

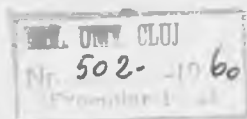


STUDIA
UNIVERSITATUM
VICTOR BABEŞ ET BOLYAI

TOMUS III NR.4

S E R I E S I
FASCICULUS 2
C H E M I A

CLUJ - KOLOZSVAR
1958



COMITETUL DE REDACȚIE :

Redactori responsabili :

Acad. prof. CONSTANTIN DAICOVICIU,
Prof. univ. TAKATS LAJOS.

Membri :

Acad. EMIL PETROVICI, acad. RALUCA RIPAN, prof. univ. PÉTERFI ISTVÁN, membru
corespondent al Acad. R.P.R., prof. univ. EUGEN PORA, membru corespondent al Acad.
R.P.R., prof. univ. CSENDES ZOLTAN, prof. univ. LASZLÓ TIHAMÉR, prof. univ.
MARTON GYULA, prof. univ. ALEXANDRU ROȘCA, conf. VIRGIL CIMPIANU, conf.
FELSZEGHY ÖDÖN, conf. KALLÓS MIKLÓS, conf. IOSIF PERVAIN, lector
ANDREI ROTH.

SZERKESZTŐ BIZOTTSÁG :

Felelős szerkesztők :

CONSTANTIN DAICOVICIU egyetemi tanár, akadémikus,
TAKATS LAJOS egyetemi tanár.

Tagok :

EMIL PETROVICI akadémikus, RALUCA RIPAN akadémikus, PÉTERFI ISTVÁN egyetemi
tanár, az RNK Akadémiájának levelezőtagja, EUGEN PORA egyetemi tanár, az RNK
Akadémiájának levelezőtagja, CSENDES ZOLTÁN egyetemi tanár, LASZLÓ TIHAMÉR
egyetemi tanár, MARTON GYULA egyetemi tanár, ALEXANDRU ROȘCA egyetemi tanár,
VIRGIL CIMPIANU előadótanár, FELSZEGHY ÖDÖN előadótanár, KALLÓS MIKLÓS
előadótanár, IOSIF PERVAIN előadótanár, ANDREI ROTH lektor.

REDACȚIA :

Cluj, Str. 23 August nr. 25

SZERKESZTŐSÉG :

Kolozsvár, Augusztus 23 u. 25

Buletinul Universităților „Victor Babeș” și „Bolyai” din Cluj apare începînd cu anul 1958 sub denumirea de *Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai*, în următoarele serii:

- I. matematică, fizică, chimie;
 - II. geologie, geografie, botanică, zoologie;
 - III. filozofie, economie politică, psihologie, științe juridice;
 - IV. istorie, lingvistică, literatură.
- Fiecare serie apare anual în 2 fascicole.

A kolozsvári Victor Babeș és a Bolyai Tudományegyetem Közleményeinek címe 1958-tól kezdődően *Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai*. Sorozatai:

- I. matematika, fizika, kémia;
 - II. geológia, földrajz, növénytan, állattan;
 - III. filozófia, politikai gazdaságtan, lélektan, jogtudomány;
 - IV. történet-, nyelv- és irodalomtudomány.
- Minden sorozatban évenként két füzet jelenik meg.

Вестник университетов имени Виктора Бабеша и Бойяи города Клужа начиная 1958 года, появляется под названием *Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai* следующих сериях.

- I. математика, физика, химия ;
- II. геология, география, ботаника, зоология ;
- III. философия, политэкономия, психология, юридические науки ;
- IV. история, языковедение, литературоведение.

В каждой серии ежегодно появляются два выпуска.

Le Bulletin des Universités Victor Babeș et Bolyai de Cluj paraît à partir de 1958 sous le titre de *Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai* dans les séries suivantes:

- I-e mathématiques, physique, chimie;
- II-e géologie, géographie, botanique, zoologie;
- III-e philosophie, économie politique, psychologie, sciences juridiques;
- IV-e histoire, linguistique, littérature.

Chaque série comprend deux fascicules par année.

1870

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

SUMAR — TARTALOM

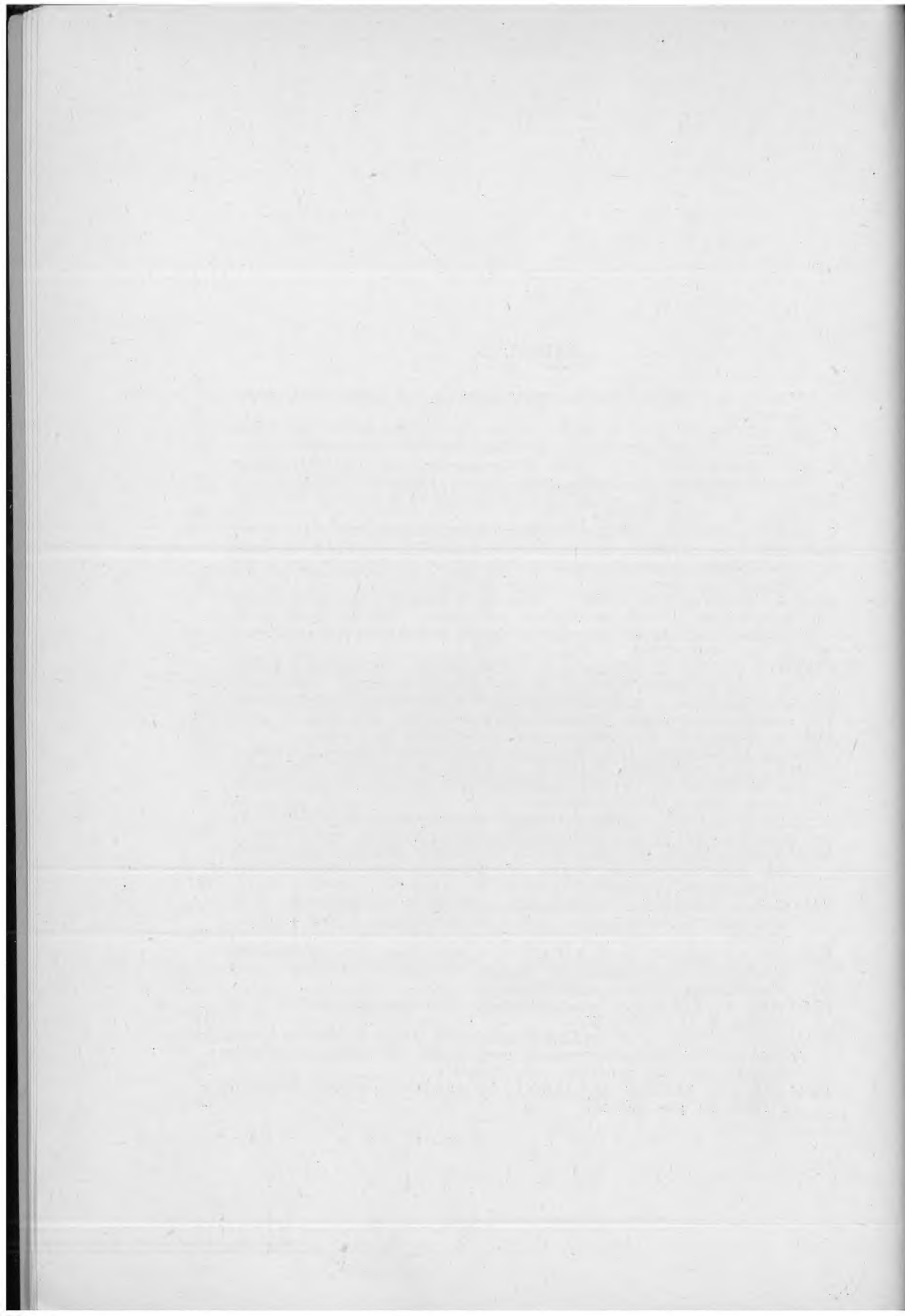
	Pag. Oldal
I. CADARIU și T. GOINA, Studiu conductometric asupra complexilor alu- mino-tartrici	9
C. GH. MACAROVICI și V. BOTA, Studiu asupra sulfamidelor. XI. Studiu conductometric al orto- și meta-amino-benzen-sulfamidelor	21
C. GH. MACAROVICI și C. TOMA, Studiu asupra sulfamidelor. XII. Studiu conductometric al orto-, meta- și para-amino-benzamidelor	43
ZSAKÓ J., Hidroliza acizilor polifosforici și problema existenței acidului H ₇ (PO ₆)	69
G. NIAC, O metodă cinetică de determinare a izotermelor de adsorbție	77
KULCSAR J. G., SZABÓ L. și MILOSLAVA KULCSAR-NOVAKOVA, Două modificări simple aduse aparatului Kipp în scopul de a obține gaze la presiuni mai ridicate decât cea obișnuită	89
Acad. R. RIPAN și GH. MARCU, Studiul structurii combinațiilor anorganice cu ajutorul izotopilor radioactivi. Nota II. Cercetarea structurii combi- națiilor complexe de zinc de tipul (ZnPy ₂)X ₂ cu ajutorul zincului radio- activ-65	93
KEKEDY L., KRÖBL P., SZURKOS A. și KEKEDY E., Contribuții la studiul descompunerii termice a combinațiilor complexe. I. Descompunerea ter- mică a unor combinații complexe din seria hexamino-cobaltică în atmosferă de amoniac	99
SOOS I. és MAKKAY F., Tércfogatos titán-meghatározások vizsgálata	111
ZSAKÓ J. és FÜLÖP E., Kolorimetriás foszformeghatározási eljárás	125
A. DUCA și V. GRIGORIU-BEDNAR, Dozarea unor microelemente din sol (Cu, Ni, Zn, Co) folosind microelectroliza internă ca metodă de con- centrare	133
A. DUCA și N. CALU, Dozarea citorva microelemente din sol (Cu, Cd, Ni, Co și Zn) folosind microelectroliza ca mijloc de concentrare	145
Acad. I. TANĂSESCU, M. IONESCU și S. MAGER, Reacții fotochimice în seria derivaților o.nitro-benzilidenacetililor (XVII) ¹ (Completări la nota XV)	161
BALOG A. și BINDÁ CZ L., Contribuții la studiul reacției eterilor haloge- nați. II. Adiția eterilor clormetilici la etilene clorurate	165
BALOG A., VARGHA J. és BALÁZS I., Adalékok a peptiden szintéziséhez (II). Néhány új n-ftalil- és n-szukcinil-aminosavnitril és dipeptidnitril szintézise	175
SZOTYORI L., VODNÁR J. és ALMASI M., Adalékok a K ₅ -vitamin szinté- ziséhez	187
V. ALEXA, G. TOMA, M. ALEXA, Analiza uleiului de castane sălbatice	193
V. ALEXA și M. ALEXA, O nouă metodă pentru determinarea celulozei în materialele celulozice	197
KULCSAR J. G., KRÖBL P. és SZABÓ L., A kéndioxid metán általi reduk- ciója. I. A redukció tanulmányozása kéndioxid feleslegben, szilícium- dioxid kontakt anyag jelenlétében	207

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
И. КАДАРИУ-Т. ГОЙНА, Кондуктометрическое изучение алюминио-тартрических комплексов	9
К. Г. МАКАРОВИЧ — В. БОТА, Кондуктометрическое изучение орто- и мета-амино-бензол-сульфонамидов	21
К. Г. МАКАРОВИЧ — К. ТОМА, Изучение сульфамидов. XII. Кондуктометрическое изучение орто-, мета- и пара-амино-бензамидов	43
ЖАКО Я., Гидролиз полифосфорных кислот и вопрос существования $H_7(PO)_6$	69
Г. НИАК, Кинетический метод определения адсорбических изотермов	77
КУЛЧАР Г., САБО Л., КУЛЧАР—НОВАКОВА М., Два простых изменения в аппарате Киппа	89
АКАД. Р. РИПАН — Г. МАРКУ, Изучение структуры органических соединений с помощью радиоактивных изотопов	93
КЕКЭДИ Л. — КРЭБЛ П. — СУРКОШ А. — КЕКЭДИ Е., Данные к термическому разложению комплексных соединений	99
ШООШ И. — МАККАИ Ф., Изучение объёмных методов определения титана	111
ЖАКО Я. — ФЮЛЭП Е., К колориметрическому методу дозирования фосфора	125
А. ДУКА — В. БЕДНАР — ГРИГОРИУ, Дозировка некоторых микроэлементов из почвы (Cu, Ni, Zn, Co), применяя внутренний микроэлектролиз, как метод концентрации	133
А. ДУКА — Н. КАЛУ, Дозировка некоторых микроэлементов из почвы (Cu, Cd, Ni, Co и Zn), применяя микроэлектролиз, как средство концентрации	145
Акад. И. ТАНАСЕСКУ — М. ИОНЕСКУ — С. МАДЖЕР, Фотохимические реакции в серии дериватов о. нитробензилиденацеталилов	161
БАЛОГ А. — БИНДАС Л., Вклад в изучение реакции α -галогидных эфиров. II. Реакция присоединения хлор-метильных эфиров к хлористым этиленам	165
БАЛОГ А. — ВАРГА И. — БАЛАЖ И., К синтезу пептидов (II). Синтез некоторых нитрильных и иминоэфирных n -ацилированных аминокислот	175
СОТЬОРИ Л. — ВОДНАР П. — АЛМАШИ М., К синтезу витамина K_5	187
В. АЛЕКСА — К. ТОМА — М. АЛЕКСА, Анализ масла в диких каштанах	193
В. АЛЕКСА — М. АЛЕКСА, Новый метод определения целлюлёзы в целлюлёзных материалах	197
КУЛЧАР И. — КРЕБЛ П. — САБО Л., Редукция сернистого газа метаном	207

SOMMAIRE

	Pag.
I. CADARIU et T. GOINA, Étude conductométrique des complexes alumino-tartriques	9
C. GH. MACAROVICI et V. BOTA, Étude sur les sulfamides. XI. Étude conductométrique des ortho- et méta-amino-benzène-sulfonamides	21
C. GH. MACAROVICI et C. Toma, Étude sur les sulfamides. XII. Étude conductométrique des ortho-, méta- et para-amino-benzamides	43
ZSAKÓ J., L'hydrolyse des acides polyphosphoriques et le problème de l'existence de l'acide $H_7(PO_6)$	69
G. NIAC, Une méthode cinétique de détermination des isothermes d'adsorption	77
KULCSAR J. G., SZABO L. et MILOSLAVA KULCSAR—NOVAKOVA, Deux modifications simples de l'appareil Kipp en vue d'obtenir des gaz à une pression plus élevée que la pression ordinaire	89
Acad. R. RIPAN et GH. MARCU, Étude de la structure des combinaisons anorganiques à l'aide des isotopes radioactifs. Note II. Étude de la structure des combinaisons complexes de zinc du type $(ZnPy_2)_X_2$ au moyen du zinc radioactif-65	93
KEKEDY L., KRÖBL P., SZURKOS A. et KEKEDY E., Contributions à l'étude de la décomposition thermique des combinaisons complexes. I. Décomposition thermique de quelques combinaisons complexes de la série hexamine-cobaltique dans l'atmosphère d'ammoniaque	99
SOSS I. et MAKKAY F., Déterminations volumétriques du titane	111
ZSAKÓ J. et FULÖP E., Une méthode de dosage colorimétrique du phosphore	125
A. DUCA et V. GRIGORIU-BEDNAR, Le dosage de quelques microéléments du sol (Cu, Ni, Zn, Co) par l'application de la micro-électrolyse intérieure comme méthode de concentration	133
A. DUCA et N. CALU, Dosage de quelques éléments du sol (Cu, Cd, Ni, Co et Zn) à l'aide de la microélectrolyse comme moyen de concentration	145
Acad. I. TĂNĂSESCU, M. IONESCU et S. MAGER, Réactions photo-chimiques dans la série des dérivés des o.nitrobenzyliden-acétates (XVII) (Compléments à la note XV)	161
BALOG A. et BINDĂCZ L., Contributions à l'étude de la réaction des éthers halogénés. II. Addition des éthers chlorméthyliques à des éthylènes chlorurés	165
BALOGH A., VARGHA J. et BALAZS I., Contributions à la synthèse des peptides (II.) La synthèse de quelques nouveaux n-phtalyl et n-succinyl- α -aminonitrils et dipeptidnitrils	175
SZOTYORI L., VODNAR J. et ALMASI M., Nouvelles contributions à la synthèse de la vitamine K_5	187
V. ALEXA, C. TOMA et M. ALEXA, L'analyse de l'huile de marrons d'Inde	193
V. ALEXA et M. ALEXA, Une nouvelle méthode pour la détermination de la cellulose dans les matériaux celluloseux	197
KULCSAR J. G., KRÖBL P. et SZABO L., La réduction du bioxyde de sulfure à l'aide du gaz méthane	207



STUDIU CONDUCTOMETRIC ASUPRA COMPLECȘILOR ALUMINO-TARTRICI

de

I. CĂDARIU ȘI T. GOINA

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică din 14—16. XII. 1956.
a Universităților „V. Babeș” și „Bolyai” din Cluj*

I. Considerații generale

Din practica analitică se cunoaște că ionii de aluminiu — ca de altfel și ai altor elemente trivalente — reacționează cu oxiacizii organici, respectiv sărurile lor, dând complecși solubili, în care aluminiul se leagă parțial de grupele OH ale oxiacidului, punînd în libertate ioni H^+ . Privitor la mecanismul formării de atare complecși, cît și la raportul stoechiometric dintre Al și oxiacid, datele din literatură sînt abundente, numai că, după cum s-a atras atenția și în altă parte (1), aceste date sînt contradictorii. Față de cele menționate acolo, în cazul acidului tartric, cercetări mai noi semnaleză formarea de complecși și în alte raporturi, cum ar fi $2Al^{3+} : 3 T^{2-}$ și $2Al^{3+} : 1 T^{2-}$ (2), fapt ce pare să complice și mai mult lucrurile.

În studiul de față s-a plecat de la faptul experimental că la tratarea soluției unei sări de aluminiu cu o soluție de sare Seignette (1) se înregistrează inițial o creștere simțitoare a acidității soluției, căreia ar trebui să-i corespundă o creștere de conductibilitate. Întrucît încercările de a determina cantitatea de ioni de hidrogen pusă în libertate, pe calea titrării alcalimetrice nu dau bune rezultate, ne-am gîndit că o abordare pe cale conductometrică a acestor probleme nu ar fi lipsită de interes. În acest sens au fost întreprinse cercetări asupra mai multor oxiacizi ca: acid tartric, citric, lactic, salicilic și mandelic, problemele asupra cărora ne-am îndreptat atenția fiind următoarele:

— dacă la tratarea soluției unei sări de aluminiu cu un oxiacid sau sarea sa, se înregistrează o variație de conductibilitate, corespunzător variației de p_H ,

— dacă putem stabili o proporție definită între oxiacid și ionii de Al^{3+} ,

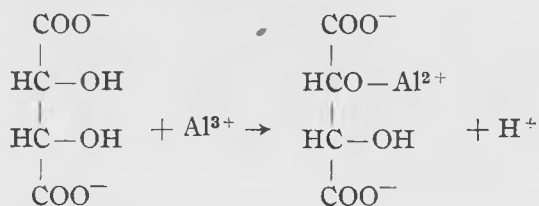
— dacă pe cale conductometrică se poate realiza titrarea ionilor de hidrogen cu rezultate mai bune decât pe cale alcalimetrică și în sfârșit,

— dacă pe această cale se pot stabili unele concluzii asupra compoziției complexilor ce-i formează Al cu oxiacizii organici.

În cele ce urmează vom expune rezultatele cercetărilor asupra acidului tartric, urmînd ca materialul experimental privitor la ceilalți oxiacizi să constituie obiectul unei viitoare comunicări.

După cum s-a amintit, acidul tartric și sărurile sale au acțiune puternică de împiedicarea precipitării $Al(OH)_3$. Reluînd încercările anterioare (1) din care rezulta că pentru a opri precipitarea aluminiului ca hidroxid e necesar un adaos de 0,7 moli sare Seignette, în concordanță de altfel cu determinările mai vechi ale lui Hanus și Quadrat (5), am putut preciza că acest adaos valorează circa 0,66 moli, deci corespunde aproape exact la $2/3$ moli sare, cel puțin la diluția de aproximativ $m/20$.

Dacă se urmărește comportarea conductometrică a unui amestec continuu de soluție de sare Seignette 0,1 m și alaun de aceeași molaritate, se observă abateri de la aditivitate, curba experimentală (Fig.1) prezentînd un minim ascuțit care se situează în jurul raportului molar de cca $3T^{2-} : 1Al^{3+}$ și un cot destul de net în jurul raportului molar $1T^{2-} : 1Al^{3+}$. Pe prima porțiune a curbei conductibilitatea scade simțitor prin micșorarea numărului ionilor din soluție, probabil angajați într-un complex ce formal e de tip criolitic $(Al T_3)^{3-}$, care de altfel a fost indicat anterior de alți cercetători (3). Pe măsură ce se mărește proporția de alaun se înregistrează o creștere rapidă de conductibilitate, ce se atenuează în jurul raportului molar $1T^{2-} : 1 Al^{3+}$. Procesul ce are loc în acest domeniu s-ar putea explica prin apariția ionilor H^+ după schema :



În soluții mai diluate ($m/20$ — $m/100$) se înregistrează chiar o creștere ușoară peste conductibilitatea soluției de alaun pur, tinzînd la un maxim, care la diluții și mai mari ($m/200$ — $m/600$) se șterge (Fig. 2). Maximul în cauză apare mai net însă în cazul amestecului continuu de acid tartric — alaun (Fig. 3).

Metoda variațiilor continui ne indică aproximativ raportul stoichiometric între cei doi componenți. Întrucît însă aici se variază repede proporția relativă a partenerilor, s-au efectuat și adevărate titrări conductometrice între cele două soluții, pentru a surprinde mai exact poziția punctelor de echivalență. La titrarea soluției de Seignette cu alaun surprindem bine fenomenele ce au loc în prezența excesului de sare Seignette (domeniu mai puțin acid), iar în titrările inverse fenomenele ce au loc în prezența excesului de alaun (domeniu net acid).

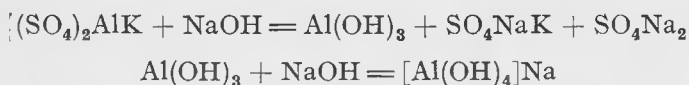
Rezultatele unui număr relativ mare de determinări, efectuate în condiții de diluție destul de variate — în limitele 0,1m—0,01m — ne conduc la concluzia că sistemul alaun — Seignette — apă este un sistem relativ complex, existind posibilități multiple de combinare între ionul Al^{3+} și anionul tartric.

Astfel în probele efectuate de noi surprindem frecvent raporturile $T^{2-} : Al^{3+} = 0,5, 1, 2, 3$.

Posibilități atât de variate de combinare între cei doi componenți complică lucrurile și îngreuează mult cercetarea experimentală. În altă ordine de idei, aceasta face să se explice de la sine datele contradictorii din literatură, limitând în general afirmațiile la condiții experimentale date.

Cît privește reproductibilitatea fenomenelor, pentru condiții experimentale bine fixate, are loc în limita erorilor experimentale uzuale.

Titrationa conductometrică cu alcalii a ionilor de H^+ ce rezultă din interacțiunea sării de aluminiu cu oxiacidul, s-a executat atât cu NaOH cît și cu $Ba(OH)_2$. Menționăm în treacăt că titrationa conductometrică directă a sărurilor de aluminiu a fost făcută încă de Kolthoff (4), care observă la tratarea unei soluții de $(SO_4)_2AlK$ 0,1 m cu NaOH 1 n apariția unui cot net la 4 echivalenți, corespunzător formării aluminatului :



fapt ce a fost verificat și de noi : după adausul de 4 echivalenți NaOH 1 n la o soluție m/50 de alaun se înregistrează o creștere puternică de conductibilitate (Fig. 6). Aceași titrare efectuată cu NaOH 0,1 n dă o curbă similară, dar precipitatul ce apare încă înainte de 1 echivalent bază jenează și curba are aspect neregulat într-un domeniu destul de mare. Titrationa inversă, după Kolthoff, ar da curbe absolut similare (4). Noi am observat însă că titrationa inversă dă o curbă cu un minim mult mai ușor de sesizat (vîrf ascuțit !) în vecinătatea a 4 echivalenți (Fig. 7).

Este demn de semnalat faptul că cei 3 echivalenți de acid mineral legați de Al — care pot fi sesizați destul de lesne prin titrare obișnuită — nu pot fi puși în evidență pe cale conductometrică. Cotul de 4 echivalenți apare foarte net, mai ales în prezența anionului tartric, dar lipsește un cot tot atât de net la 3 echivalenți.

Titrationa cu $Ba(OH)_2$ pune de asemenea în evidență un vîrf ascuțit la 4 echivalenți.

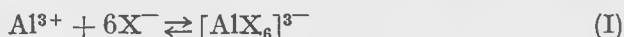
Titrationa conductometrică în prezență de sare Seignette s-a încercat în următoarele variante :

a) alaun + cantități crescînde de sare Seignette, începînd de la cantitatea minimă ce împiedică precipitarea $Al(OH)_3$ (0,66 moli), titrat cu NaOH,

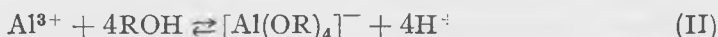
b) idem, titrat cu $Ba(OH)_2$

c) amestec de sare Seignette + NaOH titrat cu alaun.

Titările de tip c conduc la bune rezultate: curbele de titrare de acest gen prezintă un vîrf foarte ascuțit pentru raportul $4\text{NaOH} : 1 \text{ Al}$, adică exact ca și în absența sării Seignette. Probabil radicalul organic $-\text{OR}$ ia pur și simplu — total sau parțial — locul radicalului $-\text{OH}$, cu diferența că se împiedică apariția precipitatului de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Aceasta denotă că — cel puțin în mediu alcalin — complexii aluminiului cu anionul tartric nu pot fi de tip oriolitic, adică $[\text{AlX}_6]^{3-}$ — radicalul tartric ocupînd două puncte coordinative cu cei doi carboxili. Într-adevăr angajarea aluminiului într-un asemenea complex:



nu eliberează nici un ion H^+ titrabil cu bază. În prezența oxiacidului ionul Al^{3+} reacționează neapărat cu gruparea alcoolică, de ex. după schema:



chit că o parte din moleculele ROH pot fi chiar HOH . (În trecut menționăm că un amestec de alaun și sare Seignette în raportul $1 : 3$ are $p_{\text{H}} < 4$, deci net acid și nu neutru). De altă parte, cum în mediu acid s-a demonstrat anterior (1) că legarea aluminiului se face tot prin gruparea alcoolică, pare plauzibil că în genere complexii alumino-tartrici iau naștere după schema (II) și nu după schema (I); bineînțeles în mediu acid sau neutru o parte din punctele coordinative ar putea fi ocupate eventual de carboxil sau alte grupe.

Structura indicată pentru aluminații simpli sau complecși ar corespunde deci cu cea a derivaților $[\text{B}(\text{OR})_4]^-$ de la bor. Totuși nu se poate afirma categoric numărul de coordinație 4 pentru Al, acest atom manifestînd de regulă coordinația 6, nu numai în soluție, dar chiar în rețele cristaline, de ex chiar la $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristalizat. N-ar fi exclus ca în cazul de față coordinația 6 să fie asigurată ori prin bivalența a 2 din radicalii $-\text{OR}$, ori prin fixarea de molecule H_2O suplimentare. Esențialul este însă — cum am spus — deplasarea ionilor H^+ de către Al^{3+} din grupările OH .

În literatură s-a arătat deja anterior că activitatea deosebită a grupării OH alcolice e condiționată de existența carboxilului, întrucît polioli nu dau complecși atît de stabili.

Titarea conductometrică în prezență de sare Seignette are în orice caz avantajul că oprește apariția precipitatului de $\text{Al}(\text{OH})_3$, prezența căruia este cu totul nedorită.

II. Parte experimentală

Măsurile de conductibilitate și titrările au fost executate cu montajul în punte, metoda cu telefon, temperatura fiind menținută constantă cu ajutorul ultratermostatului Höppler ($\pm 0,005^\circ$).

Primele informații ni le aduc măsurile de conductibilitate executate după metoda variațiilor continui.

În figura 1 este reprezentat rezultatul măsurilor de conductibilitate a amestecurilor echimoleculare de alaun-sare Seignette, începînd cu concentrația $m/10$ și diluînd succesiv pînă la $m/80$. Fig. 2 redă rezultatul aceluiași măsurători între $m/100$ — $m/600$.

În prezența excesului de Seignette conductibilitatea scade pînă la un minim ce corespunde aproximativ raportului molar $3 T : 1 Al$. Pe măsură ce proporția de alaun sporește conductibilitatea crește chiar peste conductibilitatea alaunului, tinzînd spre un maxim ce pare să se situeze chiar dincolo de raportul $2Al : 1 T$ (poate chiar $3 Al : 1 T$). Maximul se șterge la diluții mici, cît și la diluții mari, în ultimul caz probabil datorită faptului că alaunul (electrolit polivalent) își scade mai puțin conductibilitatea prin diluare decît sarea Seignette.

În fig. 3 se prezintă variația de conductibilitate a amestecului continuu de acid tartric-alaun între $m/100$ — $m/600$. Curba experimentală prezintă un maxim net de data aceasta, deci un spor de conductibilitate se obține chiar în mediu net acid. În rest nu se mai înregistrează nimic în mersul curbei.

Pentru a varia mai lent proporția relativă a componentilor am recurs la titrarea directă. Astfel în fig. 4 este dat rezultatul titrării a 20 cc soluție alaun $m/10$ cu Seignette $m/1$.

Pe grafic se înregistrează un cot corespunzător raportului $2Al : 1$ Seignette. Menționăm că în decursul titrării are loc precipitarea tartratului acid de potasiu la un $p_H = 3,56$, care nu antrenează cu sine aluminiul.

Titrarea inversă, a soluției de Seignette cu alaun, dă rezultate mai bune. Astfel în fig. 5 prezentăm rezultatul titrării a 20 cc Seignette $m/10$ cu alaun $m/10$.

Curba prezintă un vîrf ascuțit, ce corespunde la raportul 3 Seignette : 1 Al, și un cot net în jurul raportului 1 Seig. : 1 Al. Menționăm că adeseori nu am făcut titrările după prescripțiile clasice (reactiv mult mai concentrat decît soluția de titrat), deoarece reacțiile ce se petrec neaducînd variații mari de conductibilitate, adausul de reactiv concentrat ar fi putut șterge accidentele din curbele de titrare. Din această cauză multe titrări s-au făcut cu reactiv de concentrație apropiată cu a soluției de titrat.

Privitor la titrarea conductometrică cu alcalii au fost reluate încercările lui Kolthoff. Astfel în fig. 6 dăm rezultatul titrării unei soluții $m/50$ de $(SO_4)_2AlK$ cu $NaOH$ $n/1$. Pe grafic se vede bine cotul de la 4 echivalenți.

Deși Kolthoff afirmă că titrarea inversă dă curbe identice cu cea directă, noi obținem o curbă cu un vîrf ascuțit în jurul lui 4 echivalenți, cum se vede în fig. 7, unde s-a titrat o soluție $m/60$ $NaOH$ cu o soluție $m/20$ de alaun. Deși curba de titrare inversă este mai avantajoasă, totuși poziția punctului de echivalență este deplasată, probabil tot din cauza precipitatului de $Al(OH)_3$ care cauzează erori.

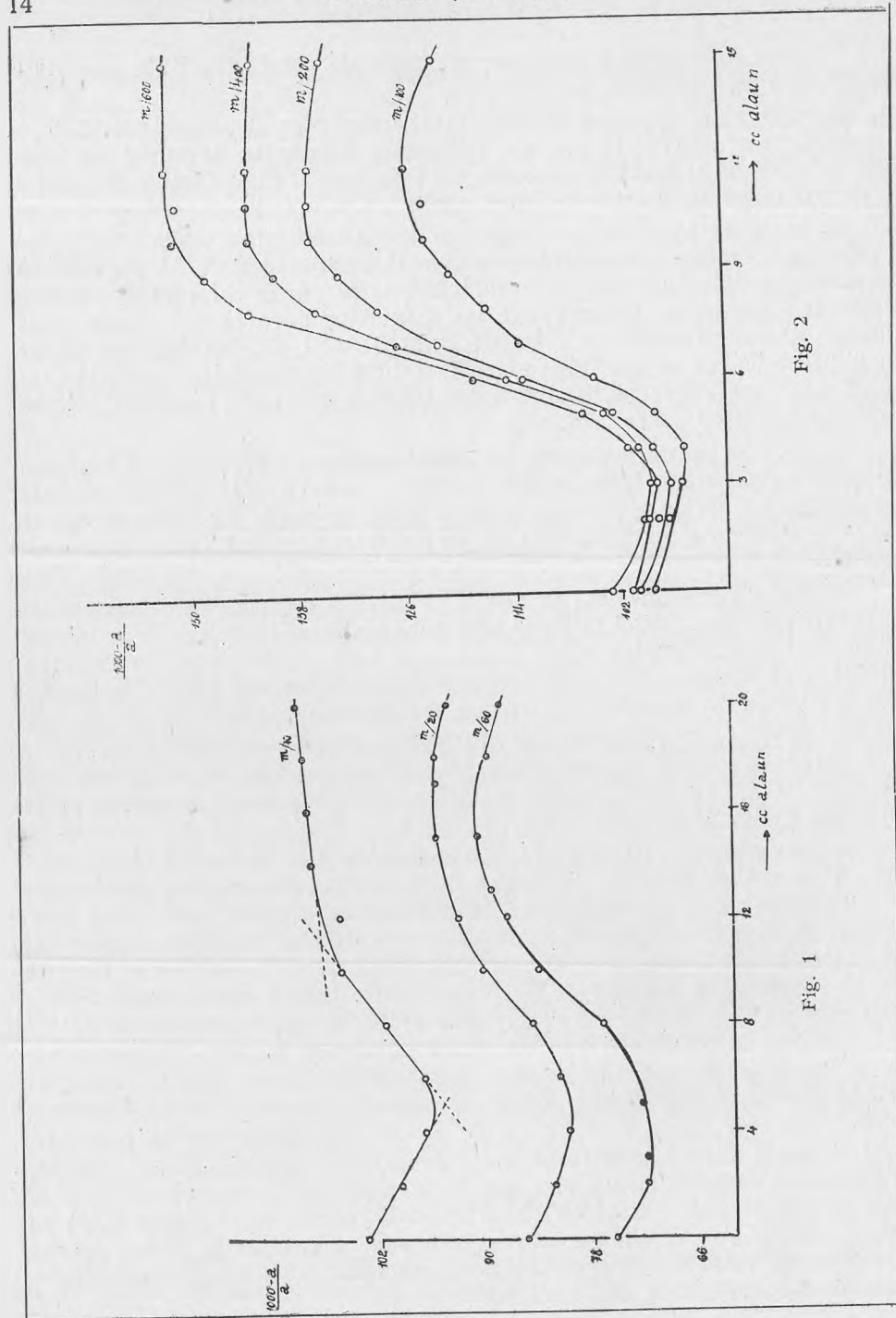


Fig. 2

Fig. 1

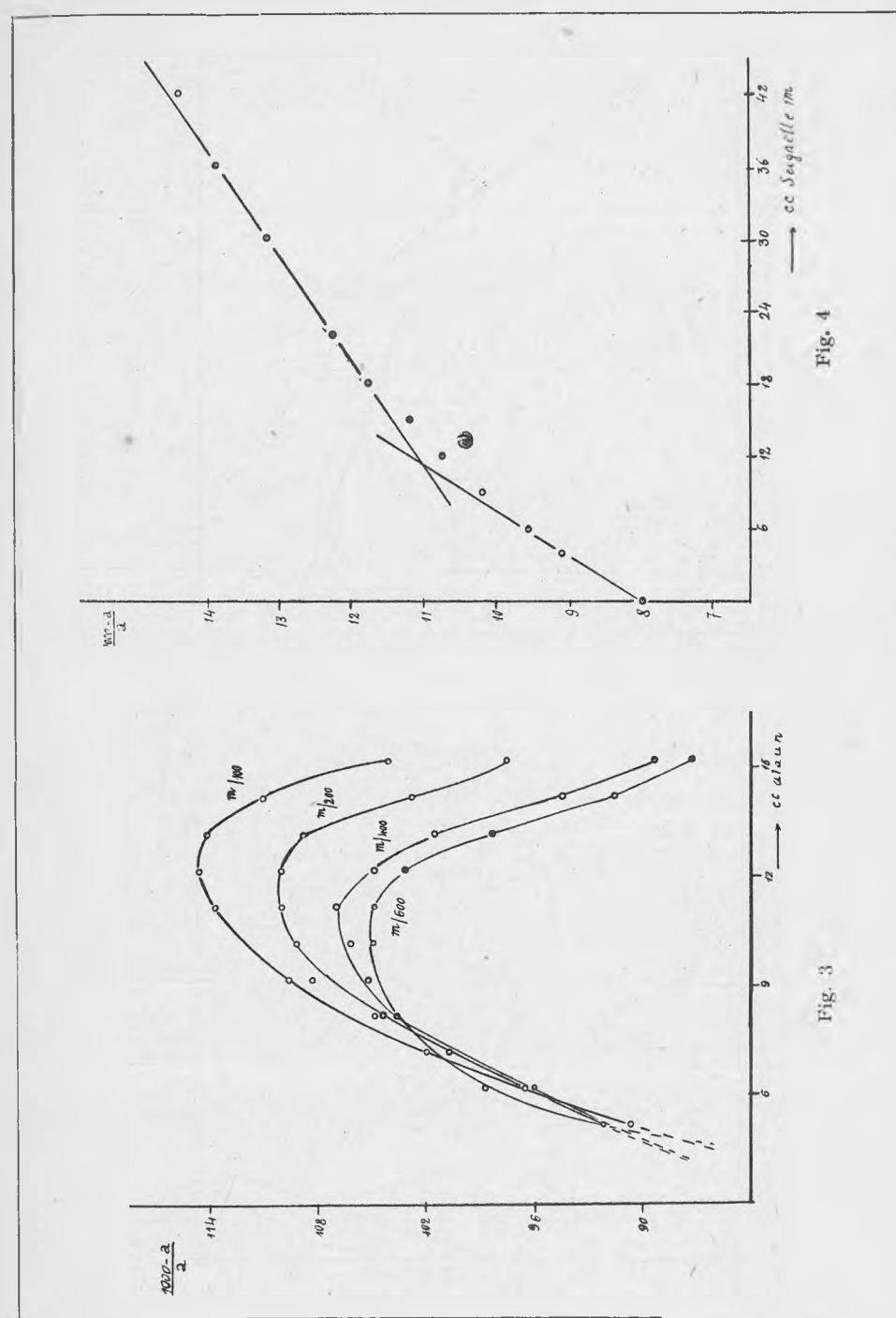
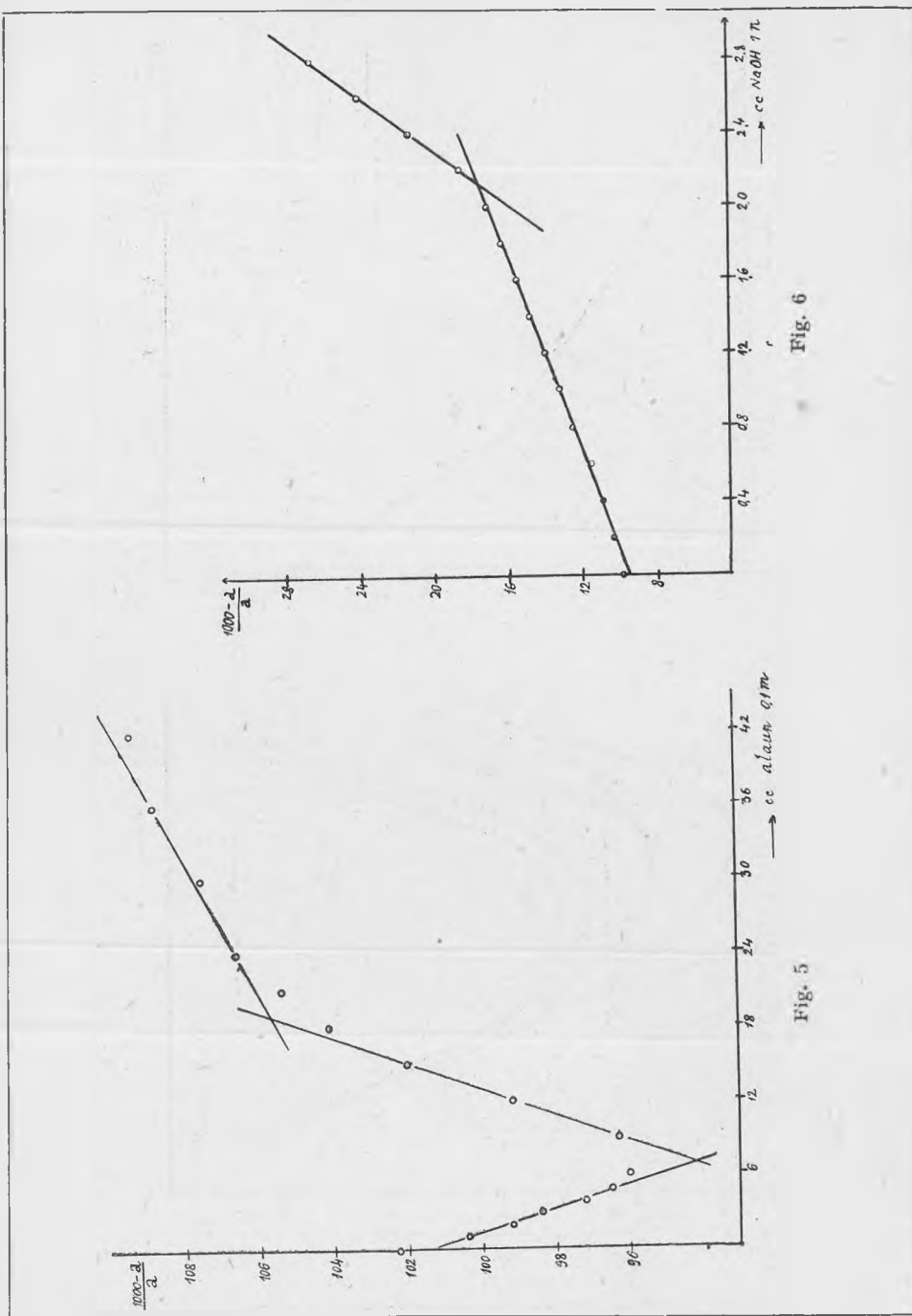


Fig. 4

Fig. 3



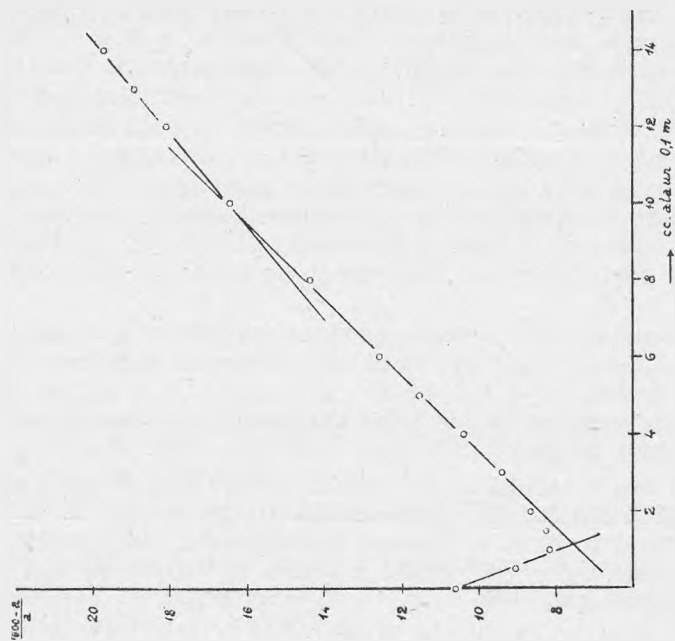


Fig. 8

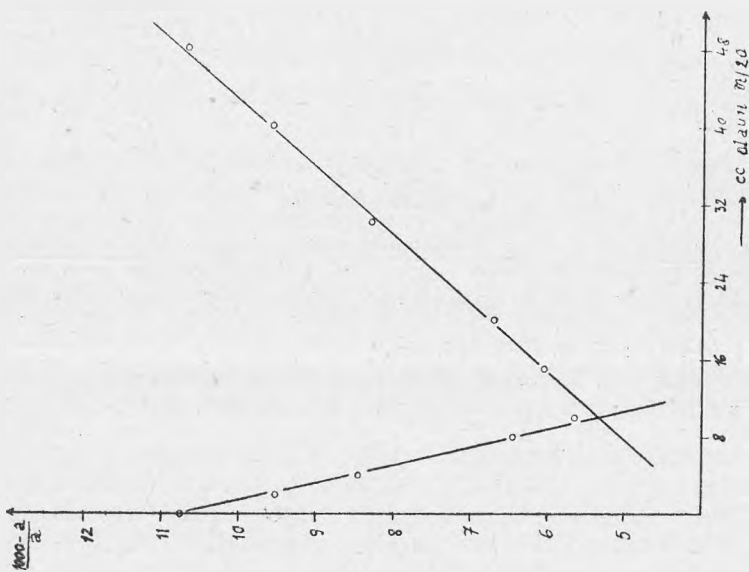


Fig. 7

Din acest motiv s-a încercat titrarea în prezență de sare Seignette. În acest scop era necesar să stabilim exact cantitatea minimă de sare Seignette ce oprește precipitarea, evaluată anterior la cca. 0,7 moli (1). Prin încercări sistematice am stabilit că 0,66 moli Seignette (soluție proaspătă) sînt necesari și suficienți pentru a opri cu desăvîrșire apariția precipitatului de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Remarcăm faptul curios că dacă nu se adaugă cantitatea minimă de sare Seignette necesară ca să împiedice apariția precipitatului, are loc precipitarea integrală a aluminiului. E ca și cum urmele de precipitat ce apar amorsează procesul. Așa, spre ex., determinările gravimetrice ale aluminiului prin metoda cu NH_4OH , efectuate în prezență a 0,5 moli sare Seignette, ne arată că soluția nu reține aproape de loc aluminiul.

S-a efectuat apoi titrarea conductometrică în prezență de cantități variabile de sare Seignette. Bune rezultate dau îndeosebi titrările amestecurilor de $\text{NaOH} + \text{Seignette}$ cu alaun. Așa de ex. fig. 8 redă titrarea unui amestec de $\text{NaOH} + \text{Seignette}$ 1 : 1 de concentrație globală m/60, cu alaun m/10.

Vîrfurile foarte ascuțite de pe curba de titrare corespund exact raportului 1 Al : 4 NaOH, curba de titrare avînd același aspect ca la titrarea unui acid tare cu o bază tare. Apariția precipitatului de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fiind oprită, nu avem erori. Pe partea finală a curbei de titrare se mai înregistrează un cot în jurul raportului 2 Al : 1 Seignette. Titrări de acest fel au fost efectuate și în alte raporturi între Seignette și NaOH, precum și alte diluții, dînd toate rezultate similare.

Catedra de chimie fizică
Universitatea „V. Babeș”

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădariu — I. Oniciu; *Contribuții la studiul potențiomtric al complexilor alumino-tartrici*, Studii și cercetări științifice, (Cluj), 1954, 5, Iulie-Decembrie, 3—4, 95.
2. M. M. Bobtelsky — A. E. Simchen; *Bull. Soc. chim. France, Mém.* 1950, (9,10), 870.
3. Yeu-Ki-Heng; *C. R.* 1933, 196, 259.
4. R. Fresenius u. G. Jander; *Handbuch der Analytischen Chemie*, Bd. III, 1942, p. 313.
5. J. Hanus u. O. Quadrat; *Z. Anorg. Chem.* 63, 1909, p. 309.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АЛЮМИНО-ТАРТРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

(Краткое содержание)

Представленная работа содержит результаты некоторых кондуктометрических измерений, произведенных над смесями квасцов с тартрической кислотой или щелочными тартратами, а также и результаты некоторых кондуктометрических титрований с NaOH этих смесей.

Из наблюдений изгибов кривых следует, что тартрические анионы могут связывать комплекс алюминия в коренном отношении $T:Al = 0,5; 1, 2, 3$.

Защитное действие для приостановления образования осадка $Al(OH)_3$ с квасцами чувствуется при разбавлении $m/20$ повышение соотношения $T:Al = 0,66$.

Путем кондуктометрического титрования с квасцами обнаружено выдвигание одного острого изгиба на одно прибавление 4 эквивалентов NaOH для $1Al^{3+}$, как и при отсутствии тартрата, но с преимуществом, что не образуется осадок $Al(OH)_3$, который мешал бы измерениям. Одновременно это ясно показывает, что соединение алюминия радикальных тартратов происходит не с карбоксилем, а исключительно с спиртным оксидрилом, с возможным образованием комплексных тетракоординатов $Al(OR)_4$.

ETUDE CONDUCTOMETRIQUE DES COMPLEXES ALUMINO-TARTRIQUES

(Résumé)

Le mémoire présente les résultats des mesures conductométriques effectuées sur des mélanges d'alun et d'acide tartrique ou de tartrates alcalins, ainsi que les résultats des titrages conductométriques de ces mélanges par le NaOH.

Les coudes des courbes révèlent que les anions tartriques peuvent lier l'aluminium de manière complexe dans les rapports molaires $T:Al = 0,5; 1; 2; 3$.

L'action protectrice d'arrêt de la précipitation de l' $Al(OH)_3$ par des alcalis se fait sentir — pour la dilution $m/20$ — au-dessus du rapport $T:Al = 0,66$.

Le titrage conductométrique par les alcalis met en évidence un coude aigu après addition de 4 équivalents de NaOH pour 1 Al^{3+} , tout comme en absence de tartrate; mais il y a l'avantage que l' $Al(OH)_3$, qui pourrait déranger les mesures, ne précipite pas. Cela prouve clairement que la liaison de l'aluminium avec les radicaux tartriques ne se fait pas par l'intermédiaire du carboxyle, mais exclusivement par l'hydroxyle alcoolique, avec la formation probable des complexes tetracoordinés $[Al(OR)_4]^-$.



STUDIU ASUPRA SULFAMIDELOR
 XI. STUDIU CONDUCTOMETRIC AL ORTO- ȘI META-AMINO-
 BENZEN-SULFONAMIDELOR

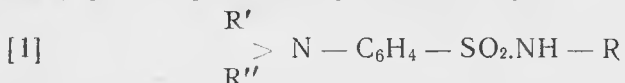
de

C. GH. MACAROVICI și V. BOTA

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică din 14—16 dec. 1956
 a Universităților „V. Babeș” și „Bolyai”*

Într-o nota anterioară, C. Gh. Macarovici și D. Ceaușescu (1) au studiat titrarea conductometrică a diferitelor sulfonamide cu scopul de a găsi o metodă generală de dozare a lor, alta decât metoda colorimetrică. La efectuarea titrărilor conductometrice a diferitelor sulfamide în soluții alcoolice cu hidroxid de sodiu apos s-au obținut curbe care prezentau două coturi (Fig. 1). Studiind aceste curbe s-a constatat că echivalența substanței titrate corespunde cantității de hidroxid înscrisă pe abscisă între perpendicularele coborâte din aceste două coturi. Curba prezintă trei ramuri.

