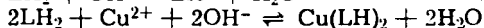
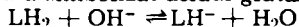
Curba de formare și constantele în trepte pot fi obținute și pe cale spectrofotometrică și pentru determinarea lor am folosit metoda soluțiilor corespondente.

### Partea experimentală

I. a. Studiul potențiomtric prin metoda Bjerrum clasică.  
S-a presupus existența următoarelor echilibre succesive:



(unde prin  $\text{LH}_2$  s-a simbolizat acidul glutamic), respectiv



Concentrația ligandului liber s-a calculat după formula :

$$[\text{L}^{2-}] = \frac{(n_A - n_B) \cdot 1000}{\left( \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right) (v + \Delta v)}$$

unde :  $n_A$  = număr total de moli ligand

$n_B$  = număr total de moli  $\text{Cu}^{2+}$

$K_1$  = constanta întâi de disociere a acidului glutamic

$K_2$  = constanta a doua de disociere a acidului glutamic

$v$  = volumul inițial de soluție luat în lucru

$\Delta v$  = creșterea de volum după fiecare adaos de reactiv titrant ( $\text{OH}^-$  sau  $\text{H}^+$ )

Din curbele de titrare s-au extras valorile necesare trasării curbei de formare corespunzătoare și din aceasta s-au citit constantele de formare redată în tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

	$\text{Cu}^{2+}$ glutamat	Met. Bjerrum clasică	Metoda propusă
$\text{pK}_2$	1/10	2,370	2,345
	1/15	2,230	2,325

În toate probele s-a menținut forța ionică aceeași folosind  $\text{KCl}$  0,2 n atît în metoda clasică cît și în cea propusă de noi.

#### b. Metoda propusă de noi

S-a dizolvat acidul glutamic într-un exces cunoscut de hidroxid de potasiu. O probă alicotă s-a titrat cu  $\text{HCl}$  0,2 n (fig. nr. 1.1), apoi s-a pregătit un amestec în raporturile 1/10 (fig. nr. 1.2) și respectiv 1/15 (fig. nr. 1.3). Din diferențele pe abscisă între curbele de titrare (1—2), respectiv (1—3) se calculează curbele de formare (fig. nr. 2).

Din graficele curbelor de formare se pot citi direct valorile  $\text{pK}_2$ . Valorile obținute sînt date în tabelul nr. 1.

Așa cum reiese din tabel, valorile constantelor de formare concordă între ele.

## II. Studiul spectrofotometric

Curbele de absorbție trasate la Specol (fig. nr. 3), în amestecuri la volum constant cu  $\text{Cu}^{2+}$  — glutamat de sodiu, arată maxime de absorbție la 620 nm și un singur punct izobestic, ceea ce atestă existența unui

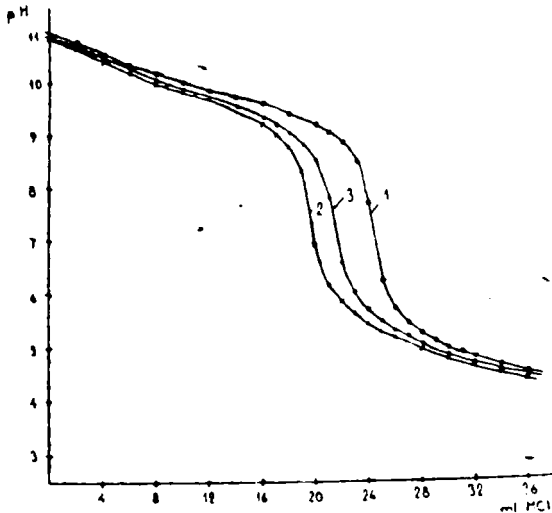


Fig. nr. 1: Titrarea potențimetrică cu  $\text{HCl } 10^{-2}\text{M}$  a 25 ml din soluțiile: 1. Glutamat de sodiu  $10^{-2}\text{M} + \text{KOH } 10^{-2}\text{M} + \text{KCl } 2.10^{-1}\text{M}$ , 2. Glutamat de sodiu  $10^{-2}\text{M} + \text{CuSO}_4 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{KOH } 10^{-2}\text{M} + \text{KCl } 2.10^{-1}\text{M}$ , 3. Glutamat de sodiu  $10^{-2}\text{M} + \text{CuSO}_4 \cdot 6.6.10^{-3}\text{M} + \text{KOH } 10^{-2}\text{M} + \text{KCl } 2.10^{-1}\text{M}$ .