Din punct de vedere chimic, sulfonamidele sînt substanțe cu caracter amfoter și pot fi reprezentate prin formula generală :



Ele au în molecula lor o funcție aminică slab bazică și o grupare sulfonamidică ușor acidă.

Forma generală a curbelor de titrare a sulfamidelor cu hidroxid de sodiu, relevă că în soluție alcoolică apoasă caracterul bazic al sulfonamidelor fiind mai tare, se stabilește echilibrul de hidroliză alcalină a funcției aminice, care pentru sulfanilamidă se poate scrie astfel :



Prin titrare cu hidroxid de sodiu, la început ionii OH^- introduși provoacă deplasarea echilibrului spre stînga pînă ce toată cantitatea de $H_3N^+-C_6H_4-SO_2.NH_2$ trece la stînga. Deci se adaugă atît NaOH pînă se ajunge la echivalența ionului de mai sus. Această reprezintă prima ramură a curbei pînă la primul cot.

Cantitatea de hidroxid adăugată după aceea neutralizează integral sulfamida și duce la formarea sării de sodiu $H_2N-C_6H_4-SO_2.NHNa$. Aceasta este reprezentată de ramura a doua a curbei, între cele două coturi.

În fine, hidroxidul în exces marchează a treia ramură a curbei.

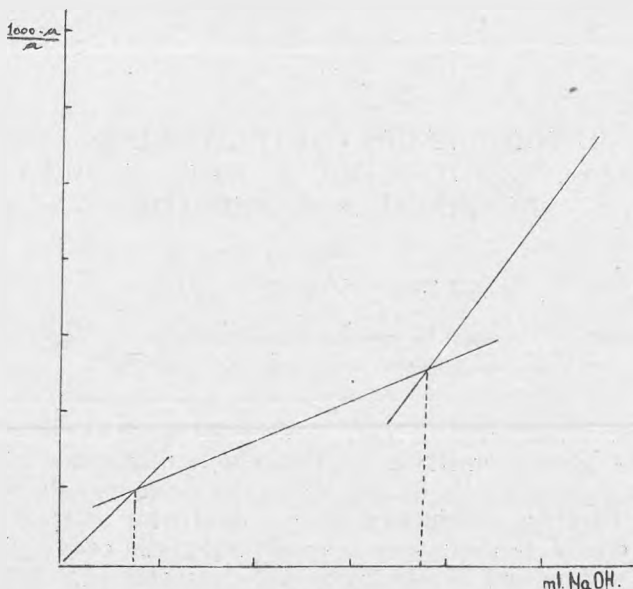


Fig. 1

În lucrarea menționată (1) s-a analizat și discutat echilibrul de hidroliză reprezentat prin relația [2]. Existența sa a fost dovedită prin alte fapte experimentale. (Titrarea în soluții acetonice (2), titrarea cu acid iodic (3) și titrarea cu $AgNO_3$ (4)).

În lucrările anterioare ale lui C. Gh. Macarovici și colaboratorii săi s-au studiat sulfamidele de forma sulfanilamidei care au funcția aminică în poziția para față de gruparea sulfonamică. În lucrarea de față am extins studiul conductometric la orto- și meta-amino-benzen-sulfonamide pentru a vedea dacă poziția funcției aminice față de funcția sulfonamică are vreo influență sau nu asupra comportării lor. Pentru aceasta s-a studiat conductometric orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidele în condiții asemănătoare cu studiul făcut asupra para-amino-benzen-sulfonamidei.

I. Titrarea conductometrică a orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică cu NaOH apos

Tratind orto- și meta-amino-benzen sulfonamidele în soluții alcoolice de aceeași concentrație de alcool și diferite concentrații de sulfonamidă sau în diferite concentrații de alcool cu NaOH apos n/1 respectiv n/10,

s-au obținut curbe asemănătoare cu acelea obținute în cazul titrării para-amino-benzen-sulfonamidei. (Tabloul II—VI, fig. 2, curbele 1—5 și tablourile VII—XI, fig. 3, curbele 6—10).

Aceasta înseamnă că orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidele prezintă același fenomen de hidroliză a funcției aminice în soluție alcoolică apoasă stabilindu-se același echilibru [2] ca și în cazul para-amino-benzen-sulfonamidei. Prin urmare, explicarea aspectului curbelor este același.

Făcându-se o comparație între cele trei sulfamide se poate trage următoarea concluzie :

La toate aceste trei sulfamide, pe măsură ce crește diluarea în substanță sau diluarea alcoolului, hidroliza funcției aminice este mult mai accentuată.

În soluții foarte diluate de alcool apos, de ex. alcool 50% și sulfamida în concentrație m/800 curba de titrare prezintă un singur cot, (Tabloul VII, fig. 2, curba 5 și tabloul XI, fig.3, curba 10), și ramura hidrolizei aminice nu se mai poate observa, ea suprapunându-se cu hidroliza sării de sodiu a sulfamidei.

Ținând seama că echivalența substanței active este socotită între cele două coturi ale curbei, erorile de titrare sînt de același ordin de mărime, așa după cum se vede în tabloul I :

Tabloul I

Nr. crt.	Conc. alcoolului	Conc. subst. active	Conc. sol. NaOH	o-amino-sulfamida		m-amino-sulfamida		p-amino-sulfamida	
				Hidr. %	E ₂ %	Hidr. %	E %	Hidr. %	E %
1	absol.	0,1 m	n	12,6	- 0,5	12,09	+ 1,06	9,0	- 0,82
1	95%	0,1 m	n	15,8	+ 0,08	13,6	- 1,43	10,5	- 0,97
3	93%	0,014 m	0,1 n	41,3	+ 0,7	37,02	- 2,8	31,3	+ 3,5
4	75%	0,01 m	0,1 n	51,7	- 2,7	40,8	- 0,09	55,0	0,0
5	50%	0,012 m	0,1 n	-	+30,0	-	+72,0	-	+100,0

La titrarea conductometrică prima parte a curbelor, deci a hidrolizei funcției aminice în soluții concentrate sînt mai scurte și în soluții diluate sînt mai lungi.

Sistemul celor două puncte de inflexiune A' și B' în soluții diluate se deplasează spre dreapta, în soluții concentrate spre stînga.

În toate cazurile diferența dintre cele două coturi corespunde echivalenței sulfonamidei ce se află în soluție cu excepția soluției mult prea diluate cînd primul cot dispăre, iar singurul cot ce apare pe curbă este înscris mult la dreapta.

Luînd în considerare concentrațiile de la m/10 la m/70 de sulfamidă, se constată că hidroliza funcției aminice este mai accentuată în cazul orto-

amino-benzen-sulfonamidei, descrescînd pentru meta și cea mai mică găsindu-se la para-amino-benzen-sulfonamidă.

În cazul cînd alcoolul este mai diluat și concentrația în substanță este mai mică (alcool 75% și sulfamidă m/100) hidroliza crește treptat de la meta- spre orto- și para-amino-benzen sulfonamidă. Pentru soluții și mai diluate se obține un singur cot înscris mult înspre dreapta ceea ce arată că sulfonamidele sînt hidrolizate aproape total la funcția aminică.

Aceasta înseamnă că în soluții mai concentrate de substanță activă hidroliza funcției aminice este mai accentuată la orto-amino-benzen-sulfonamidă și cea mai mică este în cazul para-amino-benzen-sulfonamidei.

II. Titrarea conductometrică a orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție acetonică cu NaOH apos

Cunoscînd că întrebuițarea acetonei ca dizolvant la titrarea funcției acide a amino-acizilor se datorește proprietății acetonei de a bloca funcția aminică, am aplicat și în cazul orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidei titrarea conductometrică în soluție acetonică cu NaOH apos așa cum s-a lucrat și în cazul para-amino-benzen-sulfonamidei (2).

În soluție acetonică, și în acest caz se observă dispariția hidrolizei, iar curba arată un singur cot ce corespunde echivalenței, considerînd distanța de la origină. (Tabloul XII-XIII, fig. 4, curbele 11, 12).

Și în cazul titrării orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidelor în soluție acetonică dispăre primul cot care s-a marcat în soluție alcoolică, ceea ce constituie o dovadă că acolo prima ramură a curbei (fig.1) se datorește de fapt hidrolizei funcției aminice. Trebuie să amintim că titrarea s-a făcut în soluție acetonică apoasă, 60% acetonă, pentru a favoriza solubilitatea sării de sodiu formate în timpul titrării.

În general se constată că punctul de echivalență a orto-amino-benzen-sulfonamidei este apropiat de cel teoretic aproximativ 0,2—0,3%, în timp ce la titrarea meta-amino-benzen-sulfonamidei erorile sînt mult mai mari, atîngînd cîteva procente, 4—10%. În același timp titrarea para-amino-benzen-sulfonamidei în soluție acetonică apoasă cu NaOH apos (2), punctul de echivalență se obține cu o eroare de 1—2%.

De aici rezultă că la titrarea orto-, meta- și para-amino-benzen-sulfonamidelor în soluție acetonică cu NaOH apos exactitatea titrării este cea mai mare în cazul orto-amino-benzen-sulfonamidei, urmînd para-amino-benzen-sulfonamida, iar meta-amino-benzen-sulfonamida dă erorile cele mai mari.

III. Titrarea orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidelor în diferiți dizolvenți cu soluții apoase de acid clorhidric 1 n

Titrînd cu soluții apoase de acid clorhidric orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidele dizolvate în alcool (Tabloul XIV—XV, fig. 5, curbele 13, 14) sau în acetonă (Tabloul XVI—XVII, fig. 5, curbele 15, 16) și în dioxan

(Tabloul XVIII—XIX, fig. 6, curbele 17, 18), e normal să ne așteptăm la formarea clorhidraților respectivi la funcția aminică. Datorită existenței hidrolizei funcției aminice în soluții alcoolice, procesul de titrare cu acid clorhidric este mult mai complex. Unghiurile obtuze obținute pe curbe micșorează precizia și fenomenul nu poate fi considerat decât calitativ. În cazul soluțiilor acetoneice ale orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidei, fenomenul e și mai greu de interpretat, deoarece mai ales în cazul titrării orto-amino-benzen-sulfonamidei curba de titrare se prezintă ca o linie dreaptă, ca și cum funcția aminică ar fi total blocată, fără ca acidul clorhidric să poată reacționa. Același fenomen se observă și la titrarea orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidei cu acid clorhidric în soluții de dioxan apos.

Din curbele de titrare a acestor sulfamide în alcool, acetonă și mai ales în dioxan se poate deduce o bazicitate mai pronunțată în cazul meta-amino-benzen-sulfonamidei, deoarece curba de titrare prezintă unghiuri mai accentuate. Fenomenul nu se poate aprecia decât calitativ.

În cazul titrării cu acid clorhidric apos a unei soluții alcoolice de meta-amino-benzen-sulfonamidă tratată în prealabil cu un exces cunoscut de NaOH (Tabloul XXI, fig. 7, curba 20), curba de titrare prezintă 4 ramuri. Prima ramură a curbei reprezintă neutralizarea NaOH în exces. A doua ramură a curbei ar corespunde deplasării acidului slab și reformării sulfonamidei din sarea sa de sodiu. Ramura a treia a curbei corespunde formării clorhidratului sulfonamidei. În sfârșit, ramura a patra a curbei reprezintă excesul de HCl adăugat. Comportarea aceasta este asemănătoare cu cea a para-amino-benzen-sulfonamidei.

La titrarea unei soluții alcoolice de orto-amino-benzen-sulfonamidă tratată și ea în prealabil cu un exces cunoscut de NaOH (Tabloul XX, fig. 7, curba 19), curba de titrare obținută prezintă numai trei ramuri. Ramura întâia reprezintă excesul de NaOH, a doua ramură ar corespunde reformării sulfonamidei din sarea de sodiu, iar ramura a treia formării clorhidratului și excesului de acid clorhidric împreună. În acest caz curba formării clorhidratului se suprapune cu curba excesului de acid clorhidric, ceea ce denotă în mod calitativ că orto-amino-benzen-sulfonamida este mai puțin bazică decât meta- și para-amino-benzen-sulfonamida.

CONCLUZII GENERALE

În lucrarea de față s-au studiat conductometric orto- și meta-amino-benzen-sulfonamida în condiții asemănătoare cu studiul făcut asupra para-amino-benzen-sulfonamidei (1) cu scopul de a vedea dacă poziția funcției aminice față de funcția sulfonamică are vreo influență asupra comportării lor.

Prin titrarea conductometrică a orto- și meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluții alcoolice cu NaOH apos, se obțin curbe asemănătoare,

cu două coturi, prezentînd același fenomen de hidroliză a funcției aminice ca și para-amino-benzen-sulfonamida, stabilindu-se același echilibru, reprezentat prin relația [2].

În soluții mai concentrate de substanță activă, hidroliza funcției aminice, este mai accentuată la orto-amino-benzen-sulfonamidă și cea mai mică este în cazul para-amino-derivatului. Meta-amino-derivatul se situează la mijloc. (Tabloul I; 1, 2, 3).

În cazul soluțiilor mai diluate în alcool și concentrația de substanță activă mai mică, hidroliza funcției aminice crește de la para- spre orto-amino-derivat, iar meta-amino-derivatul prezintă hidroliza cea mai mică. (Tabloul I; 4).

La titrarea conductometrică a orto-, meta- și para-amino-benzen-sulfonamidelor în soluții acetonice cu NaOH apos, funcția aminică fiind blocată, curbele prezintă un singur cot corespunzător echivalenței. Exactitatea titrării scade în ordinea orto-, para-amino-benzen-sulfonamida. (Fig. 4).

Prin titrarea conductometrică cu acid clorhidric a sulfonamidelor menționate dizolvate în alcool, acetonă sau dioxan se poate deduce o bazicitate mai accentuată la meta-amino-benzen-sulfonamidă.

Dacă la soluțiile alcoolice a sulfamidelor de mai sus se adaugă mai întîi NaOH în exces cunoscut și apoi se retitrează conductometric cu HCl apos, se constată că meta- și para-amino-benzen-sulfonamidele se comportă asemănător, curbele prezintă patru ramuri (Fig. 7, curba XX) (neutralizarea NaOH în exces, deplasarea acidului slab și reformarea sulfamidei din sare de sodiu, formarea clorhidratului și excesul de HCl). În aceleași condițiuni curba de titrare a orto-amino-benzen-sulfonamidei prezintă numai trei ramuri (Fig. 7, curba XIX) : neutralizarea NaOH în exces, deplasarea acidului slab din sarea lui de sodiu, iar formarea clorhidratului se suprapune cu HCl în exces.

Din comportarea celor trei sulfonamide se constată că, în general, orto-amino-benzen-sulfonamida este mai puțin bazică decît derivații meta- și para-. Din cauza apropierei celor două funcțiuni, aminică și sulfonamică, grefate în poziția orto- pe nucleul benzenic, crește labilitatea hidrogenului de la funcția sulfonamică, devenind mai acid.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Determinările experimentale s-au efectuat cu aparatura următoare : un vas de conductibilitate cu capacitate de rezistență = 0,1854 cm ; una punte liniară cu fir de constantan (11,7 ohm) ; ca instrument de zero un telefon obișnuit (300 ohmi) ; o microbiuretă de 3 ml (1/100) și o altă microbiuretă de 5 ml (1/50).

Orto-amino-benzen-sulfonamida și meta-amino-benzen-sulfonamida au fost preparate în laboratorul nostru și puritatea a fost controlată prin punctul de topire. Reactivii de titrare s-au preparat din NaOH p.a. și HCl p.a. cu apă bidistilată; solvenții folosiți au fost alcool comercial bidistilat, acetonă bidistilată și apă bidistilată. Dioxanul folosit a fost cel din comerț, p.a.

I. Titrarea orto-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică (99%—100%), conc. aprox. 0,1 m, cu NaOH apos n

Tabloul II, fig. 2, curba I.

0,227 g orto-amino-benzen-sulfonamidă în 15 ml alcool 99—100%, titrată cu NaOH apos n ($T = 0,3939$).

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,04	0,0881	0,56	0,739	1,25	1,457	2,01	2,94
0,085	0,178	0,68	0,869	1,37	1,611	2,175	3,31
0,15	0,272	0,82	1,008	1,48	1,833	2,34	3,63
0,26	0,412	0,97	1,160	1,59	2,01	2,47	3,975
0,33	0,488	1,06	1,247	1,73	2,16	2,61	4,35
0,44	0,610	1,15	1,342	1,92	2,72	—	—

Punctul I: 0,17 ml (hidroliza = $0,17/1,342 \times 100 = 12,6\%$)

Punctul II: 1,505 ml.

Diferența II—I: 1,335 ml (teoretic: 1,342 ml)

Eroarea titrării: -- 0,5%

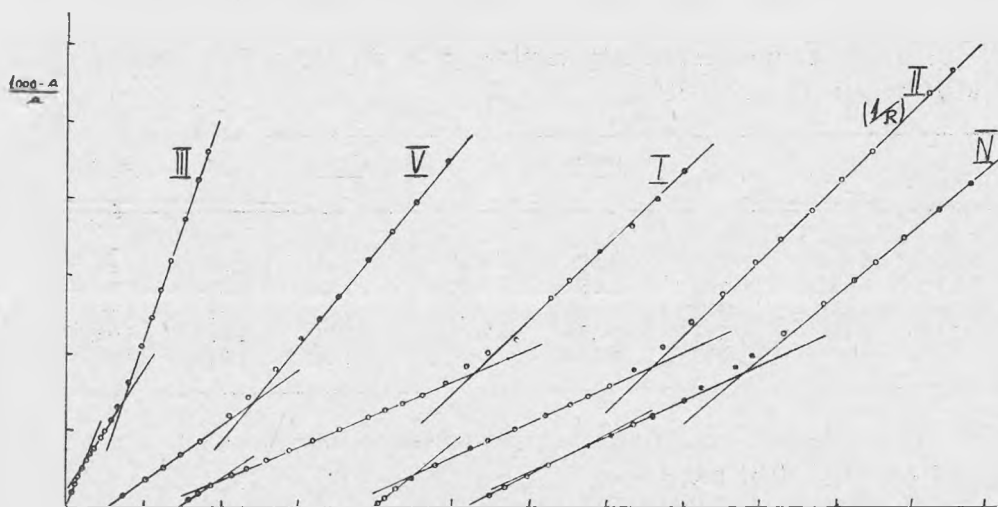


Fig. 2

II. *Titarea orto-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică (96%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n*

Tabloul III, fig. 2, curba II

0,2102 g orto-amino-benzen-sulfonamidă în 15 ml alcool 96% titrată cu NaOH apos n ($T = 0,03894$).

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,02	0,00005435	0,59	0,0008643	1,35	0,001775	2,27	0,003858
0,05	0,0001261	0,73	0,001019	1,5	0,002074	2,42	0,004224
0,11	0,0002467	0,89	0,001193	1,645	0,002395	2,58	0,004608
0,2	0,0003836	1,02	0,001330	1,81	0,002764	2,78	0,004995
0,32	0,0005464	1,11	0,001431	1,98	0,003174	2,88	0,005382
0,5	0,0007675	1,22	0,001567	2,11	0,003479	2,992	0,005663

Punctul I : 0,19 ml (hidroliza = $0,19/1,251 \times 100 = 15,18\%$)

Punctul II : 1,44 ml

Diferența II—I : 1,25 ml (teoretic : 1,251 ml)

Eroarea titrării : $-0,08\%$.

III. *Titarea orto-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică (93%), conc. aprox. 0,014 m, cu NaOH apos n*

Tabloul IV, fig. 2, curba III

0,0363 g orto-amino-benzen-sulfonamidă în 15 ml alcool 93%, titrată cu NaOH apos n ($T = 0,03860$).

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,03	0,245	0,15	0,792	0,4	2,10	0,75	4,62
0,05	0,342	0,17	0,866	0,45	2,45	0,82	5,17
0,09	0,546	0,19	0,930	0,505	2,383	0,91	5,80
0,11	0,631	0,21	1,008	0,56	3,22	0,98	6,30
0,13	0,718	0,242	1,169	0,63	3,71	1,08	7,06
0,07	0,439	0,275	1,336	0,7	4,26	1,21	8,01

Punctul I : 0,09 ml (Hidroliza : $0,09/0,2185 \times 100 = 41,3\%$).

Punctul II : 0,31 ml.

Diferența II—I : 0,220 ml (teoretic : 0,2185 ml)

Eroarea titrării : $+0,7\%$.

IV. *Titarea orto-amino-benzen-sulfonamidei din soluție alcoolică (75%) conc. aprox. 0,01 m cu NaOH apos 0,1 n*

Tabloul V, fig. 2 curba IV

0,180 g orto-amino-benzen-sulfonamidă în 11 ml alcool 75%, titrată cu NaOH apos 0,1 n ($T = 0,004326$)

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,1	0,131	0,85	1,049	1,63	2,24	2,61	4,18
0,18	0,244	0,95	1,193	1,84	2,62	2,78	4,49
0,3	0,391	1,118	1,392	2,0	2,94	2,94	4,85
0,41	0,531	1,2	1,525	2,11	3,17	3,16	5,37
0,62	0,776	1,38	1,801	2,26	3,48	3,44	5,94
0,73	0,908	1,47	1,950	2,44	3,85	—	—

Punctul I : 0,5 ml (hidroliza = $0,5/0,966 \times 100 = 51,7\%$)

Punctul II : 1,44 ml.

Diferența II—I : 0,94 ml (teoretic : 0,966 ml)

Eroarea titrării : — 2,7%

Ramura I a curbei nu se mai poate determina exact, dar este vizibilă calitativ.

V. *Titarea orto-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică (50%) conc. aprox. 0,0012 m cu NaOH apos 0,1 n*

Tabloul VI, fig. 2, curba V

0,01045 g orto-amino-benzen-sulfonamidă în 21 ml alcool 93% + 21 ml H₂O titrată cu NaOH apos 0,1 n ($T = 0,04326$)

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,1	0,136	0,5	0,838	1,03	2,17	1,51	3,57
0,222	0,324	0,65	1,164	1,13	2,45	1,64	3,95
0,31	0,477	0,75	1,415	1,23	2,72	1,8	4,46
0,4	0,650	0,9	1,793	1,38	3,20	1,99	5,02

Punctul I : nu se mai identifică

Punctul II : 0,76 ml (teoretic : 0,561 ml)

Eroarea determinării : + 35,4%

Din cauza diluției mari a alcoolului hidroliza funcției aminice și a sării de sodiu formate este foarte mare. Echivalența este mult deplasată.

VI. Titrarea meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică
(99—100%), conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n

Tabloul VII, fig. 3, curba VI

0,2383 g meta-amino-benzen-sulfonamidă în 15 ml, alcool 99—100%,
titrată cu NaOH apos n ($T = 0,03939$).

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,06	0,142	0,72	0,908	1,48	1,639	2,49	3,81
0,12	0,230	0,87	1,053	1,66	2,04	2,67	4,21
0,19	0,324	1,01	1,188	1,81	2,33	2,82	4,56
0,31	0,468	1,12	1,294	1,97	2,66	2,98	4,92
0,45	0,626	1,23	1,404	2,13	3,02	—	—
0,58	0,764	1,35	1,538	2,32	3,42	—	—

Punctul I : 0,17 ml (hidroliza = $0,17/1,405 \times 100 = 12,09\%$)

Punctul II : 1,59 ml

Diferența II—I : 1,42 ml (teoretic 1,405 ml)

Eroarea titrării : + 1,06%

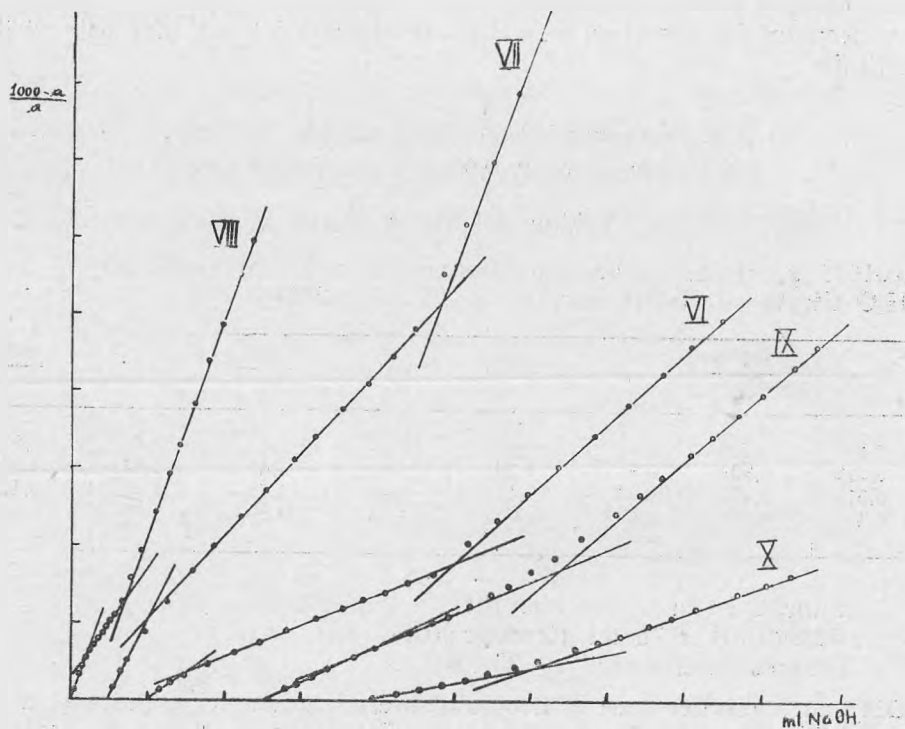


Fig. 3

VII. *Titarea meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică (96%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n*

Tabloul VIII, fig. 3, curba VII

0,2584 g meta-amino-benzen-sulfonamidă în 10,5 ml alcool 96% titrată cu NaOH apos n ($T = 0,03894$)

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,02	0,165	0,555	1,985	1,35	4,08	2,12	7,85
0,06	0,360	0,69	2,37	1,48	4,43	2,25	8,52
0,1	0,515	0,82	2,70	1,59	4,78	2,4	9,75
0,195	0,876	0,965	3,10	1,74	5,49	2,55	10,8
0,31	1,262	1,08	3,39	1,85	6,14	2,7	12,0
0,44	1,660	1,22	3,74	1,983	6,94	2,86	13,1

Punctul I : 0,21 ml (hidroliza : $0,21/1,54 \times 100 = 13,6\%$)

Punctul II : 2,73 ml

Diferența II—I : 1,52 ml (teoretic : 1,542 ml)

Eroarea titrării : $-1,43\%$

VIII. *Titarea meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică (93%) (93+) conc. aprox. 0,014 m cu NaOH apos n*

Tabloul IX, fig. 3, curba VIII

0,0359 g meta-amino-benzen-sulfonamidă în 15 ml alcool 93% titrată cu NaOH apos n ($T = 0,03860$)

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,015	0,131	0,185	0,934	0,57	3,29	1,152	7,40
0,05	0,356	0,208	1,016	0,645	3,83	1,21	7,77
0,060	0,439	0,23	1,092	0,72	4,38	1,315	8,615
0,082	0,527	0,265	1,283	0,79	4,85	1,39	9,20
0,1	0,615	0,315	1,571	0,88	5,49	1,50	9,99
0,122	0,695	0,37	1,941	0,95	5,94	1,63	10,9
0,145	0,786	0,44	2,42	1,01	6,35	—	—
0,165	0,859	0,515	2,92	1,08	6,87	—	—

Punctul I : 0,08 ml (hidroliza = $0,08/0,2161 \times 100 = 37,02\%$)

Punctul II : 0,29 ml

Diferența II—I : 0,21 ml (teoretic : 0,2161 ml)

Eroarea titrării : $-2,8\%$

IX. *Titarea meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică (75%) conc. aprox. 0,01 m cu NaOH apos 0,1 n*

Tabloul X, fig. 3, curba IX

0,0205 g meta-amino-benzen-sulfonamidă în 11 ml alcool 75% titrată cu NaOH apos 0,1 n ($T = 0,004326$)

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,12	0,161	0,77	0,876	1,52	1,841	2,48	3,69
0,18	0,224	0,883	1,004	1,66	2,09	2,60	3,95
0,26	0,319	0,97	1,092	1,84	2,41	2,77	4,21
0,34	0,414	1,08	1,227	1,96	2,65	2,888	4,56
0,48	0,567	1,19	1,370	2,08	2,88	3,02	4,81
0,59	0,683	1,28	1,488	2,23	3,17	3,26	5,57
0,68	0,782	1,4	1,660	2,34	3,40	—	—

Punctul I: 0,45 ml hidroliza = $0,45/1,101 \times 100 = 40,8\%$)

Punctul II: 1,55 ml

Diferența II—I: 1,10 ml (teoretic: 1,101 ml)

Eroarea titrării: 0,09%

Ramura I a curbei nu se mai poate determina exact, dar e vizibilă calitativ.

X. *Titarea meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică (50%) conc. aprox. 0,01 m cu NaOH apos 0,1 n*

Tabloul XI, fig.3, curba X

0,0137 g meta-amino-benzen-sulfonamidă în 41 ml alcool 50% titrată cu NaOH apos 0,1 n ($T = 0,604326$).

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,08	0,0384	0,68	0,355	1,25	0,751	1,76	1,179
0,2	0,0834	0,82	0,431	1,37	0,848	1,98	1,381
0,32	0,139	0,94	0,508	1,52	0,968	2,13	1,506
0,44	0,200	1,13	0,661	1,64	1,079	2,26	1,611
0,56	0,269	—	—	—	—	—	—

Primul cot nu se mai identifică.

Punctul II: 0,90 ml (teoretic: 0,735 ml)

Eroarea titrării: +84%

Din cauza diluției mari a alcoolului hidroliza funcției aminice și a sării de sodiu formate este foarte mare, ca și în cazul orto-amino-benzen-sulfonamidei. Echivalența este mult deplasată spre dreapta.

XI. Titrarea orto-amino-benzen-sulfonamidei în soluție acetonică
(circa 60%) conc. aprox. 0,12 m cu NaOH apos n

Tabloul XII, fig. 4, curba XI

0,1822 g orto-amino-benzen-sulfonamidă în 5 ml acetonă + 3,5 ml HOH
titrată cu NaOH apos n ($T = 0,3860$)

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,04	0,328	0,51	3,03	1,12	5,94	1,80	11,5
0,13	0,932	0,64	3,63	1,28	7,13	1,95	12,9
0,23	1,525	0,76	4,23	1,41	8,26	2,13	14,4
0,31	1,976	0,9	4,81	1,54	9,31	2,25	15,4
0,4	2,47	0,99	5,25	1,67	10,5	—	—

Punctul de echivalență : 1,09 ml (teoretic : 1,096 ml)

Eroarea titrării : —0,5%

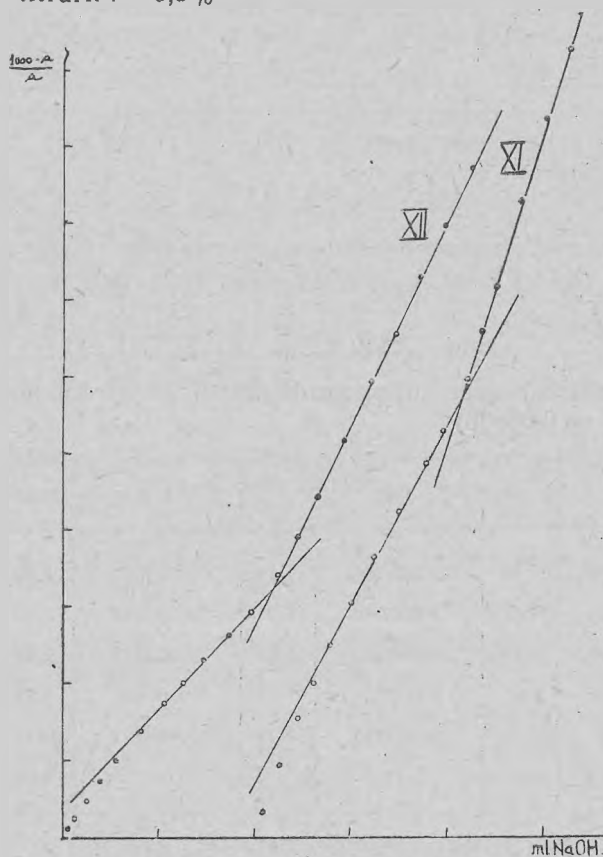


Fig. 4

XII. *Titarea meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție acetonică (circa 60%) conc. aprox. 0,12 m cu NaOH apos n*

Tabloul XIII, fig. 4, curba XII

0,1776 g meta-amino-benzen-sulfonamidă în 4 ml acetonă + 2,8 ml H₂O titrată cu NaOH apos n (T = 0,03894)

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,03	0,127	0,535	1,747	1,23	3,88	2,01	7,93
0,06	0,248	0,63	2,0	1,34	4,40	2,15	8,71
0,12	0,477	0,74	2,30	1,48	5,15	2,33	9,64
0,2	0,754	0,87	2,62	1,625	5,9	2,5	10,6
0,28	1,008	0,982	2,91	1,75	6,52	—	—
0,41	1,398	1,13	3,40	1,88	7,26	—	—

Punctul de echivalență : 1,09 ml (teoretic : 1,059 ml)

Eroarea titrării : + 2,9%

XIII. *Titarea orto-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică (96%) conc. aprox. 0,1 m cu HCl apos n*

Tabloul XIV, fig. 5, curba XIII

0,2264 g orto-amino-benzen-sulfonamidă în 15 ml alcool 96% titrată cu HCl apos n (T = 0,03806)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,034	0,0001279	0,53	0,001766	1,18	0,004082	1,86	0,006994
0,07	0,0002445	0,62	0,002070	1,3	0,004562	2,02	0,007651
0,16	0,0005510	0,76	0,002557	1,39	0,004916	2,18	0,008389
0,245	0,0008396	0,9	0,003039	1,57	0,005681	2,34	0,009174
0,35	0,001172	1,02	0,003467	1,71	0,006277	2,48	0,009862
—	—	—	—	—	—	2,68	0,01083

Punctul de echivalență : 1,26 ml (teoretic : 1,260 ml)

Eroarea titrării : ± 0,00%

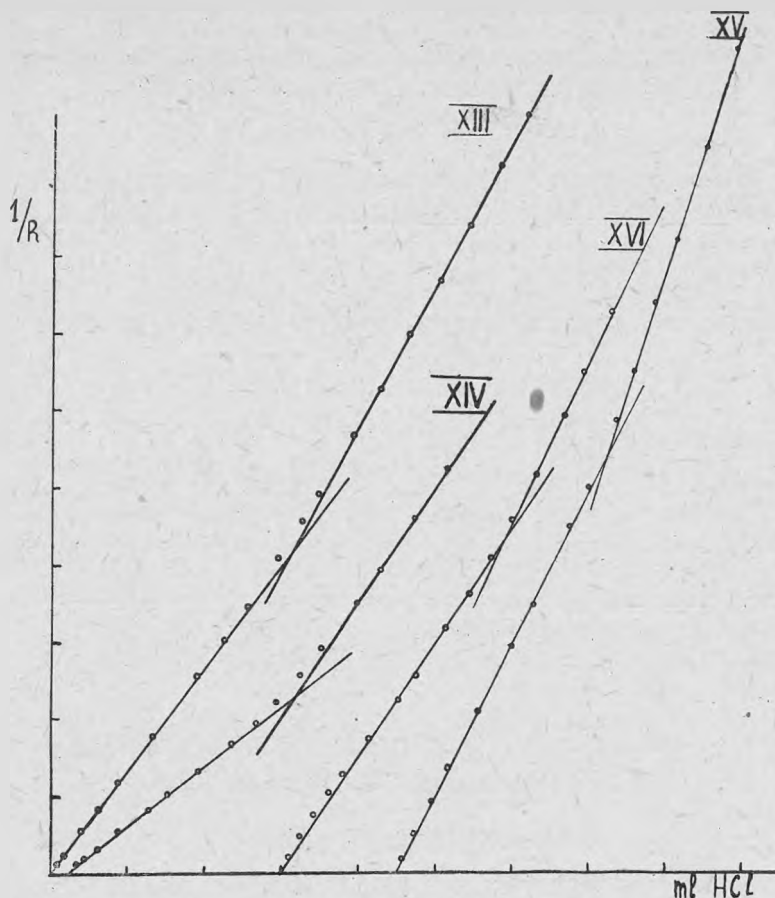


Fig. 5

XIV. Titrarea meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție alcoolică
(96%) conc. aprox. 0,1 m cu HCl apos n

Tabloul XV, fig. 5, curba XIV

0,2026 g meta-amino-benzen-sulfonamidă în 15 ml alcool 96% titrată cu HCl n ($T = 0,038066$).

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,04	0,000125	0,51	0,001042	1,2	0,002560	1,965	0,005230
0,075	0,0002055	0,67	0,001329	1,315	0,002919	2,09	0,005754
0,145	0,0003484	0,84	0,001678	1,5	0,003496	2,21	0,006623
0,25	0,0005510	0,97	0,001959	1,62	0,003931	2,36	0,006896
0,41	0,0008264	1,07	0,002220	1,80	0,004587	2,57	0,007863

Punctul de echivalență : 1,17 ml (teoretic : 1,113 ml)

Eroarea titrării : +5,12%

XV. *Titarea orto-amino-benzen-sulfonamidei în soluție acetonică (circa 50%), conc. aprox. 0,1 m cu HCl apos n*

Tabloul XVI, fig. 5, curba XV

0,2086 g orto-amino-benzen-sulfonamidă în 10 ml acetonă + 5 ml HOH titrată cu HCl apos n ($T = 0,038066$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,03	0,0001799	0,6	0,002939	1,29	0,007017	2,05	0,01348
0,09	0,0005025	0,71	0,003471	1,45	0,008230	2,215	0,01503
0,18	0,0009390	0,9	0,004492	1,60	0,009443	2,4	0,01681
0,27	0,001360	0,99	0,005012	1,75	0,01072	2,55	0,01832
0,42	0,002772	1,13	0,005896	1,9	0,01209	2,7	0,01980
—	—	—	—	—	—	2,91	0,02188

Punctul de echivalență : 1,08 ml (teoretic : 1,16 ml)

Eroarea titrării : -7%

XVI. *Titarea meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție acetonică (circa 80%) conc. aprox. 0,1 m cu HCL apos n*

Tabloul XVII, fig. 5, curba XVI

0,2027 g meta-amino-benzen-sulfonamidă în 12,5 ml acetonă + 2,5 ml HOH titrată cu HCl apos n ($T = 0,038066$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,04	0,0002224	0,61	0,00242	1,32	0,005168	2,12	0,009823
0,1	0,0004878	0,7	0,002553	1,47	0,005942	2,23	0,01065
0,17	0,0007576	0,85	0,003176	1,57	0,006519	2,36	0,01156
0,25	0,001041	0,98	0,003610	1,71	0,007294	2,51	0,01261
0,32	0,001279	1,09	0,004090	1,82	0,007973	—	—
0,46	0,001755	1,2	0,004596	1,96	0,008850	—	—

Punctul de echivalență : 1,16 ml (teoretic : 1,152 ml)

Eroarea titrării : $+0,69\%$

XVII. Titrarea orto-amino-benzen-sulfonamidei în soluție de dioxan
(circa 50%), conc. aprox. 0,1 m cu HCl apos n

Tabloul XVIII, fig. 6 curba XVII

0,1982 g orto-amino-benzen-sulfonamidă în 10 ml dioxan + 5 ml HOH
titrată cu HCl apos n ($T = 0,038066$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,043	0,0004798	0,675	0,005251	1,42	0,01160	2,25	0,01949
0,113	0,0009452	0,77	0,006002	1,534	0,01261	2,39	0,02092
0,19	0,001538	0,89	0,006973	1,65	0,01370	2,52	0,02222
0,282	0,002227	1,01	0,007962	1,77	0,01481	2,63	0,02331
0,375	0,002933	1,105	0,008780	1,87	0,01575	2,76	0,02467
0,463	0,003597	1,195	0,009615	2,003	0,01706	2,90	0,02604
0,58	0,004484	1,310	0,01059	2,135	0,01838	2,995	0,02740

Punctul de echivalență : 1,10 ml (teoretic : 1,103 ml)

Eroarea titrării : - 0,25%

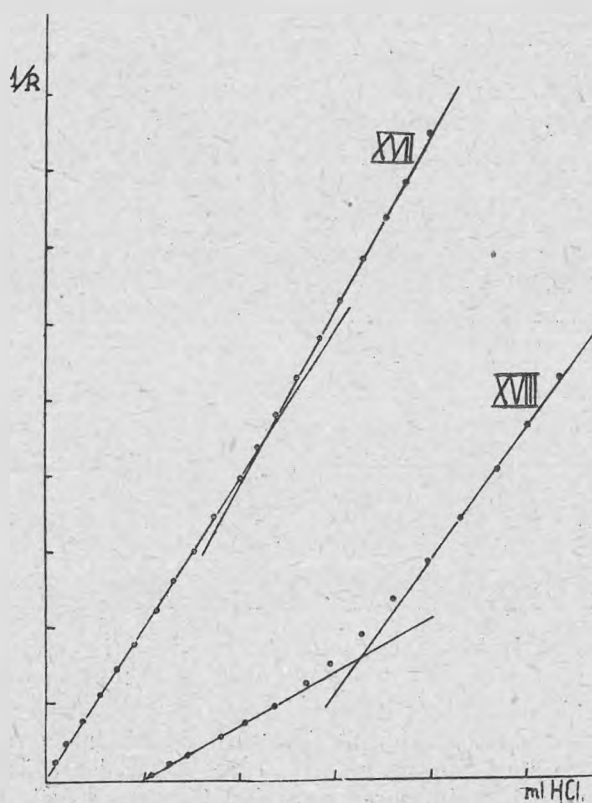


Fig. 6

XVIII. *Titarea meta-amino-benzen-sulfonamidei în soluție de dioxan (circa 50%) conc. aprox. 0,1 m cu HCl apos n*

Tabloul XIX, fig. 6 curba XVIII

0,2060 g meta-amino-benzen-sulfonamidă în 10 ml dioxan + 5 ml HOH titrată cu HCl apos n ($T = 0,038066$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,055	0,0001971	0,69	0,001972	1,50	0,005770	2,405	0,01249
0,15	0,0004226	0,86	0,002588	1,67	0,006863	2,62	0,01408
0,21	0,0007370	0,98	0,003067	1,86	0,008176	2,83	0,01582
0,41	0,001140	1,15	0,003846	2,02	0,009329	2,99	0,01715
0,54	0,001510	1,32	0,004742	2,19	0,01063	—	—

Punctul de echivalență : 1,150 ml (teoretic : 1,146 ml)

Eroarea titrării : +0,3%

XIX. *Retitrarea cu HCl n a unei soluții de orto-amino-benzen-sulfonamidă conc. aprox. 0,2 m în alcool 96% tratată cu un exces cunoscut de NaOH apos de conc. n*

Tabloul XX, fig. 7, curba XIX

0,1615 g orto-amino-benzen-sulfonamidă în 7 ml alcool 96% + 2,5 ml NaOH apos n ($T = 0,03860$) — titrată cu HCl apos n ($T = 0,038066$)

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,16	1,375	1,3	1,079	2,5	1,326	3,59	2,91
0,22	1,364	1,481	1,037	2,622	1,50	3,72	3,10
0,342	1,347	1,632	1,049	2,75	1,688	3,87	3,33
0,482	1,315	1,75	1,075	2,87	1,849	4,06	3,61
0,69	1,262	1,9	1,105	3,02	2,06	4,24	3,88
0,87	1,212	2,02	1,128	3,14	2,25	4,40	4,10
1,0	1,174	2,20	1,164	3,26	2,42	—	—
1,148	1,128	2,35	1,198	3,38	2,60	—	—

Neutralizarea NaOH în exces : punctul I : 1,53 ml (teoretic : 1,528 ml)
punctul II : 2,45 ml

Deplasarea acidului slab : Diferența II-I : 0,92 ml (teoretic : 0,972 ml). Prima ramură a curbei corespunde cantității de HCl necesară neutralizării NaOH în exces. A doua ramură a curbei corespunde deplasării acidului slab și reformării sulfamidei din sarea de sodiu. Ramura a treia a curbei reprezintă formarea clorhidratului și excesul de HCl, împreună.

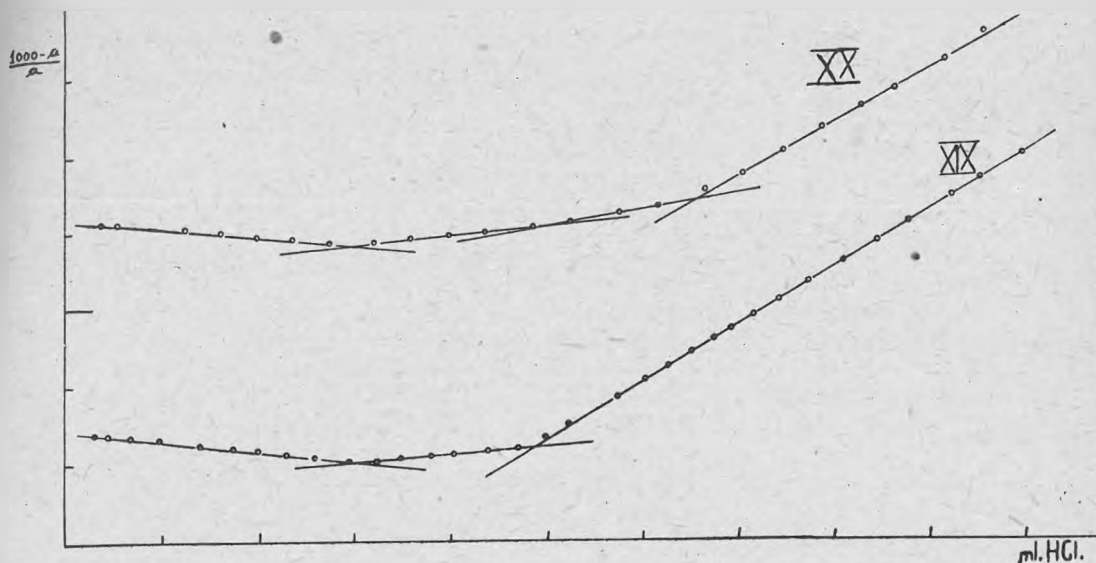


Fig. 7

XX. Retitrarea cu HCl n a unei soluții de meta-amino-benzen-sulfonamidă, conc. aprox. 0,2 m în alcool 96% tratată cu un exces cunoscut de NaOH apos n

Tabloul XXI, fig. 7, curba XX

0,1669 g meta-amino-benzen-sulfonamidă în 6 ml alcool 96% + 2,49 ml NaOH apos n ($T = 0,03894$) — titrată cu HCl apos n ($T = 0,038066$)

ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$	ml	$\frac{1000-a}{a}$
0,198	11,2	1,379	8,615	2,62	11,2	3,95	23,4
0,265	11,0	1,618	8,85	2,89	12,2	4,10	26,0
0,62	10,5	1,8	9,20	3,09	13,5	4,338	28,4
0,805	9,99	2,0	9,53	3,34	15,4	4,6	32,3
0,998	9,53	2,19	9,87	3,54	17,5	4,8	36,0
1,18	9,2	2,44	10,5	3,75	20,3	4,948	37,5

Neutralizarea NaOH în exces: Punctul I: 1,51 ml (teoretic: 1,495 ml)

Punctul II: 2,44 ml

Deplasarea acidului slab: Diferența II—I: 0,920 ml (teoretic: 0,995 ml)

Punctul III: 3,31 ml

Formarea de clorhidrat: Diferența III—II: 0,87 ml (teoretic: 0,995 ml)

Catedra de chimie generală
Universitatea „V. Babeș”

BIBLIOGRAFIA

1. С. Gh. Macarovici, D. Ceaşescu: *An. Acad. Republicii Populare Romîne, Secţ. Ştiinţe Geol., Geogr., Biolog., Ser. A*, Mem. 33., 2, 849 (1949).
2. С. Gh. Macarovici, D. Ceaşescu: *An. Acad. Republicii Populare Romîne Secţ. Ştiinţe Geol., Geogr., Biolog., Ser. A*, Mem. 33., 2, 883 (1949).
3. С. Gh. Macarovici, I. Munteanu; *Studii Cercetări Ştiinţ. (Cluj)*, 3, 24 (1952).
4. С. Gh. Macarovici, D. Ceaşescu: *An. Acad. Republicii Populare Romîne, Secţ. Ştiinţe Geol., Geogr., Biolog., Ser. A*, Mem. 33., 2, 899 (1949).

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОРТО- И МЕТА-АМИНО-БЕНЗОЛ-СУЛЬФОНАМИДОВ

(Краткое содержание)

В представленной работе изучались кондуктометрическим путем орто- и мета-амино-бензол-сульфонамиды в условиях, аналогичных наблюдениям, сделанным над пара-амино-бензол-сульфонамидом (1), с целью увидеть, имеет ли позиция аминической функции по отношению к сульфонамидической функции какое-либо влияние на их поведение.

Через кондуктометрическое титрование орто- и мета-амино-бензол-сульфонамида в спиртном растворе с водным NaOH, получаются аналогичные кривые с двумя изгибами, представляя такой же гидролический феномен амидической функции, что и пара-амино-бензол-сульфонамид, установивший такое же равновесие, какое показано в соотношении (2).

В растворах активного вещества большей концентрации гидролиз аминической функции является более интенсивным у орто-амино-бензол-сульфонамидов, и ослабленным в случае пара-амино-деривата. Мета-амино-дериват в этом отношении занимает среднюю позицию таб. (1, 2, 3).

В случае разбавленных растворов в спирте и при концентрации менее активного вещества, гидролиз аминической функции растет от пара-к орто-амино-деривату, а мета-амино-дериват показывает наименьший гидролиз. (Таб. 1, 4.).

При кондуктометрическом титровании орто-, мета- и пара-амино-бензол-сульфонамидов в ацетоновом растворе с водным NaOH, аминическая функция приостановлена и кривые представляют изгиб, соответствующий эквиваленту. Точность титрования снижается в порядке орто-, пара-амино-бензол-сульфонамид. (рис. 4).

Путем кондуктометрического титрования с HCl упомянутых сульфонамидов, растворенных в спирте, в ацетоне или в диоксане, можно высчитать более крепкое основание у мета-амино-бензол-сульфонамида.

Если к вышеуказанным спиртным растворам сульфамидов прибавляется во-первых NaOH в определенном избытке и затем они кондукто-

метрически раститрируются с водными HCl, то можно наблюдать, что мета- и пара-амино-бензол-сульфонамиды ведут себя аналогично и кривые представляют четыре ответвления (рис. 7, кривая XX). (нейтрализация NaOH в избытке, движение слабой кислоты и преобразования сульфонамидов из натриевой соли, образование хлоргидратов и избытка HCl). В таких же условиях титрованная кривая орто-амино-бензол-сульфонамида представляет только три ответвления (рис. 7, кривая XIX) (нейтрализация NaOH в избытке, движение слабой кислоты из соли натрия и образование хлоргидрата, который наслаивается с HCl в избытке).

Из поведения трех сульфонамидов устанавливается, что в общем орто-амино-бензол-сульфонамид меньше основание, чем дериват мета- и пара-. По причине сближения двух функций, аминической и сульфонамидической, представленных в позиции орто на бензоловом клеточном ядре, растет неустойчивость водорода от сульфонамидической функции к большей кислотности.

ETUDE SUR LES SULFAMIDES

XI. ETUDE CONDUCTOMETRIQUE DES ORTHO- ET META-AMINO-BENZENE-SULFONAMIDES

(Résumé)

Dans le présent mémoire on a étudié à l'aide de la méthode conductométrique les ortho- et méta-amino-benzène-sulfonamides (1), afin de voir si la position de la fonction aminique par rapport à la fonction sulfonamidique exerce une influence sur leur comportement.

Par le titrage conductométrique des ortho- et méta-amino-benzène-sulfonamides dans des solutions alcooliques avec NaOH aqueux, on obtient des courbes similaires, à deux coudes, lesquelles présentent le même phénomène d'hydrolyse de la fonction aminique que la para-amino-benzène-sulfonamide, avec établissement du même équilibre représenté par la relation [2].

Dans les solutions plus concentrées de substance active, l'hydrolyse de la fonction aminique est plus accentuée dans le cas de l'ortho-amino-benzène-sulfonamide et moindre dans celui du para-amino-dérivé. Le méta-amino-dérivé se situe au milieu (Tableau I; 1, 2, 3).

Dans le cas des solutions plus diluées dans l'alcool et à concentration moindre de substance active, l'hydrolyse de la fonction aminique augmente du para- vers l'ortho-amino-dérivé, tandis que le méta-amino-dérivé présente l'hydrolyse la plus petite (Tableau I; 4).

Au titrage conductométrique des ortho-, méta- et para-amino-benzène-sulfonamides en solutions acétoniques à NaOH aqueux, la fonction ami-

nique étant bloquée, les courbes présentent un seul coude correspondant à l'équivalence. L'exactité du titrage décroît dans l'ordre ortho-, para-amino-benzène-sulfonamide (Fig. 4).

Le titrage conductométrique par HCl des sulfonamides mentionnées dissoutes dans l'alcool, l'acétone ou le dioxane permet de déduire une basicité plus accentuée de la méta-amino-benzène-sulfonamide.

Si aux solutions alcooliques des sulfamides mentionnées on ajoute d'abord du NaOH en excès connu et on retitre conductométriquement par HCl aqueux, on constate que les méta- et para-amino-benzène-sulfonamides se comportent de manière similaire, les courbes présentant quatre branches (Fig. 7, courbe XX) (neutralisation de NaOH en excès, déplacement de l'acide faible et reformation de la sulfamide du sel de sodium, formation du chlorhydrate et excès de HCl). Dans les mêmes conditions, la courbe de titrage de l'ortho-amino-benzène-sulfonamide ne présente que trois branches (Fig. 7, courbe XIX) : neutralisation de NaOH en excès, déplacement de l'acide faible de son sel de sodium, tandis que la formation du chlorhydrate se superpose à HCl en excès.

On constate, en général, que l'ortho-amino-benzène-sulfonamide est moins basique que les dérivés méta- et para-. En raison du rapprochement des fonctions aminique et sulfamidique greffées en position ortho sur le noyau benzénique, la labilité de l'hydrogène de la fonction sulfonamidique augmente et devient plus acide.

STUDIU ASUPRA SULFAMIDELOR
XII. STUDIU CONDUCTOMETRIC AL ORTO-, META-, ȘI PARA-
AMINO-BENZAMIDELOR

de

C. GH. MACAROVICI și C. TOMA

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică din 14–16 dec. 1956 a Universităților
„V. Babeș” și „Bolyai”*

Intr-o notă anterioară C. Gh. Macarovici și D. Ceaușescu (1) au urmărit titrarea conductometrică a diferitelor sulfamide în soluții alcoolice cu NaOH apos. În acea lucrare s-a arătat că la titrarea para-amino-benzen-sulfonamidelor în soluție alcoolică cu NaOH apos curbele de titrare prezintă două coturi. Ceea ce a apărut evident din reprezentarea curbelor era faptul că echivalența sulfamidei corespundea cu cantitatea de NaOH înscrisă între cele două coturi. Această comportare s-a explicat prin aceea că, prima parte a curbei de la origine pînă la primul cot reprezintă o hidroliză a funcției aminice, funcție cu caracter mai pronunțat bazic decît caracterul acid al funcției sulfonamidice.

În altă lucrare, C. Gh. Macarovici și Virgil Bota au cercetat conductometric orto- și meta-amino-benzen-sulfonamida în aceleași condiții, cu scopul de a vedea dacă poziția funcției aminice față de funcția sulfonamidică are vreo influență asupra comportării lor. Rezultatele sînt arătate în nota precedentă (2).

Astfel stînd lucrurile ne-am gîndit să extindem studiul la combinații cu structură asemănătoare. Pentru aceasta am ales amino-benzamidele care fac obiectul notei de față. Și în amino-benzamide există o grupare aminică, mult mai puternică bazică decît comportarea acidă a funcției amidice. Funcția amidică din amino-benzamide în comportarea sa ca acid este mult mai slabă decît funcția sulfonamidică din amino-benzen-sulfonamide.

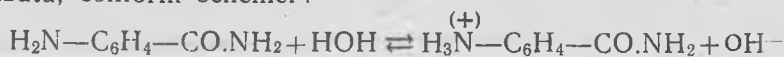
Studiul s-a făcut în aceleași condiții ca și în cazul amino-benzen-sulfonamidelor (1) și (2), urmărind titrarea conductometrică la orto-, meta- și para-amino-benzamide.

I. Titrări conductometrice ale amino-benzamidelor în soluții alcoolice

a) În cazul titrărilor soluțiilor de para-amino-benzamidă 0,1 m în alcool de diferite concentrații cu NaOH n/1, apos se observă ca și în cazul para-amino-benzen-sulfonamidelor, două coturi ale curbelor de titrare, echivalența corespunzând cantității de NaOH înscrisă între cele două coturi cu o eroare de aproximativ + 1%: (tabloul I, fig. 1, curba I) și (tabloul II, fig. 1, curba II).

Hidroliza funcției aminice crește cu diluarea alcoolului; 23,3% pentru alcool de 96% (tabloul I, fig. 1, curba I) și 25,8% pentru alcool de 80% (tabloul II, fig. 1, curba II). În cazul titrării cu soluție alcoolică de 50%, curba nu mai prezintă cele două coturi, apărînd aproape ca o dreaptă (tabloul III, fig. 1, curba III). Cu aproximație mai mare decît în cazul celorlalte reprezentări se poate sesiza și aici un prim cot care ar corespunde unei hidrolize de 68%.

Aceasta înseamnă că para-amino-benzamida se comportă ca și para-amino-benzen-sulfonamida, iar în soluție alcoolică apoasă se află parțial hidrolizată, conform schemei:



Prin titrare cu NaOH apos, la început ionii de OH⁻ introduși provoacă deplasarea echilibrului la stînga pînă ce toată cantitatea de H₃N⁺-C₆H₄-CO.NH₂ trece în: H₂N-C₆H₄-CO.NH₂. Se adaugă deci atîta NaOH pînă la echivalența acestei cantități. Aceasta reprezintă prima ramură a curbei, de la origine pînă la primul cot. Apoi se adaugă atîta NaOH cît este necesar pentru formarea sării de sodiu a amino-benzamidei (H₂N-C₆H₄-CO.NHNa), cantitate ce se înscrie între cele două coturi, formînd ramura a doua a curbei. Excesul de NaOH marchează ramura a treia a curbei (tablourile I—II, fig. 1, curbele I—II). În cazul soluțiilor alcoolice foarte diluate (alcool de 50%) hidroliza funcției aminice este foarte pronunțată și se suprapune cu hidroliza sării de sodiu a amino-benzamidei nemaiputîndu-se sesiza independent. Intreaga curbă apare aproape ca o dreaptă (tabloul III, fig. 1, curba III).

b) Cînd se lucrează cu soluții foarte diluate de para-amino-benzamidă în alcool de 96%, de ex. 0,02 m și 0,01 m, ar trebui ca hidroliza să fie mai mare pentru soluția 0,01 m iar al doilea punct de inflexiune să fie mai greu de sesizat decît în cazul curbei de titrare a soluției 0,02 m. În realitate găsim însă pentru cazul titrării para-amino-benzamidei 0,02 m cu NaOH n/10 o hidroliză mai mare (aproximativ egală cu 85,6%), iar al doilea cot practic nu se mai sesizează. (Tabloul IV, fig. 2, curba IV), iar în cazul titrării soluției de para-amino-benzamidă 0,01 m cu NaOH n/10 o hidroliză mai mică (aproximativ 62,8%), putîndu-se sesiza pe curba reprezentativă (deși destul de greu) și un al doilea cot. Diferența dintre cele două coturi corespunde cantității de para-amino-benzamidă luată în lucru (Tabloul V, fig. 2, curba V).

Contradicția aparentă se explică prin faptul că în cazul soluției 0,02 diluarea alcoolului prin adaos de reactiv crește mult mai repede decât în cazul soluției 0,01.

c) Executând titrări conductimetrice în aceleași condiții pentru cele trei amino-benzamide (orto-, meta- și para-), curbele au aceeași înfățișare, cu două coturi, observându-se o slabă accentuare a hidrolizei, de la para-spre orto- derivat. Pentru para-amino-benzamidă 0,1 m în alcool de 96% titrată cu NaOH n/1 hidroliza este de 23% (Tabloul I, fig. 3, curba I), pentru meta-amino-benzamidă hidroliza este de 25% (Tabloul VII, fig. 3, curba VII), iar pentru orto-amino-benzamidă hidroliza este de 30% (Tabloul VI, fig. 3, curba VI). Echivalența în toate cele trei cazuri fiind dată de cantitatea de NaOH înscrisă pe curbe între cele două coturi, cu erori de aproximativ 1%.

d) Executând titrări conductimetrice ale orto-, meta- și para-amino-benzamidelor 0,1 m în soluții alcoolice (alcool de 96%) cu HCl n/1 apos se constată că apar două coturi pe curbele de titrare. Cantitățile de HCl înscrise de la origine pînă la primul cot corespund unui echivalent de amino-benzamidă cu erori de aproximativ $\pm 1\%$. Cantitățile de HCl înscrise între cele două coturi corespund unui al doilea echivalent cu erori mult mai mari, aproximativ -8% (Tablourile XIII—IX—X, fig. 4, curbele VIII—IX—X). HCl în exces marchează ramura a treia a curbelor. Această prezentare a curbelor ne arată că la titrarea amino-benzamidelor în soluțiile alcoolice cu HCl se formează doi clorhidrați. Unul datorită funcției aminice, iar al doilea datorită comportării slab bazice a funcției amidice. Acestei comportări slab bazice a funcției amidice i se datorește faptul că cel de al doilea clorhidrat hidrolizează puternic, ceea ce pe curba de titrare se concretizează printr-un unghi foarte obtuz între ramura celui de al doilea clorhidrat și ramura acidului clorhidric adăugat în exces. Hidroliza celui de al doilea clorhidrat explică și erorile mari în minus pentru al doilea echivalent de HCl.

II. Titrări conductimetrice ale amino-benzamidelor în soluții acetonic-apoase

Într-o lucrare anterioară (3), C. Gh. Macarovici și D. Ceașescu au arătat că para-amino-benzen-sulfonamida, în soluție acetonică apoasă titrată cu NaOH apos, prezintă a curbă normală cu un singur cot ce corespunde echivalenței. Această comportare se explică prin aceea că acetona blochează funcția aminică, împiedicînd-o să hidrolizeze, formîndu-se astfel numai sarea de sodiu corespunzătoare.

Aplicînd același procedeu și pentru cazul amino-benzamidelor am observat următoarele:

a) Titrările conductimetrice ale orto-, meta- și para-amino-benzamidelor 0,1 m în soluție acetonică apoasă (acetonă de 83%) cu NaOH

n/l apos, prezintă curbe cu unghiuri foarte obtuze pentru care este greu să se facă aprecieri cantitative (Tablourile XI, XII și XIII, fig. 5, curbele XI, XII și XIII). Considerate calitativ, pentru meta- și para-amino-benzamide, cantitățile de NaOH înscrise de la origine pînă la cotul obținut pe curbă ar corespunde echivalenței. Pentru orto-amino-benzamidă, curba de titrare prezintă două coturi ce sînt greu de interpretat chiar calitativ.

b) Efectuînd titrarea meta-amino-benzamidei 0,1 m în soluții acetonico-apoase de diferite concentrații cu NaOH n/l apos, se constată că pe măsură ce scade concentrația în acetonă, respectiv crește cantitatea de apă, panta curbei se accentuează. În general se obțin curbe cu un singur cot, greu de determinat, din cauza unghiului foarte obtuz dintre ramuri.

S-au executat titrări în soluție de 93% acetonă (Taboul XIV, fig. 6 curba XIV), 83% acetonă (Taboul XII, fig. 6, curba XII), 66% acetonă (Taboul XV, fig. 6, curba XV) și 50% acetonă (Taboul XVI, fig. 6, curba XVI). Această comportare este asemănătoare și pentru para-amino-benzamidă.

c) Curbele de titrare conductometrică ale orto-, meta- și para-amino-benzamidelor 0,1 m în soluție acetonico-apoasă (90% acetonă) cu HCl n/l arată existența unui cot la care cantitatea de HCl adăugată corespunde unui echivalent de bază cu erori de aproximativ —1% (Tablourile XVII, XVIII, XIX, fig. 7, curbele XVII, XVIII, XIX).

III. Titrări conductometrice ale amino-benzamidelor în soluții de dioxan apos

Efectuînd titrări conductometrice ale orto-, meta- și para-amino-benzamidelor 0,05 m în soluție de dioxan apos (66,6% dioxan) cu HCl n/l se constată că pe curbele de titrare apar două coturi. Cel de al doilea cot este marcat de un unghi foarte obtuz. Cantitățile de HCl înscrise de la origine pînă la primul cot corespund unui echivalent de amino-benzamidă cu erori de aproximativ —1%, iar cantitățile de HCl înscrise între cele două coturi corespund unui al doilea echivalent de amino-benzamidă cu erori cuprinse între +1% și —3% (Tablourile XX, XXI, XXII, fig. 3, curbele XX, XXI și XXII).

Concluzii generale

În lucrarea de față s-au studiat prin titrare conductometrică orto-, meta- și para-amino-benzamidele, comparînd rezultatele cu cele obținute la orto-, meta- și para-amino-benzensulfonamide (1 și 2).

Prin titrarea conductometrică a amino-benzamidelor în soluții alcoolice cu NaOH apos, se obțin curbe de titrare asemănătoare, cu două coturi, reprezentînd același fenomen de hidroliză a funcției aminice ca și în cazul amino-benzen-sulfonamidelor corespunzătoare. Spre deosebire de

acestea însă, curbele reprezentative prezintă coturi mai puțin accentuate. În același timp se observă o slabă accentuare a hidrolizei de la para- spre orto-amino-benzamidă (fig. 3, curbele I, VII, VI).

La titrarea conductometrică a amino-benzamidelor în soluții alcoolice cu HCl apos, curbele prezintă două coturi corespunzând formării a doi clorhidrați: primul datorită funcției aminice, cel de al doilea datorită comportării slab bazice a funcției amidice față de acidul tare (fig. 4, curbele VII, IX, X). Această comportare este diferită de cea a amino-benzen-sulfonamidelor corespunzătoare.

La titrarea conductometrică a orto-, meta- și para-amino-benzamidelor în soluții acetonice cu NaOH apos, funcția aminică fiind blocată, prezintă curbe cu un singur cot, foarte puțin accentuate, îngreunând mult aprecierea cantitativă (fig. 5, curbele XI, XII și XIII), spre deosebire de amino-benzen-sulfonamidele corespunzătoare, care în aceleași condiții permit o apreciere mult mai ușoară a echivalenței.

Curbele de titrare conductometrică ale amino-benzamidelor în soluții acetonice cu acid clorhidric, prezintă un cot corespunzător echivalenței (fig. 7, curbele XVII, XVIII și XIX).

Efectuând titrări conductometrice ale celor trei amino-benzamide în soluții de dioxan cu HCl, pe curbe apar două coturi corespunzând formării a doi clorhidrați, cel de al doilea însă fiind marcat printr-un unghi foarte obtuz (fig. 8, curbele XX, XXI și XXII). Și în acest caz se evidențiază bazicitatea slabă a funcției amidice față de acidul tare HCl.

În general comportarea orto-, meta- și para-amino-benzamidelor față de NaOH este asemănătoare cu cea a amino-benzen-sulfonamidelor corespunzătoare, însă coturile pe curbe sînt mult mai puțin accentuate, mai ales în soluție acetonică. Față de HCl însă, prezintă deosebiri prin aceea că funcția amidică este mai bazică decît funcția sulfonamică.

Comparînd orto-, meta- și para-amino-benzamidele între ele, se observă o slabă gradatie în ce privește gradul de hidroliză a funcției aminice, scăzînd de la orto- spre para-derivat.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Determinările experimentale s-au efectuat cu aparatura următoare: un vas de conductibilitate cu capacitate de rezistență = 0,1854 cm; una punte liniară cu fir constantan (11,7 ohmi), ca instrument de zero un telefon obișnuit (300 ohmi); o microbiuretă de 3ml (1/100) și o altă microbiuretă de 5 ml (1/50).

Orto-, meta- și para-amino-benzamidele au fost preparate în laboratorul nostru, iar puritatea a fost controlată prin punctul de topire. Reactivii de titrare s-au preparat din NaOH p.a. și HCl p.a. cu apă bidistilată; solvenții folosiți au fost alcoolul comercial distilat la coloană, acetonă bidistilată, dioxan p.a. și apă bidistilată.

Concentrația solvenților se dă în procente volume.

I. *Titarea para-amino-benzamidei în soluție alcoolică
(96%) conc aprox. 0,1 m cu NaOH apos n*

Tabloul I, fig 1 și 3, curba I

0,21015 g para-amino-benzamidă în 15 ml alcool 96%, titrată cu NaOH apos n ($T = 0,0410$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,045	0,000151	0,690	0,001626	1,500	0,003340	2,300	0,005141
0,100	0,000275	0,800	0,001862	1,595	0,003540	2,390	0,005348
0,155	0,000429	0,900	0,002071	1,705	0,003795	2,495	0,005587
0,200	0,000530	1,010	0,002300	1,800	0,003992	2,610	0,005865
0,270	0,000697	1,100	0,002493	1,890	0,004202	2,700	0,006079
0,385	0,000964	1,200	0,002703	1,995	0,004435	2,800	0,006330
0,510	0,001237	1,290	0,002890	2,105	0,004683	2,905	0,006557
0,595	0,001430	1,405	0,003135	2,200	0,004890	3,000	0,006803

Punctul I : 0,34 ml ($\text{Hidroliza} = 0,34/1,458 \times 100 = 23,3\%$)

Punctul II : 1,81 ml

Diferența II—I : 1,47 ml (teoretic : 1,458 ml)

Eroarea titrării : aprox. +0,8%.

II. *Titarea para-amino-benzamidei în soluție alcoolică
(80%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n*

Tabloul II, fig. 1, curba II

0,2251 g para-amino-benzamidă în 15 ml alcool 80% titrată cu NaOH apos n ($T = 0,0394$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,040	0,000149	0,560	0,001833	1,360	0,004292	2,285	0,007236
0,085	0,000300	0,650	0,002119	1,475	0,004651	2,400	0,007616
0,130	0,000463	0,740	0,002401	1,590	0,005013	2,515	0,008006
0,175	0,000609	0,830	0,002681	1,705	0,005362	2,640	0,008403
0,225	0,000769	0,920	0,002950	1,825	0,005747	2,755	0,008716
0,290	0,000985	1,015	0,003233	1,935	0,006105	2,875	0,009208
0,380	0,001274	1,130	0,003583	2,050	0,006472	2,990	0,009588
0,470	0,001560	1,245	0,003937	2,165	0,006854	—	—

Punctul I : 0,42 ml ($\text{hidroliza} = 0,42/1,625 \times 100 = 25,8\%$)

Punctul II : 2,06 ml

Diferența II—I : 1,64 ml (teoretic : 1,625 ml)

Eroarea titrării : aprox. +1%.



Fig. 1

III. *Titarea para-amino-benzamidei în soluție alcoolică
(50%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n*

Tabloul III, fig. 1, curba III

0,2213 g para-amino-benzamidă în 15 ml alcool 50% titrată cu NaOH apos n ($T = 0,0394$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,090	0,000545	0,830	0,005147	1,655	0,010050	2,490	0,014930
0,180	0,001112	0,954	0,005862	1,775	0,010765	2,605	0,015650
0,305	0,001845	1,065	0,006579	1,895	0,011480	2,725	0,016310
0,405	0,002469	1,185	0,007288	2,015	0,012180	2,850	0,017035
0,495	0,003072	1,305	0,008000	2,135	0,012870	2,950	0,017575
0,595	0,003683	1,425	0,008681	2,250	0,013530	3,065	0,018215
0,715	0,004415	1,540	0,009363	2,365	0,014225	3,135	0,018620

Cu aproximație foarte mare, se poate determina primul cot la : 1,1 ml căruia i-ar corespunde o hidroliză de 68%. Al doilea cot nu se mai sesizează pe curba reprezentată.

IV. *Titarea para-amino-benzamidei în soluție alcoolică
(96%) conc. aprox. 0,02 m cu NaOH apos n*

Tabloul IV, fig. 2, curba IV

0,056 g para-amino-benzamidă în 20 ml alcool 96% titrată cu NaOH apos 0,1 n ($T = 0,004326$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,400	0,000114	3,180	0,000873	6,000	0,001721	8,830	0,002635
0,780	0,000216	3,580	0,000988	6,420	0,001848	9,200	0,002755
1,200	0,000330	4,000	0,001111	6,800	0,001965	9,620	0,002884
1,620	0,000438	4,420	0,001244	7,210	0,002096	10,000	0,003003
2,040	0,000552	4,800	0,001359	7,630	0,002237	—	—
2,440	0,000664	5,210	0,001486	8,000	0,002364	—	—
2,800	0,000763	5,640	0,001613	8,410	0,002500	—	—

Al doilea cot, practic, nu poate fi pus în evidență.

Primul cot : 3,15 ml (hidroliza = $3,15/3,86 \times 100 = 85,6\%$)

Cantitatea de hidroxid teoretic necesară pentru formarea sării de sodiu 3,86 ml.

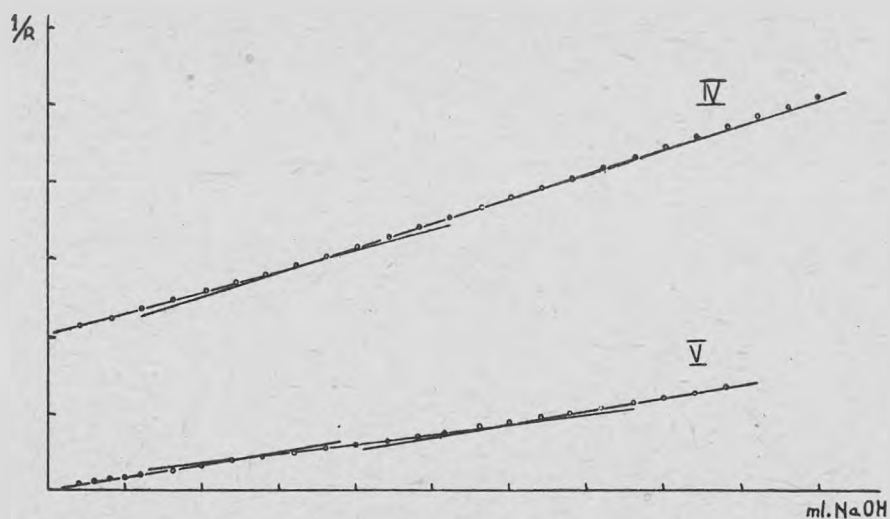


Fig. 2

V. Titrarea para-amino-benzamidei în soluție alcoolică
(96%) conc. aprox. 0,01 m cu NaOH apos n

Tabloul V, fig. 2, curba V

0,0522 g para-amino-benzamidă în 40 ml alcool 96%, titrată cu NaOH apos
0,1 n ($T = 0,004326$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,400	0,0000689	2,000	0,000315	4,420	0,000653	6,800	0,000996
0,600	0,0001000	2,400	0,000370	4,800	0,000707	7,200	0,001061
0,800	0,0001338	2,800	0,000425	5,200	0,000764	7,640	0,001127
1,000	0,0001613	3,200	0,000483	5,600	0,000819	8,000	0,001184
1,200	0,0001961	3,600	0,000536	5,990	0,000877	8,400	0,001242
1,620	0,0002564	4,000	0,000593	6,400	0,000939	9,800	0,001305

Punctul I : 2,2 ml (hidroliza : $2,2/3,42 \times 100 = 62,8\%$)

Punctul II : 5,7 ml

Diferența II—I : 3,5 ml (teoretic : 3,42 ml)

Ambele coturi se determină foarte greu, din cauza unghiurilor foarte obtuze.

VI. Titrarea orto-amino-benzamidei în soluție alcoolică
(96%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n

Tabloul VI, fig. 3, curba VI

0,2062 g meta-amino-benzamidă în 12,5 ml acetona + 2,5 ml apă, titrată
n (T = 0,0410)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,045	0,000105	0,705	0,001416	1,590	0,002958	2,500	0,004556
0,070	0,000158	0,795	0,001582	1,705	0,003155	2,590	0,004712
0,110	0,000257	0,900	0,001770	1,795	0,003300	2,710	0,004938
0,150	0,000354	0,990	0,001923	1,905	0,003490	2,805	0,005102
0,200	0,000452	1,105	0,002128	2,000	0,003650	2,895	0,005263
0,285	0,000625	1,200	0,002283	2,095	0,003802	3,000	0,005391
0,400	0,000847	1,290	0,002445	2,205	0,004016	—	—
0,485	0,001018	1,405	0,002646	2,295	0,004184	—	—
0,595	0,001220	1,500	0,002809	2,410	0,004396	—	—

Punctul I : 0,44 ml (hidroliza = $0,44/1,48 \times 100 = 29,7\%$)

Punctul II : 1,94 ml

Diferența II—I : 1,50 ml (teoretic : 1,48 ml)

Eroarea titrării : aprox. +1,3%.

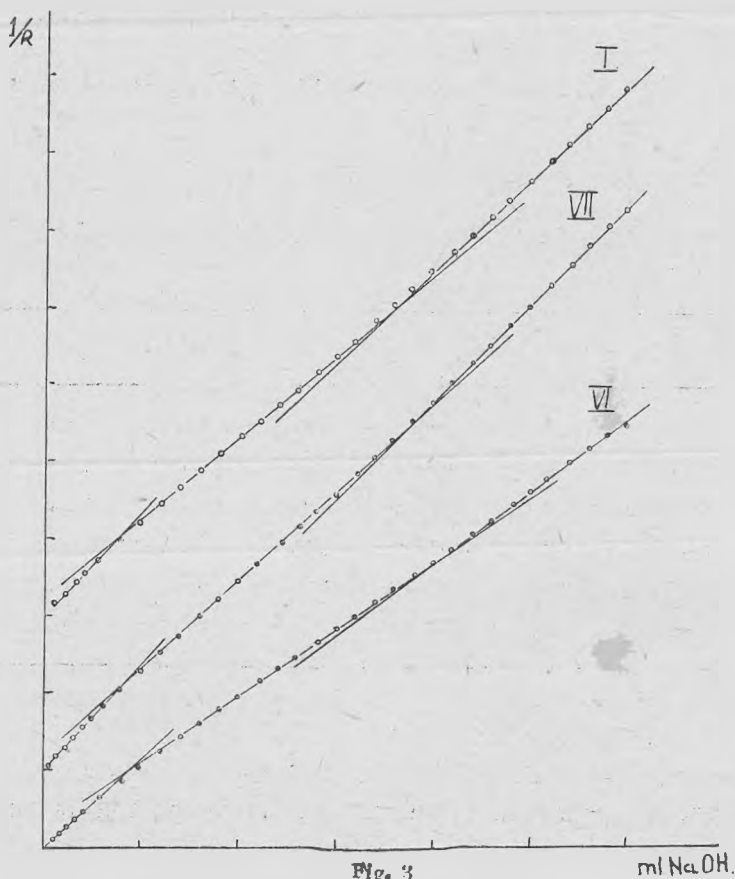


Fig. 3

ml NaOH.

VII. *Titrare meta-amino-benzamidei în soluție alcoolică*
(96%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n

Tabloul VII, fig. 3, curba VII

0,23406 g meta-amino-benzamidă în 15 ml alcool 96%, titrată cu NaOH apos n ($T = 0,0410$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,020	0,000053	0,600	0,001513	1,500	0,003558	2,400	0,005747
0,060	0,000191	0,690	0,001727	1,610	0,003817	2,495	0,005970
0,105	0,000299	0,800	0,001988	1,705	0,004049	2,600	0,006250
0,150	0,000418	0,890	0,002193	1,790	0,004255	2,720	0,006536
0,190	0,000535	0,995	0,002422	1,900	0,004506	2,810	0,006780
0,235	0,000642	1,095	0,002646	2,000	0,004740	2,910	0,007042
0,300	0,000816	1,220	0,002941	2,100	0,005000	3,000	0,007246
0,390	0,001022	1,310	0,003125	2,205	0,005263	—	—
0,500	0,001287	1,400	0,003322	2,295	0,005465	—	—

Punctul I : 0,37 ml (hidroliza = $0,37/1,481 \times 100 = 24,9\%$)

Punctul II : 1,86 ml

Diferența II—I : 1,49 ml (teoretic : 1,481 ml)

Eroarea titrării : aprox. +0,6%

VIII. *Titrare orto-amino-benzamidei în soluție alcoolică*
(96%) conc. aprox. 0,1 m cu HCl n

Tabloul VIII, fig. 4, curba VIII

0,1518 g orto-amino-benzamidă în 10 ml alcool 96% titrată cu HCl n ($T = 0,0374$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,080	0,000372	0,700	0,002294	1,325	0,004814	1,950	0,008265
0,155	0,000623	0,775	0,002538	1,405	0,005200	2,025	0,008772
0,235	0,000847	0,855	0,002833	1,480	0,005634	2,105	0,009276
0,310	0,001083	0,930	0,003135	1,560	0,006024	2,185	0,009852
0,390	0,001330	1,010	0,003401	1,640	0,006472	2,265	0,010420
0,465	0,001563	1,090	0,003752	1,715	0,006896	2,345	0,011110
0,545	0,001795	1,165	0,004082	1,795	0,007300	—	—
0,620	0,002037	1,245	0,004454	1,870	0,007783	—	—

Punctul I : 1,075 ml (teoretic : 1,095 ml)

Eroarea de titrare : aprox. —1,8%

Punctul II : 2,09 ml

Diferența II—I : 1,015 ml (teoretic : 1,095 ml)

Eroarea de titrare : aprox. —7,3%

Punctul II ar corespunde la al doilea clorhidrat al amino-benzamidei.

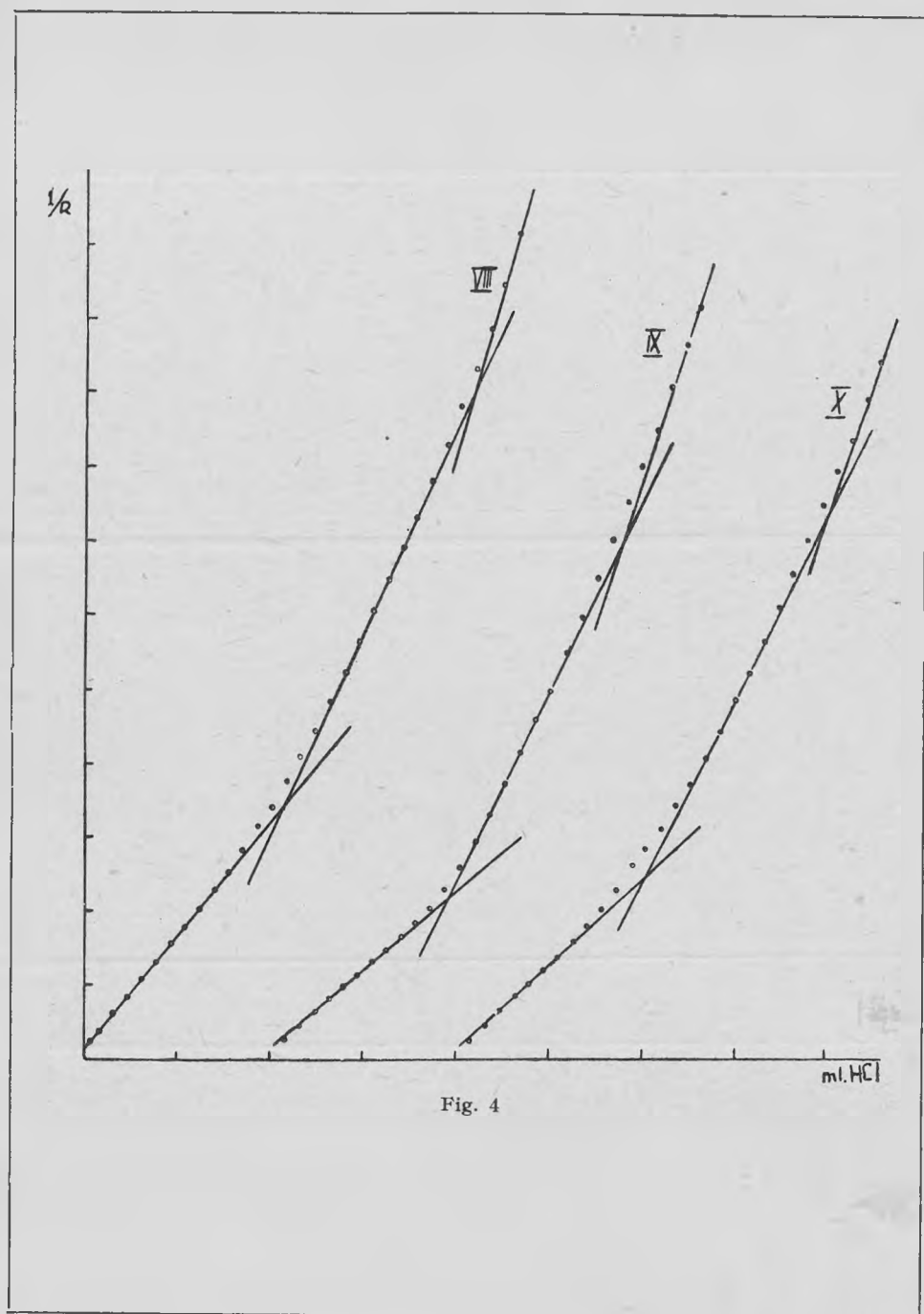


Fig. 4

IX. *Titarea meta-amino-benzamidei în soluție alcoolică*
(96%) conc. aprox. 0,1 m cu HCl n

Tabloul IX, fig.4, curba IX

0,1531 g meta-amino-benzamidă în 10 ml alcool 96%, titrată cu HCl n
(T = 0,0374)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,075	0,000262	0,705	0,001650	1,350	0,004141	1,995	0,007968
0,155	0,000468	0,785	0,001840	1,430	0,004587	2,075	0,008475
0,235	0,000641	0,865	0,002033	1,510	0,004987	2,155	0,009050
0,310	0,000815	0,945	0,002291	1,590	0,005488	2,235	0,009597
0,390	0,000974	1,025	0,002591	1,675	0,005952	2,315	0,010089
0,470	0,001143	1,105	0,002928	1,755	0,006572	—	—
0,550	0,001302	1,185	0,003302	1,835	0,006992	—	—
0,625	0,001462	1,265	0,003711	1,915	0,007491	—	—

Punctul I : 0,97 ml (teoretic : 0,968 ml)

Eroarea de titrare : aprox. +0,2%

Punctul II : 1,87 ml

Diferența II—I : 0,9 ml (teoretic : 0,968 ml)

Eroarea : aprox. —7%

X. *Titarea para-amino-benzamidei în soluție alcoolică*
(96%) conc. aprox. 0,1 m cu HCl n

Tabloul X, fig. 4, curba X

0,1526 g para-amino-benzamidă în 10 ml alcool 96% titrată cu HCl n
(T = 0,0374)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,075	0,000253	0,705	0,001795	1,345	0,004041	1,980	0,007435
0,155	0,000459	0,785	0,002020	1,425	0,004405	2,060	0,007893
0,235	0,000652	0,865	0,002270	1,505	0,004808	2,140	0,008334
0,315	0,000832	0,945	0,002532	1,580	0,005181	2,220	0,008889
0,395	0,001009	1,025	0,002813	1,655	0,005618	2,300	0,009373
0,470	0,001193	1,105	0,003091	1,740	0,006072	—	—
0,550	0,001380	1,185	0,003413	1,820	0,006515	—	—
0,630	0,001590	1,265	0,003681	1,900	0,006959	—	—

Punctul I : 1,045 ml (teoretic : 1,058 ml) Eroarea : —1,2%

Punctul II : 2,010 ml

Diferența II—I : 0,965 ml (teoretic : 1,058 ml) Eroarea : —8,7%

XI. Titrarea orto-amino-benzamidei în soluție acetonico-apoasă (83%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n

Tabloul XI, fig. 5, curba XI

0,2062 g meta-amino-benzamidă în 12,5 ml acetonă + 2,5 ml apă, titrată cu NaOH apos n ($T = 0,0394$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,105	0,000412	0,935	0,001497	1,790	0,002325	2,560	0,003370
0,215	0,000656	1,100	0,001675	1,880	0,002463	2,685	0,003521
0,345	0,000820	1,210	0,001779	1,995	0,002588	2,800	0,003697
0,465	0,000965	1,330	0,001869	2,105	0,002743	2,915	0,003876
0,585	0,001102	1,445	0,001968	2,220	0,002890	—	—
0,695	0,001224	1,565	0,002087	2,335	0,003063	—	—
0,815	0,001371	1,675	0,002207	2,445	0,003190	—	—

Curba prezintă două coturi greu de interpretat chiar calitativ.

Cantitatea de hidroxid înscrisă de la origine pînă la al doilea cot ar corespunde unui echivalent de orto-amino-benzamidă cu o eroare de aproximativ +1,5%.

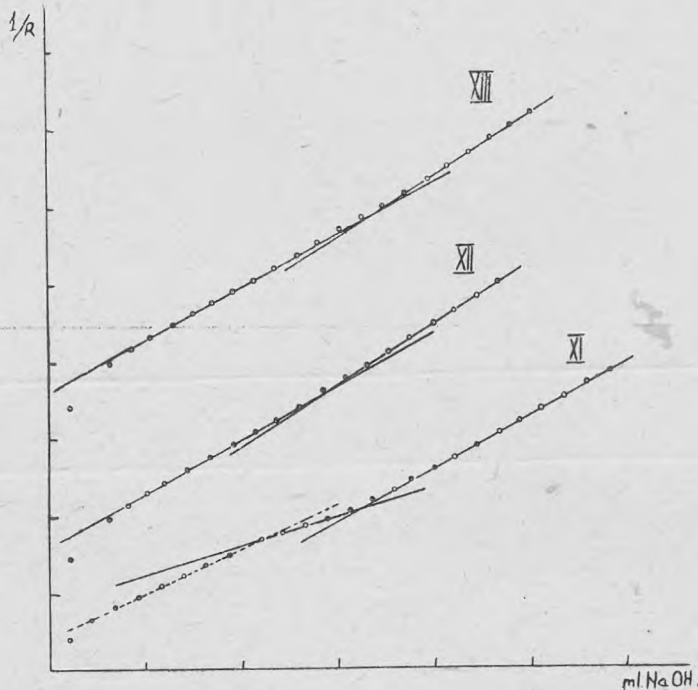


Fig. 5

XII. *Titarea meta-amino-benzamidei în soluție acetonico-apoasă (83%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n*

Tabloul XII, fig. 5, curba XII

0,2329 g para-amino-benzamidă în 12,5 ml acetonă + 2,5 ml apă, titrată cu NaOH apos n ($T = 0,03894$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,130	0,000460	0,715	0,001593	1,305	0,002421	1,885	0,003300
0,315	0,000959	0,835	0,001770	1,425	0,002604	2,005	0,003466
0,410	0,001145	0,955	0,001930	1,540	0,002770	2,110	0,003636
0,505	0,001297	1,070	0,002083	1,655	0,002937	2,225	0,003850
0,600	0,001429	1,185	0,002232	1,770	0,003101	2,335	0,004015

Punctul I : 1,47 ml (teoretic : 1,55 ml)

Eroarea : -5%

Cotul fiind foarte puțin accentuat, punctul se determină foarte greu

XIII. *Titarea para-amino-benzamidei în soluție acetonico-apoasă (83%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n*

Tabloul XIII, fig. 5, curba XIII

0,2158 g para-amino-benzamidă în 12,5 ml acetonă + 2,5 ml apă, titrată cu NaOH n ($T = 0,03894$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,100	0,000409	0,840	0,001748	1,500	0,002686	2,165	0,003650
0,310	0,000966	0,945	0,001880	1,615	0,002825	2,275	0,003846
0,415	0,001153	1,055	0,002016	1,725	0,002967	2,385	0,004009
0,520	0,001305	1,165	0,002188	1,840	0,003125	—	—
0,630	0,001455	1,280	0,002342	1,955	0,003300	—	—
0,735	0,001605	1,390	0,002510	2,055	0,003446	—	—

Punctul I : 1,65 ml (teoretic : 1,58 ml)

Eroare : +4%

Cotul fiind puțin accentuat, punctul se determină greu.

XIV. *Titrrarea meta-amino-benzamidei în soluție acetonico-apoasă (93%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n*

Tabloul XIV, fig. 6, curba XIV

0,2275 g meta-amino-benzamidă în 14 ml acetonă + 1 ml apă, titrată cu NaOH apos n ($T = 0,03894$),

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,110	0,000161	0,690	0,000490	1,300	0,000843	1,905	0,001189
0,225	0,000248	0,810	0,000578	1,420	0,000900	2,035	0,001261
0,340	0,000285	0,930	0,0006431	1,530	0,000977	2,160	0,001333
0,450	0,0003413	1,050	0,000709	1,655	0,001031	2,285	0,001419
0,570	0,000449	1,170	0,0007936	1,780	0,001108	2,405	0,001495

Curba prezintă un singur cot, destul de greu de determinat, din cauza unghiului foarte obtuz. Cantitatea de NaOH de la origine pînă la punctul de inflexiune corespunde aprox. cantității de meta-amino-benzamidă luată în lucru.

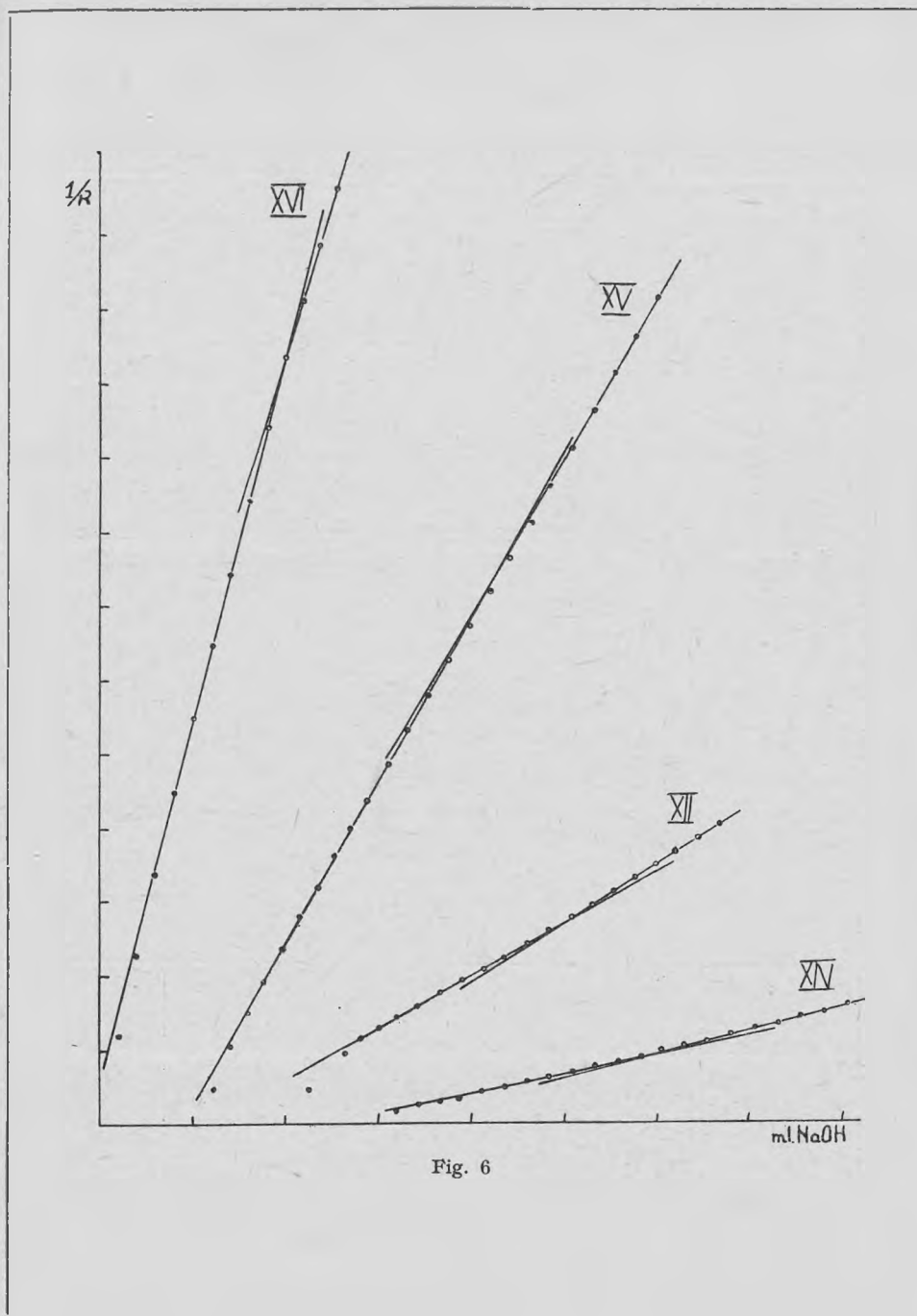
XV. *Titrrarea meta-amino-benzamidei în soluție acetonico-apoasă (66,6%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n*

Tabloul XV, fig. 6, curba XV.

0,2381 g meta-amino-benzamidă în 10 ml acetonă + 5 ml apă, titrată cu NaOH apos n ($T = 0,03894$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,100	0,000499	0,670	0,003215	1,270	0,005764	1,930	0,008599
0,205	0,001047	0,760	0,003610	1,385	0,006250	2,040	0,009091
0,295	0,001499	0,850	0,004000	1,495	0,006711	2,160	0,009579
0,385	0,001934	0,940	0,004367	1,600	0,007179	2,270	0,01008
0,480	0,002370	1,050	0,004854	1,710	0,007634	2,385	0,01059
0,575	0,002793	1,160	0,005305	1,820	0,008097	2,500	0,01111

Curba prezintă un singur cot, cel mai greu de determinat dintre toate titrările în soluție acetonico-apoasă, de diferite concentrații. Cu aproximație mai mare decît în celelalte cazuri, cantitatea de NaOH de la origine pînă la cot corespunde cantității de meta-amino-benzamidă luată în lucru.



XVI. *Titarea meta-amino-benzamidei în soluție acetonico-apoasă (50%) conc. aprox. 0,1 m cu NaOH apos n*

Tabloul XVI, fig. 6, curba XVI

0,2159 g meta-amino-benzamidă în 7,5 ml acetonă + 7,5 ml apă, titrată cu NaOH apos n ($T = 0,05803$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,040	0,000452	0,510	0,005495	1,020	0,01036	1,480	0,01454
0,100	0,001215	0,610	0,006478	1,105	0,01112	1,585	0,01550
0,195	0,002273	0,710	0,007424	1,185	0,01186	1,685	0,01639
0,300	0,003382	0,810	0,008410	1,270	0,01263	1,790	0,01733
0,405	0,004486	0,915	0,009390	1,375	0,01357	1,890	0,01822

Curba prezintă un cot relativ greu de determinat. Cantitatea de NaOH de la origină pînă la cot corespunde aproximativ cantității de meta-amino-benzamidă luată în lucru.