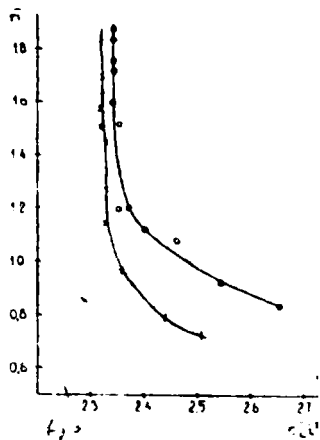


Fig. nr. 2: Curba de formare  
1. Glutamat de sodiu:  $\text{Cu}^{2+} =$   
2. Glutamat de sodiu:  $\text{Cu}^{2+} =$

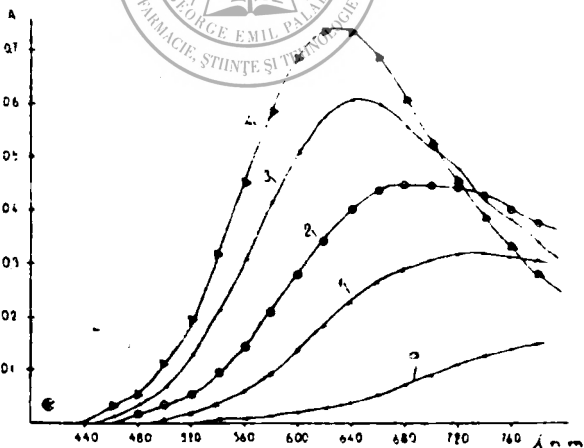


Fig. nr. 3: Spectrele de absorbție ale unor soluții conținând  $\text{CuSO}_4 \cdot 1.5.10^{-2}$  și cantități variabile de glutamat de sodiu. a =  $\text{CuSCl}_2 \cdot 1.5.10^{-2}\text{M}$ ; 1 =  $1.5.10^{-2}\text{M}$ ; 2 =  $3.10^{-2}\text{M}$ ; 3 =  $6.10^{-2}\text{M}$ ; 4 =  $1.2.10^{-1}\text{M}$ .

echilibru între două forme colorate, deci probabil cei doi complecși presupuși anterior.

O curbă de tip Job pe soluții izomolare la 3 lungimi de undă (600, 650, 700 nm) prezintă un maxim aplatizat (fig. nr. 4), ceea ce indică formarea unor complecși nu prea stabili. Extrapolarea porțiunilor liniare duce la raportul  $3L^{2-} : 2Cu^{2+}$ , ceea ce ar putea justifica fie formarea celor doi complecși în proporții egale, sau stoechiometria de reacție:

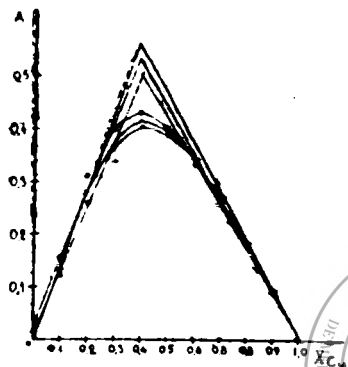
$$3L^{2-} + 2Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2CuL + LH_2 + 2OH^-$$


Fig. nr. 4: Curba seriei izomolare: glutamat:  $Cu^{2+}$   $2.10^{-2}M$  la  $\lambda = 600, 650, 700$  nm.

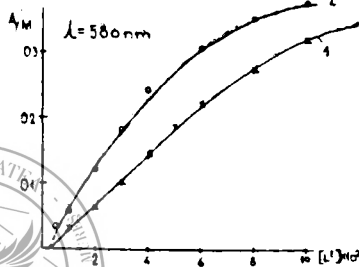


Fig. nr. 5: Curba etalon  $\lambda = 580$  nm continind: 1.  $CuSO_4$   $2.10^{-2}M$ ; 2.  $CuSO_4$   $1.10^{-2}M$ .