XVII. *Titarea orto-amino-benzamidei în soluție acetonico-apoasă (90%) conc. aprox. 0,1 m cu HCl n*

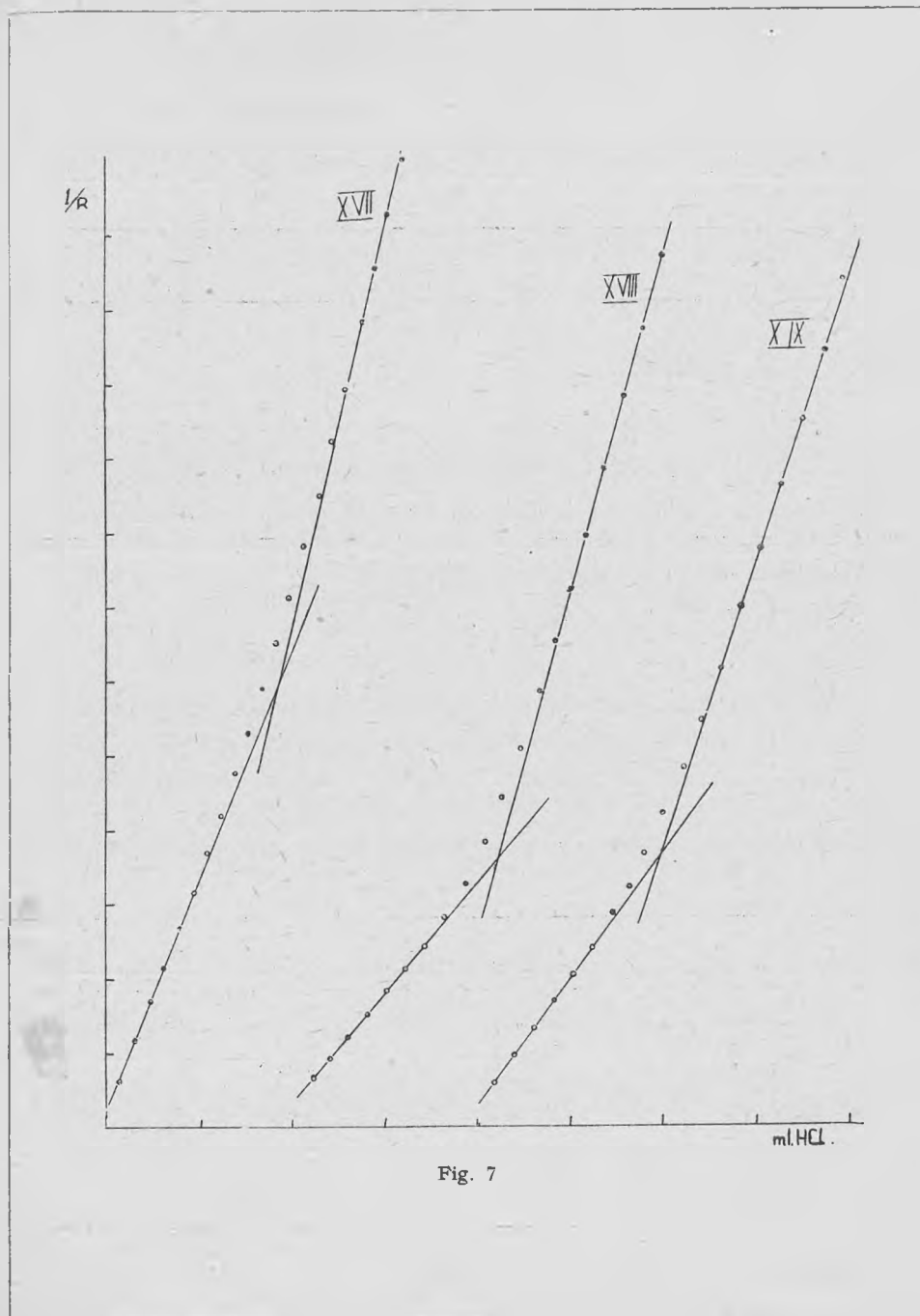
Tabloul XVII, fig. 7, curba XVII

0,1325 g orto-amino-benzamidă în 9 ml acetonă + 1 ml apă, titrată cu HCl n ($T = 0,03806$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,070	0,000625	0,545	0,003693	0,995	0,007117	1,460	0,01152
0,150	0,001203	0,620	0,004200	1,075	0,007818	1,530	0,01230
0,230	0,001701	0,700	0,004787	1,150	0,008496	1,610	0,01316
0,310	0,002164	0,770	0,005311	1,225	0,009225	1,690	0,01404
0,390	0,002663	0,845	0,005900	1,300	0,009930	1,770	0,01488
0,470	0,003178	0,920	0,006523	1,380	0,01073	1,845	0,01572

Punctul I : 0,935 ml (teoretic : 0,939 ml)

Eroarea : — 0,5%



XVIII. *Titarea meta-amino-benzamidei în soluție acetonico-apoasă (90%) conc. parox. 0,1 m cu HCl*

Tabloul XVIII, fig. 7, curba XVIII

0,1510 g meta-amino-benzamidă în 9 ml acetonă + 1 ml apă, titrată cu HCl n ($T = 0,03830$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,120	0,000648	0,615	0,002128	1,135	0,004432	1,595	0,007962
0,205	0,000934	0,725	0,002460	1,230	0,005089	1,695	0,008850
0,305	0,001237	0,825	0,002813	1,335	0,005858	1,800	0,009814
0,410	0,001529	0,935	0,003268	1,420	0,006536	1,905	0,01078
0,510	0,001822	1,040	0,003824	1,510	0,007241	2,000	0,01178

Punctul I : 1,115 ml (teoretic : 1,121 ml)

Eroarea : — 0,5%

XIX. *Titarea para-amino-benzamidei în soluție acetonico-apoasă (90%) conc. aprox. 0,1 m cu HCl n*

Tabloul XIX, fig. 7, curba XIX

0,1471 g para-amino-benzamidă în 9 ml acetonă + 1 ml apă, titrată cu HCl n ($T = 0,03830$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,095	0,000583	0,615	0,002424	1,110	0,004814	1,645	0,008621
0,200	0,000970	0,725	0,002888	1,210	0,005450	1,750	0,009505
0,305	0,001333	0,815	0,003204	1,315	1,006154	1,855	0,010430
0,410	0,001688	0,900	0,003695	1,425	0,006930	1,960	0,011390
0,551	0,002047	1,000	0,004211	1,535	0,007758	—	—

Punctul I : 0,995 ml (teoretic : 0,9957 ml)

Eroarea : — 0,07%

XX. *Titarea orto-amino-benzamidei în soluție de dioxan
apos (66,6%) conc. aprox. 0,05 m cu HCl n*

Tabloul XX, fig. 8, curba XX

0,1102 g orto-amino-benzamidă în 10 ml dioxan +5 ml apă, titrată cu HCl n ($T=0,0374$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,075	0,000339	0,540	0,002101	1,020	0,004695	1,500	0,008278
0,155	0,000629	0,620	0,002450	1,100	0,005236	1,580	0,008953
0,230	0,000878	0,700	0,002841	1,180	0,005780	1,660	0,009597
0,305	0,001159	0,775	0,003250	1,260	0,006370	1,740	0,010310
0,385	0,001449	0,860	0,003697	1,340	0,006993	—	—
0,460	0,001765	0,940	0,004184	1,420	0,007634	—	—

Punctul I : 0,79 ml (teoretic : 0,795 ml). Eroarea : — 0,6%.

Punctul II : 1,56 ml

Diferența II — I : 0,77 ml (teoretic : 0,795 ml). Eroarea : — 3%.

XXI. *Titarea meta-amino-benzamidei în soluție de dioxan
apos (66,6%) conc. aprox. 0,05 m cu HCl n*

Tabloul XXI, fig. 8, curba XXI

0,1132 g meta-amino-benzamidă în 10 ml dioxan +5 ml apă, titrată cu HCl n ($T=0,0374$)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,080	0,000241	0,580	0,001477	1,080	0,004348	1,590	0,008220
0,165	0,000430	0,665	0,001799	1,165	0,004958	1,675	0,008889
0,250	0,000615	0,745	0,002188	1,250	0,005580	1,760	0,009588
0,335	0,000803	0,830	0,002667	1,335	0,006223	—	—
0,415	0,001000	0,915	0,003198	1,420	0,006882	—	—
0,495	0,001221	0,995	0,003767	1,505	0,007547	—	—

Punctul I : 0,71 ml (teoretic : 0,716 ml). Eroarea : — 0,9%

Punctul II : 1,41 ml

Diferența II — I : 0,70 ml (teoretic : 0,716 ml). Eroarea : — 2%.

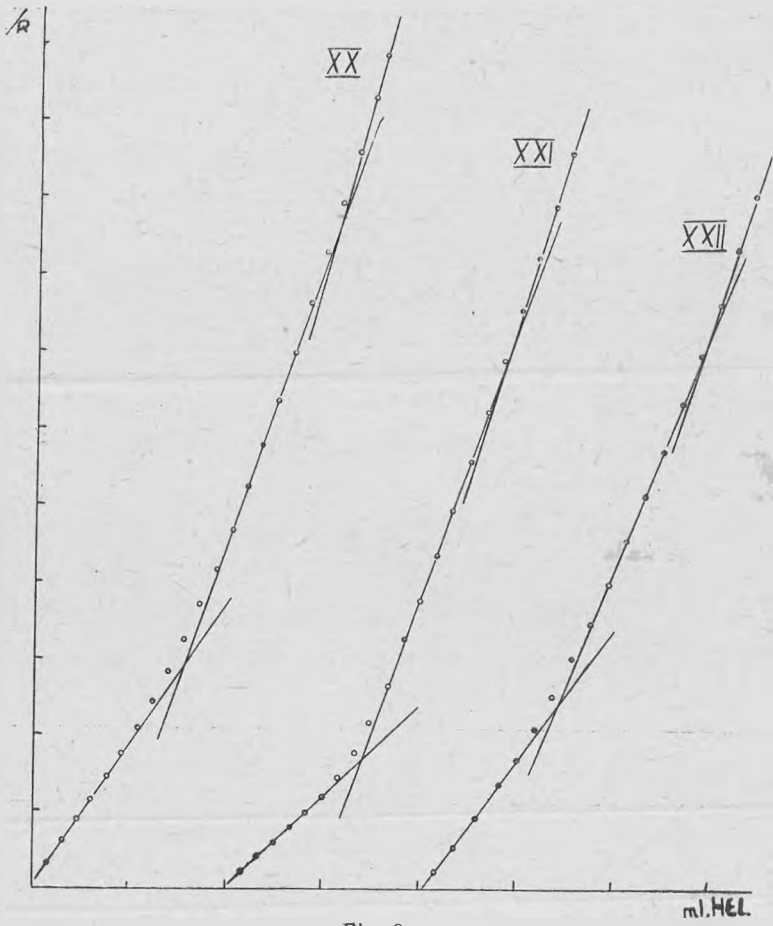


Fig. 8

XXII. Titrarea para-amino-benzamidei în soluție de dioxan
apos (66,6%) conc. aprox. 0,05 cu HCl n

Tobloul XXII, fig. 8, curba XXII

0,1053 g para-amino-benzamidă în 10 ml dioxan +5 ml apă, titrată cu
HCl n (T = 0,0374)

ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R	ml	1/R
0,080	0,000248	0,595	0,002110	1,065	0 004566	1,530	0,007616
0,180	0,000558	0,685	0,002525	1,155	0,005141	1,620	0,008333
0,295	0,000943	0,780	0,003021	1,245	0,005714	1,715	0,009017
0,410	0,001361	0,875	0,003472	1,340	0,006325	—	—
0,500	0,001704	0,970	0,003980	1,435	0,006978	—	—

Punctul I : 0,725 ml (teoretic : 0,728 ml). Eroarea : — 0,5%

Punctul II : 1,46 ml

Diferența II — I : 0,735 ml (teoretic : 0,728 ml). Eroarea : +0,9%.

Catedra de chimie generală
Universitatea „V. Babeș”

BIBLIOGRAFIE

1. C. Gh. Macarovici, D. Ceașescu: *An. Acad. Republicii Populare Romîne, Sect. Științe Geol., Geogr., Biolog., Ser. A*, Mem. 33., 2, 849 (1949).
2. C. Gh. Macarovici, V. Bota: Nota precedentă din prezentul buletin.
3. C. Gh. Macarovici, D. Ceașescu: *An. Acad. Republicii Populare Romîne, Sect. Științe Geol., Geogr., Biolog., Ser. A*, Mem. 33., 2, 883 (1949).

ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФАМИДОВ. XII КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОРТО-, МЕТА-, И ПАРА-АМИНО БЕНЗАМИДОВ

(Краткое содержание)

В представленной работе изучались путем кондуктометрического титрования орто-, мета-, и пара-амино-бензамиды, результаты сравнивались с теми, которые были получены у орто-, мета- и пара-амино-бензолсульфонамида (1 и 2).

Через кондуктометрическое титрование амино-бензамидов в спиртных растворах с водным NaOH, получаются аналогичные титрованные кривые с двумя изгибами, представляющие такой же феномен гидролиза аминической функции, как и в случае соответствующих амино-бензол-сульфонамидов. В отличие от этих, предъявленные кривые представляют изгибы менее заостренные, в то же время наблюдается слабое заострение гидролиза от пара- к орто-амино-бензамиду (рис. 3, кривые I, VII, VI).

При кондуктометрическом титровании амино-бензамидов в спиртных растворах с водным HCl, кривые представляют два изгиба, соответствующие образованию двух гидрахлоратов: первый — благодаря аминической функции, второй, благодаря поведению слабого основания амидической функции по отношению к сильной кислоте (рис. 4, кривые VIII, IX, X). Это поведение отличается от соответствующих амино-бензолсульфонамидов.

При кондуктометрическом титровании орто-, мета- и пара-амино-бензамидов в ацетоновых растворах с водным NaOH, аминическая функция, являясь малоблокированной, представляет собой кривые с одним малозаостренным изгибом, сильно затрудняя количественные вычисления (рис. 5, кривые XI, XII, XIII), в отличие от соответствующих амино-бензолсульфонамидов, которые в таких же условиях позволяют более легкое наблюдение эквивалента.

Кондуктометрическое титрование кривых амино-бензамидов в ацетоновых растворах с хлористоводородной кислотой представляет изгиб, соответствующий эквиваленту (рис. 7, кривые XVII, XIII, XIX).

При осуществлении кондуктометрического титрования указанных трех амино-бензамидов в диоксановых растворах с HCl, на кривых появляются два изгиба, соответствующие двум хлоридратам; второй замечается через расширение тупого угла (рис. 8, кривые XX, XXI, и XXII). И в этом случае выделяется слабое основание амидической функции по отношению к крепкой кислоте HCl.

В общем, поведение орто-мета и пара-амино-бензамидов по отношению к NaOH является аналогичным с соответствующими амино-бензол-сульфон-амидами, но изгибы кривых приобретают большее заост-

рение, особенно в ацетоновом растворе. HCl представляет собой разницу, потому что амидическая функция более схожа с основанием, чем сульфонамидическая функция.

Сравнивая орто-, мета-, и пара-амино-бензамиды, наблюдаем слабую градацию, что касается гидролизного уровня амидической функции. то она падает от орто- к пара- деривату.

ETUDE SUR LES SULFAMIDES

XII. ETUDE CONDUCTOMETRIQUE DES ORTHO-, META- ET PARA-AMINO-BENZAMIDES

(Résumé)

On a étudié au moyen de la méthode conductométrique les ortho-, méta- et para-амино-бензамиды et on a comparé les résultats à ceux obtenus pour les ortho-, méta- et para-амино-бензène-сульфонамиды (1 et 2).

Par le titrage conductométrique des amino-бензамиды en solutions alcooliques à NaOH aqueux, on obtient des courbes de titrage similaires, à deux coudes, qui présentent le même phénomène d'hydrolyse de la fonction aminique que dans le cas des amino-бензène-сульфонамиды correspondantes. En opposition avec ces dernières, les courbes représentatives présentent des coudes moins accentués. On observe aussi une légère accentuation de l'hydrolyse de la para- vers l'ortho-амино-бензамиде (Fig. 3, courbes I, VII, VI).

Au titrage conductométrique des amino-бензамиды en solutions alcooliques à HCl aqueux, les courbes présentent deux coudes correspondant à la formation de deux chlorhydrates : le premier est dû à la fonction aminique et le second au comportement faiblement basique de la fonction amidique à l'égard de l'acide fort (Fi. 4, courbes VIII, IX, X). Le comportement est différent de celui des amino-бензène-сульфонамиды correspondantes.

Au titrage conductométrique des ortho-, méta- et para-амино-бензамиды en solutions acétoniques à NaOH aqueux, la fonction aminique étant bloquée, les courbes présentent un seul coude, très peu accentué, ce qui rend l'appréciation qualitative très difficile (Fig. 5, courbes XI, XII, XIII). Par contre, dans le cas des amino-бензène-сульфонамиды correspondantes, l'appréciation de l'équivalence est beaucoup plus facile.

Les courbes de titrage conductométrique des amino-бензамиды en solutions acétoniques à HCl présentent un coude correspondant à l'équivalence (Fi. 7, courbes XVII, XVIII, XIX).

Aux titrages conductométriques des trois amino-бензамиды en solutions de dioxane avec de HCl, sur les courbes apparaissent deux coudes

correspondant à deux chlorhydrates, le deuxième étant marqué par un angle très obtus (Fig. 8, courbes XX, XXI, XXII). Ici aussi se révèle la faible basicité de la fonction amidique à l'égard de l'acide fort HCl.

En général, le comportement des ortho-, méta- et para-amino-benzamides à l'égard de NaOH est similaire à celui des amino-benzène-sulfonamides correspondantes, mais les courbes présentent des coudes beaucoup moins accentués, surtout en solution acétonique. Par rapport à l'HCl, la fonction amidique est plus basique que la fonction sulfonamidique.

Entre les ortho-, méta- et para-amino-benzamides on observe une légère gradation en ce qui concerne le degré d'hydrolyse de la fonction aminique, qui décroît de l'ortho- vers le para-dérivé.

HIDROLIZA ACIZILOR POLIFOSFORICI ȘI PROBLEMA EXISTENȚEI ACIDULUI $H_7[PO_6]$

de
ZSAKÓ JÁNOS

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică din 14—16 decembrie 1956
a Universităților „Victor Babeș” și „Bolyai”*

Acizii polifosforici în soluții apoase nu sînt stabili. Se descompun prin hidroliză, dînd ca produs final acid ortofosforic. Stabilitatea acizilor polifosforici față de hidroliză descrește cu creșterea gradului de condensare, adică acidul pirofosforic este mai stabil decît acidul trifosforic, iar acesta din urmă este mai stabil decît acidul tetrafosforic (1).

Hidroliza acizilor polifosforici este însoțită de o creștere de pH. Aceasta se datorește faptului că tăria acizilor polifosforici crește cu creșterea gradului de condensare (2) și astfel prin hidroliza acizilor polifosforici iau naștere acizi mai slabi. Acest fenomen de creștere a pH-ului în timpul hidrolizei a fost folosit chiar pentru a urmări procesul de hidroliză, de exemplu, de către Kiehl și Hansen (3) care au studiat hidroliza acidului pirofosforic măsurînd pH-ul soluțiilor în funcție de timp.

În soluții concentrate acidul ortofosforic se comportă anormal în sensul că soluțiile sale sînt mult mai acide decît ar trebui să fie pe baza constantelor de disociere. Acest fenomen R. Ripan și C. Liteanu îl interpretează prin formarea în soluții concentrate a acidului $H_7[PO_6]$, care ar trebui să aibă 3 hidrogeni tari, complet disociați (4).

Aciditatea anormală a soluțiilor concentrate de acid ortofosforic P. Spacu și D. Săndulescu (5) încearcă s-o explice prin condensarea acidului ortofosforic, adică prin formarea unor acizi polifosforici. Ipoteza lui P. Spacu și D. Săndulescu ne pare a fi foarte puțin verosimilă, dat fiind instabilitatea foarte mare a acizilor polifosforici în soluții apoase, precum și din cauza faptului că în sistemul $H_2O-P_2O_5$ se formează acizi polifosforici în cantități mai însemnate numai dacă conținutul în P_2O_5 este mai mare decît cel corespunzător formulei H_3PO_4 (6), iar prezența acizilor polifosforici în cantități mai mici nu ar putea cauza un efect atît de mare ca cel observat experimental.

În ceea ce privește ipoteza lui R. Ripan și C. Liteanu, aceasta are la bază presupunerea că în soluții concentrate acidul fosforic trece de la forma tetracoordinată la forma hexacoordinată.

Pornind de la considerente geometrice Lambert (7) a calculat valorile critice ale raportului r_{Me}/r_x corespunzătoare diferitelor numere de coordonare. În acest raport r_{Me} înseamnă raza ionului central, iar r_x raza ionului coordonat. Considerînd ionii drept sfere rigide, valorile critice ale acestui raport corespund cazului cînd sferile corespunzătoare ionilor se ating reciproc. Aceste calcule au dat pentru numărul de coordonare 4 (configurație tetraedică) valoarea de 0,22, iar pentru numărul de coordonare 6 (configurație octaedrică) valoarea de 0,41.

Folosindu-ne de razele ionilor P^{5+} și O^{2-} obținute röntgenografic de Goldschmidt obținem pentru raportul r_P/r_O valoarea de 0,23—0,30. Făcînd aceleași calcule cu razele ionice calculate de Pauling obținem valoarea de 0,243. Deci în ambele cazuri obținem valori intermediare între cele corespunzătoare numărului de coordonare 4 respectiv 6. Acest lucru înseamnă că la configurația tetraedică ionii coordinați ar atinge ionul central dar nu s-ar atinge reciproc, iar la configurație octaedrică ionii coordinați s-ar atinge reciproc dar nu ar atinge ionul central. Pe baza acestor calcule fosforul ar trebui să fie deci tetracoordinat și forma hexacoordinată ar trebui să fie imposibilă. Aceste calcule sînt însă foarte simpliste și presupun că între atomul central și atomii coordinați există legături ionice și că acești ioni sînt sfere rigide. În realitate legăturile nu sînt ionice în majoritatea ionilor complecși și astfel ionii coordinați nu pot fi considerați drept sfere rigide. Astfel se explică faptul că se cunosc numeroase cazuri cînd se realizează o anumită configurație și atunci dacă raportul r_{Me}/r_x este mult mai mic decît valoarea critică a configurației respective. De exemplu ionul $[SiF_6]^{2-}$ este bine cunoscut cu toate că $r_{Si}/r_F = 0,30$. În cazul ionului $[GeCl_6]^{2-}$ $r_{Ge}/r_{Cl} = 0,24$, adică are o valoare aproape identică cu cea obținută mai sus pentru r_P/r_O pe baza datelor lui Pauling. Acest ion există totuși în combinația $Cs_2[GeCl_6]$ care este însă destul de instabilă (8).

Pe baza celor spuse mai sus nu este exclus ca ionul $[PO_6]^{7-}$ să existe, dar chiar dacă există trebuie să fie foarte instabil și existența lui trebuie să fie legată de anumite condiții speciale. Astfel, valoarea raportului dintre razele ionice nu contrazice ipoteza lui R. Ripan și C. Liteanu.

Dacă vreun oxigen al acidului fosforic este substituit cu un alt radical mai voluminos, de exemplu cu grupări PO_4 , ne putem aștepta ca realizarea formei hexacoordinate să fie imposibilă.

Într-o notă anterioară (9) s-a arătat că în soluțiile concentrate de acid pirofosforic, spre deosebire de acidul ortofosforic, nu se observă o aciditate anormală. Acest fapt este în deplină concordanță cu presupunerea de mai sus și ne permite să presupunem că în general acizii polifosforici nu se vor comporta în mod anormal în soluții concentrate.

Pentru a putea decide care dintre cele două ipoteze de mai sus corespund realității, s-a pornit de la următorul raționament: Luând un amestec de acizi polifosforici și făcând o soluție concentrată din acesta, există două posibilități:

1. Dacă aciditatea anormală a soluțiilor concentrate de acid ortofosforic se datorește acizilor polifosforici, în soluția noastră ori nu se va produce hidroliză, ori dacă se produce, ea va merge numai pînă la atingerea unui anumit echilibru în așa fel ca concentrația de echilibru a acizilor polifosforici să poată asigura aciditatea anormală a soluției. În primul caz pH-ul soluției trebuie să rămînă constant, în cel de al doilea caz trebuie să crească în timp.

2. Dacă aciditatea anormală a soluțiilor concentrate de acid ortofosforic se datorește acidului $H_7[PO_6]$, în soluții foarte concentrate hidroliza acizilor polifosforici va avea loc în mod normal, dar produsul final al hidrolizei nu va fi acidul H_3PO_4 , ci acidul $H_7[PO_6]$, care este un acid mult mai tare decît acizii polifosforici. Astfel în soluții concentrate hidroliza trebuie să fie însoțită de o scădere de pH, spre deosebire de soluțiile diluate, unde hidroliza duce la creșterea pH-ului.

Pentru a verifica experimental care din aceste posibilități se realizează, s-a preparat un amestec de acizi polifosforici solvînd anhidridă fosforică în acid fosforic 85% în așa fel, ca compoziția sistemului să corespundă formulei $H_4P_2O_7$. 178 g din acest amestec s-a diluat cu apă la 200 ml, obținînd astfel o soluție care conținea 5 moli $P_2O_5/1$.

S-a determinat pH-ul acestei soluții la diferite intervale de timp, măsurînd f.e.m a pielei galvanice.

$H_2(Pt)$ /soluția de cercetat/ electrodă saturată de calomel.

La fiecare determinare de pH s-a luat o probă din soluție și s-a făcut analiza probei. Dat fiind că acizii polifosforici sînt foarte stabili în mediu alcalin, proba luată s-a introdus într-o soluție, concentrată de NaOH, „înghetînd” astfel reacția de hidroliză. În fiecare probă s-a determinat cantitatea de acid ortofosforic, pirofosforic și trifosforic. Conținutul de acid ortofosforic s-a determinat colorimetric cu metoda obișnuită, bazată pe reducerea acidului 12-molibdato-fosforic (10). Dozarea acizilor polifosforici și trifosforici s-a făcut în felul următor (11):

La o probă de pH = 3,8 s-a adăugat o soluție de suflat de zinc de pH = 3,8. S-a titrat apoi soluția cu NaOH 0,1 N pînă la pH = 3,8. În acest caz acidul pirofosforic precipită sub formă de pirofosfat de zinc care se cîntărește după calcinare, iar acidul trifosforic formează un complex cu zincul. Cantitatea de acid trifosforic se calculează din bilanțul de titrare pe baza formulei

$$(ml \text{ NaOH } 0,1 \text{ N} - g \text{ Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 65,5) \times 0,0181 = g \text{ H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$$

Rezultatele experimentale sînt date în tab. 1.

Tabelul 1.

%P ₂ O ₅ prezentă sub forma de				α	pH _{exp}	pH _{calc}	pH
H ₃ PO ₄	H ₄ P ₂ O ₇	H ₅ P ₃ O ₁₀	total				
56,3	32,2	11,2	99,7	0,56	-0,60	+0,06	-0,66
71,2	22,0	6,6	99,8	0,71	-0,69	+0,16	-0,85
83,9	13,1	3,2	100,2	0,84	-0,86	+0,29	-1,15
92,9	8,4	—	101,3	0,93	-0,98	+0,39	-1,37
96,1	3,5	—	99,6	0,96	-1,09	+0,50	-1,59

În acest tabel se dă în prima coloană compoziția sistemului stabilită pe baza analizelor.

În cea de a doua coloană se dă gradul de hidroliză, considerînd drept grad de hidroliză raportul

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + 2[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7] + 3[\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]}$$

În coloana a treia se dă pH-ul determinat cu ajutorul măsurătorilor de f.e.m.

În coloana a patra se dă pH-ul calculat pe baza constantelor de disociere a celor trei acizi și pe baza compoziției soluției. La acidul ortofosforic s-a luat în considerare numai prima constantă de disociere $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ (12). La acidul pirofosforic s-a ținut cont la calcule de primele două constante de disociere $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ (13). În cazul acidului trifosforic constantele de disociere nu se cunosc. Se cunoaște numai faptul că acidul trifosforic este un acid mai tare decît acidul pirofosforic și că are trei hidrogeni mai tari și doi mai slabi (2). Datorită acestui fapt am fost nevoiți să facem calcule pe baza presupunerii că la acidul trifosforic $K_1 = 1$, $K_2 = 10^{-1}$ și $K_3 = 10^{-2}$, K_4 și K_5 nu s-au luat în considerare. Toate calculele s-au făcut cu concentrații și nu cu activități necunoscînd coeficienții de activitate. Desigur valorile obținute nu pot fi reale dar ne arată totuși aliura curbei teoretice.

În coloana a cincea se dă abaterea valorilor experimentale de la cele calculate.

În fig. 1 se dă variația pH-ului în cursul hidrolizei.

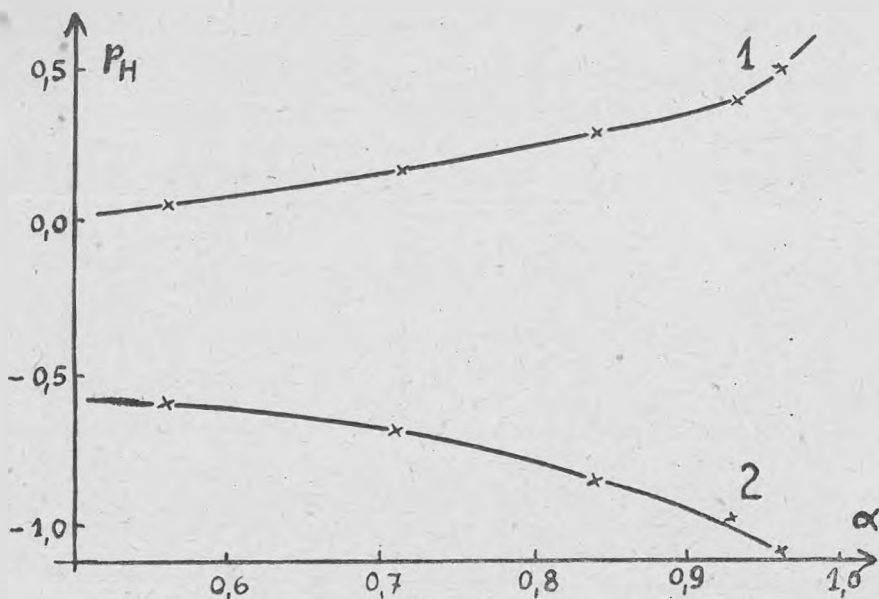


Fig. 1

Variația pH-ului la hidroliză. 1—pH calculat; 2—pH experimental

Din datele prezentate în tab. 1 se poate vedea că hidroliza acizilor polifosforici are loc și în această soluție foarte concentrată și că produsul final al hidrolizei și în acest caz este acidul ortofosforic.

Din datele prezentate în acest tabel, precum și din fig. 1, se poate vedea că în soluții concentrate hidroliza acizilor polifosforici este însoțită într-adevăr de o scădere de pH, după cum s-a presupus pe baza ipotezei enunțate mai sus, și nu de o creștere de pH, după cum ar fi de așteptat pe baza constantelor de disociere a acizilor fosforici.

Din aceste rezultate se poate trage concluzia că în soluții concentrate nu numai acidul pirofosforic, dar și acidul trifosforic (și probabil acizii polifosforici în general) se comportă normal și nu prezintă fenomenul observat la acidul ortofosforic.

Pe baza rezultatelor acestor experiențe putem afirma că comportarea anormală a acidului ortofosforic în soluții concentrate nu se datorește formării acizilor polifosforici, ci a unui acid care se comportă din punct de vedere analitic la fel ca și acidul ortofosforic.

Prin urmare interpretarea dată de către R. Ripan și C. Liteanu acidității anormale a soluțiilor concentrate de acid ortofosforic este în perfectă concordanță cu rezultatele experimentale și existența acidului $H_7[PO_6]$ pare a fi reală.

CONCLUZII

1. Pe baza raportului dintre raza ionilor P^{5+} și O^{2-} nu este exclusă posibilitatea ca ionul $[PO_6]^{7-}$ să existe în condiții speciale.

2. Măsurînd la diferite intervale de timp pH-ul unei soluții de un amestec de acizi polifosforici care conținea 5 moli $P_2O_5/1$ și determinînd totodată compoziția soluției s-au constatat următoarele:

a) Hidroliza acizilor pirofosforic și trifosforic are loc și în soluții foarte concentrate, dînd ca produs final acid ortofosforic.

b) Hidroliza în soluții concentrate este însoțită de o scădere de pH spre deosebire de soluțiile diluate unde hidroliza duce la creșterea pH-ului.

3. Din aceste rezultate experimentale se pot trage următoarele concluzii:

a) La hidroliza acizilor polifosforici în soluții concentrate se formează un acid tare, care din punct de vedere analitic se comportă la fel ca și acidul ortofosforic. Acest acid este probabil acidul $H_7[PO_6]$.

b) Din acizii fosforici numai acidul ortofosforic prezintă o anomalie în soluții concentrate, comportîndu-se ca un acid tare, deci se poate admite că forma hexacoordinată este imposibilă la fosforul pentavalent dacă gruparea coordinată este mai mare decît oxigenul.

Catedra de chimie generală și fizică
Universitatea „Bolyai”

BIBLIOGRAFIE

1. O. T. Quimby, *C. A.* 48, 13508 b, (1954).
2. H. Rudy, H. Schloesser, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 73, 484, (1940).
3. S. J. Kiehl, W. C. Hansen, *J. Amer. Chem. Soc.* 48, 2802, (1926).
4. R. Ripan, C. Liteanu, *Bl. St. Acad. RPR*, tom I, Nr. 4, 387, (1949).
5. P. Spacu, D. Săndulescu, *Revista de Chimie*, 6, 205, (1955).
6. K. I. Zagvozdkin, I. M. Rabinovici, N. A. Bariiko, *C. A.* 34, 7717, (1940).
7. A. A. Grinberg, *Vvedenie v himiu kompleksnîh soedinenii*, Goshimizdat, M.-L. 1951. pag. 249—51.
8. B. V. Nekrasov, *Kurs obșcei himii*. Goshimizdat, M.-L. 1952. pag. 524.
9. R. Ripan, I. Zsakó, *Studii și Cercetări de Chimie* (Cluj), 7, 45 (1956)
10. A. K. Babko, T. Pilipenko, *Kolorimetrieskii analiz*, Goshimizdat. M.-L. 1951, pag. 259—60.
11. *Neorganiceskie sintezi*, tom III. Moscova, 1952. pag. 82.
12. *Spravocinik Himika*, tom. III. Goshimizdat, M.-L. 1952, pag. 495.
13. C. A. Abbott, W. C. Bray, C. 1909. I. 893.

ГИДРОЛИЗ ПОЛИФОСФОРНЫХ КИСЛОТ И ВОПРОС
СУЩЕСТВОВАНИЯ H₇[PO]₆

(Краткое содержание)

В концентрированных растворах ортофосфорная кислота ведёт себя аномально в смысле, что она гораздо сильнее, чем в разбавленных растворах. Это явление стремились объяснить или формированием полифосфорных кислот, или же образованием H₇[PO]₆ кислоты. Первое объяснение является менее вероятным, так как полифосфорные кислоты являются очень неустойчивыми. Правильность второй гипотезы не исключена. Отношение радиусов ионов P⁵⁺ и O²⁻ 0,243, которое стоит однако ближе к величине, характерной для координационного числа 4, но известен и случай когда при таком же отношении радиусов координационное число является 6 (Cs₂GeCl₆).

В случае правильности первой гипотезы полифосфорным кислотам в концентрированных растворах не надо было бы гидролизовать, или гидролиз совершался бы только до достижения равновесия. В первом случае рН раствора должно было бы быть постоянным во времени, во втором же случае должно было бы расти, так как в течение гидролиза возникают более слабые кислоты.

В случае правильности второй гипотезы гидролиз совершается и в случае концентрированных растворов, однако процесс сопровождался бы не ростом рН, а снижением рН.

Изучая изменение во времени рН содержащего смесь фосфорных кислот раствора, можно разрешить, стало быть, что какая из высших гипотез является правильной. Измеряя рН растворов, содержавших по литру 5 молей P₂O₅ и в то же время определяя в данных растворах концентрацию разных фосфорных кислот, автор установил, что гидролиз полифосфорных кислот совершается и в этом концентрированном растворе. Гидролиз сопровождается снижением рН и не ростом рН, как в разбавленном растворе.

В очень концентрированном растворе, значит, конечным продуктом гидролиза полифосфорных кислот является кислота, гораздо сильнее полифосфорных кислот, которая с аналитической точки зрения ведёт себя так, как ортофосфорная кислота. Не исключено, что это — кислота H₇[PO]₆.

Среди фосфорных кислот только ортофосфорная кислота показывает аномальное поведение в концентрированном растворе. Как на основе этого, так и на основе отношения радиусов ионов P⁵⁺ и O²⁻ можно предположить, что фосфор может быть, пожалуй, гексакоординирован при известных специальных условиях, однако только тогда, если координированная группа не больше иона кислорода.

L'HYDROLYSE DES ACIDES POLYPHOSPHORIQUES ET LE PROBLÈME DE L'EXISTENCE DE L'ACIDE $H_7[PO_6]$

(Résumé)

L'acidité anormale des solutions concentrées d'acide orthophosphorique est interprétée par la formation d'acides polyphosphoriques ou par la formation de l'acide $H_7[PO_6]$. La première supposition est peu probable en raison de l'instabilité des acides polyphosphoriques. La deuxième hypothèse semble être possible. Le rapport entre le rayon des ions P^{5+} et O^{2-} est de 0,243, plus proche de la valeur caractéristique du nombre de coordination 4, mais on connaît aussi un autre cas où à une pareille valeur du rapport entre les rayons des ions la forme hexacoordonnée est possible (Cs_2GeCl_6).

Selon la première supposition, les acides polyphosphoriques ne devraient pas s'hydrolyser, ou bien l'hydrolyse devrait avoir lieu seulement jusqu'à l'état d'équilibre. Dans le premier cas, le pH de la solution devrait être constant et dans le deuxième il devrait augmenter avec le temps.

Selon la seconde supposition, l'hydrolyse devrait avoir lieu aussi dans des solutions concentrées étant accompagnée d'une chute du pH.

Ayant mesuré la variation du pH dans la solution d'un mélange d'acides phosphoriques qui contenait 5 mols P_2O_5 /l et ayant établi chaque fois la composition du système, nous avons constaté que l'hydrolyse des acides polyphosphoriques a lieu aussi dans cette solution concentrée et qu'elle est accompagnée d'une chute du pH, en opposition des solutions diluées où l'hydrolyse mène à l'augmentation du pH.

Par conséquent, le produit final de l'hydrolyse des acides polyphosphoriques dans des solutions très concentrées est un acide beaucoup plus fort que les acides polyphosphoriques. Au point de vue analytique cet acide se comporte de la même manière que l'acide orthophosphorique. Il s'agit probablement de l'acide $H_7[PO_6]$.

Parmi les acides phosphoriques seul l'acide orthophosphorique a un comportement anormal dans la solution concentrée, il y étant beaucoup plus fort que dans les solutions diluées. Fondés sur ce fait et sur la valeur du rapport entre les rayons des ions P^{+5} et O^{2-} , nous supposons que le phosphore pentavalent peut être considéré hexacoordonné seulement dans les cas où les groupes coordonnés ne sont pas plus volumineux que l'ion d'oxygène, et même dans ce cas, seulement dans des conditions spéciales.

O METODĂ CINETICĂ DE DETERMINARE A IZOTERMELOR DE ADSORBȚIE

de

GAVRIL NIAC

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică din 14-16 dec. 1956
a Universităților „V. Babeș” și „Bolyai”*

Considerațiuni teoretice

La utilizarea adsorbanților și catalizatorilor este necesar să se cunoască structura lor poroasă, caracterizată în special prin mărimea suprafeței specifice și prin curba de distribuție a volumului porilor în funcție de rază (1, 2, 7). Una din metodele cele mai precise, atât pentru determinarea suprafeței specifice și pentru trasarea curbei de distribuție este cea care se bazează pe izotermele de adsorbție ale diferiților vapori sau gaze la temperaturi apropiate de cea de fierbere (3, 4, 5, 6). Deosebit de bine se pretează azotul la punctul său de fierbere (-196°C), dar se pot folosi cu succes și alte substanțe: alcoolul metilic, butanul, pentanul etc. (3, 7).

Suprafața specifică se poate calcula din izoterma de adsorbție pe baza mai multor teorii, printre care teoria adsorbției polimoleculare a lui Brunauer-Emmet-Teller (BET), cea a lui Harkins-Jura, a lui Kiselev și altele (3, 8).

Curba de distribuție se obține de obicei prin derivarea grafică a izotermiei de adsorbție calculând razele porilor din presiunea relativă de vapori cu ajutorul formulei lui Thomson:

$$r = \frac{2 M \sigma}{R T d \cdot \ln p/p_0}$$

Trasarea izotermelor pentru vapori și gaze pe adsorbanți solizi, se face de obicei fie pe cale gravimetrică (2, 11, 12, 14, 16), fie pe cale volumetrică (2, 14). Aparaturile folosite la oricare din metodele acestea sînt destul de complicate și determinările necesită un timp relativ îndelungat; ele dau însă o precizie mare.

Dacă studiul structurii poroase a adsorbantilor și catalizatorilor nu este un scop în sine, ci servește doar pentru orientare în vederea aplicării lor, se poate renunța la o precizie prea mare în schimbul rapidității și simplității metodei.

Determinarea oricărui punct de pe izoterma de adsorbție necesită stabilirea celor două coordonate, care de obicei se iau : a, cantitatea de substanță adsorbită (exprimată de ex. în grame și raportată la un gram de adsorbant) și p/p , saturația relativă a vaporilor (adică raportul dintre presiunea vaporilor în momentul considerat și presiunea vaporilor saturați la aceeași temperatură). Dintre aceste două mărimi prima (a) este ușor de determinat. Pentru determinarea presiunii de vaporii însă sînt necesare aparaturi etanșe și instalații de vid înaintat, care îngreuează și prelungesc determinările.

Pentru a afla presiunea relativă de vaporii în mod indirect, pe o cale mai simplă din punct de vedere experimental, ne-am servit de următoarele considerațiuni cinetice :

Fie un cilindru vertical, umplut cu aer la presiunea atmosferică, de lungime l și secțiune S , care la capătul inferior are un strat subțire de adsorbant, iar la celălalt lichidul a cărui vaporii vor suferi adsorbția. (Acesta ni-l putem imagina de exemplu îmbibat într-un strat de hîrtie de filtru). La început pe suprafața adsorbantului presiunea parțială a vaporilor lichidului adsorbit este nulă, în partea superioară a cilindrului ea fiind tot timpul egală cu presiunea de saturație p_s . Vaporii substanței vor difuza prin stratul de aer și se vor absorbi pe suprafața adsorbantului. Viteza cu care se produce acest proces în primele momente este dată de legea lui Fick, scrisă sub forma :

$$\dot{m}_0 = \left(\frac{dm}{dt} \right)_0 = \frac{D'S}{l} \cdot p_s \quad (1)$$

unde m este cantitatea de substanță (în grame) transportată prin cilindru în unitatea de timp, D' o constantă, care cuprinde coeficientul de difuziune alături de o constantă de proporționalitate. Pe măsură ce substanța se adsoarbe, presiunea parțială a vaporilor săi la suprafața adsorbantului va începe să crească și pentru o valoare oarecare a ei p , viteza transportului de substanță va fi :

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \frac{D'S}{l} \cdot (p_s - p) \quad (2)$$

Dar m reprezintă în același timp și viteza de creștere în greutate a adsorbantului, deoarece toată cantitatea de substanță care difuzează prin vas se adsoarbe.

Înlocuind valoarea lui \dot{m}_0 din (1) în (2) se obține :

$$\frac{p}{p_s} = 1 - \frac{m}{m_0} \quad (3)$$

Dacă se reprezintă grafic variația greutății sistemului adsorbant-adsorbat în funcție de timp, se obține o curbă de forma dată în fig. 1 (curba a).

Pentru a cunoaște presiunea relativă trebuie să se găsească rapoartele $\frac{m}{m_0}$ pentru diferitele valori ale cantității de substanță adsorbită. Acestea se află prin derivarea grafică a curbei $m = f(t)$ și raportarea valorilor obținute la panta curbei în origină. Scăzând aceste rapoarte din 1 se găsesc presiunile relative. Din valorile lui m , care corespund acestor presiuni se calculează cantitatea de substanță adsorbită pe un gram de adsorbant, a (scăzând din m greutatea vasului și adsorbantului, și raportând diferența la un gram). Astfel s-au determinat cele două coordonate, ale punctelor care alcătuiesc izoterma de adsorbție.

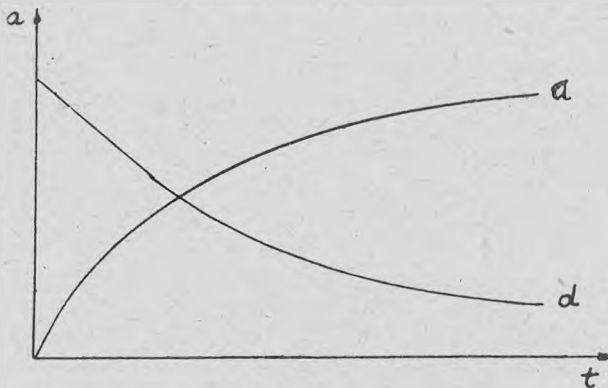


Fig. 1

Un raționament asemănător duce în cazul desorbției la formula:

$$\frac{p}{p_s} = \frac{m}{m_0} \quad (4)$$

În acest caz însă derivarea grafică se face mai ușor, deoarece curba $m = f(t)$ prezintă în partea inițială o porțiune rectilinie, a cărei pantă egală cu m_0 se poate determina foarte precis. Această porțiune rectilinie corespunde evaporării lichidului în care s-a înecat adsorbantul (fig. 1, curba d).

În general însă, derivarea grafică nu este un procedeu de calcul prea precis. De aceea este avantajos să se determine direct $\frac{dm}{dt}$, măsurînd într-un mod oarecare viteza cu care se modifică greutatea adsorbantului. Lucrul acesta se poate efectua cu o balanță analitică, cu ajutorul unui cronometru, dacă ea este în mod corespunzător amortizată.

Dacă se ține cont de faptul că nu avem în realitate o difuziune mutuală a aerului și a vaporilor de alcool metilic, ci un transport unilateral, în cazul desorbției, relația (4) și în cazul adsorbției relația (3) nu mai este valabilă. Trebuie să se corecteze aceste formule, ținînd seama și de curentul de convecție, care participă la transport alături de difuziune (15). Astfel de exemplu relația (4) corectată are forma:

$$\frac{p}{p_s} = \frac{p_B \cdot m}{p_{B,s} \cdot m_0} \quad (5)$$

unde p_B și $p_{B,s}$, au respectiv valoarea :

$$p_B = \frac{P}{2,303 \cdot \log \frac{P}{P-p}} ; p_{B,s} = \frac{p_s}{2,303 \cdot \log \frac{P}{P-p_s}}$$

P fiind presiunea atmosferică.

Efectuînd calculele pentru 20^0 și $P = 730$ mm Hg, se găsește

$$\frac{p}{p_s} = 7,6 - 10^{0,88081 - 0,06127 \cdot \frac{m}{m_0}} \quad (6)$$

Abaterea maximă a valorilor necorectate pentru presiunea relativă față de cele corectate este de 8%.

Parte experimentală

La efectuarea experimentală a determinărilor prin această metodă cinetică trebuie să se țină seama de următoarele condiții impuse de teorie :

Procesul de difuziune trebuie să fie destul de lent, cu alte cuvinte raportul s/l din legea lui Fick trebuie să fie destul de mic, pentru ca viteza globală a procesului de difuziune și adsorbție să fie dictată exclusiv de difuziune. Avînd în vedere că adsorbția fizică la temperatura ordinară nu necesită practic energie de activare, această condiție se poate realiza relativ ușor. De asemenea conducerea lentă a procesului de difuziune asigură mai bine menținerea constantă a temperaturii, schimbul de căldură cu exteriorul avînd timp să se producă.

Mediul în care se produce difuziunea nu trebuie să se adsoarbă în mod considerabil. De fapt, față de vaporii substanțelor amintite, aerul se adsoarbe la presiunea ordinară numai în mică măsură. Adsorbția lui nu reprezintă în medie decît 1—2% din cantitatea vaporilor adsorbiți și nu deformează alura izotermei de adsorbție, decît în porțiunea inițială, care de altfel nu prezintă importanță din punctul de vedere al determinării suprafeței specifice și al trasării curbei de distribuție a porilor.

Pentru calculul acestor mărimi se folosește de obicei ramura de desorbție a izotermei, căci aceasta corespunde umectării totale a pereților porilor. Prin metoda descrisă tocmai această ramură se poate determina mai ușor ; de aceea am efectuat experimental cîteva determinări pentru trasarea izotermelor de desorbție, pentru vaporii de alcool metilic și benzenuri pe cărbune activ și alumogel.

Adsorbantul folosit se prezintă sub forma de granule avînd dimensiunile de cca un milimetru. Înlăturarea vaporilor de apă adsorbiți se face prin încălzire la etuvă timp de cîteva ore la $130-160^0\text{C}$ pentru cărbune și 240^0C la alumogel. Pentru trasarea izotermei s-a introdus adsorbantul într-un cristalizor acoperit cu un capac de tablă perforată la unele determinări, la altele într-o fiolă cu deschiderea mai îngustă decît baza, cu diametrul de 4,7 cm și înălțimea de 2,9 cm (deschiderea are diametrul de 3 cm). Adsorbantul introdus acoperă fundul vasului cu un singur strat de granule. Cantitatea de adsorbant care se ia de ordinul unui gram, se cîn-

tărește la balanța analitică, apoi se saturează cu alcool metilic (sau benzen). În timpul acestei operații se pune în libertate căldura de adsorbție și adsorbantul se încălzește. De aceea se lasă cîtva timp, de preferință într-un termostat, să ia temperatura mediului. Determinările s-au făcut la 20 și 21°C. După aceasta vasul se pune din nou pe balanță, potrivit-se amortizarea acesteia astfel încît acul ei să urmeze cît mai fidel, fără oscilații, scăderea în greutate a vasului.

Cu ajutorul unui cronometru se determină din timp în timp viteza de scădere a greutății vasului, de exemplu măsurînd timpul în care ea scade cu 2 mg. La început această viteză este constantă. Cînd evaporarea lichidului este înlocuită de desorbție, ea scade treptat, odată cu scăderea presiunii vaporilor la suprafața adsorbantului. Raportînd viteza de desorbție la un moment dat la viteza de evaporare, se obține, după formula (4) sau (6), valoarea presiunii relative. În același timp se notează și greutatea sistemului, din care cunoscînd tara și greutatea adsorbantului se calculează cantitatea de substanță adsorbită. În felul acesta se obțin cele două coordonate ale punctelor izotermei.

Pentru ca presiunea vaporilor din cutia balanței să se păstreze practic nulă, între determinări se lasă ușa balanței deschisă, iar în cutia balanței se introduc cantități mai mari de adsorbant proaspăt evacuat.

În fig. 2 s-au reprezentat trei izoterme de desorbție pentru benzen pe un cărbune activ de foarte bună calitate (a), pe alumogel (b) și pe un cărbune grafitat inactiv (c). Din curbe reiese evident diferența structurală a celor trei adsorbanți folosiți.

Pentru a vedea în ce măsură izotermele trasate prin această metodă corespund celor reale, am comparat una din izotermele pentru alcool metilic pe cărbune activ, cu o izotermă obținută după o metodă clasică. Aparatura folosită în acest scop este reprezentată în fig. 3. Ea este o modificare a celei propuse de Gustaver [2, 10, 11] și permite determinarea izotermelor pe cale gravimetrică.

Aparatura cuprinde un balon A de aproximativ 150 ml, menit să cuprindă o anumită cantitate din vaporii substanței de adsorbit, prevăzut cu un manometru barometric cu mercur pentru măsurarea presiunii vaporilor, cu un tub care face legătura, prin robinetul R_1 cu agregatul de vid. Vasul A mai este în legătură cu fiolele L și B în care se introduce lichidul de studiat și adsorbantul. Aceste fiole se atașează prin rodaje normale închise cu mercur și sînt prevăzute cu cîte un robinet (robinetele R_3 și R_4). Agregatul de vid, care servește la evacuarea instalației, se compune din pompa rotativă cu ulei P, prin care se realizează vidul preliminar și pompa de difuziune cu mercur D. Între cele două pompe s-a introdus balonul C umplut cu adsorbant pentru reținerea vaporilor. Vidul preliminar se controlează cu ajutorul manometrului de vid N. Vidul înaintat se apreciază după aspectul fenomenelor luminoase, care se produc în tubul de descărcare G. Instalația mai are ca anexe un cuptor F cu termocuplu înregistra-tor, care servește pentru evacuarea adsorbantului, un vas Dewar E prin care circulă apa de la un termostat și un catetometru pentru citirea presiunii, avînd un vernier gradat în 0,05 mm.

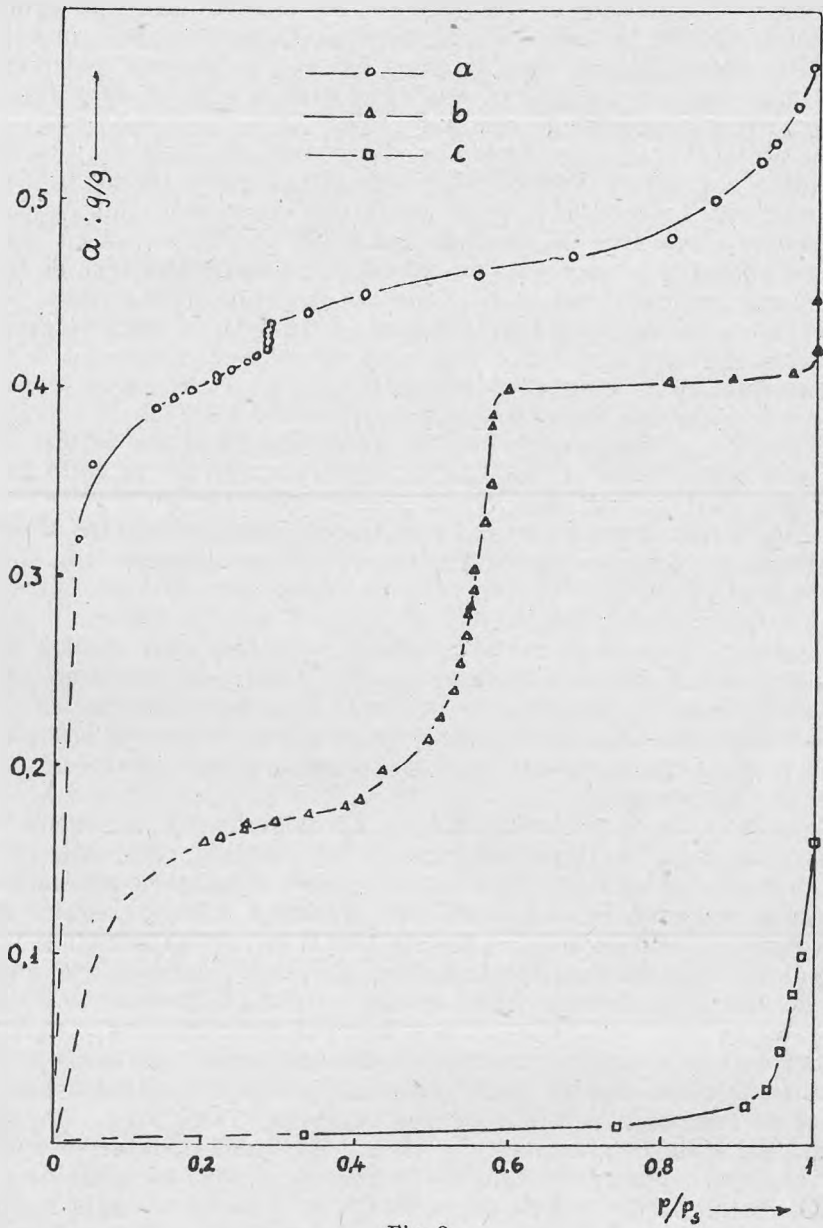


Fig. 2

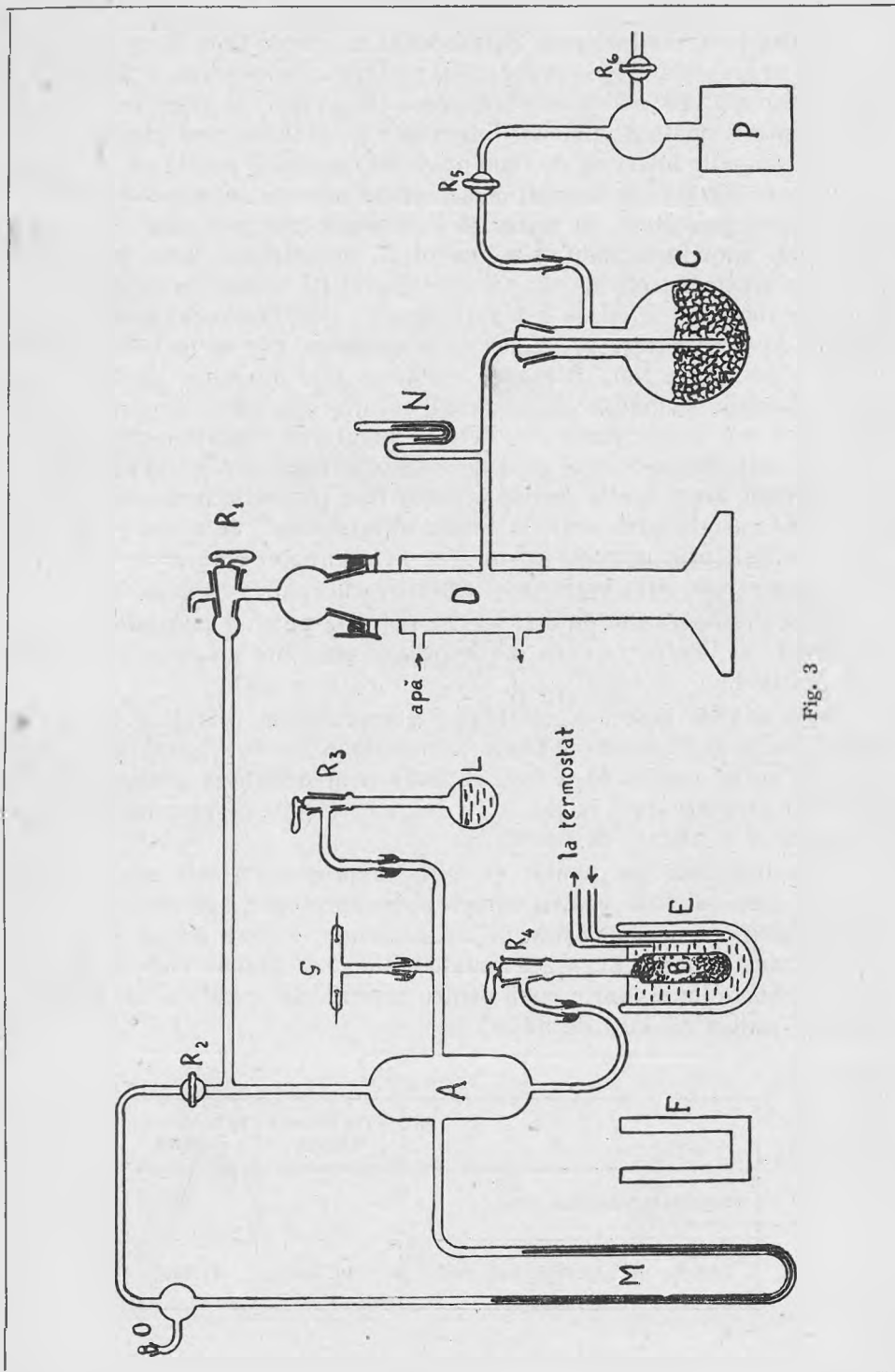


Fig. 3

Pentru trasarea izotermei de adsorbție se umple fiola B cu adsorbant, după ce în prealabil a fost evacuată și cântărită. Se evacuează adsorbantul la aproximativ 200° (fiola este introdusă în cuptor), la vidul cel mai scăzut pe care îl poate da pompa. Evacuarea se produce pînă cînd fiola cîntărită la anumite intervale de timp nu-și mai modifică greutatea. Apoi fiola se atașează din nou la aparat, însă de data aceasta se introduce în vasul Dewar, la temperatura de lucru. Se evacuează prin robinetul R_1 din nou instalația, apoi închizîndu-se robinetul R_1 se introduc, prin deschiderea pentru o scurtă durată de timp a robinetului R_3 , vaporii în balonul A. Se deschide robinetul R_4 și se așteaptă pînă la stabilirea echilibrului de adsorbție. Apoi se citește presiunea la manometrul M, se închide robinetul R_4 și se detașează fiola B pentru cîntărire. Din diferența greutății fiolei după adsorbție și înainte de adsorbție se află cantitatea vaporilor adsorbiți. Deoarece se cîntărește totodată și greutatea vaporilor care nu s-au adsorbit, dar umplu spațiul deasupra adsorbantului din fiolă, va trebui să se determine acest spațiu pentru a putea face corecțiile necesare. Volumul acesta nu variază prea mult în timpul determinării, de aceea el se poate afla la sfîrșit prin umplere cu un gaz neadsorbabil cum ar fi heliul sau, în lipsa acestuia, prin umplere și cîntărire cu apă.

Repetînd operațiile de mai sus se pot afla pe rînd punctele izotermei de adsorbție. Pentru ramura de desorbție operațiile nu necesită lămuriri suplimentare.

Izoterma de desorbție obținută s-a reprezentat în fig. 4 (curba a), alături de două izoterme obținute prin metoda cinetică propusă și anume una din curbe (curba b) a fost obținută prin derivarea grafică a curbei $m = f(t)$ (reprezentată în fig. 5) și cealaltă (curba c) prin măsurarea cu cronometrul a vitezei de desorbție.

Suprapunerea porțiunilor de curbe reprezentate este mulțumitoare. Din ele s-au calculat pentru comparație suprafețele specifice ale cărbunelui folosit, precum și căldurile de adsorbție. Pentru aceste calcule s-a folosit transformarea lineară a ecuației BET [3]. Datele indicate în tabel arată o concordanță foarte bună pentru suprafețele specifice, dar o abatere de 10% pentru căldura de adsorbție.

	Prin metoda clasică	Prin metoda cinetică
Suprafața specifică m^2/g	915	905
Căldura de adsorbție kcal/mol	10,330	11,330

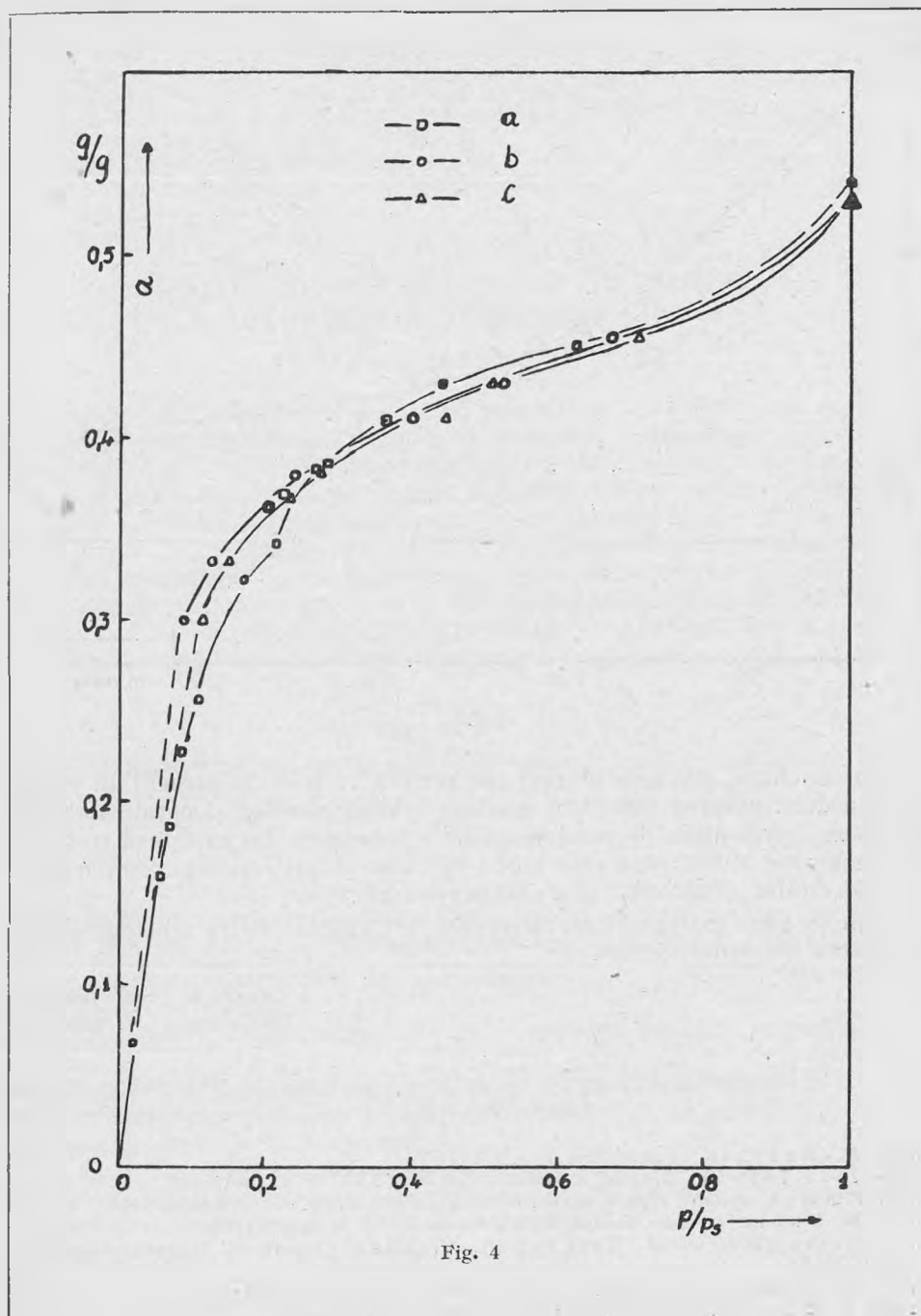


Fig. 4

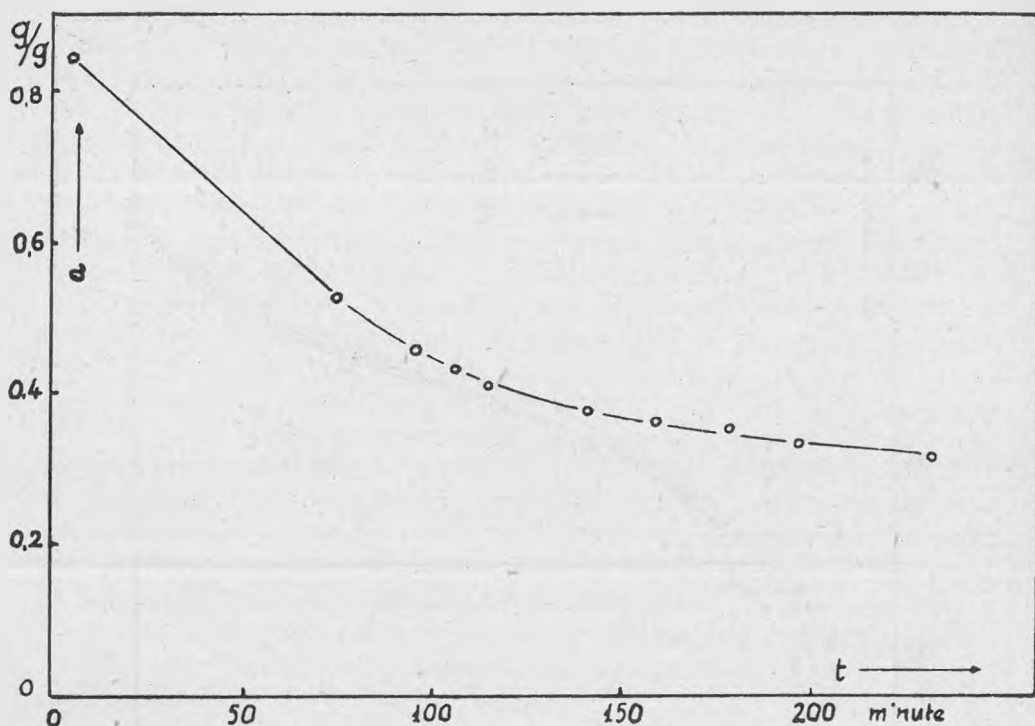


Fig. 5

În concluzie, din cele de mai sus rezultă că metoda prezentată poate servi la determinarea structurii poroase a adsorbanților și catalizatorilor, atunci când pretențiile de precizie nu sînt prea mari. Ea este însă complet satisfăcătoare atunci cînd este vorba de determinări relative, comparative ale mai multor adsorbanți sau catalizatori în serie.

Țin să aduc mulțumiri tov. Prof. Dr. I. Cădariu pentru ajutorul dat la efectuarea prezentei lucrări.

Catedra de chimie fizică
Universitatea „V. Babeș”

BIBLIOGRAFIE

1. M. M. Dubinin, *Uspehi Himii* 24, 1,3 (1955)
2. Halász István, *Magyar Kémikusok Lapja* 9, 3,93; 9, 4, 100 (1954).
3. P. Emmet, *Kataliz, voprosi teorii i metodii issledovania*, pg. 329, Moscova, 1955.
4. M. M. Dubinin, Zuev, *Docladii akademii nauk SSSR* 69, 2, 209 (1949).
5. N. N. Avguli, O. M. Djighiț, A. V. Kiselev, *Jurnal Fizicescoi Himii* 29, 316 (1955).
6. T. Hill, *Kataliz, voprosi teorii i metodii isledovania*, pg. 276, Moscova, 1955.
7. K. V. Toncieva, *Jurnal Fizicescoi Himii*, 23, 411 (1953).

8. Erdey-Gruz Tibor, *Elméleti Fizikai Kémia*, II, pg. 314, ed. 1955.
9. Buzágh Aladár, *Kolloidika I*, pg. 300 (1951).
10. Gustaver Bror, *C 1923*, I, 221; *C 1923*, III, 967.
11. John S. Anderson, *Z. f. Phys. Chem.* 88, 191 (1914)
12. Tilenschi Silviu, *Teză de doctorat*.
13. Dan Rădulescu, *Kolloidzeitschrift*, 98, 34 (1942).
14. Fluor Rădulescu, *Teză de doctorat (1939)*.
15. *Manualul Inginerului Chimist IV*, pag. 897.
16. Rhodin, jr., *Kataliz, isledovanie heteroghennih profesov*, pg. 45, Moscova, 1956.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЙ АДСОРБИЧЕСКИХ ИЗОТЕРМОВ

(Краткое содержание)

1. Описывается простой метод определений десорбических изотермов для паров некоторых летучих жидкостей, основанный на измерении скорости, с которой падает вес одного сосуда, содержащего один слой адсорбента, насыщенного жидкостью. Определение делается на одном аналитическом весе полуавтоматически ослабленном, а время измерено хронометром. Допускается, что скорость падающего веса системы дана скоростью, с которой распространяются молекулы адсорбента через воздушный слой от дна сосуда — где частичное давление паров является насыщенным p . — к его отверстию, где частичное давление паров равняется нулю и подчиняется закону Фикка:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_0 = \dot{m}_0 = kp,$$

Когда десорбция прогрессирует, давление паров на поверхности адсорбента снижается, являясь все время равным соответствующему адсорбическому равновесию, т. е.

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m} = kp.$$

Из соотношения двух уравнений получается относительное давление $\frac{p}{p_s}$ паров для разных чисел адсорбического коэффициента, определяется непосредственно. Имея эти две координаты десорбической изотермы, можно нарисовать кривую.

2. Проверялась количественная действенность метода, наметившего изотермы для адсорбентов разной структуры: активный уголь, алюмогел, графитный уголь (кривая а, в, с рис. 2), и установилось, что он в состоянии показать структурную разницу используемых адсорбентов. (Изотермы были обозначены бензолом).

3. Количественно сравнивалась изотерма, созданная этим методом для одного активного угля с метиловым спиртом, с той, которая была получена классическим методом гравиметрически.

Используемая для этой цели аппаратура дана в рис. 3. Кривые даны в рис. 4. (Кривая а — путем классического метода, в и с — путем предложенного кинетического метода). Наблюдается удовлетворительное сов-

падение конкретизированных чисел специфических поверхностей и адсорбической теплоты, полученных по методу BET из двух кривых. Отклонение от полученных данных при сравнении изотермы не больше 10 %.

UNE MÉTHODE CINÉTIQUE DE DÉTERMINATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

(Résumé)

1. On décrit une méthode simple permettant de déterminer les isothermes de désorption pour les vapeurs de liquides volatiles, basée sur la mesure de la vitesse de décroissance du poids d'une fiole contenant une couche d'adsorbant saturé avec le liquide respectif. Les déterminations se font avec une balance analytique semi-automatique amortie et le temps est mesuré avec un chronomètre. On admet que la vitesse de décroissement du poids du système est donnée par la vitesse de diffusion des molécules de l'adsorbé à travers la couche d'air de la base de la fiole — où la pression partielle des vapeurs est identique à la pression de saturation p — vers son ouverture — où la pression partielle des vapeurs est nulle — et que la loi de Fick reste valable:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_0 = \dot{m}_0 = kp_0$$

Quand la désorption progresse, la pression de la vapeur à la surface de l'adsorbant décroît, mais sa valeur correspond toujours à l'équilibre d'adsorption, c'est-à-dire que :

$$\frac{dm}{dt} = m = kp$$

Du rapport des deux équations on déduit la pression de vapeur relative $\frac{p}{p_s}$ pour différentes valeurs du coefficient d'adsorption a , que l'on détermine directement. Disposant des deux coordonnées de l'isotherme de désorption, on peut tracer la courbe.

2. On a vérifié de façon qualitative l'efficacité de la méthode en traçant les isothermes pour des adsorbants à structure différente: charbon, actif, alumogel, charbon grafité (courbes a, b, c , fig. 2) et l'on a constaté qu'elle permet de saisir les différences de structure des adsorbants utilisés. (Les isothermes ont été tracés avec du benzène.)

3. Au point de vue quantitatif on a comparé l'isotherme tracé au moyen de cette méthode pour le charbon actif avec de l'alcool méthylique à celui obtenu par une méthode gravimétrique classique. L'appareillage employé à cet effet est indiqué par la fig. 3 et les courbes obtenues par la fig. 4. (La courbe a par la méthode classique, les courbes b et c par la méthode proposée.) On observe une concordance, satisfaisante, concrétisée dans les valeurs de la surface spécifique et de la chaleur d'adsorption obtenues des deux courbes suivant les données de la méthode BET. L'écart des données obtenues des isothermes de comparaison ne dépasse pas 10%.

DOUA MODIFICĂRI SIMPLE ADUSE APARATULUI KIPP IN SCOPUL DE A OBTINE GAZE LA PRESIUNI MAI RIDICATE DECIT CEA OBIȘNUITĂ

de

KULCSÁR G. J., SZABÓ L.,
KULCSÁR-NOVAKOVÁ M.

În aparatul Kipp în mod obișnuit se pot obține gaze la o presiune P egală cu presiunea hidrostatică a coloanei de lichid susținută de gazul produs în pîlnia aparatului. Valoarea numerică a acestei presiuni (exprimată în milimetri coloană de apă) se află înmulțind diferența de nivel h (măsurată în milimetri) a lichidului din cele două globuri a și b ale aparatului (Fig. 1), cu greutatea specifică e a lichidului (acidului).

$$P = e h \quad (1)$$

De obicei valoarea lui P în aparatele obișnuite este cuprinsă între 200—300 mm coloană de apă.

În experiențele de laborator se întîmplă de multe ori că un gaz preparat în aparatul Kipp trebuie condus prin mai multe vase de spălare și de absorbție, prin cuptoare umplute cu diferite substanțe de contact, pe scurt printr-o aparatură care în total are o presiune mai mare decît valoarea lui P . În aceste cazuri presiunea gazului din globul b al aparatului Kipp nu poate să învingă rezistența opusă de aparatură. Astfel în aparatul Kipp nu se produce gaz, deci fără utilizarea unei pompe nu putem întrebuința această sursă de gaz. Instalarea unei pompe de gaz cu un debit de cîțiva litri (6—20) pe oră nu este comodă, mai ales dacă ne gîndim și la reglarea după necesități a debitului pompei.

Noi am elaborat două metode care permit să se obțină într-un aparat Kipp obișnuit gaze la presiuni mai mari decît P . La elaborarea metodei noastre am pornit de la ideea următoare: ca să putem obține în globul b al aparatului Kipp gaze la o presiune mai mare decît valoarea lui P , este necesar ca să mărim presiunea gazului ce apasă asupra lichidului (acidului) din globul c și să luăm măsuri ca această valoare, cu care s-a mărit presiunea aerului, să rămînă constantă.

Scopul propus l-am realizat prin două căi, din care cea dintâi este o combinare a fîntînei lui Heron cu aparatul Kipp ; iar cealaltă se bazează pe întrebuițarea unei siguranțe de presiune.

Globul *c* al aparatului Kipp l-am pus în legătură cu vasul 3 cu ajutorul conductei 2 făcută din sticlă cu dimensiuni corsepunzătoare. Vasul 3 mai are două conducte ; conducta 4 prin care este legat de vasul 5 (așezat la o înălțime corespunzătoare) și robinetul 6.

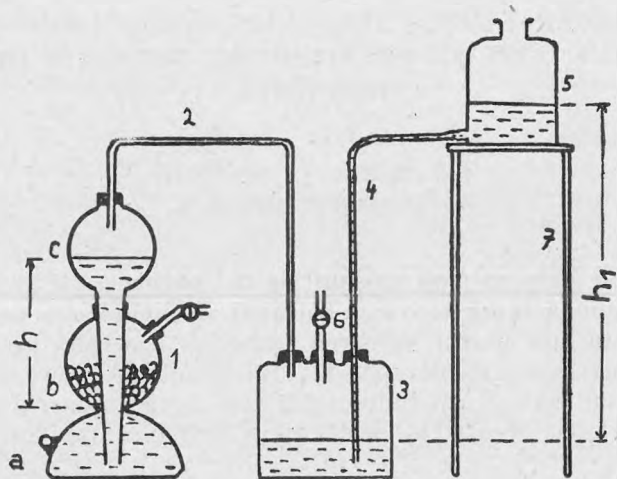


Fig. 1

În acest fel am reușit să mărim presiunea gazului din golbul *b* cu P_1 . Valoarea numerică a lui P_1 o putem exprima în mm coloană de apă, dacă înmulțim înălțimea h_1 cu greutatea specifică e_1 a lichidului din vasele 3 și 5.

$$P_1 = h_1 e \quad (2)$$

La pornire se comprimă prin robinetul 6 cu ajutorul unei pompe aer în vasul 3 pînă cînd lichidul din vasul 5 atinge înălțimea dorită (adică la presiunea P_1). Comprimarea lichidului din vasul 3 în vasul 5 se poate efectua cu mare băgare de seamă și cu gazele produse de aparatul Kipp.

Din expresia (2) se vede că valoarea lui P_1 crește dacă ridicăm vasul 5 de pe stativul 7, sau dacă în vasele 3 și 5 întrebuițăm lichide cu o greutate specifică mai mare. Întrebuițînd în vasele 3 și 5 mercur, se pot produce foarte ușor în aparatul Kipp gaze la o presiune de 10 m coloană de apă.

De asemenea în aparatul Kipp putem obține gaze la presiuni mai ridicate decît presiunea obișnuită întrebuițînd aparatura din fig. nr.2.

Aici majorarea presiunii depinde de înălțimea h_1 și de greutatea specifică e_1 a lichidului din siguranța de presiune 4. Întrebuințind în siguranța de presiune mercur, putem realiza ușor presiuni peste o atmosferă.

Dacă se lucrează sub presiuni mai ridicate decât 0,2 Atm este recomandat ca aparatura să fie controlată în prealabil cu apă pentru presiuni mai ridicate decât cea cu care se va lucra și să fie luate măsurile de siguranță (pînză metalică, întărirea dopurilor, vase și tuburi cu pereți groși etc.).

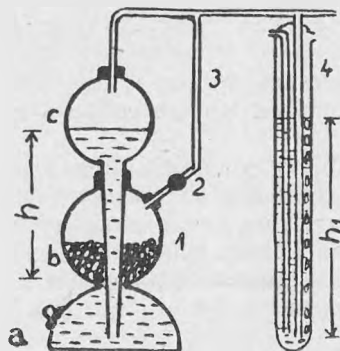


Fig. 2

Făcînd comparație între cele două soluții propuse concludem că instalația reprezentată prin fig. Nr. 1 se poate realiza mai ușor, cu mijloace mai simple, nu este nevoie de manoperă de sticlă și este mai potrivită în cazul unor lucrări executate la presiuni în jurul unei atmosfere.

Soluția a doua este mai elegantă, dar este absolut nevoie de întrebuințarea unei siguranțe de presiune.

Ambele metode descrise mai sus au avantajul că nu necesită piese complicate și că aparatura se poate instala chiar și în laboratoare mai slab utilate.

Catedra de chimie organică
Universitatea „Bolyai”

ДВА ПРОСТЫХ ИЗМЕНЕНИЯ В АППАРАТЕ КИППА, КОТОРЫЕ ДАЮТ ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАТЬ АППАРАТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВ, НАХОДЯЩИХСЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВЫШЕ ОБЫЧНОГО

(Краткое содержание)

Работа знакомит с двумя простыми изменениями, с помощью которых в аппарате Киппа можно получить давление водяного столба нескольких метров, или если аппарат и другие составные части имеют соответствующую стойкость, можно получить газ, под давлением в 1—2 атмосферы.

Достоинство этих методов состоит в том, что они не требуют сложной аппаратуры и, что аппарат можно собрать и в слабооборудованной лаборатории.

В лабораторной работе газовые смеси часто проводятся через через аппараты, имеющие большие сопротивления (через фильтровальные приборы, абсорбционные сосуды, контактные печи, наполненные разными веществами и. т. д.). Для преодоления данных сопротивлений недостаточно давление газов, разведённых в обычных аппаратах Киппа. Тогда могут быть применены вышеуказанные методы.

DEUX MODIFICATIONS SIMPLES DE L'APPAREIL KIPP EN VUE D'OBTENIR DES GAZ À UNE PRESSION PLUS ÉLEVÉE QUE LA PRESSION ORDINAIRE.

(Résumé)

Les auteurs présentent deux modifications simples ayant pour but d'obtenir dans l'appareil Kipp des gaz à des pressions de plusieurs mètres colonnes d'eau ou même à des pressions de 1 à 2 atmosphères, pourvu que l'appareil Kipp et les autres pièces résistent à cette pression.

La méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter des pièces compliquées. L'appareillage peut être installé par des moyens simples, même dans des laboratoires qui ne disposent pas d'outillage spécial.

Les travaux de laboratoire exigent souvent de faire conduire divers gaz par des appareils (composés de plusieurs vases de lavage à plaque de verre poreux, vases d'absorption, fours remplis de différentes substances de contact etc), dont la résistance équivaut à une pression plus haute que celle fournie par l'appareil Kipp ordinaire.

C'est dans ces cas que peuvent être appliquées les méthodes décrites dans le présent mémoire.

STUDIUL STRUCTURII COMBINAȚIILOR ANORGANICE CU AJUTORUL IZOTOPILOR RADIOACTIVI

NOTA II

CERCETAREA STRUCTURII COMBINAȚIILOR COMPLEXE DE ZINC DE TIPUL $(ZnPy_2)_X_2$ CU AJUTORUL ZINCULUI RADIOACTIV-65

de

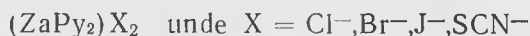
Acad. RALUCA RIPAN,
GHEORGHE MARCU

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică din 14—16 dec. 1956
a Universităților „V. Babeș” și „Bolyai”.*

Combinările complexe constituie astăzi un capitol al chimiei puternic dezvoltat, dat fiind importanța lor atât în analiza chimică, cât și în procesele tehnologice. Studiul formării și al stabilității a condus în mare parte la cunoașterea structurii lor. În acest domeniu, un serios aport a fost adus în cazul combinațiilor complexe în stare solidă cu ajutorul analizei Roentgenografice. Pe o scară mai redusă s-au obținut rezultate bune și în soluții mai ales în mediu apos, din cauza caracterului disociant al apei.

Dacă aceasta este situația la combinațiile complexe de o mare stabilitate, cu o constantă de nestabilitate foarte mică, în schimb la complexii mai nestabili, problema este mai dificilă, mai ales când este vorba de a dovedi existența ionului complex în soluție. În cazul complexilor solubili, măsurătorile de conductibilitate, a numerilor de transport și electroliza, au permis să se tragă concluzii asupra structurii lor. La complexii insolubili în apă din analiza cantitativă, se deduc raportul molecular fără a se putea preciza cât de stabil este sistemul în mediu apos la dizolvare și la formare. Această problemă apare mai ales pentru atomii elementelor bivalente de tranziție: zinc, cupru, fier, nichel etc, a căror legături în combinații sunt în măsură ionice, deci combinații chimice care au condiții favorabile de a se disocia în componenți în mediul apos. Pentru aceste combinații, măsurătorile fizice obișnuite nu pot fi utilizate decât cu mari greutate și rezultatele nu sunt precise. Ca mijloc de studiu al acestor combinații a apărut un nou „reactiv” radioizotopul componentelor. Utilizarea radioizotopilor în probleme de structură, de solubilitate, de stabilitate

are deja un domeniu apreciabil de studiu, lămurind și precizând unele probleme de structură, precum și mecanismele de formare a combinațiilor complexe. În scopul de a contribui la clarificarea unor probleme rămase încă obscure în studiul combinațiilor complexe nestabile, ca existența în soluție a ionilor complecși, s-a început de către noi, în cadrul catedrei de chimie anorganică și analitică de la Universitatea „Victor Babeș” din Cluj, acest studiu. În nota de față se prezintă primele rezultate ale acestei probleme, care își propune să lămurească dacă ionii complecși mai puțini stabili se formează deja în soluție sau numai la separarea în stare solidă. Ca exemple de studiu s-au considerat complecșii din grupa piridiaminelor și anume nu din cei mai stabili, ci acei de zinc, element cunoscut cu tendința de a forma combinații prin legături ionice, deci cu legături covalente mai puțin intense în amminele sale. Studiile s-au extins asupra derivaților halogenați ai zincului: clorură, bromură, iodură cu piridină în paralel cu derivatul de pseudohalogenură, sulfocianură de zinc, combinații care se obțin prin tratarea halogenurilor, respectiv a pseudohalogenurei cu piridină, de tipul general:



Aceste combinații, destul de insolubile, servesc uneori și în chimia analitică, cum este cazul $(\text{ZnPy}_2)(\text{SCN})_2$ la determinarea macro cantitativă a zincului (1) sau la microdeterminarea zincului (2).

Instabilitatea acestor complecși constă în aceea că din soluție după dizolvare, se precipită zincul ca ZnS cu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sau cu ZnNaPO_4 prin tratare cu Na_2HPO_4 . Se pune deci întrebarea: aceste reacții sînt datorită defacerii complexului în urma dizolvării în absența excesului de reactiv, care îi crește solubilitatea, sau sînt reacții de echilibru în funcție de creșterea concentrației noului reactiv $[(\text{NN}_4)_2\text{S}, \text{Na}_2\text{HPO}_4]$ care deplasează echilibrul de disociere al amminei spre sistemul cel mai stabil (ZnS , ZnNaPO_4)?

Măsurătorile obișnuite nu puteau să ne ducă la rezultat. De aceea s-a folosit metoda indicatorilor radioactivi, cu scopul de a determina natura legăturilor din combinațiile de tip $(\text{ZnPy}_2)\text{X}_2$ și de aici existența ionului complex în soluție.

Astăzi în cercetările de radiochimie este stabilit faptul că atomii legați ionogen schimbă izotopic rapid, de cînd la cei legați covalent schimbul izotopic este nul sau foarte lent. Cităm în această direcție lucrările lui M. Haisinsky și R. Dandel (3): „Schimbul izotopic și natura legăturilor chimice”, precum și lucrările lui F. A. Long asupra complecșilor oxalici ai elementelor bivalente (4). De asemenea amintim lucrările lui A. A. Grimberg și F. Filionov (5), care au stabilit că atomii centrali din combinațiile complexe practic nu schimbă izotopic. Pe baza acestor concluzii s-a căutat să se stabilească existența combinațiilor complexe de zinc de tipul $(\text{ZnPy}_2)\text{X}_2$ și în soluții pe baza schimbului izotopic. Pentru aceasta s-a folosit izotopul radioactiv al zincului Zn^{65} .

Din literatura de specialitate s-a constatat că pînă în prezent au fost cercetate următoarele combinații ale zincului cu izotopi radioactivi: Zn-acetil-acetonat-etilendiamină, Zn-nicotinil-acetonă și $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ de către L. Le-

venthal și C. Garner (7), care au studiat schimbul izotopic la combinațiile amintite cu ionii de $^{65}\text{Zn}^{2+}$, stabilind că schimbă total în mai puțin de 30 de secunde în mediu omogen. B. Rollin (8) cercetează schimbul izotopic în mediu heterogen între zinc metalic și ionii de zinc, constatînd că are loc un schimb izotopic în timp de o oră.

În lucrarea de față s-a cercetat schimbul izotopic în mediu omogen între ionii de $^{65}\text{Zn}^{2+}$ și combinațiile din seria $(\text{ZnPy}_2)\text{X}_2$ în mediu de acetonă și foarte puțină apă care crează un mediu diluant. Este cunoscut că acești derivați se solvă foarte bine atît în acetonă, cît și în cloroform. Deoarece însă la adăogare de apă în exces, aceștia reprecipită cantitativ din soluția de acetonă, lucru care permite scoaterea lor din sistem, s-a preferat să se lucreze cu acetonă. Sinteza derivațiilor s-a făcut după metodele clasice din tratare halogenurei respective de zinc cu piridină și apoi produsul obținut se usucă în excicator pe acid sulfuric la vid. Astfel, sinteza derivatului cu clor s-a făcut după metoda lui A. Monari (9), a derivaților de brom și iod după metodele lui R. Varet (10) și (11), iar a derivatului cu sulfocian după metoda lui H. Grossmann (12). Combinațiile astfel sintetizate s-au dizolvat pe rînd în acetonă și li s-au adăogat o mică cantitate de sulfat de zinc cu zinc radioactiv de activitate cunoscută. După un timp determinat sau scos derivații din sistem prin reprecipitare cu apă și îndepărtare pe baie de apă a acetonei la 56°C . După această operație se filtrează precipitatul și se determină activitatea filtratului și a precipitatului. Cunoscîndu-se activitățile soluției inițiale și finale și cantitățile de substanțe ce au reacționat se determină valoarea schimbului izotopic în procente, așa cum rezultă din tabela de mai jos.

TABEL
Valorile schimbului izotopic

Nr. crt.	Combinația	Timpul ore	Activitatea în imp/min.			Balansul activității	Schimbul izotopic %
			Soluție inițială	Soluție finală	Precipitat		
1.	$(\text{ZnPy}_2)\text{Cl}_2$	1	5742	5540	113	2,1	2,09
		24	6918	6576	207	1,96	3,04
		360	6230	4675	430	2,4	8,38
2.	$(\text{ZnPy}_2)\text{Br}_2$	1	6918	6546	220	2,2	3,24
		24	5457	5146	180	2,4	3,35
		360	5230	4606	520	2,0	10,13
3.	$(\text{ZnPy}_2)\text{J}_2$	1	4566	4446	42	1,7	0,93
		24	4566	4421	54	2,0	1,20
		360	4184	3865	277	2,2	6,83
4.	$(\text{ZnPy}_2)(\text{SCN})_2$	1	4566	4407	63	2,1	1,39
		24	4566	4367	90	2,4	2,00
		360	4184	3684	404	2,3	9,84

Din rezultatele obținute se constată că în timp are loc un schimb izotopic foarte lent în jur de câteva procente, caracteristic atomilor centrali, care după 360 ore (15 zile) abia ajunge în jur de 10%. Acest fapt pledează despre existența combinațiilor complexe amintite în soluție apoasă.

Menționăm că experiențele au fost executate la temperatura camerei, iar măsurătorile au fost efectuate cu un contor nuclear TESLA TM.791 cu tub Geiger-Muller de sticlă, toate valorile fiind corectate cu fondul.

CONCLUZII

1. S-a cercetat pentru prima dată schimbul izotopic în mediu omogen la combinațiile complexe de zinc de tipul $(ZnPy_2)X_2$ și ionii de $^{65}Zn^{2+}$, stabilindu-se că între partenerii amintiți are loc un schimb izotopic foarte lent caracteristic atomilor centrali.

2. Lucrarea de față arată existența și stabilitatea combinațiilor complexe de tipul $(ZnPy_2)X_2$ în soluție apoasă chiar foarte diluată, stabilitate care este distrusă în prezența reactivilor chimici obișnuiți care precipită.

3. Totdeodată rezultatele de față demonstrează că metoda de utilizare a indicatorilor radioactivi în probleme similare, deci pentru complecși puțin stabili se poate extinde și la alte sisteme și ne va permite o nouă clasificare a echilibrelor complexe în soluție.

Catedra de chimie anorganică și analitică
Universitatea „V. Babeș”

BIBLIOGRAFIE.

1. G. Spacu, *Buletinul Societății de Științe Cluj*, 1922, 1, p. 361.
2. G. Spacu și R. Ripan *Buletinul Societății de Științe Cluj*, 1922, 1, p. 576.
3. M. Haissinsky et R. Dandel, *Bull. Soc. Chim. France*, 1947, p. 554.
4. F. Longa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, p. 570.
5. A. Grimberg, F. Filionov, *DAN, SSSR*, 1941, 31, p. 31.
6. A. Grimberg, *Sessia A. N. SSSR*. (1-5 iulie 1955) p. 238.
7. L. Leventhal, C. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, p. 371.
8. B. Rollin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, p. 86.
9. A. Monari, *Riv. Chim. med. farm.*, 1884, 2, p. 196.
10. R. Varet, *C. R.*, 1891, 122, p. 622.
11. R. Varet, *C. R.*, 1897, 124, p. 1156.
12. H. Grossmann, *Ber.*, 1904, 37, p. 568.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

ЗАМЕТКА II.

Исследование структуры сложных цинковых соединений типа $(ZnPy_2)X_2$ с помощью радиоактивного цинка —65.

(Краткое содержание)

Исследовался изотопический обмен в однородной среде между соединениями типа $(ZnPy_2)X_2$ и ионами типа $^{65}Zn^{2+}$, и было установлено, что между упомянутыми партнерами происходит очень медленный обмен изотопами, свойственный центральным атомам. Этот факт свидетельствует о наличии и устойчивости этих соединений даже в очень разбавленном водном растворе, стабильность которых исчезает в присутствии обычных химических реактивов, образующих осадок соответствующих солей.

ETUDE DE LA STRUCTURE DES COMBINAISONS ANORGANIQUES
A L'AIDE DES ISOTOPES RADIOACTIFS

NOTE II

Etude de la structure des combinaisons complexes de zinc du type $(ZnPy_2)X_2$ au moyen du zinc radioactif —65

(Résumé)

On a étudié l'échange isotopique en milieu homogène entre les combinaisons du type $(ZnPy_2)X_2$ et les ions $^{65}Zn^{2+}$. On a établi qu'entre ces partenaires a lieu un échange isotopique très lent, qui est caractéristique pour les ions centraux. Ce fait plaide en faveur de l'existence et de la stabilité de ces combinaisons, même en solution aqueuse très diluée, stabilité qui est détruite en présence des réactifs chimiques ordinaires qui précipitent les sels respectifs.



CONTRIBUȚII LA STUDIUL DESCOMPUNERII TERMICE A COMBINAȚIILOR COMPLEXE

I. Descompunerea termică a unor combinații complexe din seria hexamino-cobaltică în atmosferă de amoniac

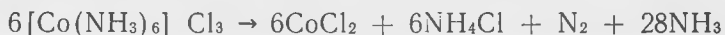
de

KÉKEDY L., KRÖBL P.,
SZURKOS Á., KÉKEDY E.

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică din 14—16 decembrie 1956
a Universităților „Victor Babeș” și „Bolyai”*

I. Introducere. Formarea și transformările combinațiilor complexe celor mai stabile, în soluții au fost studiate foarte detaliat. În stare solidă aceste transformări, care au loc mai ales sub acțiunea căldurii, au fost puțin studiate. În domeniul amoniacaților cobaltului sînt cunoscute în literatură trei lucrări de acest gen. W. Biltz (1) a studiat descompunerea termică a cîtorva combinații complexe a cobaltului (III) din seria luteo. El a folosit două metode, cea dinamică și statică manometrică. După prima metodă a încălzit substanțele într-un curent de amoniac, pe baie de ulei, respectiv în tub de porțelan cu încălzire electrică, pînă la pondere constantă, și din pierderea de greutate și analiza chimică a substanțelor obținute a urmărit transformările survenite. După metoda statică-manometrică substanțele au fost încălzite într-un balon închis prevăzut cu un manometru, la care s-a citit presiunea amoniacului rezultat din descompunerea amoniacaților. Din aceste presiuni, pe baza unui calcul s-au dedus schimbările substanței. Astfel s-a putut constata, că prin încălzire în curent de amoniac, luteoclorura de cobalt pierde pe rînd 1, 3, respectiv 4 molecule de amoniac, primul produs fiind purpureoclorură, stabilă sub 217°C. Combinațiile care corespund pierderii de 3, respectiv 4 molecule de amoniac, la analiză nu s-au dovedit a fi triamine, respectiv diamine cum era de așteptat, ci erau substanțe neunitare, conținînd purpureoclorură și cobalt în stare bivalentă, cu formula empirică $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2 \cdot 3\text{CoCl}_2 \cdot 1/2\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. Nu s-a putut stabili dacă substanța este un individ chimic bine precizat sau un amestec. Reacțiile de descompunere au decurs foarte încet și erau greu de reprodus.

Clark, Quick și Harkins (2) au reprodus aceste încercări, constatînd că luteoclorura începe să piardă amoniac la 173°C, iar la 181°C se observă sublimarea clorurii de amoniu. În absența aerului descompunerea are loc pe baza ecuației :



S-a evidențiat de această dată formarea purpureoclorurii. Autorii menționați au studiat și cîțiva nitroderivați ai amoniacaților cobaltului (III).

Ablov și Lobanov (3) la fel au studiat cîțiva nitroderivați ai cobaltului încăzindu-i într-un balon în curent de aer. S-a determinat pierderea de greutate a substanței, cît și compoziția gazelor antrenate de aer. S-a putut stabili că aceste combinații la încălzire pierd amoniac, iar în același timp grupele din sfera exterioară de coordinare intră în sfera interioară. Produsul final al descompunerii în fiecare caz a fost trinito-triamin cobalt. Transformările observate au decurs pe baza legii acțiunii trans. Studii analoage au fost efectuate și în unele combinații complexe ale platinei bi- și tetravalente (4, 5, 6). Și în acest caz s-a putut stabili valabilitatea legii acțiunii trans, cu toate că după Grinberg și Ptițin (5) la descompuneri termice această lege se manifestă foarte slab. Nicolaev și Rubinștein (6) folosesc, prima dată metoda analizei termice diferențiale la studiul descompunerii termice a combinațiilor complexe.

Tovborg Jensen și Beevers (7) studiază prin metoda analizei termice diferențiale cîțiva amoniacați și cristalohidrați la temperaturi joase, folosind pentru răcire aer lichid.

Eviaghințev și Sudaricov (8) întrebunțează la fel metoda analizei termice la studiul salicilaților complecși ale unor metale, Nichitina și Buris (9) la studiul unor heteropoliacizi mai importanți.

Iacovleva și Troițhii (10), tot prin analiză termică, au putut constata formarea de combinații complexe în topitura sulfatului de cupru cu telurit de cupru.

Din lucrările citate reiese, că studiul formării și descompunerii combinațiilor complexe în stare solidă sub acțiunea căldurii dă rezultate foarte promițătoare, care completează cunoștințele noastre despre aceste combinații, dobîndite pe alte căl, ba mai mult, permite acumularea de cunoștințe noi, căi noi de sinteze etc.

Bazați pe aceste considerente noi am întreprins cercetările noastre folosind metode de analiză termică mai multilaterale, și anume aplicînd în același timp metoda analizei termogravimetrică și cea a analizei termice diferențiale, metodică combinată prepusă de Erdey și colaboratorii la studiul precipitatelor analitice (11). Evaluarea concomitentă a rezultatelor obținute cu cele două metode ne permite urmărirea oricărei schimbări în substanță, care este legată de schimbare de greutate (analiza termogravimetrică), cît și a schimbărilor care sînt legate de un efect termic, cu sau fără schimbări în greutate (în ultimul caz : recristalizări, regrupări etc., analiza termică diferențială). Metoda a treia elaborată și aplicată de auto-

rii menționați, metoda analizei termogravimetrice diferențiale (12) deocamdată n-am putut-o aplica din cauza greutateilor ivite la construirea aparatului necesare.

II. *Aparatura folosită.* Asupra principiului metodelor folosite ne referim la literatură de specialitate, de ex. (13, 14, 15) respectiv (11, 12). La determinări termogravimetrice am folosit o termobalanță de construcție proprie, realizată prin transformarea unei balanțe analitice automate pe baza indicațiilor din literatură (11). Încălzirea cuptorului după un anumit program s-a făcut prin variații succesive ale tensiunii aplicate la cuptor cu ajutorul unui autotransformator intercalat în circuitul acestuia. Viteza încălzirii, dacă nu se menționează astfel, a fost cca. 10°/minut.

În cursul experiențelor s-a ivit necesitatea de a determina variația greutății substanțelor la temperatură constantă (încălzire izotermă). În acest caz a mai fost intercalat în circuitul cuptorului un automat de reglare a temperaturii de la un cuptor de calcinare obișnuită cu bare de silită (Siemens—Plania), care de această dată a fost dirijată de însuși termoelementul cuptorului de la termobalanță. Cu ajutorul acestui montaj s-a putut menține temperatura cuptorului la orice temperatură dorită între 20 și 1000°C cu o precizie de $\pm 3^\circ\text{C}$. Aparatul de analiză termică diferențială a fost cea obișnuită (11), cu diferența că în cazul nostru nu s-a putut folosi bloc de metal inoxidabil, căci la anumite temperaturi substanțele obținute erau în fază lichidă și se scurgeau din bloc. De aceea substanța de cercetat, cât și cea inertă, am așezat-o în două vase mici, identice, din sticlă de Jena, în care erau sudate cele două termoelemente. Pentru construirea curbei diferențiale s-a citit diferența de temperatură între cele două vase în funcție de temperatura substanței inerte, care era Al_2O_3 calcinat. La analize, cobaltul l-am determinat sub formă de sulfat, iar amoniacul prin dezagregarea alcalină a complexului în aparat Parnas—Wagner.