Pentru calcularea perechilor de valori  $\bar{n}$  și  $[L^{2-}]$  necesare la construirea curbei de formare am recurs la metoda soluțiilor corespondente.

Pentru aceasta este necesar să măsurăm absorbția optică la o anumită lungime de undă a două serii de soluții cu concentrație diferită dar constantă în serie în ioni de cupru și cantități variabile de ligand. În fig. nr. 5 se prezintă o astfel de curbă la lungimea de undă:  $\gamma = 580$  nm.

Din grafice de acest fel s-au determinat valorile :

$$\bar{n} = \frac{A' - A''}{B' - B''} \text{ și } [L^{2-}] = \frac{B'A'' - B''A'}{B' - B''}$$

unde  $A'$  și  $B'$  sînt concentrațiile de ligand și generator de complex pentru prima serie, iar  $A''$  și  $B''$  pentru cea de-a doua serie. Valorile concentrațiilor  $A'$  și  $A''$  se iau din grafic la aceeași absorbție optică, ceea ce justifică și denumirea de soluții corespondente (avind absorbantă identică).

Două curbe de formare sînt redată în fig. nr. 6. Curbele permit citirea valorilor  $pK_1$ ,  $pK_2$ ,  $pK_3$  și  $pK_4$ . În tabelul nr. 2 sînt redată valorile  $pK$ -urilor obținute.

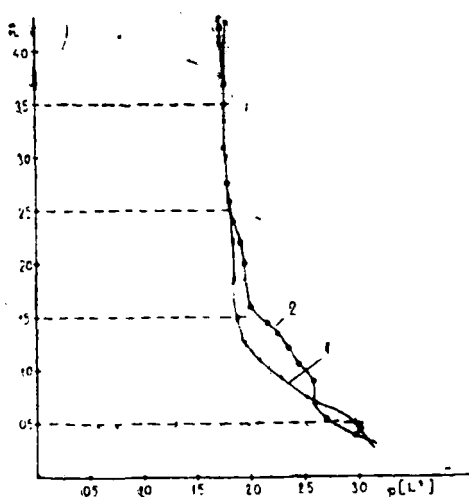


Fig. nr. 6 : Curbele de formare obținute din măsurători spectrofotometrice la : 1.  $\lambda = 560$  nm.;  
2.  $\lambda = 600$  nm.

Tabelul nr. 2

$pK/\lambda$ nm	560	580	600	620	$\overline{pK}$	$\overline{sM}$
$pK_1$	2.99	2.70	2.70	2.85	2.81	0.06
$pK_2$	1.90	2.05	2.07	2.20	2.05	0.06
$pK_3$	1.85	1.70	1.85	1.75	1.78	0.03
$pK_4$	1.77	1.50	1.77	1.45	1.62	0.08

### Concluzii

Rezultatele obținute de noi, atât prin studiul potențimetric (clasic și cel modificat) și cel spectrofotometric concordă bine între ele. Metoda spectrofotometrică explorează un domeniu mai larg de formare a echilibrilor succesive în sistemul studiat.

### Bibliografie

1. Li N. C., Doodg F.: J. Amer. Chem. Soc. (1952), 74, 4148; 2. Sillen L. G., Martell A. E.: Stability Constants of Metal-Ion Complexes, The Chemical Society, London, 1964; 3. Luca C., Enea O.: Determinarea constantelor analitice. Ed. did. și ped., București, 1975, 298; 4. Bjerrum I.: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. P. Hasse and Son, Copenhagen, 1941.

Sosit la redacție : 2 noiembrie 1982

*T. Goina, Maria Olariu, Alexandru Oșan*

## **POTENTIOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC STUDY IN THE SYSTEM OF $\text{Cu}^{2+}$ — GLUTAMATE**

We have studied potentiometrically and spectrophotometrically the equilibria of gradual formation of soluble compounds in the system of glutamic acid —  $\text{Cu}^{2+}$ .

In the potentiometric study we have used both the classical method of Bjerrum and a new variety suggested by us. The spectrophotometric study has been made by the method of correspondent solutions.

The findings for the formation constants of the compounds studied are concordant.

---