III. *Date experimentale.* Am început cercetările noastre cu studiul clorurii hexammino cobaltice din cauză că este o combinație relativ simplă, bine studiată, asupra căreia se găsesc câteva date în literatură și din punctul de vedere al descompunerii termice. Astfel se asigură în parte și posibilitatea de a confrunța rezultatele obținute și de a trage concluzii și asupra posibilității de întrebuințare a metodicii propuse. În lucrarea de față redăm rezultatele unor experiențe, folosind numai metoda termogravimetrică. Termograma luteoclorurii de cobalt în atmosferă de amoniac este cea redată pe fig. 1.

Termograma ne arată, că substanța începe să se descompună la cca. 200°C. la temperaturi mai înalte formându-se trei combinații mai stabile, și în sfârșit trece în cobalt metalic. Prima combinație care se formează la 285°C, pe baza termogramei (adică pe baza greutății substanței), poate să fie de compoziție $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, sau întrucât greutatea moleculară a doi moli de amoniac este foarte aproape de greutatea atomică a clorului, poate să fie de compoziția $\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$. Analiza chimică a substanței pledează pentru formula a doua, căci rezultatul acestei analize a dat următorul raport: $\text{Co} : \text{Cl} : \text{NH}_3 = 1 : 2,94 : 1,93$, adică rotunjit 1 : 3 : 2. Substanța conține deci

trei atomi de clor și două molecule de amoniac. Cercetările ulterioare au arătat că cobaltul este în stare bivalentă, deci compoziția substanței este $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. Încălzind mai departe această substanță se observă eliminarea de NH_4Cl și la cca. 400°C se formează $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NH}_3$, la cca. 450°C

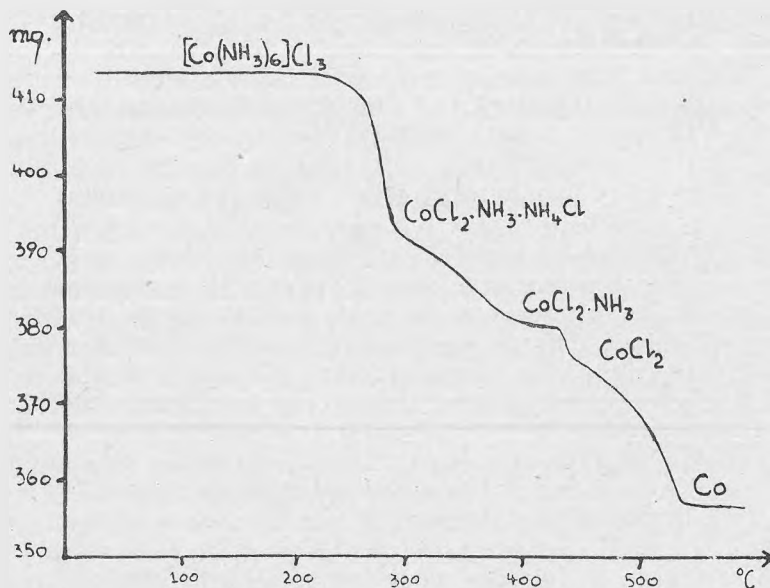


Fig. 1. — Termograma luteoclorurii de cobalt.

CoCl_2 și în sfârșit la 550°C Co metallic. Schema descompunerii este deci următoarea :



Temperaturile date în această schemă — cât și în cele ce urmează — indică temperaturile maxime la care substanța respectivă este încă stabilă (la care începe să se descompună), cu excepția produsului final, unde temperatura dată semnalează temperatura cea mai mică, la care substanța s-a transformat în întregime în acest produs. Intervalele de temperatură date indică intervalul de stabilitate a combinației respective.

Bromura hexammino-cobaltică în condiții asemănătoare se descompune după termograma de pe fig. 2.

Schema descompunerii este deci următoarea :



Termograma *iodurii hexammino-cobaltice* este redată pe fig. 3.

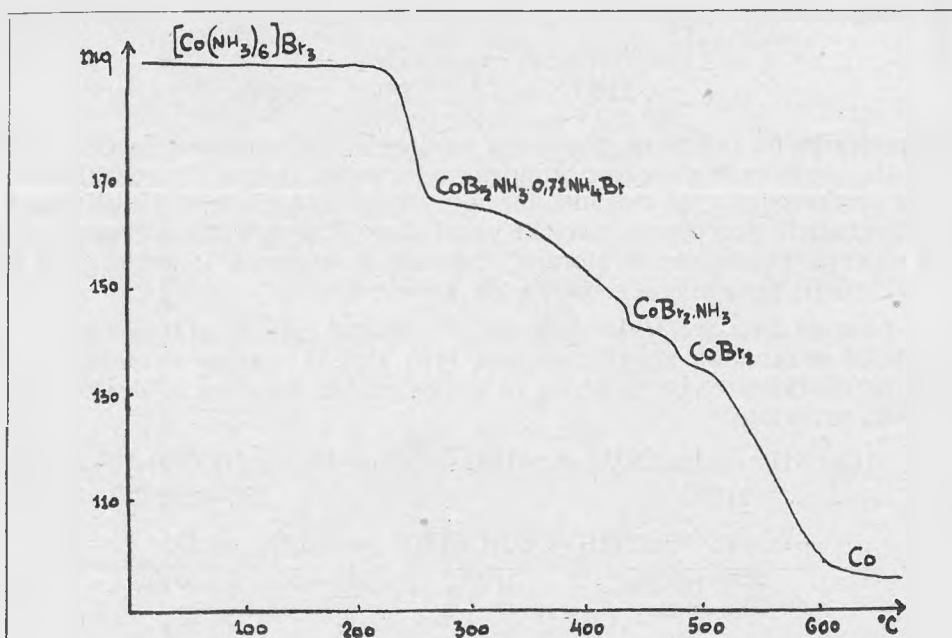


Fig. 2. — Termograma bromurii hexammino-cobaltice.

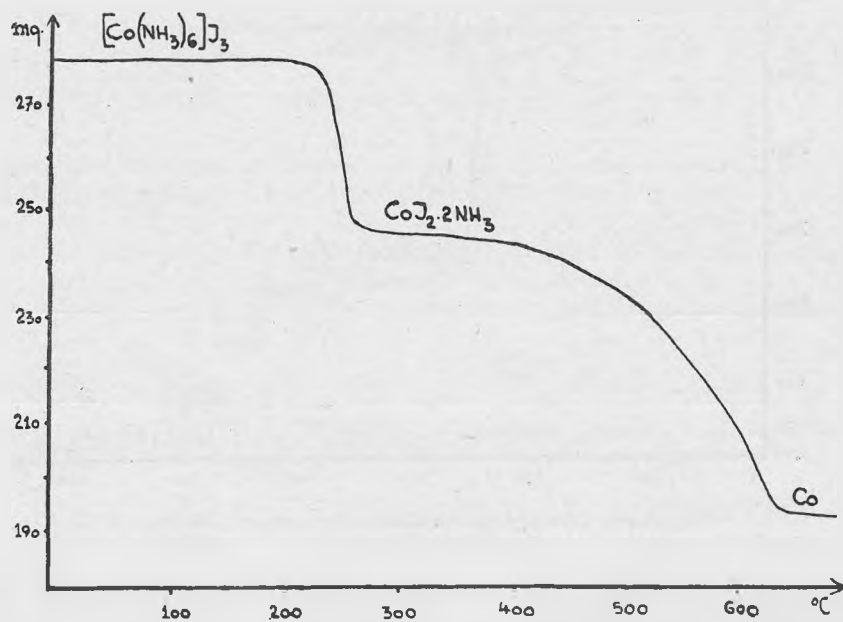
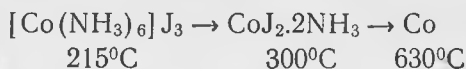


Fig. 3. — Termograma iodurii hexammino-cobaltice.

Descompunerea se poate reda cu următoarea schemă:



Termograma nu indică net formarea produselor intermediare de $\text{CoJ}_2 \cdot \text{NH}_3$ și CoJ_2 , combinații ale căror analoge s-au putut constata în cazul substanțelor precedente. Și mecanismul descompunerii trebuie să fie alta decât la substanțele precedente, căci în cazul descompunerii acestor substanțe s-a observat eliminarea de clorură, respectiv de bromură de amoniu, iar în cazul iodurii hexammino-cobaltice de iod elementar.

Termograma oxalatului hexammino-cobaltic este redată pe fig. 4. Oxalatul hexammino-cobaltic obținut prin sinteză conține 4 molecule de apă de cristalizare. La încălzire în atmosferă de amoniac se descompune în felul următor :

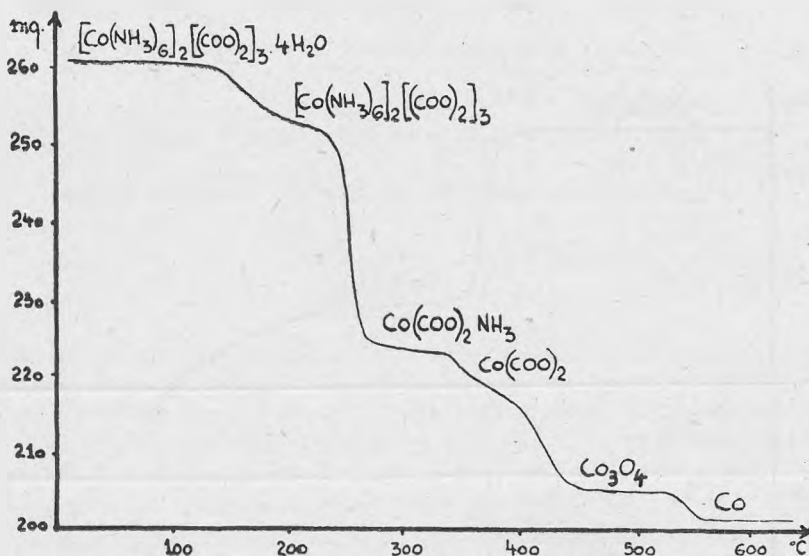
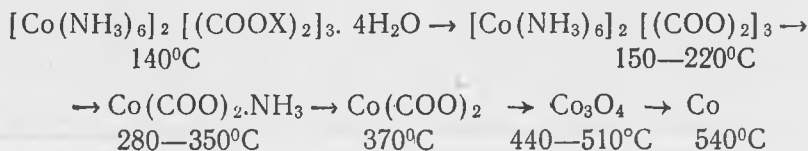


Fig. 4. — Termograma oxalatului hexammino-cobaltic.

Este de remarcat, că apa de cristalizare este legată foarte puternic, se elimină complet abia la 200°C .

Combinăția $\text{Co}(\text{COO})_2 \cdot \text{NH}_3$ s-a obținut sub forma unor cristale roze.

Cromatul hexammino-cobaltic începe să se descompună la cca. 150°C, iar între 200°C și 250°C se transformă brusc în Co și Cr elementar. (Fig. 5) Schema descompunerii este deci :

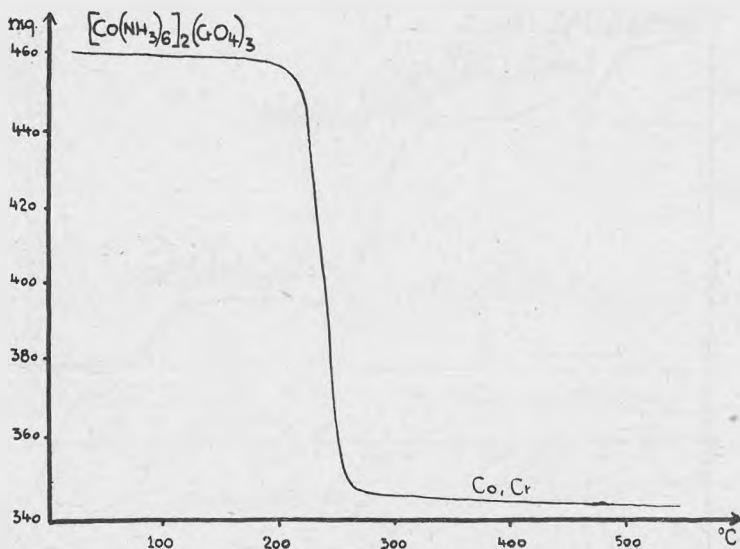
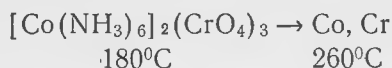
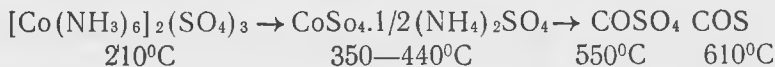
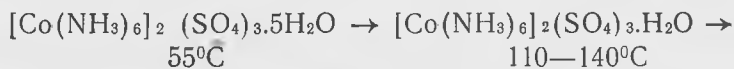


Fig. 5. — Termograma cromatului hexammino-cobaltic.

Sulfatul hexammino-cobaltic, după sinteză, l-am obținut cu 5 molecule de apă de cristalizare. Prin încălzire treptată în atmosferă de amoniac pierde 4 molecule de apă între 55°C și 110°C, apoi al cincilea pînă la 210°C. Substanța anhidră la această temperatură începe să se descompună și la 350°C se transformă într-o combinație corespunzătoare formulei $\text{CoSO}_4 \cdot 1/2\text{NH}_4/2\text{SO}_4$. Acesta din urmă la 550°C se transformă în CoSO_4 și apoi la 610°C în CoS . (Fig. 6).

Schema descompunerii este deci :



Se poate vedea că din cele 5 molecule de apă una este legată mai tare decît cele patru din rest, aceasta foarte posibil fiind legată de ionul sulfat. După cum se știe, apa se leagă cu deosebită putere de ionul sulfat „apa

anionică“ de ex. la $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ etc. Se remarcă stabilitatea mare a combinației intermediare $\text{CoSO}_4 \cdot 1/2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Formula acestei combinații pe lângă analiza chimică am dovedit-o și în felul următor. Am lăsat să stea substanța pe termobalanță în atmosferă de amoniac, la temperatură obișnuită. În aceste condiții greutatea substanței începe să crească

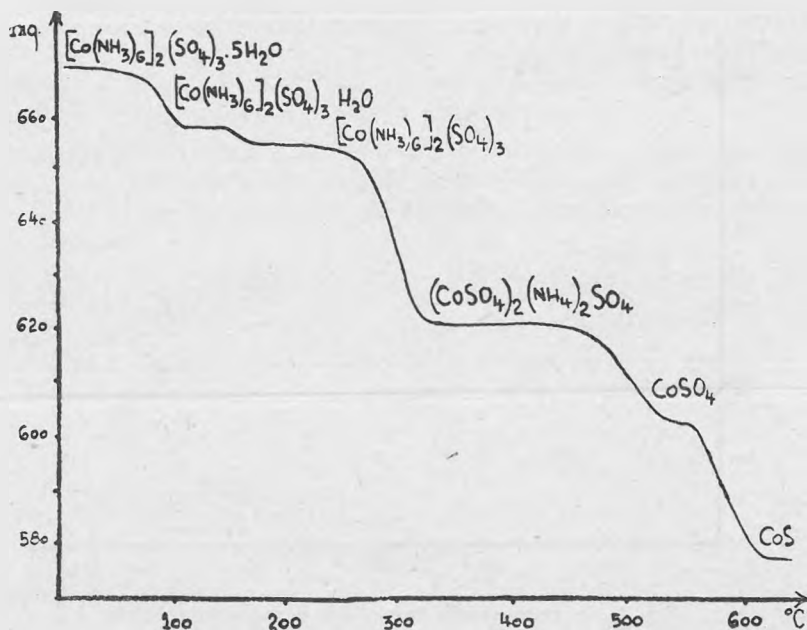
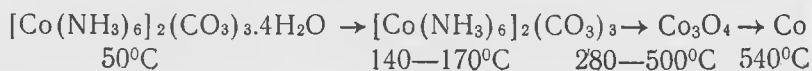


Fig. 6. — Termograma sulfatului hexamino-cobaltic

repede, pînă la o anumită limită, apoi rămîne constantă. Creșterea greutății corespunde exact intrării a 12 molecule de amoniac în combinație, în concordanță cu formula inițială de $\text{CoSO}_4 \cdot 1/2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, în realitate $2\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dînd naștere la combinația $2\text{CoSO}_4 \cdot 12\text{NH}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de culoare maro deschis. Combinația inițială conține deci două molecule de sulfat de cobalt la o moleculă de clorură de amoniu.

Fosfatul hexammino-cobaltic se descompune după termograma de pe figura 7.

Carbonatul hexammino-cobaltic se cristalizează cu 4 molecule de apă, pe care la încălzire le pierde între 50—140°C. Intre 140°C și 175°C substanța anhidră este stabilă, peste 170°C se descompune, transformîndu-se în Co_3O_4 , care apoi la 540°C se reduce la cobalt metalic (Fig. 8). Schema descompunerii este :



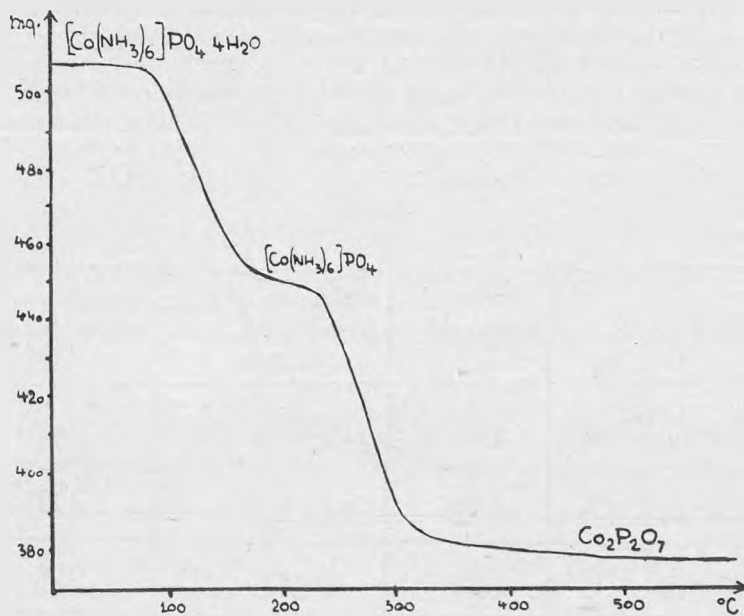


Fig. 7. — Termograma fosfatului hexamino-cobaltic.

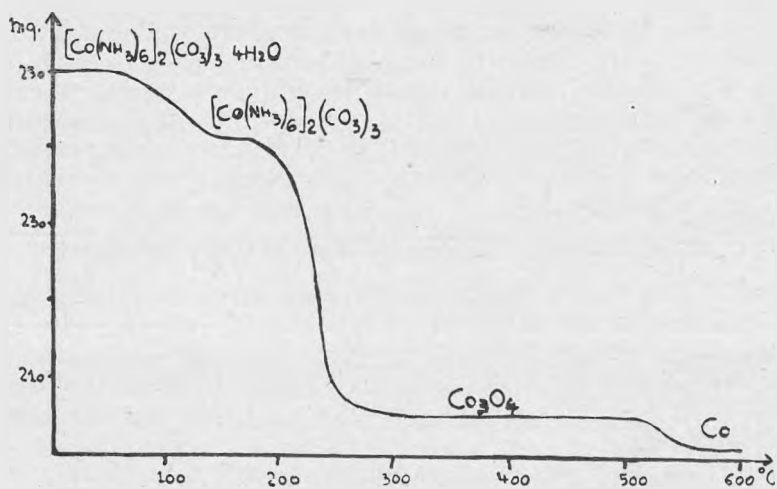


Fig. 8. — Termograma carbonatului hexamino-cobaltic.

IV. Concluzii.

Din aceste scheme se poate constata, că la unele combinații există paralelismul deja stabilit referitor la amoniacații cu sferă interioară de coordonare identică; anume că stabilitatea acestora descrește cu creșterea volumului anionului din sfera exterioară (16). Caracterizând stabilitatea cu căldurile de formare, respectiv cu temperaturile de descompunere constatate, putem obține următoarea serie:

Tabel Nr. 1

COMPLEXUL	Raza anionului. Å	căldura de formare. (16). Q kcal/mol	Temperatura de descompunere observată °C
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	1,81	274,1	240
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	1,96	244,5	220
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$	2,20	201,6	215
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$	2,30		210

Aceste diferențe în temperaturile de descompunere sînt mai mari în aer, cînd nu se manifestă efectul de masă al amoniacului gazos. De altfel în literatură s-a observat aceeași regulă la unii amoniacați, la care sfera exterioară de coordonare era identică, variînd însă atomul central. (17) La combinațiile avînd ionii halogeni în sfera exterioară, primul produs de descompunere conține cu atît mai puțin halogen cu cît raza ionică al acestuia este mai mare:



Combinațiile care conțin apă de cristalizare în general încep să piardă această apă deja la 50—60°C, cu excepția oxalatului, care este stabil cu 4 molecule de apă pînă la 140°C.

Mecanismul detaliat al descompunerii pare a fi diferit la diferite combinații, cu toate că combinațiile intermediare formate în majoritatea cazurilor sînt analoge.

Stabilirea acestui mecanism va forma obiectul altor studii.

L I T E R A T U R Ă

1. Biltz W., *Z. anorg. Chem.* **83**, 177–192 (1913).
2. Clark G. L., Quick A. J., Harkins N. D., *J. Amer. Chem. Soc.* **42**, 2483–98 (1920); *C.* 1921. II. 18.
3. Ablov A. V., Lobanov N. J., *Jurn. Obšč. Himii.* **25** Nr. 4. 648–656 (1955).
4. Ciugaiev-Caltimovici, *Izv. Inst. platini*, **2** 70. (1921).
5. Grinberg – Ptișin, *Izv. Inst. platini*, **9** 73. (1932).
6. Nicolaev – Rubinstein, *Izv. Ac. Nauc. SSSR.* **5**, 787–94. (1940) *C. A.* **75**, 78671 (1941).
7. Tovborg Jensen A – Beevers C. A., *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1478–82; *C.* 1939 I. 3306.
8. Eviaghirțev O. E. – Sudaricov B. N., *Izv. sectora platini.* **31**, 78 (1955) și *Jurn. neorg. himii* **1**, 67–75, (1956).
9. Nichitina E. A. – Buris E. V., *Jurn. Obšč. Himii.* **26**, 621–625 (1956).
10. Iacovleva V. C. – Troițchii B. P., *Jurn. neorg. himii* **1**, Nr. 2. 257–263 (1956)
11. Erdey L. – Paulik F., *Magy. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.* (Comunicările Secției de științe chimice a Academiei de Științe Ungare) **5** Nr. 4. 461 (1955).
12. Erdey L. – Paulik F. – Paulik J., *Magy. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.* **7**, Nr. 1. 55. (1955).
13. Duval O., *Inorganic Thermogravimetric Analysis.* (Elsevier Publishing Comp.) Amsterdam 1953.
14. Berg I. G. – Nicolaiev A. B. – E. Rode, *Termografia.* Izd. Akad. Nauk. SSSR Moscova 1944.
15. *Trudi pervovo soveșania po termografii.* Izd. Akad. Nauk. SSSR. Moscova-Leningrad 1955
16. Iașimirski, *Termochimia complexnîh soedinenii*, Moscova.
17. Hein, *Chemische Koordinationslehre.* S. Hirzel Verlag. Leipzig. 1954 235.

ДААННЫЕ К ТЕРМИЧЕСКОМУ РАЗЛОЖЕНИЮ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I. Термическое разложение некоторых комплексных соединений, входящих в серию гексаминкобальта (III) в атмосфере аммиака

(Краткое содержание)

Для изучения термического разложения комплексных соединений авторы применяли комбинированный экспериментальный метод, предложенный Эрдеи и его сотрудниками. Этот метод позволяет наблюдение оказывающих в течение разложения изменений веса и теплового эффекта и при их сопоставлении более глубокое изучение разложения.

В настоящей работе авторы установили термограммы восьми комплексных соединений, входящих в серию гексаминкобальта (III) в атмосфере аммиака. Сопоставлением наблюдаемых температур разложения с величинами теплот образования было установлено, что у некото-

рых изученных соединений насчёт стабильности аммиакатов известный факт является правильным: у соединений одинаковой внутренней координационной сферы стабильность снижается с ростом объёма аниона, находящаяся во внешней координационной сфере.

Подробное изучение механизма разложения продолжается. Рисунки представляют термограммы гексаминкобальт (III)-хлорида, бромида, йодида, оксалата, хромата, сульфата, фосфата и карбоната.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES COMBINAISONS COMPLEXES

I. Décomposition thermique de quelques combinaisons complexes de la série hexamine-cobaltique dans l'atmosphère d'ammoniaque

(Résumé)

Pour l'étude de la décomposition thermique des combinaisons complexes nous nous sommes servis de la méthode d'analyse thermique complexe proposée par Erdey et ses collaborateurs. Cette méthode nous permet l'observation de changements de poids, de même celle des effets thermiques qui se produisent au cours de la décomposition, ce qui facilite l'étude plus intime de cette réaction.

Cet ouvrage présente les thermogrammes de 8 combinaisons complexes dans l'atmosphère d'ammoniaque appartenant à la série hexamine-cobaltique. Tenant compte des températures de décomposition observées, ainsi que de la chaleur de formation des combinaisons examinées on a pu établir que pour une partie des combinaisons étudiées, reste valable la constatation déjà connue pour la stabilité des ammoniacates: au cas des combinaisons de sphère à coordination interne identiques la stabilité diminue par rapport à la croissance du volume de l'anion de la sphère à coordination extérieure.

L'étude plus détaillée des mécanismes de décomposition est en cours. Les figures présentent successivement les thermogrammes des: chlorure, bromure, iodure, oxalate, chromate, sulfate, phosphate et carbonate hexamine-cobaltiques dans l'atmosphère d'ammoniaque.

TÉRFOGATOS TITÁN-MEGHATÁROZÁSOK VIZSGÁLATA

SOOS ILONA és MAKKAY FERENC

A titán a természetben igen elterjedt, és napjainkban az iparban is egyre fokozottabb jelentőségre tesz szert. Ezért szükségessé vált a gyors és pontos meghatározása. A szakirodalomban elég sok titán-meghatározás leírása található. E meghatározásokról elég sok esetben elmondhatjuk, hogy a kísérleti hiba (1) elég nagy, a meghatározás nehézkes és elég bonyolult felszerelést igényel, ezért nem vitelezhetők ki könnyen.

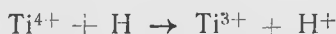
Dolgozatunk célja megvizsgálni azokat a térfogatós titán-meghatározási módszereket, amelyek gyorsak, könnyen kivitelezhetők és pontosak, emellett üzemi laboratóriumokban könnyen elvégezhetőek.

A titán térfogatós meghatározására két lehetőség adódik:

I. titán(III) alakban történő meghatározás;

II. titán(IV) alakban történő meghatározás.

I. Az első esetben tehát az állandó titán(IV)-vegyületet a könnyen oxidálódó titán(III)-alakra kell redukálni:



A titán(IV)-ionok színtelenek, a titán(III)-ionok pedig ibolya színűek. A levegő oxigénjének hatására a titán (III) vegyületek lassan elszíntelenednek, mert titán (IV) vegyületekké oxidálódnak.

A) A titán(IV) redukálására azok a fémek használhatók fel, amelyek redox-standardpotenciálja kisebb a $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ rendszer potenciáljánál ($E_0 = -0,04$ volt), valamint a higany. Így redukáló anyagként alumínium (2–3) (Al/Al^{3+} $E_0 = -1,3$ volt), magnézium (3) (Mg/Mg^{2+} $E_0 = -2,35$ volt), cink (4–7) (Zn/Zn^{2+} $E_0 = -0,76$ volt), cinkamalgam (6,9–11) és kadmium (8,12–13) (Cd/Cd^{2+} $E_0 = -0,40$ volt) használható fel.

A különböző amalgámokat és magát a higanyt is K. Someya és T. Nakazono(9) javasolta redukációs célokra. Az, hogy a tiszta higany önmagában kevésbé redukál, az elektródpotenciáljának a nagyságából is látható:

$$E_0 = 0,80 + 0,029 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

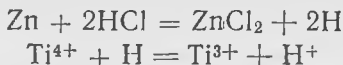
Tehát nyilvánvaló, hogy a titán (IV) redukálására nem alkalmas. A higany redoxpotenciálját csökkenteni lehet, ha a higanyt sósavas oldattal rázzuk

össze. Minél töményebb a sósav koncentrációja, annál jobban csökken, kalomelképződés folytán, a Hg_2^{2+} koncentrációja, s egyre erősebb redukálóanyagként fog viselkedni. Tömény sósav jelenlétében a redoxpotenciálja eléri a $\pm 0,0$ voltot, s így a titán(IV) redukálására is alkalmassá válik.

Kiterjedten alkalmazzák redukációs célokra a folyékony amalgámokat. A folyékony amalgám összerázás alkalmával apró cseppekre esik szét, és ezért a redukció nagy felületen, gyorsan megy végbe. Az amalgámok a redukció elvégzése után megfelelő választótölcsérben elválaszthatók a redukált oldattól. A fémekkel telített amalgámok redukáló képessége éppen akkora, mint a színfémé.

Ha amalgámmal dolgoznak, a redukálás nehézkes, éppen ezért a legtöbb kutató a titán(IV) redukálását egészen különleges reduktorokban (12, 14—20) bonyolult módon végzi el.

Kísérleteinkben a legegyszerűbb redukálási módszert használtuk fel (21). A titán(IV) erős sósavas oldathoz cink-granulát adtunk:



A fejlődő nascens hidrogén redukálja a titánt. A levegő oxidáló hatását Contat-Göckel feltéttel küszöböltük ki, melybe 10%-os NaHCO_3 -ot vagy KHCO_3 -ot tettünk.

Tömény sósavas oldatban a cink nagyon gyorsan oldódik hidrogénfejlődés közben; ezért a fém egy része nem fejt ki redukáló hatást, tehát előnyösebb a fémét amalgamálni vagy pedig híg sósavval dolgozni. Az amalgám használata ebből a szempontból előnyös, de — mint már említettük — a redukciót nehézkesé teszi, híg sósavval pedig a redukció igen hosszadalmassá válik.

Kísérleteink azt bizonyították, hogy a titán teljes redukációját rövid idő alatt tömény sósavval és nagy cinkfelesleggel lehet elérni, ezért a redukálást a következőképpen végeztük el:

5—140 mg titánt tartalmazó 300 ml-es Erlenmeyer-lombikba 2—6 g cink-granulát és 10—30 ml 1,19 fs.-jú sósavat adunk. Az Erlenmeyer-lombik száját Contat-Göckel feltéttel zárjuk el. Miután a cink teljesen feloldódott, gyorsan még 1—3 g cinket és a szükséghez képest 5—15 ml sósavat adunk az oldathoz. A cink teljes feloldódását enyhe melegítéssel segítjük elő. A felmelegített oldat lehűlés közben hidrogénkarbonát-oldatot szív magához, s az így keletkező CO_2 a redukálódott titán(III) oldatot megvédi a levegő oxidáló hatásától.

A redukálódott titán mennyiségét oxidációs mérőoldatokkal lehet meghatározni, melyek közül a leggyakrabban használt a káliumpermanganát, káliumbikromát és háromvegyértékű vas-só-oldat. Jóllehet a $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ rendszer redoxpotenciálja (erősen kénsavas oldatban) $E_0 = +1,52$ volt és a $\text{CrO}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ rendszeré pedig $E = +1,36$ volt, káliumpermanganát és káliumbikromát mérőoldattal a titán(III)-ion meghatározása nehézkes, mivel a végbemenő reakció a levegő oxidáló hatását indukálja és ez a hatás csak úgy küszöbölhető ki, ha titrálás közben biz-

tosítjuk az állandó CO₂-atmoszférát (12,28). A CO₂-atmoszféra biztosítása nem egyszerű, és a munka menetét megnehezíti.

Ugyanilyen nehézség adódik, ha a redukált oldatot ismert faktorú vas(III)-oldattal közvetlenül akarjuk megtitrálni, bár a Fe³⁺/Fe²⁺ rendszer redoxpotenciálja már jóval kisebb (E₀ = + 0,76 volt) az előbbi két mérőoldat redoxpotenciáljánál.

A szakirodalomban található adatok szerint a redukált titán pl. FeCl₃-oldattal (2,21—23), Fe₂(SO₄)₃-oldattal (24) vagy Fe₂(NH₄)₂(SO₄)₂-oldattal (12—13, 16—17, 25—26) közvetlenül megtitrálható. A titrálás végpontját általában NH₄SCN vagy KSCN vizes oldatával (12—13, 17, 26—27) jelzik. Novakovszki és Zionszkaja (23) indigókármint, Ssuchenko (22) pedig metilénkéket használt indikátornak.

Kísérleteink azt bizonyítják, hogy ferri-sóoldattal közvetlenül titrálva a kapott eredmények alig adják ki a keresett titánmennyiség 80%-át.

Jó eredményeket lehet elérni, ha a vas(III)-sóoldatot feleslegben alkalmazzuk és a redukálódott, illetve nem redukálódott vasat visszamérjük.



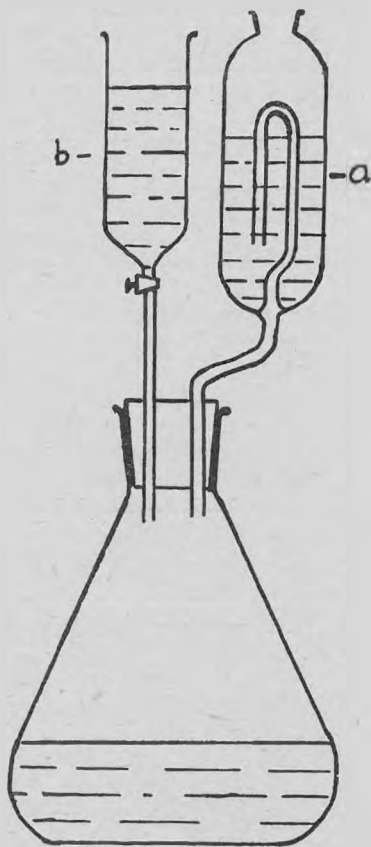
A feleslegben alkalmazott vas (III)-sóoldat hozzáadására, a levegő oxidáló hatásának következtében, számottevő hiba léphet fel. E hiba kiküszöbölése céljából egy egyszerű készüléket állítottunk össze.

A készülék alkalmazása feleslegessé teszi a CO₂-atmoszférát, ezzel egyidőben a meghatározás menete is leegyszerűsödik.

A meghatározást a következő módon végeztük el:

A titán (IV) oldat redukálását 300 ml-es Erlenmeyer lombikba végeztük, melynek száját kétfuratú gumidugóval zártuk el. Az egyik furatba Contat-Göckel feltétet (a), a másik furatba pedig egy jól záró csapós üvegtölcsért (b) helyeztünk el. A redukció elvégzése után a tölcsérbe mérjük be a vas (III)-sóoldatot, majd rázogatós mellett az oldatot a lombikba engedjük.

a) A nem redukálódott vas mennyiségét jódometriásan mérjük vissza Mohr szerint (29). Ebben az esetben a használt vas (III)-oldatnak pontos titerűnek kell lennie. 55,85 g vas 47,9 g titánnak, illetve 79,9 g TiO₂-nak felel meg. 30—90 mg titánmennyiségekkel dolgozva az eredmények kielégítőek, az eltérés ±0,5.



1. ábra

I. sz. táblázat

Bemért titán mg	Bemért vas mg	Fogyott vas mg	Talált titán mg	Eltérés	
				mg	%
30,09	113,97	34,95	29,98	-0,11	-0,36
42,13	136,74	49,16	42,17	+0,04	+0,09
54,16	159,53	63,32	54,32	+0,16	+0,29
60,18	170,93	70,90	60,07	-0,11	-0,18
72,22	170,93	84,27	72,29	+0,07	+0,10
78,23	170,93	91,36	78,37	+0,14	+0,18
84,25	170,93	98,23	84,26	+0,01	+0,01
90,27	227,90	104,72	89,83	-0,44	-0,49

b) Egyszerűbb a redukálódott vas mennyiségét meghatározni, mert a vas (III)-oldatot ebben az esetben nem kell beállítani.

A redukálódott vas mennyiségét permanganometriásan (5, 15, 30—31) 0,1 n KMnO_4 -oldattal, Zimmermann-Reinhardt módszere szerint határoztuk meg. 1000 ml 0,1 n KMnO_4 -oldat 4,79 g Ti-nak, illetve 7,99 g TiO_2 -nak felel meg. 30—140 mg titán-mennyiségekkel dolgozva jó eredményeket kaptunk, az eltérés $\pm 0,35\%$, tehát a hiba a módszer hibahatárán belül mozog. A talált eredményeket a II. számú táblázatban foglaltuk össze.

II. sz. táblázat

Bemért titán mg	Talált titán mg	Eltérés	
		mg	%
28,54	28,64	+0,10	+0,35
57,08	56,95	-0,13	-0,23
85,62	85,64	+0,02	+0,02
114,16	114,19	+0,03	+0,03
142,70	142,60	-0,10	-0,07

c) A redukálódott vasat kromatometriásan is meghatározhatjuk, a már ismert módon (32,33). Előzetes savanyításra nincs szükség, mivel az oldat már eléggé savas. Difenilamin indikátor jelenlétében végezve a meghatározást, a kapott eredményeket a III. számú táblázatban foglaltuk össze.

III. sz. táblázat

Bemért titán mg	Talált titán mg	Eltérés	
		mg	%
28,54	28,60	+0,06	+0,21
57,08	56,90	-0,18	-0,30
85,62	85,55	-0,07	-0,08
85,62	85,69	+0,07	+0,08
114,16	112,80	-1,36	-1,19
114,16	113,00	-1,16	-1,02

A táblázatból látható, hogy 28—85 mg titán mennyiségekkel dolgozva a kapott eredmények jók, az eltérés $\pm 0,3\%$. Kísérleteink azt bizonyították, hogy kb. 100 mg-nál nagyobb titán-mennyiségek esetén a meghatározás negatív hibát eredményez, s ez a hiba már 114 mg-nál -1% körül mozog. Nagyobb titán-mennyiségek esetén ez a hiba növekszik.

Ugyanakkor kisebb mennyiségű titán meghatározása jól elvégezhető $0,1$ n $K_2Cr_2O_7$ -oldat segítségével, ha mikrobürettából titrálunk. $5-23$ mg-os titán-mennyiségekkel dolgozva a kapott eredményeket a IV. számú táblázatban foglaltuk össze. Eltérés $\pm 0,5\%$. 1000 ml $0,1$ n $K_2Cr_2O_7$ -oldat $4,79$ g Ti-nak, illetve $7,99$ g TiO_2 -nak felel meg.

IV. sz. táblázat.

Bemért titán mg	Talált titán mg	Eltérés	
		mg	%
5,71	5,70	-0,01	-0,17
5,71	5,74	+0,03	+0,52
11,41	11,40	-0,01	-0,09
17,12	17,15	+0,03	+0,17
17,12	17,04	-0,08	-0,45
22,83	22,85	+0,02	+0,09
22,83	22,89	+0,06	+0,26

Kis titán-mennyiségek esetében jobb eredményeket kaphatunk, ha a meghatározást $0,02$ n $K_2Cr_2O_7$ -oldattal végezzük. Ebben az esetben a titrást lassan kell végezni. Kísérleti eredményeink az V. számú táblázatban találhatóak. Eltérés $\pm 0,35\%$. 1000 ml $0,02$ n $K_2Cr_2O_7$ -oldat $0,95$ g titánt, illetve $1,598$ g TiO_2 -t mér.

V. sz. táblázat.

Bemért titán mg	Talált titán mg	Eltérés	
		mg	%
5,71	5,71	0,00	0,00
5,71	5,73	+0,02	+0,35
11,41	11,40	-0,01	-0,09
17,12	17,16	+0,04	+0,23
22,83	22,80	-0,03	-0,13
28,54	28,55	+0,01	+0,035
28,54	28,45	-0,09	-0,31

B) A titán (III) alakra alapozva a meghatározást, igen nagy előnyt jelentene olyan mérőoldatokat használni, amelyek erős redukáló képességük folytán alkalmasak lennének a titán (IV)-nek titán (III)-ra való redukálására. Ebben az esetben a fogyott mérőoldat ml-einek száma közvetlenül a keresett titán mennyiségét adja.

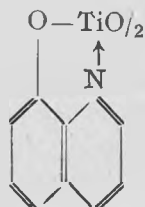
Ujabb irodalmi adatok szerint az aszkorbinsav(34—35) és a sztannoklorid(36) alkalmas redukciós mérőoldat készítésére. A SnCl_2 standard redoxpotenciálja $E_0 = +0,14$ volt, az aszkorbinsavé pedig $E_0 = +0,22$ volt, tehát viszonylag mind a két érték alacsony, s így számos anyag redukálására alkalmasak, de a titán (IV)-et nem redukálják, mivel a $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ rendszer redox-standardpotenciálja $E_0 = -0,04$ volt.

II. a) Berg R. és Teitelbaum M. szerint a titán o-Oxichinolin, (oxin) ($\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$) segítségével titán(IV) alakban meghatározható. A titán 4,8—8,6 pH-értékek között (37—38), tehát ecetsavas, vagy ammoniás közegben, bórkősav jelenlétében, oxinnal nehezen oldódó, narancssárga színű, kristályos csapadékot képez:



Ez a komplex vegyület 110 C°-on megszárítva elveszti kristályvizét és kristályvíznélküli módosulatba megy át: $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2)$.

A komplex szerkezeti képlete:



Tehát a titán nem 8, hanem koordinatív 4 vegyértékkel szerepel, azaz egy atom titánnal csak 2 molekula oxichinolin kapcsolódik. Berg R. szerint (39) bimoláris vegyületről van szó.

A csapadék könnyen szűrhető és mosható, mosás után sósavval feloldva a szabaddá vált oxin bromatometriásan (40—43) meghatározható.

A titán meghatározását, a talált irodalmi adatok (12, 38—39, 44—46) figyelembevételével a következőképpen végeztük el:

A titán savas oldatát 300 ml-es Griffin pohárba 100 ml-re hígítjuk, majd a komplex képzésére elegendő mennyiségű bórkősavat (0,1—0,5 g-t) adunk az oldathoz, és fenoltalein jelenlétében NH_4OH -dal semlegesítjük. Ezután 10 ml 10%-os nátriumacetát-oldatot adunk a próbához, 10 ml 10%-os ecetsavval megsavanyítjuk, majd 5—20 ml 2,5%-os alkoholos oxin-oldattal, kaválás közben, a titánt lecsapjuk. A csapadékot óvatosan felforraljuk, 10 percig enyhe forrásban tartjuk, ezután vízfürdőre tesszük addig, amíg a leülepedő csapadék felett az oldat kitisztul. A felforralás és a vízfürdőn való melegítés szükséges, mert a titán-oxichinolat csak ezáltal megy át jól szűrhető makrokristályos alakba. Ha kevesebb ideig forraljuk (még NH_4Cl jelenlétében is) a csapadék nem szűrhető tisztán. A csapadékot tölcserbe helyezett vattapamatra szűrjük. A poharat és a csapadékot kevés meleg vízzel mossuk, míg a lecsurgó folyadék szintelen nem lesz. A lombikban maradt csapadéknyomokat és a szűrőn levő csapadékot előbb 2×20 ml langyos 10%-os HCl-val üvegdugós lombikban oldjuk, majd 20 ml 10%-os HCl-val utánaöblítjük.

A kb. 60 ml oldatot lehűtjük, 0,5 g KBr-ot és 3—4 csepp metilvörös indikátort adunk hozzá, majd 0,1 n KBrO₃-oldattal lassan, állandó rázogatós közben addig titráljuk, míg az oldat narancsvörös színe sárgába át nem csap, majd még 1 ml 0,1 n KBrO₃-oldatot adunk hozzá és bedugaszolva 2—3 percre félretesszük. A büréta leolvasása után 3 ml 5%-os KJ-ot adunk az oldathoz és a kivált jódot mikrobürettából megtitráljuk. A keményítő-oldatot rövidebbel a végpont előtt adjuk az elegyhez. 1000 ml 0,1 n KBrO₃-oldat 0,599 g titánnak, illetve 0,999 g TiO₂-nak felel meg.

A talált eredményeket a VI. számú táblázatban foglaltuk össze. A hiba ±0,4%. A módszer gyors, a kapott eredmények kielégítők.

VI. sz. táblázat

Bemért titán mg	Talált titán mg	Eltérés	
		mg	%
2,973	2,971	-0,002	-0,07
2,973	2,977	+0,004	+0,13
5,95	5,95	0,00	0,00
8,92	8,91	-0,01	-0,12
11,89	11,92	+0,03	+0,25
14,87	14,81	-0,06	-0,40
14,87	14,87	0,00	0,00

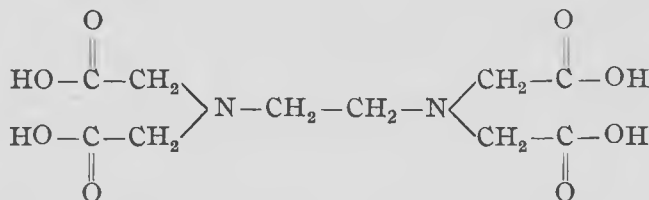
b) Újabb irodalmi adatok (47) értelmében a titán komplexometriásan is meghatározható titán(IV) alakban.

Ismert tény, hogy a fémionok komplexképződésén alapuló meghatározáshoz (komplexometriás meghatározás) ideális esetben két feltételnek (48) kell teljesülnie:

1. a komplexképződési reakció egy lépésben játszódjék le,
2. a keletkezett komplex stabilitási állandója nagy legyen.

A fentebb említett feltételeknek maradéktalanul tesz eleget az etiléndiamintetraecetsav s ez a tény vezette Schwarzenbachot és munkatársait (49—66) ahhoz a gondolathoz, hogy ezen anyagot a fémionok komplexképzésén alapuló meghatározásokra alkalmazzák.

Az etiléndiamintetraecetsav vízben kevésbé oldódó, négyértékű sav:



A savas hidrogének közül kettő könnyen, kettő pedig nehezen disszociál. Az egyes savexponensek értéke:

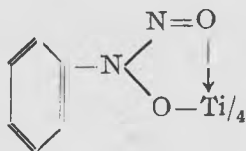
P_{K1}	P_{K2}	P_{K3}	P_{K4}
1,996	2,672	6,161	10,262

Az etiléndiamintetraecetsavnak komplex képzésére való hajlamosságára jellemző, hogy nemcsak az átmeneti fémek ionjaival, hanem még a zárt elektronoktettel rendelkező alkáliföldfémek ionjaival (Mg^{2+} , Ca^{2+} , ...) is képes komplexet alkotni (67).

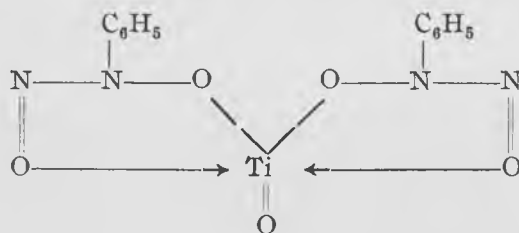
A titán-komplexonát szerkezetére vonatkozó pontos irodalmi adatok nem állanak rendelkezésünkre, csak egyes utalásokból (68–75) lehet erre következtetni.

Ha a titán-komplexonátot vizsgáljuk, akár csak a titán-kupferronát, vagy titán-oxinát esetében, itt is az a kérdés merül fel, hogy a komplex képzésében a titán Ti^{4+} vagy pedig TiO^{++} alakban vesz részt.

Ismeretes, hogy a titán-kupferronátnak a következő szerkezeti képletet tulajdonítják:



Ezzel ellentétben V. Sz. Szirokomszkij (76) szerint a titán-kupferronát szerkezeti képlete a következő:



mert a komplex képzésében tulajdonképpen a TiO^{++} (titánil) ion vesz részt.

A titán-oxinát szerkezetét az előbb elmondottakból már ismerjük.

Ismeretes dolog, hogy a titán (IV)-sók vizes oldatban nagyon könnyen hidrolizálnak (77), titánil-ion keletkezése közben, a következő reakció szerint:



Minél savasabb a közeg, a reakció annál jobban eltolódik az alsó nyíl irányában. Tömény savas oldatban a reakció teljessé válik.

Melegítésre, acetát-puffer jelenlétében ($pH \sim 5$), a hidrolízis válik teljessé, tehát csak TiO^{++} -ionok lesznek jelen.

Ha az elmondottakat figyelembe vesszük, nem vitás, hogy a fentemlített esetekben a titán milyen alakban vesz részt a komplex képzésében, különösen akkor, ha tudjuk, hogy az oxichinolát és komplexonát képzése acetát-puffer jelenlétében, kb 5–6 pH mellett, melegítésre megy végbe. A kupferronát képzésekor, mivel savasabb közeg van előírva (de ez is végbe megy már 5-ös pH mellett) feltételezhető, hogy a jelenlévő kis mennyiségű

Ti⁴⁺ ionok is résztvesznek a komplex képzésében. Kénsav és szulfátok jelenlétében egy komplex-anion ([TiO(SO₄)₂]²⁻) a domináló, a Ti⁴⁺-ionok koncentrációja nagyon kicsi.

Az, hogy a titán az oxichinolat képzésében TiO⁺⁺ alakban vesz részt, megállapítható mérések útján is. Ebből adódik, hogy a titán és oxin aránya a komplexben 1 : 2, s az oxin két helyű ligandum.

A titán a komplexonnal 1:1 arányban lép reakcióba.

Az elmondottak és az irodalmi adatok (67—75) figyelembevételével a titán-komplexonát szerkezeti képlete a 2. ábra szerint képzelhető el.

Így alakul ki a titán stabil elektronkonfigurációja.

Annak, hogy a titán titánil alakban reagál a Komplexon (II)-vel, csupán az mond ellent, hogy a kétvegyértékű fémek komplexonátjai savas közegben elbomlanak, míg a titán-komplexonát állandó marad. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a titánil-ion összetett lévén, viselkedésében eltér a kétvegyértékű ionoktól.

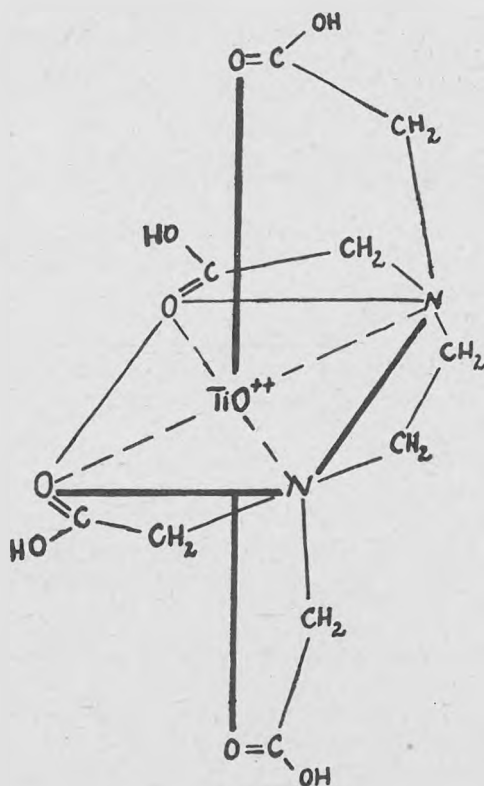
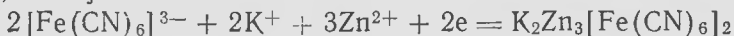
Mindenesetre, a titán-komplexonát szerkezeti képletének megállapítása érdekében alaposabb vizsgálatokat kell végezni.

Mivel az etiléndiamintetraecet-sav (Komplexon II) kevéssé oldódik vízben, ezért a meghatározásokra a vízben jól oldódó dinátriumsóját (Na₂H₂Y·2H₂O) használják, amely Komplexon III, Trilon B és Na-Versenát néven is forgalomba kerül.

A Komplexon (III)-at mérőoldatként először Schwarzenbach (78) használta fel.

Sajó I. (47) szerint a titán gyengén savas közegben mennyiségileg komplexbe lép a Komplexon (III) feleslegével. Ha a komplexon-felesleget káliumferricianid-káliumferrocianid és benzidin, vagy más hasonló indikátor, pl. dimetilnaftidin vagy B₁-vitamin stb. mellett pl. Zn-acetát vagy ZnCl₂ mérőoldat segítségével visszamérjük, a titán térfogatosan meghatározható. ZnSO₄ nem használható, mivel a szulfát-ion benzidin-szulfátot képez az indikátorral.

A fenti indikáció azon alapszik (79—80), hogy gyengén savanyú közegben, cink jelenlétében a



2. ábra

bruttó egyenlet értelmében a vas(III)-cianid-ion kálciumcinkvas(II)-cianidot képez, és közben a jelenlevő benzidint intenzív kék színű vegyületté oxidálja. Komplexon(III) jelenlétében ez a reakció nem következik be, mert a cink-ionok ezzel előbb reagálnak, tehát a cink-mérőoldat feleslegben jutó első cseppje leköti a jelenlevő ferrocianidot. Így a ferro-ferricianid redox-rendszer egyensúlya megbomlik, a redoxpotenciál mintegy 100 mV-tal megnő, amit a jelenlevő redoxindikátor élénk színváltozással jelez.

A fenti reakció a titrálási végpont közelében reverzibilis abban az esetben, ha a képződő káliumferrocianidot nem hagyjuk öregedni. Ha tehát az oldatot túltitráljuk, Komplexon(III) azonnali hozzáadására a kék szín eltűnik és a próba a cink-mérőoldattal pontosan megtitrálható.

A tapasztalatok szerint az indikáció szempontjából a legkedvezőbb, ha a titrálást 5—6,7 pH érték között fejezik be. Kisebb eltérés nem zavar.

Ha az oldat a megengedettnél savanyúbb, akkor az indikátor kék színe nem jelentkezik, hanem az oldat megsárgul. Ha az oldat pH 7-nél lúgosabb, akkor a próba az indikátor hozzáadása után azonnal megkékül. cinkacetát hatására pedig zöldeskék színűvé válik. Ilyen esetekben a meghatározás nem végezhető el.

A titán meghatározását a következőképpen végeztük el (79): a titán 100—150 ml savas oldatához 0,05 mólos Komplexon (III)-oldatot adunk feleslegben, majd fenoltalein indikátor hozzáadása után annyi 0,91 fs.-ű NH_4OH -oldatot engedünk a próbához, hogy a fenoltalein lúgos pH-t mutasson. Az ammónia feleslegét néhány csepp 1,12 fs.-ű HC-val a fenoltalein elszintelenedéséig semlegesítjük. Ezután 20 ml acetát-puffert adunk az oldathoz, 3 percig forraljuk, lehűtjük, majd 1 ml ferro-ferricianid-oldat és 1%-os benzidin (jégecetes oldat) jelenlétében a Komplexon (III) feleslegét cinkacetát mérőoldattal visszamérjük.

A meghatározáshoz használt 0,05 mólos Komplexon (III) faktora pontos bemérés útján készített 0,05 mólos $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oldatra állítható be Eriokrómfekete T indikátor jelenlétében. Kísérleteink szerint helyesebben járunk el, ha a faktort pontos bemérés útján tiszta $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{—COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból készített 0,05 mólos oldatra ferro-ferricianid-benzidin indikátor-rendszer jelenlétében állítjuk be. A Zn-acetát mérőoldat készítésekor a hidrolízis visszaszorítására, néhány ml jégecetet adunk hozzá.

A puffer-oldat úgy készül, hogy 500 g ammóniumacetátot 1000 ml vízben oldunk, és oldás után 20 ml jégecetet adunk az elegyhez.

Ferro-ferricianid keverék készítése: 25 ml 1%-os ferricianid, 5 ml 1%-os ferrocianid 100 ml-re töltve. A hígítás naponként végzendő. Az 1%-os ferro- és az 1%-os ferricianid-oldat hónapokon keresztül eltartható.

A visszatitrálásakor elfogyott 0,05 mólos Zn-acetát ml-einek számát levonva a bemért 0,05 mólos Komplexon(III) ml-einek számából, a különbség az elfogyott Komplexon(III)-at adja, amelyből a keresett titánmennyiség kiszámítható.

1000 ml 0,05 mólos Komplexon(III) 2,395 g titánt, illetve 3,995g TiO_2 -t mér.

A leírt módszer nagyon gyorsan kivitelezhető. A fenti eljárással kapott eredményeket a VII. számú táblázat tartalmazza. Eltérés $\pm 0,5\%$.

Bemért titán mg	Talált titán mg	Eltérés	
		mg	%
5,276	5,293	+0,017	+0,32
5,276	5,269	-0,007	-0,13
10,552	10,514	-0,038	-0,36
15,828	15,760	-0,068	-0,43
21,104	21,112	+0,008	+0,04
26,380	26,419	+0,039	+0,15
31,656	31,543	+0,054	+0,17
31,656	31,615	-0,041	-0,13

A titrálásnál csupán az a nehézség adódik, hogy az indikátor színátcsapása nem eléggé éles, ezért az átcsapási pont közelében nagyon óvatosan és lassan kell végezni a titrálást. Az első színárnyalat változás jelenti a titrálás végét. Várakozás után a szín intenzitásának növekednie kell.

Sokkal élesebb az átcsapás, ha titrálás előtt, miután már az indikátor-rendszert bemértük, 2 ml 3%-os hidrogénperoxidot (80) adunk az elegyhez. A H_2O_2 használatának előnye mellett nagy hátránya is van abban az esetben, ha a titánt más ionok jelenlétében akarjuk meghatározni.

Bolyai Tudományegyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

I R O D A L O M

1. W. Fresenius und G. Jander. *Handbuch der Analytischen Chemie*. 3. r. IV. b. k. Berlin, Göttingen-Heidelberg. J. Springer, 1950. 14.
2. J. A. Rahm, *Z. analyt. Chem.* 1954, **141**, 146.
3. N. I. Blok, *Analiza chimică calitativă*. București. Ed. Tehnică. 1955. 248.
4. A. M. Dimov, *Analiza tehnică a minereurilor și metalelor*. București. Ed. Tehnică 1952. 237.
5. H. Skolnik und M. W. McNabb, *C.* **1941**, II. 1656.
6. M. Kastner und H. Probst, *C.* **1939**, II. 3455.
7. W. Daubner, *C.* **1941**, II. 643.
8. A. M. Dimov, i. m. 143.
9. Erdey L. *Bevezetés a kémiai analízisbe*. II. rész. 5. kiadás. Budapest. Tankönyvkiadó, 1956. 133
10. C. Winterstein, *C.* **1939**, II. 3455.
11. G. Zeeman, *C. A.* 1945, **39**. 5201.
12. A. Claassen und J. Visser, *C.* **1941**, II. 643. *C. A.* 1941, **35**. 4307.
13. E. Wohlmann, *Chim. analytique*. 1955, **37**. 64.
14. Erdey L., i. m. 124. és 134.
15. E. Tschirch, *C.* **1934**, II. 3150.
16. J. M. Thompson, *C. A.* 1953, **47**. 69.
17. W. W. Plechner und J. M. Jarmus, *C.* **1935**, I. 3318.
18. L. Baumfeld, *C. A.* 1945, **39**. 5201.
19. W. M. McNabb and H. Skolnik, *C. A.* 1942. **36**. 6436.
20. F. S. Grimaldi-R. E. Stevens and M. K. Carron. *C. A.* 1943, **36**. 4322.

21. A. M. Dimov, i. m. 238.
22. K. A. Ssuchenko, C. 1935. I. 3016.
23. M. S. Novakovszki und D. B. Zionszkaja, C. 1941. II. 643.
24. P. R. Subbaraman und K. R. Krishnaswami, C. 1940. I. 3553.
25. H. Holness und G. Cornish, C. 1942. II. 2619.
26. T. Kitamura, C. A. 1955, 49. 15623.
27. F. D. Martinez, C. A. 1950, 44. 7712.
28. A. M. Dimov, i. m. 146.
29. Erdey L. i. m. 204.
30. Erdey L. i. m. 125.
31. W. M. Thornton — R. Roseman und S. I. Katzoff, C. 1932. II. 574
32. Erdey L. i. m. 150.
33. Susumu Suzuki, Kenyi Harimaya and Morio Ueno, C. A. 1955, 49. 2938.
34. Erdey L. és Bodor E. *Magyar Kémiai Folyóirat*. 1950, 56. 27.
35. Erdey L., i. m. 162., 169., 170., 250. és 251.
36. Szabó Z. és Sugár E., *Magyar Kémiai Folyóirat*. 1952, 58. 1.
37. L. M. Kulyberg, *Organicseszkie reaktivi v analiticeszkoi himii*. Moszkva-Leningrad. Goszhimizdat. 1950. 53.
38. Frank J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*. I. kötet. New York. D. Van Nostrand Company. 1947. 294.
39. R. Berg. *Das o-Oxychinolin „Oxin“*. Stuttgart. Ferdinand Enke 1935. 56.
40. R. Berg, i. m. 57.
41. R. Berg and M. Teitelbaum, C. A. 1930, 24. 4479.
42. L. Stuckert and F. W. Meier, C. A. 1936, 30. 2876.
43. M. Ishibashi and M. Shinagawa, C. A. 1938, 32. 8298.
44. R. Berg und M. Teitelbaum, C. 1930. II. 1890.
45. C. Gh. Macarovici, *Manual de chimie analitică cantitativă. Gravimetrie*. Bucuresti. Ed. Tehnică. 1956. 148.
46. Erdey L. i. m. 239—241.
47. Sajó I. *Magyar Kémiai Folyóirat*. 1945, 60. 331.
48. Kőrös E. *Magyar Kémikusok Lapja*. 1953, VIII. 193.
49. G. Schwarzenbach, *Helv. chim. Acta*. 1945, 28. 828.
50. " " , *Helv. chim. Acta*. 1945, 28. 1153.
51. " " , *Helv. chim. Acta*. 1946, 29. 364.
52. " " , *Helv. chim. Acta*. 1946, 28. 811.
53. " " , *Helv. chim. Acta*. 1947, 30. 1303.
54. " " , *Helv. chim. Acta*. 1947, 30. 1798.
55. " " , *Helv. chim. Acta*. 1948, 31. 331.
56. " " , *Helv. chim. Acta*. 1948, 31. 456.
57. " " , *Helv. chim. Acta*. 1948, 31. 459.
58. " " , *Helv. chim. Acta*. 1948, 31. 678.
59. " " , *Helv. chim. Acta*. 1948, 31. 1029.
60. " " , *Helv. chim. Acta*. 1949, 32. 839.
61. " " , *Helv. chim. Acta*. 1949, 32. 1046.
62. " " , *Helv. chim. Acta*. 1949, 32. 1175.
63. " " , *Helv. chim. Acta*. 1949, 32. 1314.
64. " " , *Helv. chim. Acta*. 1949, 32. 1484.
65. " " , *Helv. chim. Acta*. 1949, 32. 1543.
66. " " , *Helv. chim. Acta*. 1949, 32. 1682.
67. Erdey L. i. m. 283.
68. R. Pribil, *Komplekszoni v himicseszkom analize*. Moszkva. Izdatelstvto Inosztránoi Literaturi. 1955. 29.
69. G. Schwarzenbach, *Himija i himicseszkaia technologia*. 1953, nr. 6. 26.
70. Sz. I. Szinjakova, *Zsurnal analiticeszkoi Himii*. 1955. nr. 3. 141.
71. K. B. Jacimirszkij, *Zsurnal Obscsej Himii*. 1950 XX. nr. 8. 1404.
72. " " , *Uszpehi. Himii* 1953, XXII nr. 4. 410—42.
73. " " , *Analele Romîno-Sovietice. Chimie*. 1955, nr. 2. 5.
74. A. A. Grinberg és K. B. Jacimirszkij, *Izvesztija Akademii Nauk. Sz.Sz.Sz.R.* 1952, 2. 211.

74. Szabó Z., *Magyar Tudományos Akadémia Kém. Tud. Osztályának Közleményei*, 1952. 2. évf 1—2 szám. 147.
75. A. A. Grinberg, *Vvedenie v himiiju kompleksnich soezinyenyij*. Moszkva-Leningrad. Goszhimizdat. 1951. 249—251.
76. N. I. Blok, i. m. 247.
77. " i m. 245.
78. G. Schwarzenbach, *Chimia*, 1948, 2. 56.
79. Sajó, I. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 1954, 60. 268.
80. Sajó I., *Magyar Kémiai Folyóirat*, 1956, 62. 56.

ИЗУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА

(Краткое содержание)

Объемные методы дозирования титана можно разделить на две группы:

1. Восстанавливается Ti(IV) в Ti(III) и титруется окислительным раствором с точно определенным титром. Титруя Ti(III) прямо окислительным раствором (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeCl_3 и т. д.), результаты неудовлетворительны; получается только 80 проц. измеренного титана. Они удовлетворительны, если прибавляется к раствору титана окислительный раствор (FeCl_3) в избытке и перетитруется иодометрически или перманганометрически, или бихроматометрически.

2. Дозировка титана в форме Ti(IV) проводится с применением оксина, или комплексона(III). Методы являются быстрыми, и результаты удовлетворительны. Ошибка $\pm 0,3$ проц.

Изучая описанные методы, авторы установили, что самым пригодным является дозировка титана в форме Ti(IV) оксином или комплексоном(III), так как эти методы являются быстрыми и точными.

DÉTERMINATIONS VOLUMÉTRIQUES DU TITANE

(Résumé)

Les méthodes volumétriques pour le dosage du titane peuvent être divisées en deux groupes:

1° Nous réduisons le Ti(IV) en Ti(III) et le titrons avec une solution oxydante au titre bien défini. En titrant le Ti(III) de façon directe avec une pareille solution (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeCl_3 etc.) les résultats ne seront pas satisfaisants, et nous n'obtiendrons que 80% du titane mesuré. Par contre nous aurons de bons résultats en ajoutant au titane réduit, à l'excès,

une solution oxydante et en retirant ensuite l'excès. La méthode la plus indiquée est l'emploi d'une solution FeCl_3 comme solution oxydante titrée.

2° Le dosage du titane sous forme de Ti(IV) s'effectue surtout avec de l'oxyne ou du Komplexon(III). Ces méthodes sont rapides, les résultats nous satisferont. Erreur: $\pm 0,3\%$.

Lors de l'essai des méthodes décrites le dosage du titane sous forme de Ti(IV) avec de l'oxyne ou du Komplexon(III) s'est avéré comme la meilleure, en raison de ses rapidité et précision.

KOLORIMETRIÁS FOSZFORMEGHATÁROZÁSI ELJÁRÁS

ZSAKÓ JÁNOS és FÜLÖP ERZSÉBET

Az irodalomban számos kolorimetriás eljárás ismeretes a foszfátion meghatározására. Valamennyi azon alapszik, hogy savanyú közegben a foszforsav molibdenátokkal heteropolisavakat képez. Molibdenát-főlöslég esetén a sárga színű 12-molibdenátó-foszforsav jön létre. A kolorimetriás foszformeghatározások egy része ezen sárga heteropolisav kolorimetralásán alapszik. Az eljárások másik része azt a tényt használja fel, hogy a heteropolisav redoxi potenciálja sokkal magasabb, mint a molibdenaté és így enyhébb redukálószer hatására csak a heteropolisav redukálódik az intenzív kék színű foszfor-molibdénkékké, míg a főlöslégben jelenlevő molibdenát változatlan marad és így a kék színű oldat extinkciója arányos lesz a foszfátion koncentrációjával.

A kolorimetriás eljárásoknál használt reagens ammóniummolibdenátot tartalmaz. Ismeretes azonban, hogy a 12-molibdenátó-foszforsav ammóniumionok jelenlétében nehezen oldódó sárga csapadékot ad. Ezt a csapadékképződést számos gravimetriás és volumetriás foszformeghatározási eljárásnál hasznosítják is. A kolorimetriás eljárásoknál az ammóniumionok jelenléte nem zavar abban az esetben, ha a foszfor-molibdénkéket kolorimetrialjuk, mert ez a színreakció annyira érzékeny, hogy már rendkívül kis koncentrációk esetén is jól kolorimetralható oldatokat kapunk. A sárga színű heteropolisav kolorimetralása esetén szintén híg oldatokkal kell dolgoznunk, hogy a csapadékképződést elkerülhessük. Az így kapott próbák extinkciója azonban nagyon kicsi még viszonylag nagy rétegvastagság esetén is, ami megnehezíti a meghatározásokat és az érzékenységet is csökkenti.

A szerzők egyike egy korábbi közleményében (1) rámutatott arra, hogy a 12-molibdenátó-foszforsav nátriumsója vízben jól oldható lévén, ammóniummolibdenát helyett nátriummolibdenátot használva intenzív sárga színű oldatokat kaphatunk, melyekben csapadék egyáltalán nem képződik.

A jelen közleményben leírt kísérletek célja az volt, hogy megtaláljuk azokat az optimális körülményeket, amelyek között a foszfátion meghatározása jól elvégezhető a 12-molibdenátó-foszforsav sárga színű oldatainak kolorimetralása alapján, feltéve, hogy az oldatok nem tartalmaznak ammóniumionokat.

Az említett közleményben (1) rámutattunk arra, hogy a 2,5- és 9-molibdenátó-foszforsavak stabilitása vizes oldatokban nagy mértékben függ az oldat kémhatásától és hogy egy bizonyos pH értéknél a stabilitás maximális. Molibdenát-főléssleg jelenlétében vizsgálva az oldatok extinkcióját a savkoncentráció függvényében, E. Ruf (2) azt találja, hogy az extinkciónak maximuma van kb. 0,025 n sósavoldatban. Ezek szerint az első feladat annak a savkoncentrációnak a meghatározása volt, melynél kísérleti körülményeink között az extinkció maximális. Ezért különböző próbákat készítettünk, melyek azonos mennyiségű szekundér nátriumfoszfátot és nátriummolibdenátot és változó mennyiségű kénsavat tartalmaztak, majd megmértük a próbák extinkcióját.

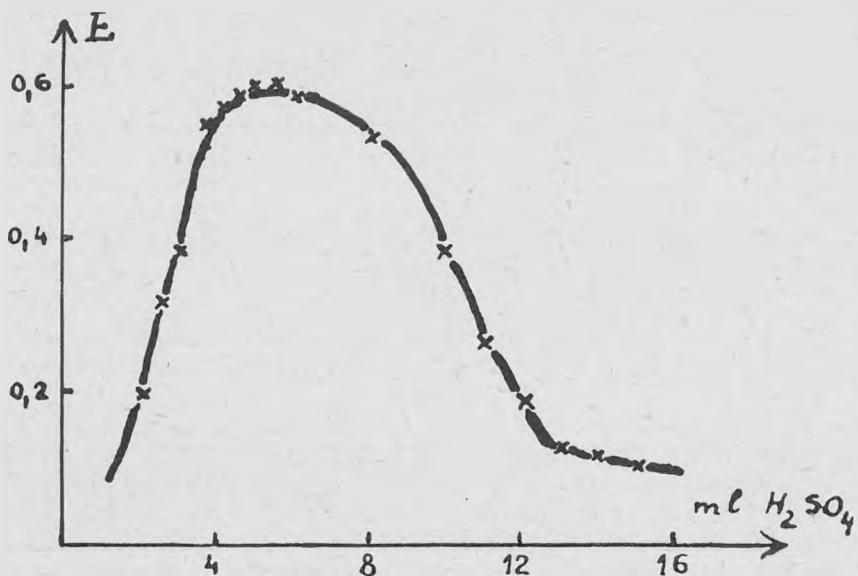
50 ml-es mérőlombikba 5 ml 0,1 mólos Na_2HPO_4 oldatot tettünk, hozzáadtunk 25 ml 1 mólos Na_2MoO_4 oldatot (a Mo:P viszony tehát 50:1 volt). Ehhez az oldathoz változó mennyiségű 9 mólos kénsavoldatot adtunk és desztillált vízzel felöltöttük a jelig. Az oldatokat 30 perc múlva kolorimetráltuk 40 mm-es küvettában Lange-Roth rendszerű fotokoloriméterrel, kék színszűrőt használva.

A kísérleti eredmények az 1. táblázatban és az 1. ábrán láthatók. A táblázat második oszlopában a „szabad“ kénsav mennyiségét adtuk meg mól/liter-ben kifejezve. Szabad kénsavon a bevitt össz-kénsavmennyiség és a nátriummolibdenátban lévő nátriummal egyenértékű kénsavmennyiség különbségét értjük.

1. táblázat

50 : 1 arányban molibdenátot és foszfátot tartalmazó oldatok extinkciója a savkoncentráció függvényeként

ml 9 m H_2SO_4 próbánként	Szabad H_2SO_4 mól/lit.	Extinkció	ml 9 m H_2SO_4 próbánként	Szabad H_2SO_4 mól/lit.	Extinkció
2	—	0,195	6	0,58	0,585
2,5	—	0,314	8	0,94	0,538
3	0,040	0,385	10	1,30	0,385
3,5	0,130	0,554	11	1,48	0,264
4	0,220	0,578	12	1,66	0,185
4,5	0,310	0,590	13	1,84	0,125
5	0,400	0,605	14	2,02	0,115
5,5	0,490	0,600	15	2,20	0,108



1. ábra. — 50 : 1 arányban molibdenátot és foszfátot tartalmazó oldatok extinkciója a savkoncentráció függvényeként.

Az 1. ábrán látható görbe hasonlít az E. Ruf által sósavas oldatokban kapott görbéhez, de a maximum sokkal nagyobb savkoncentrációnak felel meg. Az extinkció azokban az oldatokban maximális, melyek literenként kb. 0,4 mól szabad kénsavat tartalmaznak, míg Ruf 0,025 n sósav-oldatban észlel maximumot. A mérési eredmények alapján megállapíthatjuk tehát, hogy kísérleti körülményeink között a foszfor kolorimetriás meghatározása legalkalmasabban úgy történhetik, ha a szabad kénsav koncentrációja 0,4 mól/liter.

A legmegfelelőbb reagens összetételének meghatározása céljából meg kellett állapítanunk azt a minimális nátriummolibdenát mennyiséget, mely biztosítani tudja a heteropolisav képződését a színintenzitás csökkenése nélkül. Ennek érdekében egy mérésorozatot végeztünk, melyben a foszfát-koncentráció és a szabad kénsav koncentrációja változatlan volt, míg a molibdenátkoncentrációt változtattuk.

50 ml-es mérőlombikba 5 ml 0,1 mólos Na_2HPO_4 -oldatot tettünk. Ehhez különböző mennyiségű mólos nátriummolibdenátoldatot és annyi 9 mólos kénsavoldatot adtunk, hogy a szabad kénsav mindig 0,4 mól/lit. legyen. Desztillált vízzel feltöltöttük a jelig és a keletkező sárga oldatot 30 perc múlva kolorimetráltuk.

A mérések eredményei a 2. táblázatban és 2. ábrán láthatók.

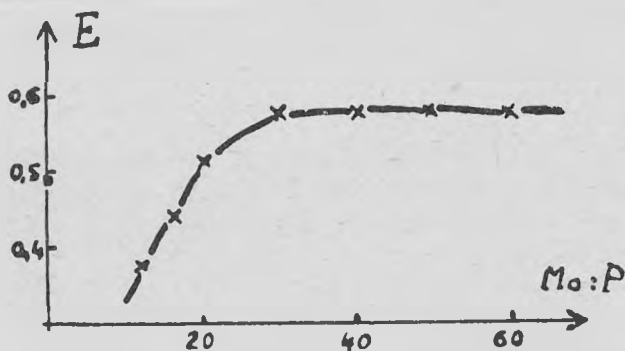
2. táblázat

Az extinkció változása a nátriummolibdenát-koncentráció függvényeként.

Szabad kénsav = 0,4 mól/liter

Az oldat összetétele			Mo : P	Extinkció
ml 0,1 m Na ₂ HPO ₄	ml 1 m Na ₂ MoO ₄	ml 9 m H ₂ SO ₄		
5	6	2,88	12	0,379
5	8	3,1	16	0,447
5	10	3,3	20	0,512
5	15	3,8	30	0,575
5	20	4,4	40	0,575
5	25	5,0	50	0,575
5	30	5,5	60	0,575

A 2. táblázatból és a 2. ábrából látható, hogy az extinkció tovább nem nő, ha a Mo:P viszony nagyobb mint 30:1. Nincs tehát szükség arra, hogy a reagens ennél nagyobb molibdenátfölösleget tartalmazzon.



2. ábra. — Az extinkció a nátriummolibdenátkoncentráció függvényeként.

A fenti mérések alapján a következő reagent javasoljuk a foszfátion kolorimetriás meghatározásához:

Kis mennyiségű desztillált vízben feloldunk 121 g Na₂MoO₄·2H₂O-t és hozzáadunk 65 ml koncentrált kénsavat (d = 1,84). Az elegy kihülése után desztillált vízzel 500 ml-re hígítjuk. A reagensnek halvány sárgás árnyalata van.

Ennek a reagensnek a segítségével a meghatározásokat a következőképpen végezzük:

A 7 — 35 mg P₂O₅-t tartalmazó próbát 50 ml-es mérőolombikba tesz-szük. A próbának semlegesnek kell lennie (a semlegesítést fenolftalein

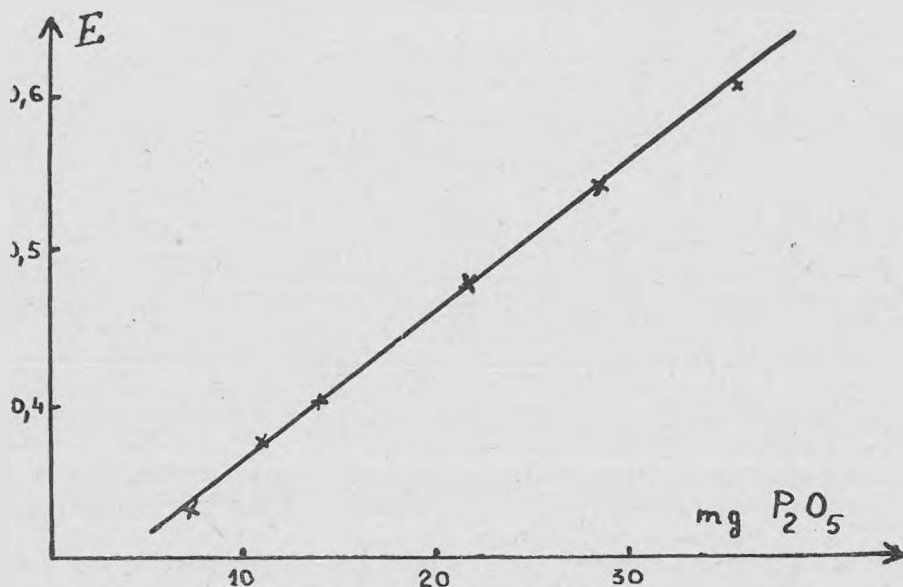
jelenlétében végezhetjük) és nem szabad szilikátokat, valamint ammónium-sókat tartalmaznia. A próbához hozzáadunk 15 ml-t a fent leírt reagensből, desztillált vízzel feltöltjük a jelig és kolorimetráljuk.

A 3. táblázatban láthatók egy standard Na_2HPO_4 -oldat segítségével végzett meghatározások eredményei, a 3. ábrán pedig az így kapott kalibrációs görbét ábrázoltuk.

3. táblázat

Különböző foszfátmennyiséget tartalmazó próbák extinkciója

ml 0,1 m Na_2HPO_4	mg P_2O_5	Extinkció
1,0	7,1	0,330
1,5	10,75	0,375
2,0	14,2	0,403
3,0	21,3	0,477
4,0	28,4	0,543
5,0	35,5	0,610



3. ábra. — A foszfátmeghatározás kalibrációs görbéje

A 3. sz. táblázatból és 3. ábrából látható, hogy ebben a koncentráció-intervallumban az extinkció a foszfátmennyiséggel lineárisan változik és így a módszer sikeresen alkalmazható.

Az általunk javasolt módszert összehasonlítva a foszformolibdénkéék kolorimetralásán alapuló eljárásokkal, megállapíthatjuk, hogy használata előnyös abban az esetben, ha koncentráltabb oldatok foszfát-tartalmát akarjuk meghatározni, mert így elkerülhető az oldatnak több százszoros térfogatra való hígítása. Előnye ezenkívül, hogy sokkal gyorsabban kivitelezhető, mert csak egyetlen reagenst kell hozzáadni, és összetöltés után a próba azonnal kolorimetralható. A reagensfogyasztás viszont sokkal nagyobb: míg a molibdénkéés eljárásokban egyetlen próba alig néhány század gramm molibdenátot tartalmaz, az általunk javasolt eljárásnál egy-egy próbához csaknem 4 g nátriummolibdenát szükséges.

Bolyai Tudományegyetem
Általános és fizikai-kémiai tanszék

IRODALOM

1. R. Ripan, I. Zsakó, *Stud. și Cerc. de Chimie, Cluj.* 1956 **7**, 23.
2. E. Ruf, *Z. anal. Chem.* 1956 **151**, 169.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДОЗИРОВКИ ФОСФОРА

(Краткое содержание)

В настоящей работе изучены оптимальные условия, при которых можно дозировать колориметрически фосфор в форме 12-молибдато-фосфорной гетерополикислоты желтого цвета. Определения были сделаны при отсутствии ионов аммония, чтобы избежать образования осадка в области концентраций, где получают сильно окрашенные растворы.

Было установлено, что при наших условиях работы оптическая плотность растворов является максимальной в том случае, если они содержат по литру 0,4 м „свободной” серной кислоты, считая свободной серной кислотой общее количество H_2SO_4 минус количество, эквивалентное натрием из молибдата натрия, использованного в этих экспериментах.

Было установлено, что при дозировке, отношение Mo:P должно быть по крайней мере 30:1, чтобы оптическая плотность раствора зависела только от концентрации фосфата.

Предлагается реактив, приготовленный следующим образом: 121 г $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ растворяется в воде, прибавляется 65 мл серной кислоты $d = 1,84$ и разбавляется водой до 500 мл. При помощи этого реак-

тива определения делаются следующим образом: к нейтральной пробе, не содержащей силикатов и аммониевых солей и содержащей 7—35 мг P_2O_5 — прибавляются 15 мл реактива и доводится до 50 мл дистиллированной водой. Полученный желтый раствор колориметрируется, пользуясь синим светофильтром. В назначенной промежутке оптическая плотность изменяется линейно с количеством фосфата.

Метод, предлагаемый нами, имеет преимущества в отношении к методу, основанному на колориметрировании молибденового синего в случае, если определяются большие количества фосфора ввиду того, что таким образом можно избежать разбавление в несколько ста раз. Кроме этого, метод является более быстрым и благодаря тому, что пробам прибавляется только один реактив, и колориметрирование можно совершить сразу после смешения растворов. Зато потребление реактивов нашего большее.

UNE MÉTHODE DE DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU PHOSPHORE

(Résumé)

Les auteurs ont étudié les meilleures conditions pour le dosage colorimétrique du phosphore dans sa forme d'hétéropolyacide 12-molybdato-phosphorique de couleur jaune. Les déterminations ont été faites en l'absence des ions d'ammonium pour éviter la formation d'un précipité dans le domaine des concentrations dans lequel on obtient des solutions plus intensément colorées.

Il a été constaté que parmi les conditions de travail des auteurs l'extinction des solutions est maximale alors quand elles contiennent une quantité de 0,4 mols d'acide sulfurique „libre“ pour chaque litre. On considère comme „libres“ toutes les quantités de H_2SO_4 introduites, moins la quantité équivalant au sodium du molybdate de sodium employé dans ces expériences.

Il a été constaté que lors du dosage le rapport Mo : P doit être pour le moins de 30 : 1 pour que l'extinction de la solution dépende uniquement de la concentration du phosphate.

Les auteurs proposent le réactif suivant: on dissout dans l'eau 121 g de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, on y ajoute 65 ml d'acide sulfurique $d = 1,84$ et l'on dilue ce mélange avec de l'eau jusqu'à 500 ml. À l'aide de ce réactif les déterminations se feront de la façon suivante: à une épreuve neutre ne contenant point de silicates et sels d'ammonium, mais contenant 7 à 35 mg P_2O_5 , on ajoutera 15 ml du réactif, ainsi que de l'eau distillée jusqu'à 50 ml. La solution jaune ainsi obtenue sera colorimétrée à l'aide d'un filtre bleu. Dans l'intervalle indiqué l'extinction varie de façon linéaire avec la quantité du phosphate.

La méthode proposée présente des avantages en comparaison avec la méthode basée sur la colorimétration du bleu de molybdène pourvu qu'il s'agisse de la détermination de plus grandes quantités de phosphore, vu que de cette façon on n'a pas besoin d'effectuer une dilution plusieurs fois centuple. En outre cette méthode est beaucoup plus rapide en raison du fait qu'aux épreuves on n'ajoute qu'un seul réactif, et pour ce qui est de la colorimétration, elle peut être effectuée immédiatement après avoir mélangé les solutions. En échange la consommation de réactifs est incomparablement plus grande.

DOZAREA UNOR MICROELEMENTE DIN SOL (Cu, Ni, Zn, Co)
FOLOSIND MICROELECTROLIZA INTERNA
CA METODĂ DE CONCENTRARE

de

A. DUCA și VICTORIA BEDNAR-GRIGORIU

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică din 14—16 decembrie 1956
a Universităților „V. Babeș” și „Bolyai”*

Electroliza internă, descoperită de Ulgren în 1868, este folosită de atunci, în numeroase sisteme reale, datorită avantajilor ei.

Metoda este citată ca fiind economică, deoarece nu folosește sursă de curent exterioară și necesită o aparatură simplă. Este aplicabilă la dozarea unor cantități mici de elemente, în prezența altor elemente care se găsesc în același raport sau în mare exces față de primele și nu se depun din cauza potențialelor de descărcare. (7)

Vom da mai jos câteva exemple de dozări prin electroliză internă, arătând sistemele reale în care s-a lucrat, precum și condițiile de electroliză.

1. S-a separat Ag din pirite (27), pînă la o cantitate de 8,5 mg în 200 ml soluție catolică, timp de 30'. Electroliza s-a efectuat în prezența ionilor de Pb, Cu, Bi.

2. S-a *depus Hg* pînă la 7 mg în 250 ml, cu o anodă de Zn în timp de 40', în prezența ionilor de Cu și Zn. (36)

3. S-a *determinat Sb* (24) pînă la 0,1 g în 1000 ml, folosind o anodă de Co, timp de 2 ore în prezența Sn și As.

4. Sb, Pb și Sn (45) s-au determinat prin electroliză succesivă a două probe, din una s-a separat Sb cu o anodă de Sn și apoi Pb cu anodă de Al, iar din a două s-a separat Sb cu anodă de Pb Ph, s-a îndreptat Pb cu Al și s-a determinat Sn tot cu Al. Fiecare determinare a durat între 30—60'.

5. S-a *determinat Bi și Cu* din lingouri de Pb (19, 20), pînă la o cantitate de 5 mg Bi și 8 mg Cu, timp de 15'. Metoda s-a aplicat și aliajelor de Pb—Sn (23), unde Cd, Zn, Fe, Sb^{+5} și As^{+5} în cantitățile în care se găseau în acest aliaj, nu au deranjat. Precizia metodei este de $\pm 5\%$ la un conținut în Bi și Cu de 0,05%.

6. S-a dozat *Cu* și *Bi* din minereuri sulfuroase (28) pînă la 20mg în 200 ml, în prezența unei mari cantități de *Pb*, *Zn* și *Fe* (influența supărătoare a *Fe* a fost îndepărtată cu hidrazină).

7. S-a depus *Cu* din minereuri (26) cu o anodă de *Al*, concentrația lui în soluție variind între 3—30 mg în 200 ml soluție. Fierul existent (care atinge pînă la 10 g) a fost redus cu hidrazină. Durata electrolizei era de 45'.

8. Mici cantități de *Cu*, *Ni* și *Co* din minereuri sărace (32, 35 s-au depus cu o anodă de *Zn* dintr-o soluție amoniacală. Acțiunea jenantă a fierului, peste 0,1 g, a fost îndepărtată cu *NaF*. S-a făcut și o depunere succesivă, întîi *Cu* dintr-o soluție sulfurică 1% s-a depus cu ajutorul unei anode de fier sau aluminiu și ulterior *Ni* și *Co* cu o anodă de *Zn*.

9. S-a dozat *Cu* și *Cd* din zinc metalic (29) dintr-o soluție amoniacală, folosind ca anodă *Zn*, în 30—40'. Depozitul s-a dizolvat și s-a separat cuprul prin depunere electrolitică cu o anodă de *Pb*.

10. S-au depus cantități mici de *Fe* (de la 1—40 mg) prin electroliză internă în prezență de *Zn* (pînă la 10 mg) și *Al* (pînă la 15 mg) cu anodă de *Zn* și *Al*.

După cum se vede din aceste cîteva exemple, luate în ordinea potențialelor de descărcare ale elementelor, sistemele reale în care s-a lucrat au fost destul de complicate, conținînd multe elemente, care pînă la o anumită limită nu au deranjat electroliza.

De asemenea, se vede că metoda aceasta dă posibilitatea determinării succesive a elementelor prin alegerea mediului și anodei potrivite..

În ceea ce privește sensibilitatea metodei, cantitățile depuse pe ml soluție, variază de la 10 mg pînă la 0,05 mg (10000—50 $\gamma\mu$). Aceste considerente ne-au determinat să folosim electroliza internă ca metodă de concentrare la analiza microelementelor din sol (11).

În acest scop s-au făcut o serie de modificări în aparatură precum și o serie de operații care să permită aplicarea electrolizei interne sistemului nostru. S-a ajuns în cele din urmă la sensibilitatea de 0,5 γ /ml.

Întrucît microelementele din sol se găsesc în cantitate de $10^{-3}\%$ (respectiv în medie 10 mg microelement/1 kg sol), identificarea și dozarea lor este o problemă grea și de lungă durată prin metodele chimice obișnuite (1—5, 12, 13).

În lucrarea de față au fost cuplate două metode fizico-chimice și anume: prin electroliză internă au fost concentrate microelementele, iar prin polarografiere au fost dozate.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Încercările au fost făcute pe soluții de concentrații cunoscute și pe soluții obținute după desagregarea probelor de sol.

I. Încercările de electroliză internă pe soluții cunoscute

S-au efectuat electrolize interne pe soluții cu o concentrație în microelemente, analoagă soluțiilor de sol și în aceleași condiții.

Menționăm că în prealabil, s-au făcut încercări directe pe soluție de sol care se vor descrie la punctul II. împreună cu amănuntele de ordin tehnic.

Problemele urmărite au fost următoarele :

- A) depunerea cantitativă a microelementelor ;
- B) depunerea urmărită în timp ;
- C) depunerea separată și concomitentă a microelementelor.

În urma încercărilor făcute precum și a datelor din lietratură, (8) s-au stabilit următoarele condiții de lucru :

- a) mediul cel mai potrivit ;
- b) pH-ul favorabil depunerii cantitative;
- c) anoda potrivită ;
- d) timpul în care depunerea să fie cantitativă ;
- e) temperatura potrivită ;
- f) agitarea soluției pentru a împiedica polarizația de concentrație.

1. *Încercări pe soluții cunoscute de Cu.*

La electroliza internă a 0,1 mg Cu în 20—25 ml soluție (cantitate aproximativă de Cu care se găsește în 3 g sol) s-au stabilit următoarele condiții optime :

- a) mediul sulfuric ;
- b) pH 2—3;
- c) anodă de Mg și catodă de Pt ;
- d) timp de 1 h.
- e) temperatura de 80—90°C ;
- f) agitarea cu electrovibrator.

a) Încercările făcute în soluții de citrat, salicilat, oxalat etc., nu au dat rezultate bune. Încercările făcute în soluții amoniacale, nu sînt posibile din cauza anodei de Mg.

b) Un mediu mai acid solvă depozitul de Cu, iar unul mai alcalin împiedică depunerea din cauza precipitării $Mg(OH)_2$.

c) Cu se depune cantitativ cu anodă de Al, Zn sau Mg. În cazul în care se face depunerea concomitentă a Cu, Ni, Zn, Co, s-a folosit numai anodă de Mg.

d) Observată în timp depunerea se face în felul arătat în tabelul nr. 1.

Tabel Nr. 1

Timp	% depus
10'	60%
20'	85%
40'	93%
60'	95—98%

e) Temperatura cea mai potrivită este de 80—90°C. Cînd temperatura este mai mică, timpul de electroliză se mărește.

f) Fără agitare, electroliza durează pînă la 2—3 ore, fără a atinge randamentul arătat mai sus. Agitarea soluției s-a realizat cu un electrovibrat. Încercările de a face să vibreze catoda nu au dat rezultate bune.

S-au făcut încercări în soluții mai diluate și s-a văzut că depunerea continuă să fie cantitativă pînă la concentrația de 0,01 mg Cu în 20 ml soluție 0,5N/ml (0,5/ml). Încercările s-au făcut atît în soluții de Cu, fără cationi străini, cît și în prezența cationilor Ni, Zn, Co ajungîndu-se la aceleași concluzii.

Tabel nr. 2

Depunerea cuprului din soluții de cupru (fără koni străini)

Electroliza Nr.	Cu adăugat	Cu găsit (polarografic)	Erroarea —
I.	0,1 mg	0,095 mg	5 %
II.	0,1 "	0,0975 "	2,5%
III.	0,05 "	0,048 "	4,0%
IV.	0,05 "	0,047 "	6,0%
V.	0,01 "	0,0096 "	4,0%
VI.	0,01 "	0,0094 "	6,0%

Pentru aceeași cantitate de Cu adăugată s-au dat probele în valorile extreme ale erorilor.

Dozarea cantităților depuse s-a făcut polarografic, cu ajutorul curbelor etalon.

Tabel nr. 3

Depunerea cuprului în prezența ionilor de Ni, Zn

Electroliza Nr.	Cupru		Erroare %	Ni adăugat	Zn adăugat
	adăugat	găsit			
I.	0,1 mg	0,0955 mg	4,5%	0,05mg	—
II.	0,1 "	0,0975 "	2,5 "	0,1 "	—
III.	0,1 "	0,096 "	4,0 "	0,1 "	0,1 mg
IV.	0,1 "	0,097 "	3,0 "	0,1 "	0,2 "

2. Încercări pe soluții cunoscute de Ni

La electroliza internă a 0,1 mg Ni în 20 ml soluție (cantitate aproximativă de Ni care se găsește în 3 g sol) s-au stabilit condiții anologice ca în cazul cuprului, cu unele deosebiri :

- a) mediu sulfuric și prezența ionilor de NH_4^+ ;
- b) pH-ul inițial 5—6;
- c) anodă de Mg;
- d))
- e)) la fel ca la cupru.
- f))

a) Incercările făcute în soluții de citrat, salicilat sau amoniac nu au dat rezultate bune. S-a văzut necesitatea unui mediu acid (pentru a nu precipita ionii de Mg) dar depunerea cantitativă se face numai în prezența ionilor de NH_4^+ .

b) În soluțiile care conțin numai Ni, pH-ul inițial trebuie să fie slab acid, altfel depunerea nu este cantitativă; în soluțiile în care se găsește și Cu, se poate porni de la un pH inițial mai acid, 3—4.

Interesantă este variația pH-ului, care are loc de la 5 inițial (sau 3—4 dacă se lucrează în prezența cuprului) până la 8—9 final, din cauza dizolvării anodei de Mg. Această variație are loc în timp analog cu depunerea metalului pe catodă.

c) S-au obținut depozite cantitative cu anode de zinc și magneziu. În probele în care s-au depus concomitent Cu, Ni, Zn, Co s-a folosit numai magneziu.

Incercările în soluții mai diluate, au dat rezultate bune numai până la o concentrație de 0,05 mg Ni în 20 ml soluție (2,5 μ /ml soluție). Incercările s-au făcut fie în soluții de Ni, fie în prezența Cu, Zn, Co, ajungându-se la aceleași rezultate.

Tabel nr. 4

Depunerea nichelului din soluții de Ni.

Electroliza Nr.	Ni adaugat	Ni găsit	Eroare %
I.	0,1 mg	0,0955 mg	5 %
II.	0,1 "	0,0955 "	4,5 %
III.	0,1 "	0,097 "	3 "
IV.	0,05 "	0,047 "	6 "
V.	0,05 "	0,048 "	4 "
VI.	0,01 "	0,0087 "	13 "

Tabel nr. 5

Depunerea nichelului în prezența Cu și Zn

Electroliza Nr.	Ni		Eroare	Cu adaugat	Zn adaugat
	adunat	găsit			
I.	0,1 mg	0,0945 mg	5,5 %	0,05 mg	—
II.	0,1 "	0,098 "	2 "	0,1 "	—
III.	0,1 "	0,0955 "	4,5 "	0,1 "	0,1 mg
IV.	0,1 "	0,097 "	3 "	0,1 "	0,1 "

3. Incercări pe soluții cunoscute de Zn

La electroliza internă a 0,2 mg Zn în 20 ml soluție (cantitate—aproximativă de Zn care se găsește în 3 g sol) s-au stabilit condiții analoge ca în cazul Ni.

a) Depunerea se face în mediu sulfuric și în prezența ionilor de amoniu.

b) Mediul de depunere trebuie să fie slab acid (sau tampon). În soluții în care se găsește Cu și Ni se poate porni de la un pH inițial de 3—4. Variația de pH este analoagă ca în cazul Ni.

c) Anoda este din magneziu.

S-a lucrat cu rezultate bune în soluții care conțineau 0,1 mg Zn în 20 ml soluție. (5 γ /ml)

Tabel nr. 6

Depunerea zincului din soluții de zinc

Electroliza Nr.	Zn adăugat	Zn găsit	Eroare
I.	0,2 mg	0,190 mg	5 %
II.	0,2 "	0,193 "	3,5 %
III.	0,2 "	0,195 "	2,5 "
IV.	0,1 "	0,095 "	5 "
V.	0,1 "	0,098 "	2 "
VI.	0,05 "	0,043 "	14 "

Tabel Nr. 7

Depunerea zincului în prezența Cu și Ni

Electroliza Nr.	Zn		Eroare	Zn adăugat	Ni adăugat
	adaugat	găsit			
I.	0,2 mg	0,189 mg	5,5 %	0,05 mg	—
II.	0,2 "	0,195 "	2,5 "	0,1 "	—
III.	0,2 "	0,194 "	3 "	0,1 "	0,05 mg
IV.	0,2 "	0,188 "	6 "	0,1 "	0,1 "

4. Incercări pe soluții cunoscute de Co.

La electroliza internă de 0,02 mg Co în 20 ml. soluție (cantitate aproximativă de Co care se găsește în 3 g, sol) s-au stabilit condiții analoage ca în cazul Ni și Zn.

Controlul cantității depuse nu s-a făcut polarografic, ci fotocolorimetric (6,15).

II. Analiza probei de sol

A) Dezagregarea probei de sol.

O probă de sol bine majorată și omogenizată (aproximativ 5—6 grame) se calcinează la 400—500° timp de 3 ore pentru distrugerea substanțelor organice și îndepărtarea produselor volatile. Separat se determină

pe o probă umiditatea. Desagregarea se face în 20 ml amestec 1 : 3 NO_3H și HCl , se duce la sec, se reia cu 10—15 ml ClO_4H (70%) și se lasă să se evapore pe baia de nisip pînă la slab umed și pînă ce degajarea de vapori albi s-a micșorat, apoi se reia de două ori cu HCl dil. 8—10 ml și după răcire, se filtrează pe un creuzet filtrant G_3 și se spală cantitativ cu HCl aproximativ $n/1$. Soluția se duce la balon cotat și se ia o cotă parte corespunzătoare cu 3 g sol, care conține aproximativ 0,1 mg microelement.

B) Separarea Fe și trecerea cantitativă a microelementelor în soluție

Încercările de a efectua electroliza internă în soluția de sol astfel pregătită nu au reușit din cauza excesului prea mare de Fe (care se găsește în cantitate de aproximativ 5—6%) ceea ce determină o depunere concomitentă a Fe cu microelementele și deci împiedică atât depunerea cantitativă cît și polarografierea lor.

Pentru soluționarea acestei probleme s-au făcut următoarele încercări :

1. s-a încercat electroliza în prezența sărurilor de hidrazină pentru reducerea Fe^{+3} la Fe^{+2} , dar rezultatele nu au fost satisfăcătoare din cauza fierului care se depunea totuși împiedecînd depunerea cantitativă a microelementelor ;

2. s-a încercat angajarea fierului în complex cu FNa , sare Seignette etc, dar nici acest mijloc nu a împiedecat depunerea fierului;

3. încercările de a extrage fierul cu eter nu au reușit din cauza că extracția nefiind totală, cantitatea de fier rămasă jena (chiar dacă s-a utilizat hidrazină pentru reducerea ei) ;

4. pentru a îndepărta complet fierul precum și alte elemente, care fiind în exces ar fi putut deranja (deci pentru a face o primă separare) s-a precipitat soluția cu un exces de NH_4OH conc. și s-a fiert sub presiune într-o sticlă de presiune de 150 ml) timp de 40—50'.

Unele microelemente în aceste condiții trec în soluție ca amoniacați, cantitativ (Cu, Cd, Ni, Zn, Co) (14).

— Pentru a verifica această metodă de separare s-a lucrat cu soluri ale căror microelemente au fost dozate după metode clasice, obținîndu-se rezultate apropiate (vezi tabelele Nr. 8, 9).

De asemenea s-au făcut încercări pe soluții cunoscute care conțineau microelementele Cu, Ni, Zn, Co și Fe (în cantitățile în care se găsesc și în sol) găsindu-le cantitativ după precipitarea fierului prin fierbere cu amoniac sub presiune.

După filtrare, soluția se duce la sec și se pregătește pentru electroliza internă.

C) Concentrarea microelementelor prin electroliza internă

Rezidiul se reia cu apă la un volum de 20—25 ml, și se pune într-un pahar Berzelius de 50 ml.

- a) se adaugă SO_4H_2 pentru a realiza un mediu sulfuric în care sînt și ioni de amoniu;
- b) pH-ul se stabilește între 2—3 inițial, ajungîndu-se final la 8—9;
- c) se folosește o catodă cilindrică din sită de platină, de diametru 1,5 cm și înălțimea 2 cm (grosimea firului de platină fiind $I = 0,1$ mm, 16 ochiuri/cm²) și o anodă din magneziu în formă de bară lungă de 7 cm, lată de 5 mm și groasă de 2 mm, înfășurată în hîrtie, de filtru pentru a împiedica fenomenul cimentării;
- d) timpul de electroliză 50—60' ;
- e) temperatura 80—90°C ;
- f) se folosește pentru agitare un electrovibrator (la 220 V cu 6000 vibr./minut și aplit. 0,1 cm.).

Depozitul se solvă în NO_3H conc., soluția se aduce la uscare, se reia cu HCl conc. și din nou se aduce la uscare.

D) Controlul depunerii polarografic.

Rezidiul se reia cu soluția de bază :

1 ml NH_4OH (n)
1 ml NH_4Cl (n)
3 pic. gelatină
cîteva cristale SO_3Na_2

Se omogenizează și se polarografiază la 25°C cu :

$$Ac = 3,8 \text{ V S} \quad S = 1/50 - 1/100$$

Cu ajutorul acestei soluții de bază se face a doua separare de eventuale elemente străine ale depozitului, obținîndu-se polarogramele microelementelor care ne interesează.

Polarogramele se interpretează pe baza curbelor etalon făcute în prealabil cu soluții de concentrații cunoscute.

Pentru Zn + Co se obține o singură undă polarografică, iar Co se determină ulterior fotocolorimetric (15), diferența reprezentînd cantitatea de Zn.

Tabel Nr. 8

Rezultatele unor microelemente din sol la care concentrarea s-a făcut prin extracție cu ditizonă și prin metoda microelectrolizei interne.

Elementul	Conc. prin extr. cudit mg/kg sol	Concentrare prin microelectroliză int							
		I.	dif. mg/kg	II.	dif. mg/kg	III.	dif. mg/kg	IV.	dif. mg/kg
Cu	35,5	35,3	-0,2	36,9	+1,4	34,3	-1,2	36,4	+0,9
Ni	46,2	45,9	-0,3	48,9	+2,7	46,9	+0,7	45,2	-0,1
Zn+Co	—	78,3	—	77,9	—	79,6	—	79,0	—
Zn	69,7	71,2	+1,5	71,7	+2,0	71,8	+2,1	72,4	+2,7
Co	6,5	7,1	+0,6	6,2	-0,3	7,8	+1,3	6,6	+0,1

Acest sol a fost analizat și prin procedeul concentrării microelementelor prin microelectroliză și rezultatele sînt apropiate (15).

Tabel nr. 9

Elementul	Conc. prin microelectrol. mg/kg sol	Concentrare prin microelectroliză int.							
		I.	dif.	II.	dif.	III.	dif.	IV.	dif.
Cu	35,0	36,5	+1,5	35,9	+0,4	36,1	+1,1	34,6	-0,4
Ni	43,8	42,8	-1,0	45,6	+1,8	44,7	+0,9	44,3	+0,5
Zn+Co	58,5	59,8	+1,3	61,3	+2,8	60,8	+2,3	60,4	+1,9

Concluzii.

— Din cele arătate mai sus se vede că, prin această metodă se pot determina cantitativ microelementele : Cu, Ni, Zn, Co în cantități de ordinul de mărime 1 γ /ml.

— Deoarece cu această metodă s-au analizat microcomponenții soluției (un sistem foarte complex) ea este susceptibilă unei largi generalizări.

Catedra de chimia anorganică și analitică
Universitatea „V.Babeș„

BIBLIOGRAFIE

1. *Agrohimiceskie metodî isledovanie pociv*. Acad. Nauk SSSR II. 1954.
2. Blank, E., *Handbuch der Bodenlehre* 1931.
3. Bomer A., Juckenack A., u. Tillmanns I., *Handbuch der Lebensmittelchemie*. I—IX 1933—1942.
4. Klein G., *Handbuch der Pflanzenanalyse*. 1935.
5. Vinogradov, *Agrohimiceskie metodî isledovanie pociv*. Moscova 1954.
6. Babko K. A., Filipenko T. A., *Kolorimetriceskii analiz* 1951.
7. Charlot G., Bezier D., *Analyse quantitative mineral* 1955.
8. Classen A., *Quantitative Analyse durch Elektrolyse* 1920.
9. Dimov A. M., *Analiza tehnică a minereurilor și matalelor* Ed. T.
10. Böttger W., *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie* 1933—39.
11. Seith W., Greamin W., *Microchimica Acta*; 1956. H 1—3 p. 339.
12. Wenger, *Microchimica Acta* 1956. H 7—8 p. 1075.
13. Gorlbach, *Microchimica Acta* 1955. H 2—3 p. 336.
14. Duca A., Stănescu D., (lucrare în curs de publicare).
15. Duca A., Calu N., (lucrare în curs de publicare).
16. Francois M., C. 1919. II. p. 885.
17. Francois M., C. 1920 II. p. 395.
18. Sand H. J., C. 1930. II. p. 1739.
19. Collin E. M., C. 1930 II. p. 1739.
20. Colin E. M., C. 1931. I. p. 489.
21. Fife J. G., C. 1937. I. p. 1206.
22. Jurii J. J., Troițkaja, C. 1937, I. p. 1209.
23. Clarke B. L., Wooeten C. L., Luke C. L., C. 1937. I. p. 4135.
24. Krupanio N. S., C. 1937. II. p. 4073.

25. Jurii J. J., Troițkaja M. I., C. 1938. I. p. 383.
26. Fife J. G., Torrains S., C. 1937. II. p. 445.
27. Fife J. G., C. 1938 I. p. 3503
28. Jurii J. J., Ginsburg L. B., C. 1938. I. p. 3058.
29. Jurii J. J., Torițkaja M. I., C. 1938. II. p. 899.
30. Eberg N. M., C. 1938. II. p. 1283.
31. Fogelson J. J., Kalinyekova N. W., C. 1938. II. p. 1823
32. Jurii J. J., Ginsburg L. B. C. 1938. II. p. 2626.
33. Jurii J. J., Troițkaja M. I., C. 1938. II. p. 3958.
34. Lotova N. I., C. 1939. I. p. 44655.
35. Jurii J. J., Ginsburg L. B., C. 1939. I. p. 2463.
36. Fife J. G., C. 1939. II. p. 2126.
37. Clarke B. L., Wooten L. A., C. 1939. II. p. 3726.
38. Tschernikow I. A., Stutzer I. W., C. 1941. I. p. 935.
39. Tschernikow I. A., Stutzer I. W., C. 1941. I. p. 2681.
40. Fischer F. K., Ssamarkina K. M., C. 1941. I. p. 2692.
41. Fife J. G., C. 1941. II. p. 1053.
42. Tschernikow I. A., Stutzer I. W., C. 1941. II. p. 1426.
43. Smech I. W., Naigowswn N. A., C. 1941. II. p. 2713.
44. Block N. I., Schumilova N. A., Gorskoja N., C. 1942. I. p. 903.
45. Ippoliti P., Scarans E., *Annali di chimica* 1955 (7-8) p. 492.
46. Scarans E., *Annali di chimica* 1955 (7-8) p. 502.

ДОЗИРОВКА НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПОЧВЫ (Cu, Ni, Zn, Co), ПРИМЕНЯЯ ВНУТРЕННИЙ МИКРОЭЛЕКТРОЛИЗ, КАК МЕТОД КОНЦЕНТРАЦИИ

(Краткое содержание)

В данной работе рассматриваются попытки, сделанные с раствором известной концентрации, который содержит ионы Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} в количествах приблизительно равных с теми, которые имеются в почве.

Для этого, как метод концентрации, использовался внутренний микроэлектролиз, были установлены условия, в которых концентрация должна быть количественной (условия среды, pH, продолжительность, температура, перемешивание и, главным образом, использование анода).

Образование осадка микроэлементов путем внутреннего электролиза прослеживалось во времени, столько в растворе с одним ионом, сколько и при одновременном присутствии остальных ионов. Образовались количества порядка 0,5/мл.

После ряда попыток установились условия работы для экономичного и достаточно быстрого и точного метода при анализе микроэлементов Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} из почвенного раствора.

Контроль количества образуемых осадков был произведен поларографически.

DIE BESTIMMUNG EINIGER MIKRO-ELEMENTE AUS DEM BODEN
(Cu, Ni, Zn, Co), UNTER BENÜTZUNG DER „MIKRO-INNEREN
ELEKTROLYSE“ ALS KONZENTRIERUNGS-METHODE

(Zusammenfassung)

In der vorliegenden Arbeit werden die Versuche angeführt die mit Lösungen bekannter Konzentration ausgeführt wurden, welche folgende Ionen in ungefähr gleichen Mengen wie sie im Boden vorhanden sind enthielten: Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} und Co^{+2} .

Als Konzentrierungs-Methode wurde die Mikro—innere Elektrolyse benützt und die Bedingungen für die quantitative Konzentrierung (Medium, pH, Dauer, Temperatur, Umrührung und vor allem die Natur der benützten Anode) festgelegt.

Die Abscheidung der Mikroelemente durch die innere Elektrolyse wurde in Funktion der Zeit, sowohl mit einem einzigen Ion als auch in Gegenwart der anderen Ionen, verfolgt. Es wurden Mengen von der Grössenordnung von 0,5 γ ml abgeschieden.

Es wurden auch Versuche unternommen und die Arbeitsbedingungen für eine neue ökonomische und genügend rapide und genaue Analyse-methode der Mikroelemente des Bodens, Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} und Co^{+2} ausgearbeitet.

Die Kontrolle der abgeschiedenen Mengen wurde polarographisch ausgeführt.



DOZAREA CITORVĂ MICROELEMENTE DIN SOL (Cu, Cd, Ni, Co și Zn) FŢLOSIND MICROELECTROLIZA CA MIJLOC DE CONCENTRARE

de

A. DUCA și N. CALU

În urma numeroaselor cercetări care au arătat rolul unor microcomponenți ai solului în culturile vegetale (1), metodele de dozare ale acestora s-au înmulțit și se perfecționează neîncetat (2). Numărul mare, raportul diferit al concentrației microcomponenților, influența dăunătoare a macrocomponenților etc., fac ca dozarea lor să nu fie o problemă așa de simplă. În principiu aceasta se face fie direct pe sol — spectrografic, radiochimic —, fie folosind o metodă de concentrare a microcomponenților sau de îndepărtare a macrocomponenților și apoi dozarea lor — foto-colorimetric, polarografic, spectrografic, prin cromatografia pe hîrtie etc.

Metodele de concentrare ce se folosesc la dozarea microcomponenților din diferite materiale sînt foarte multe și variate și dintre ele cităm cîteva:

a. *Extracția microcomponenților cu reactivi organici în solvenți nemiscibili cu apa.*

Mult folosită este ditizona în CHCl_3 sau CCl_4 , care cu o serie de ioni metalici dă compuși colorați ce părăsesc faza apoasă, concentrîndu-se în stratul de solvent organic. Variînd pH-ul, schimbînd valența ionilor metalici sau adăugînd diferiți complexanți: CN^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ etc., care formează numai cu unii ioni metalici complecși mai stabili decît ditizonații, se pot face extracții selective (3).

De exemplu:

— Sandell E. B. separă și dozează Cu, Zn și Pb din rocile silicioase cu ditizonă, folosind variația pH-ului și complexanții CN^- și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (23).

— Hibbard P. L. folosește ditizona la dozarea Cu, Zn și Co din sol (14).

— C. P. van Dijk dozează Pb, Cu și Zn din apa potabilă cu ajutorul ditizonei (9).

b. *Precipitarea microcomponenților cu reactivi organici sau anorganici, precum și coprecipitarea pe unele suporturi care se elimină ușor sau care nu influențează mersul analizei.*

De exemplu:

— Maliuga D. dozează Cu din sol după ce separă prin precipitare sub formă de rubeanați Cu, Ni, Co și Cd, de cantități mari de Fe, Al etc. (5).

— Bogg H. M. și Alben A. O. dozează nefelometric Zn din sol după ce în prealabil l-a separat ca ZnS (7).

— Caldwell W. E. și Mc. Leod K. W. folosesc precipitatul coloidal obținut prin acțiunea NH_4OH asupra $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, pentru a scoate Au și Ag din soluții foarte diluate și apoi îi separă prin cupeiație. Metoda permite dozarea a 0,01 mg Ag în 40 l apă și a fost propusă la dozarea Ag și Au din apa de mare (8).

c. *Distilarea microcomponentilor.*

De exemplu:

— Siniacova S. I. dozează B din sol, plante și organisme animale, după ce l-a separat sub formă de ester bormetilic prin distilare. Tot la fel metoda Bertrand și Agulhon cu modificările aduse de Bobko și Matveeva (5).

— Krilova M. I. dozează F din produsele vegetale, după ce l-a separat sub formă de acid fluosilicic prin distilare cu vapori de apă (5).

— Lux H. propune să se determine Zn în biologie prin distilare sub formă metalică (20).

d. *Depunerea prin electroliză a microcomponentilor, precum și îndepărtarea macrocomponentilor prin depunere pe catodă de Hg.*

Folosind microelectroliza, electroliza internă sau electroliza cu catodă de Hg, în funcție de potențialul de depunere, pH-ul mediului, formarea de complecși etc., se pot face separări și dozări de elemente.

De exemplu:

— Lindsey A. G. determină Cu din aliaje prin microelectroliză cu potențial controlat (15).

— Wenger P., Cimerman C. și Tschann G. determină prin microelectroliză Zn din alamă (28).

— Lingane J. J. depune prin electroliză din soluții Cu, Bi, Pb și Cd în condiții bine determinate de pH, concentrație, intensitate de curent și apoi le dozează polarografic (16).

— Lurie J. J. și Troitzkaja M. I. separă și dozează Cd din concentratele de Zn cu ajutorul electrolizei interne (18).

— Lurie J. J. și Ginsburg L. B. dozează mici cantități de Ni, Co și Cu din minele puțin bogate în aceste elemente prin electroliză internă (19).

— Bock R. și Hackstein K. Gerhard studiază sistematic depunerea a multor elemente pe catoda de Hg și le împart în mai multe grupe, după cum se depun în funcție de concentrația în H_2SO_4 . Lucrează cu cantități relativ mari de elemente și consideră că valoarea metodei constă chiar în îndepărtarea componentelor jenante principale la analiza de urme (6).

— Lingane J. J. și Meites L. dozează polarografic V din oțeluri, după ce în prealabil a separat pe catodă de Hg elementele jenante, cum ar fi: Fe, Cu, Ni, Co și altele (17).

e. *Extracția selectivă cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni și altele.*

Dintre aceste metode de concentrare, la dozarea microelementelor din sol, se folosește mai mult extracția cu ditizonă în CHCl_3 . Pe lângă avantajele pe care le are metoda, se citează și unele dezavantaje (5):

— lipsa de specificitate a reactivului care uneori îngreunează mersul analizei;

— posibilitatea oxidării ditizonei și cu oxidanții slabi, cum ar fi Fe^{+3} ;

— instabilitatea soluțiilor de ditizonă și ditizonați;

— separarea ditizonaților solizi din cauza micii solubilități în solventul organic;

— acțiunea dăunătoare pe care o au asupra organismului uman solventii ditizonei (CHCl_3 și CCl_4).

În urma acestor considerațiuni generale s-a căutat să se folosească microelectroliza ca mijloc de concentrare la dozarea microelementelor din sol și pentru că mediul de electroliză, din anumite considerațiuni practice, a fost ales NH_4OH și NH_4Cl , problema care se pune este separarea urmelor de metale, cum ar fi: Cu, Cd, Ni etc. de lângă un precipitat gelatinos și foarte bogat de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ etc.

PARTEA EXPERIMENTALA

Determinările a fost făcute pe soluții de comparație și pe soluțiile obținute după dezagregarea solului.

I

Pe soluțiile de comparație s-a urmărit:

— depunerea cantitativă a Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} și Co^{2+} , când se aflau în concentrații corespunzătoare limitelor inferioară și superioară a celor $\sim 1,8$ g sol luate în lucru;

— depunerea concomitentă și separată din soluții a acestor cantități mici de elemente;

— depunerea în timp a acestora în funcție de agitarea soluției în timpul electrolizei, cu agitatorul de sticlă sau prin vibrarea catodei.

Depunerea din soluțiile de comparație a fost făcută în diferite medii și anume: amoniacal, de citrat de sodiu, de salicilat de sodiu și de tartrat de sodiu și potasiu. Deoarece la determinările cu soluțiile obținute după dezagregarea solului s-a lucrat în mediu amoniacal, se dau numai determinările efectuate în acest mediu.

Mersul determinării:

În celula de electroliză se ia:

- Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} și Co^{2+} , în fracțiuni de mg
- 6 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
- 0,5 ml NH_4OH conc. ($d = 0,915$)
- H_2O pînă la volumul final de 25 ml

și se efectuează electroliza în următoarele condiții optime, stabilite după o serie de încercări:

- $E = 3,8 - 4 \text{ V}$
- $I = \sim 0,1 \text{ A}$
- Temperatura: 30°C
- Agitarea soluției: — ~ 2500 rotații/minut
— ~ 6000 vibrații/minut
- Durata: — $\sim 50'$ în cazul agitării cu agitatorul
— $\sim 15'$ în cazul vibrării catodei

La sfîrșitul electrolizei catoda se spală prin introducerea electrozilor într-un pahar cu apă, fără a întrerupe curentul, iar depozitul negru de

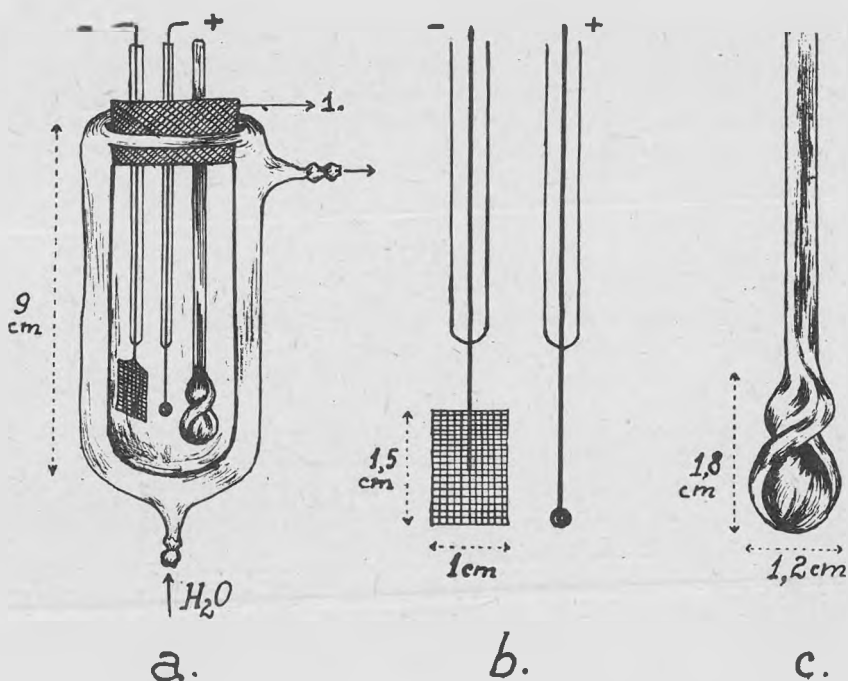


Fig. 1 a. Celula de electroliză
 — 1 = dop de cauciuc
 b. Electrozii (din platină)
 — catoda: ~ 800 ochiuri/cm²
 — distanța între electrozi în soluție: $\sim 0,3$ cm
 c. Agitatorul de sticlă

pe catodă se dizolvă în câțiva ml HNO₃ ($d = 1,4$). Soluția obținută se evaporă la sec pe baia de nisip și se reia cu 2—3 ml HCl ($d = 1,18$). Se evaporă din nou la sec pe baia de apă și rezidul se polarografiază, în care scop se reia cu:

- 2 ml amestec 1 : 1 de NH₄OH m/2
NH₄Cl m/2
- câteva cristale de Na₂SO₃ · 7 H₂O
- 4 picături de gelatină

La dozarea polarografică a amestecului de Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ și Zn²⁺, în mediu de NH₄OH și NH₄Cl, potențialele de depunere ale Co²⁺ și Zn²⁺ sînt foarte apropiate și se obține o singură undă polarografică (25,27). De acest lucru s-a ținut cont atunci cînd în determinări pe soluțiile de comparație s-a lucrat cu Zn²⁺ + Co²⁺, cantitatea lor calculîndu-se după o undă formată din Zn²⁺ + Co²⁺ în aceleași cantități și condiții. În rest s-au folosit pentru fiecare element curbe etalon, construite la sensibilități între 1/7—1/150, la 2—3,8 V și temperatura de 25°C.

Tabela I

Valorile medii pentru depunerea în timp a amestecului Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} și Zn^{2+} , la agitarea soluției cu agitatorul de sticlă.

Nr. crt.	Nr. rot./min.	Durata în min.	Cu^{2+}		Cd^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
			luat mg	găsit %	luat mg	găsit %	luat mg	găsit %	luat mg	găsit %
1	2500	6	0,1	61	0,05	51,4	0,1	53,8	0,225	58,4
2	2500	12	0,1	85,7	0,05	73,6	0,1	73,1	0,225	75,5
3	2500	18	0,1	92	0,05	84,4	0,1	84,2	0,225	85,7
4	2500	24	0,1	98,6	0,05	96,4	0,1	92,3	0,225	93,7
5	2500	36	0,1	99,3	0,05	97,4	0,1	96,1	0,225	96,7
9	2500	48	0,1	99,6	0,05	98,5	0,1	99	0,225	99,2

Pentru înlăturarea polarizării de concentrație, fenomen care apare la electroliză din cauza sărăcirii în ioni a stratului de soluție de lângă electrozi, în electrogravimetrie, pe lângă încălzirea soluției sînt folosite multe metode de agitare. Mai nou în afară de rotirea catodei se folosește agitarea prin vibrarea catodei, ce prezintă unele avantagii (12). De aceea într-o serie de determinări s-a urmărit depunerea în timp a amestecului de elemente luate, în funcție de agitarea soluției cu agitatorul de sticlă, cînd electrozii stau nemișcați, metodă de agitare mai des întilnită și agitarea soluției prin vibrarea catodei. Aceasta s-a realizat fixîndu-se catoda de un electrovibrator ce lucra la 220 V, cu 6000 vibrații/minut și amplitudine de $\sim 0,1$ cm și apoi s-a așezat în celula de electroliză la $\sim 0,3$ cm de fundul vasului. Prin vibrarea sa orizontală, catoda agita soluția din vasul de electroliză, avînd un puternic efect de agitare în special asupra stratului din imediata sa vecinătate, unde apare fenomenul polarizării de concentrație.

Tabela II

Valorile medii pentru depunerea în timp a amestecului Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} și Zn^{2+} , la agitarea soluției prin vibrarea catodei cu un electrovibrator.

Nr. crt.	Nr. vibr./minut	Durata în min.	Cu^{2+}		Cd^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
			luat mg	găsit %	luat mg	găsit %	luat mg	găsit %	luat mg	găsit %
1	6000	3	0,1	68,6	0,05	55	0,1	60,4	0,225	61,3
2	6000	5	0,1	83,4	0,05	77,8	0,1	80,5	0,225	79
3	6000	7	0,1	88,6	0,05	84	0,1	86	0,225	85
4	6000	9	0,1	94	0,05	90,4	0,1	92,5	0,225	91,9
5	6000	11	0,1	99,7	0,05	97,5	0,1	99	0,225	98,7

Determinările trecute în tabelele I și II arată depunerea în timp a elementelor luate în funcție de metoda de agitare, când celelalte condiții sînt identice.

Din acestea se constată că depunerea este mult mai rapidă în cazul agitării soluției prin vibrarea catodei și că în cazul agitării cu agitatorul! depunerea ultimelor procente de elemente se fac tot mai încet.

În urma celor arătate considerăm că agitarea soluției prin vibrarea catodei este foarte adecvată în microelectroliză, deoarece în acest caz depunerea este mult mai rapidă avînd loc în timp aproximativ cu aceeași viteză.

La determinările trecute în tabelele III și IV s-au luat cantități de elemente ce corespund celor mai mici cantități de microelemente din

Tabela III

Determinări cu amestecul de elemente în cantități ce corespund limitei inferioare a concentrației microelementelor din $\sim 1,8$ g sol. Agitarea soluției: cu agitatorul

No. crt.	Cu ²⁺			Cd ²⁺			Ni ²⁺			Zn ²⁺			Zn ²⁺ + Co ²⁺		
	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %
1	20	21	+5	1	0,98	-2	30	29,3	-2,3	100	101,7	+1,7	-	-	-
2	20	20,3	+1,5	1	0,96	-4	30	29,1	-3	100	102	+2	-	-	-
3	20	19,8	-1	3	3,08	+2,7	30	29,4	-2	-	-	-	110	111,08	+0,9
4	20	20,4	+2	3	2,96	-1,3	30	29,6	-1,3	-	-	-	110	114,3	+3,9

$\sim 1,8$ g sol după A. P. Vinogradov (26), A. Duca și D. Stănescu (10), N. Băjescu și I. Moruzov (4) și alții.

Tabela IV

Determinări cu amestecul de elemente în cantități ce corespund limitei inferioare a concentrației microelementelor din $\sim 1,8$ g sol. Agitarea soluției: prin vibrarea catodei.

No. crt.	Cu ²⁺			Cd ²⁺			Ni ²⁺			Zn ²⁺			Zn ²⁺ + Co ²⁺		
	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %
1	20	20,5	+2,5	1	1	0	30	29,3	-2,3	100	95	-5	-	-	-
2	20	19,7	-1,3	1	0,97	-3	30	30,2	+0,7	100	98	-2	-	-	-
3	20	20,6	+3	3	3,12	+4	30	29,1	-3	-	-	-	110	107	-2,7
4	20	20,3	+1,5	3	2,92	-2,7	30	29,5	-1,7	-	-	-	110	112	+1,8

Rezultatele bune confirmă posibilitatea depunerii simultane și complete prin microelectroliză a Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ și Co²⁺. De asemenea în tabela V se confirmă posibilitatea depunerii în aceleași condiții de lucru și a fiecărui element în parte.

Tabela V

Determinări cu fiecare element în parte în cantități ce corespund limitei inferioare a concentrației microelementelor din $\sim 1,8$ g sol. Agitarea soluției:

— cu agitatorul (nr. 1 și 2);

— prin vibrarea catodei (nr. 3 și 4).

No. crt.	Cu ²⁺			Cd ²⁺			Ni ²⁺			Zn ²⁺			Co ²⁺		
	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %	luat γ	găsit γ	e %
1	20	20,3	+1,5	1	0,93	-7	30	30,1	+0,3	100	95	-5	10	10,44	+4,4
2	20	20,2	+1	3	2,71	-9,6	30	29	-3,3	100	97,1	-2,9	10	9,68	-3,2
3	20	20,4	+2	1	0,92	-8	30	29,4	-2	100	95,7	-4,5	10	9,63	-3,7
4	20	20,25	+1,2	3	2,75	-8,3	30	29,5	-1,6	100	94	-6	10	9,5	-5

Erorile mai mari la depunerea separată, așa cum avem în cazul Cd²⁺, arată posibilitatea măririi sensibilității depunerii prin electroliză în general, și avantajele obținute în cazul de față printr-o depunere simultană.

Tabela VI

Cantitățile de elemente depuse prin microelectroliză în γ/ml .

No. crt.	Elementul	γ/ml
1	Cu ²⁺	0,8
2	Cd ²⁺	0,04 ; 0,12
3	Ni ²⁺	1,2
4	Co ²⁺	0,4
5	Zn ²⁺	4

Tabela VI cuprinde cantitățile, în γ/ml , din fiecare element depus prin microelectroliză, ținând cont că volumul soluției de lucru a fost de 25 ml. Datele se aseamănă cu cele din literatura de specialitate, de exemplu:

— Sannié C. și Poremski V. dozează prin microelectroliză și spectrografic Ni, Zn, Pb și Hg din soluții, unde Zn și Ni sînt în concentrații de la 0,25—10 γ (24).

— Osterberg A. E. și Green W. S. dozează 0,1—100 γ As prin microelectroliză, din substanțele biologice cu o eroare de $\sim 10\%$ (21).

— Raeder M. G. și Kyllingstad separă din soluții prin microelectroliză 0,4—30 γ Au (22).

— Hemmler F. și Pfeninberger R. separă pînă la 50 γ Ag prin microelectroliză (13).

Pentru limita superioară a concentrației microelementelor din $\sim 1,8$ g sol nu se mai dau determinările făcute, deoarece cantitățile cu care s-a lucrat sînt egale cu cele luate pentru urmărirea depunerii în timp în funcție de agitarea soluției.

II

Pe soluțiile obținute după dezagregarea solului s-a urmărit:

— alegerea unui mediu de electroliză din care să se depună cît mai multe microelemente și în același timp să se separe de macrocomponentii care jenează în determinările ulterioare;

— depunerea în timp a acestor microelemente;

— depunerea lor cantitativă în raport cu rezultatele obținute la dozarea prin extracție cu ditizonă;

— depunerea cantitativă a Cd^{2+} care n-a fost găsit în solurile analizate, însă se găsește în unele soluri și care a fost adăugat, înaintea electrolizei, soluțiilor obținute după dezagregarea solului.

Din încercările de orientare s-a ajuns la concluzia că separarea microelementelor din soluțiile de sol, prin microelectroliză în mediu citrat de sodiu, tartrat de sodiu și potasiu etc., în care macrocomponentii care jenează dozarea ulterioară dau complecși solubili, se face mai bine la potențial controlat. Dacă se alege însă ca mediu $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ microelectroliza nu necesită controlul potențialului, deoarece majoritatea macrocomponentilor soluțiilor de sol și în special cei care jenează dozarea ulterioară dau precipitate greu solubile, iar majoritatea microelementelor care se dozează în mod curent trec cantitativ în amine solubile. Raportul între concentrațiile microelementelor care se dozează și al macrocomponentilor care jenează este 1 : 2.000—10.000, deci foarte nefavorabil și în cazul folosirii $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ca mediu de microelectroliză, problema care se pune este separarea cantităților foarte mici de amine solubile de lângă un precipitat foarte abundent și gelatinos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ etc. Se poate separa precipitatul de hidroxizi de aminele solubile prin precipitări și dizolviri repetate, dar foarte avantajos este ca depunerea microelementelor ce se găsesc ca amine solubile să se facă direct din sistemul heterogen precipitat-soluție. Aceasta s-a realizat efectuînd microelectroliza într-un exces determinat de NH_4OH și agitînd puternic soluția cu precipitatul. Agitarea puternică în tot volumul soluției de electroliză în care se găsește o cantitate mare de precipitat nu se poate realiza prin vibrarea catodei, care este drept vibrează cu ~ 6.000 vibrații/minut însă cu amplitudine mică, de aceea în acest scop s-a folosit un agitator de sticlă mișcat de un motor cu ~ 2.500 rotații/minut. În felul acesta fenomenul de adsorbție a microelementelor pe precipitatul gelatinos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ etc. n-a fost observat, rezultatele fiind bune și reproductibile.

NH_4Cl care formează o parte din mediul soluției de electroliză s-a format în urma reacțiilor de precipitare a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ etc. cu NH_4OH și în urma reacției de neutralizare dintre NH_4OH și cantitatea mică de HCl care se găsește în soluția luată în lucru. La electroliza acestei soluții în care sînt ioni de Cl^- , atacul electrozilor de platină de către Cl_2 ce se formează la anodă n-a fost observat, deoarece mediul de electroliză este amoniacal și Cl_2 este instabil din cauza reacțiilor oxido-reducătoare cu NH_4OH .

Mersul determinării:

Se ia ~ 5 g sol și se calcinează în cuptor la $400\text{--}500^\circ\text{C}$ timp de 3 ore. La proba calcinată se adaugă ~ 20 ml amestec 1:3 de HNO_3 și HCl și se încălzește pe baia de nisip pînă ce s-a ajuns la sec. Se reia cu ~ 10 ml HClO_4 70% și se evaporă din nou la sec, continuîndu-se încălzirea pînă ce degajarea vaporilor albi s-a micșorat (rezidiul începe să-și schimbe culoarea în brun). Rezidiul se reia cu 8—10 ml HCl n și se evaporă la sec, peste care se adaugă din nou ~ 20 ml HCl n și se încălzește 5'—10' pînă ce soluția a devenit galbenă. Se lasă să se răcească și se filtrează la trompă pe pilnie de sticlă 17 G₄ direct într-un balon marcat de 100 ml, spălînd de multe ori cu HCl n.

Din balonul marcat se ia într-o capsulă o cantitate ce corespunde la $\sim 1,8$ g sol, se evaporă la sec și se continuă încălzirea pînă ce degajarea vaporilor albi s-a micșorat obținîndu-se un reziduu brun. Rezidiul se reia cu ~ 4 ml HCl n, se solvă la cald și se continuă încălzirea pînă aproape de sec. Se reia apoi cu apă și soluția galbenă-brună se trece cantitativ în celula de electroliză, unde se mai adaugă:

- 6 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
- 5 ml NH_4OH conc. ($d = 0,915$)
- H_2O pînă la volumul de 25 ml

Se efectuează electroliza în următoarele condiții optime, stabilite după o serie de încercări:

- $E = 5\text{--}5,5$ V
- $I = 0,6$ A.
- Temperatura = 30°C
- Agitarea soluției = ~ 2.500 rotații/minut
- Durata = 50'—60'.

După electroliză se procedează așa cum s-a arătat la determinările pe soluții de comparație.

Pentru determinarea Zn^{2+} și Co^{2+} din suma $\text{Zn}^{2+} + \text{Co}^{2+}$, se determină Co^{2+} fotocolorimetric și apoi se calculează cantitatea de Zn^{2+} . Determinarea Co^{2+} se face direct pe soluția polarografiată, în care scop se separă de Hg metalic, se evaporă la sec pe baie de nisip și final pe cea de apă, iar rezidiul se reia cu:

- 2 ml H_2O
- 0,5 ml soluție saturată de NH_4SCN

- 2 pic. soluție saturată de sare Seignette
- 2,5 ml acetonă

și după o eventuală filtrare, se determină fotocolorimetric folosind o curbă etalon construită în condiții identice.

Privind comparativ valorile medii ale undelor polarografice pentru aceleași cantități de Zn^{2+} și Co^{2+} , trecute în tabela VII, se observă o oarecare diferență între ele.

Tabela VII

Valorile medii ale undelor polarografice pentru cantități egale de Zn^{2+} și Co^{2+} .

Nr. crt.	Elementul	Cantitatea mg	Înălțimea undei cm	
			S:1/150	S:1/100
1	Zn^{2+}	0,1	2,34	3,46
2	Co^{2+}	0,1	2,40	3,53

Din cele arătate mai sus se vede că se lucrează cu o eroare în plus sau minus, dacă la calcularea sumei $Zn^{2+} + Co^{2+}$ din unda lor comună se folosește curba etalon pentru Zn^{2+} sau pentru Co^{2+} . Deoarece în sol raportul $Co^{2+} : Zn^{2+}$ nu este 1:1, primul găsiindu-se în cantitate mult mai mică, eroarea de determinare a sumei $Zn^{2+} + Co^{2+}$ folosind curba etalon pentru Zn^{2+} este și ea mult mai mică decât $\sim + 2,5\%$, cât ar fi în cazul raportul 1:1. De aceea se poate calcula Zn^{2+} cu o eroare mult mai mică decât $+ 2,5\%$, scăzând cantitatea de Co^{2+} găsită fotocolorimetric din suma $Zn^{2+} + Co^{2+}$ determinată folosind curba etalon pentru Zn^{2+} .

Mai exact Zn^{2+} se calculează în modul următor: se determină înălțimea undei polarografice pe care o dă cantitatea de Co^{2+} găsită fotocolorimetric cu ajutorul relației cunoscute:

$$\frac{x}{c} = \frac{h_x}{h}$$

unde : $c = 0,1$ mg Co^{2+}

x = cantitatea de Co^{2+} găsită fotocolorimetric

$h = 2,40$ cm

h_x = valoarea undei pe care o dă x mg Co^{2+}

și valoarea ei se scade din valoarea undei $Zn^{2+} + Co^{2+}$, iar diferența ce reprezintă unda Zn^{2+} se compară cu curba etalon pentru Zn^{2+} .

Menționăm că după concentrarea microelementelor din soluțiile de sol prin microelectroliză se pot alege în funcție de elementele extrase diferite metode de dozare. În cazul de față, folosind NH_4OH și NH_4Cl ca

soluție de bază la determinarea polarografică, au fost găsite cantitativ extrase prin microelectroliză următoarele microelemente: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} și Co^{2+} .

Tabela VIII

Valorile medii pentru depunerea în timp, prin microelectroliză, a microelementelor: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} și Co^{2+} .

Nr. crt.	Durata minute	Cu^{2+} %	Ni^{2+} %	$\text{Zn}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ %
1	12	81,3	51,8	59,3
2	24	90,8	75	78,5
3	36	94,6	87,5	90
4	48	98	96,6	97,2
5	60	99,3	98,2	99,5

În probele de sol analizate prin procedeul concentrației microelementelor prin extracție cu ditizonă în CHCl_3 , cit și prin microelectroliză, nu s-a găsit Cd^{2+} , de aceea s-a adăugat înaintea microelectrolizei în unele determinări pe soluțiile de sol, într-o cantitate determinată.

Tabela IX

Rezultatele analizei citorva microelemente din sol, la care concentrarea s-a făcut prin extracție cu ditizonă și prin microelectroliză.

Nr. crt.	Elementul	Conc. prin extr. cu ditizonă mg/kg.	Adăugat la soluția de sol mg	Concentrarea prin microelectroliză							
				I.		II.		III.		IV.	
				mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
1	Cu^{2+}	35,5	—	36,27	+2,2	36,03	+1,5	36,97	+4,1	35,81	+0,9
2	Cd^{2+}	—	0,5	0,0498	-0,4	0,0503	+0,6	—	—	—	—
3	Ni^{2+}	46,2	—	47,37	+2,5	46,84	+1,4	48,06	+4	48,83	+5,7
4	Co^{2+}	6,5	—	6,67	+2,6	6,92	+6,5	—	—	—	—
5	Zn^{2+}	69,7	—	70,73	+1,5	73,28	+5,1	—	—	—	—
6	$\text{Zn}^{2+} + \text{Co}^{2+}$	—	—	78,16	—	80,98	—	76,7	—	81,44	—

Tabelele IX, X, XI și XII cuprind rezultatele analizei citorva probe diferite de sol și arată depunerea cantitativă a Cd^{2+} din probele de sol în care a fost introdus.

Tabela X

Rezultatele analizei citorva microelemente din sol, la care concentrarea s-a făcut prin extracție cu ditizonă și prin microelectroliză.

Nr. crt.	Elementul	Conc. prin extr. cu ditizonă mg/kg	Adăugat la soluția de sol mg	Concentrarea prin microelectroliză							
				I.		II.		III.		IV.	
				mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/gk	%
1	Cu ²⁺	45	—	46,12	+2,5	45,6	+1,3	46,64	+3,6	47,12	+4,7
2	Cd ²⁺	—	0,05	0,0485	-3	0,0492	-1,6	—	—	—	—
3	Ni ²⁺	46,5	—	49,09	+5,6	47,96	+3,1	47,33	+1,8	47,64	+2,5
4	Co ²⁺	9,2	—	8,89	-3,4	9,94	+8,1	—	—	—	—
5	Zn ²⁺	83	—	83,08	+0,1	85,96	+3,6	—	—	—	—
6	Zn ²⁺ + Co ²⁺	—	—	93,03	—	97,12	—	96,65	—	96,3	—

Depunerea cantitativă a Cd²⁺, element care în aceste condiții se comportă așa după cum am văzut și la determinările pe soluții de comparație asemănător cu celelalte elemente, depuse, confirmă posibilitatea extragerii totale în cazul când se află în sol în concentrații asemănătoare, iar pe de altă parte constituie un mijloc de control în plus asupra posibilității extragerii totale, în condițiile de microelectroliză arătate, a microelementelor ce le dozăm.

Analiza probei de sol trecută în tabela IX a fost făcută și prin procedeul concentrării microelementelor cu ajutorul microelectrolizei interne, iar rezultatele sînt asemănătoare (11).

Tabela XI

Rezultatele analizei citorva microelemente din sol, la care concentrarea s-a făcut prin extracție cu ditizonă și prin microelectroliză.

No. crt.	Elementul	Conc. prin extr. cu ditizonă mg/kg	Adăugat la soluția de sol mg	Concentrarea prin microelectroliză							
				I.		II.		III.		IV.	
				mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
1	Cu ²⁺	24,5	—	25,23	+3	25,86	+5,5	26,21	+7	25	+2
2	Cd ²⁺	—	0,05	0,0487	-2,6	0,0493	-1,4	—	—	—	—
3	Ni ²⁺	40,8	—	41,08	+0,7	42,13	+3,3	43,17	+5,8	42	+3
4	Co ²⁺	5,8	—	5,5	-5,2	6,37	+9,8	—	—	—	—
5	Zn ²⁺	65,6	—	67,65	+3,1	68,17	+3,9	—	—	—	—
6	Zn ²⁺ + Co ²⁺	—	—	73,84	—	75,17	—	72,51	—	74,21	—

Tabela XII

Rezultatele analizei citorva microelemente din sol, la care concentrarea s-a făcut prin extracție cu ditizonă și prin microelectroliză.

No. crt.	Elementul	Conc. prin extr. cu ditizonă mg/kg	Adăugat la soluția de sol mg	Concentrarea prin microelectroliză							
				I.		II.		III.		IV.	
				mg/kg	%	mg/kg	+	mg/kg	%	mg/kg	%
1	Cu ²⁺	62,1	—	62,61	+0,8	63,35	+2	65,42	+5,3	63,40	+2,1
2	Cd ²⁺	—	0,05	0,0505	+1	0,0490	-2	—	—	—	—
3	Ni ²⁺	26,5	—	26,60	+0,4	27,88	+5,2	28,32	+6,9	26,90	+1,5
4	Co ²⁺	9,4	—	9,85	+4,8	9,6	+2,1	—	—	—	—
5	Zn ²⁺	52,3	—	53,54	+2,2	53,25	+1,8	—	—	—	—
6	Zn ²⁺ + Co ²⁺	—	—	64,44	—	63,99	—	64,23	—	65,16	—

CONCLUZII

— Se pot depune prin microelectroliză din soluții concomitent și separat Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ și Zn²⁺ în cantități de ordinul fracțiunilor de γ /ml.

— Depunerea amestecului de elemente de mai sus se face mult mai repede în cazul agitării soluției prin vibrarea catodei, metodă de agitare care credem că este foarte potrivită în domeniul microelectrolizei cu soluții fără precipitate.

— Deoarece în determinările cu soluțiile de sol nu s-a lucrat la potențial controlat, s-a ales ca mediu de electroliză NH₄OH + NH₄Cl în care elementele care jeneză dozarea ulterioară au fost scoase din sistem prin precipitare sub formă de hidroxizi.

— Pentru că microelectroliza s-a făcut direct în sistemul heterogen precipitat-soluție, s-a folosit pentru agitarea puternică a întregului volum de soluție și a precipitatului gelatinos de hidroxizi, agitatorul de sticlă.

— S-a depus cantitativ prin microelectroliză urme de metale, cum ar fi: Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ etc., lângă un precipitat foarte abundent de Fe(OH)₃, Al(OH)₃ etc., între care există un raport de 1 : 2.000—10.000.

— Cd²⁺, care n-a fost găsit în solurile analizate, a fost introdus în unele probe din determinările pe soluțiile de sol înaintea microelectrolizei și regăsit cantitativ la dozare. De aceea credem că atunci când se află în sol în concentrații asemănătoare se poate determina în modul arătat.

— După concentrarea microelementelor din soluțiile de sol prin microelectroliză, se pot alege în funcție de elementele extrase diferite metode de dozare.

— Concordanța între determinările efectuate folosind diferite metode de concentrare a microelementelor, cum ar fi: extracția cu ditizonă în CHCl_3 , microelectroliza și microelectroliza internă, precum și depunerea cantitativă a Cd^{2+} , arată că metoda de concentrare folosită de noi este corespunzătoare.

— Față de metoda concentrării microelementelor prin extracție cu ditizonă, concentrarea prin microelectroliză reduce unele operațiuni și nu necesită reactivi speciali cum este ditizona, care are dezavantajele arătate.

Catedra de chimie anorganică și analitică
Universitatea „V. Babeș”

BIBLIOGRAFIE

1. Agrohimeskie metodî isledovania pociv, Ac. Nauc. S.S.S.R., 1954, II.
Blanc E., *Handbuch der Bodenlehre*, 1931.
Bömer A., Juckenack A. și Tillmans J., *Handbuch der Lebensmittelchemie*, I—IX, 1933—1942.
Klein G., *Handbuch der Pflanzenanalyse*, 1932.
2. Arinushkina Je. W. Macarowa A. J., C. 1954, 49, p. 11. 280.
Barnes H., Ch. Abs., 1951, 13, p. 5567.
Bernard E. Saltzman, C. 1954, 23, p. 5132.
Bertrand G. și Mokragnatz M., Bull. Soc. Ch. Fr., 1923, 33, p. 1539.
Braadlie O. și Bergh H., C. 1943, II, p. 345.
Caroling H. și Miller J., Ing. Eng. Chem. Anal. Ed., 1941 13, p. 145—149.
Gad Georg și Naumann Käte, C. 1939, I, p. 4101.
Hibbard P. L., C. 1938, I, p. 381.
Korol S. S., C. 1940, II, p. 2950.
Morgan F. M., C. 1939, I, p. 1840.
Nichols M. L. și Rogers L. H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1944 16, p. 137—140.
Oertel A. C., C. 1937, II, p. 461.
Parks R. W., Hood S. L. și Hurwitz C., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1943, 15, p. 527—533.
Reed J. P. și Cummings R. W., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1941, 13, p. 124—127.
Robinson L. Kenneth, C. 1940, I, p. 258.
Schmitt Frida și Basse Walter, C. 1940, I, p. 258.
Schwaibold J., C. 1942, II, p. 2623.
Stout P. R., Lévy J. și Williams L. C., Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie, 1938, 10, p. 129—135.
Zak Josef, C. 1942, II, p. 2325.
Wark I. W., C. 1956, I, p. 217.
3. Babko K. A. și Pilipenko T. A., *Kolorimetriceskii analiz.*, 1951.
Charlot G. și Bézier D., *Analyse quantitative minérale*, 1955.
Fischer Hellmut și Leopoldi Grete, C. 1940, II, p. 2348.
Kolthoff M. I. și Sandell E. B., C. 1941, II, p. 3025.
Reith F. J. și C. P. van Dijk, C. 1940, II, p. 1906; p. 2188.
Sandell E. B., *Colorimetric determination of traces of Metals*, 1950, vol. III.
4. Băjescu N. și Moruzov I., *Rev. Chim.*, 1955, 12, p. 670.
5. Bobko E. V., *Agrohimeskie metodî isledovania pociv*, Ac. Nauc. S.S.S.R. 1954, II.
6. Bock R. și K. G. Hackstein, *Z. analyt. Chem.*, 1953 138, p. 339.

7. Bogg H. M. și Ab'en A. O., *Ind. Eng. Chem, Anal, Ed.*, 1936, 8, p. 97.
8. Caldwell E. W. și Mc. Leod K. W., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937, 9 p. 530—532.
9. Dijk C. P. van, C. 1940, II, p. 2188.
10. Duca A. și Stănescu D., *Studii și Cercetări Științifice Cluj (sub tipar)*.
11. Duca A. și Bednar V., în acest buletin.
12. Facsko G., *Studii și Cercetări Științifice, Timișoara*, 1955.
13. Hemmler F. și Pfeninberger R., *Microchimie*, 1938, 25, p. 208—216.
14. Hibbard P. L., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, 10, p. 615—618.
15. Lindsey A. G., *Analist.*, 1938, 63, p. 159—162.
16. Lingane J. J., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1944, 16, p. 147—152.
17. Lingane J. J. și Meites L., *Anal. Chem.*, 1947 19, p. 159—161.
18. Lurie J. J. și Troitzkaja M. I., *Z. Anal. Chem.*, 1937, 107, p. 34.
19. Lurie J. J. și Ginsburg L. B., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, 10, p. 201—205.
20. Lux H., *Z. anorg. Chem.*, 1935, 226, p. 1—20.
21. Osterberg A. E. și Green W. S., *J. biol. Chem.*, 1944, 155, p. 513.
22. Raeder M. G. și Kyllingstad O. S., *Mikrochimie, Mikrochimica Acta*, 1939, 27, p. 112—117.
23. Sandell E. B., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937, 9, p. 464—469.
24. Sannié C. și Poremski V., *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1939, 6, p. 1401—10.
25. Schaikind P. S., C. 1939, II, p. 3318.
26. Vinogradov P. A., *Agrohimiceskie metodî isledovania pociv. Moscova*, 1954, p. 246.
27. Voříšková M., C. 1942, I, p. 3073.
28. Wenger P., Cimerman C. și Tschannun G., *Mikrochimie Acta*, 1937, I, p. 51—54.

ДОЗИРОВКА НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ
ПОЧВЫ (Cu, Cd, Ni, Co, и Zn), ПРИМЕНЯЯ МИКРОЭЛЕКТРОЛИЗ
КАК СРЕДСТВО КОНЦЕНТРАЦИИ

(Краткое содержание)

Рассматриваются те методы концентрации, которые больше всего употреблены в дозировке микрокомпонентов из разных материалов. Образуются осадки путем микроэлектролиза следующих элементов: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , и Zn^{2+} в концентрации порядка $\gamma/\text{мл}$. из растворов для сравнения и из полученных растворов после разложения почвы.

Дается метод дозировки некоторых микроэлементов из почвы (Cu, Cd, Ni, Co, и Zn) употребляя микроэлектролиз, как средство концентрации.

DOSAGE DE QUELQUES ÉLÉMENTS DU SOL (Cu, Cd, Ni, Co et Zn)
A L'AIDE DE LA MICROÉLECTROLYSE COMME MOYEN
DE CONCENTRATION

(Résumé)

L'article expose les méthodes de concentration le plus souvent employées dans le dosage des microcomposants de divers matériaux. On effectue les dépôts, par microélectrolyse des éléments: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} en concentrations d'ordre γ/ml , dans les solutions de comparaison et dans les solutions obtenues après désagrégation du sol. On donne une méthode de dosage de quelques microéléments du sol (Cu, Cd, Ni Co et Zn), en utilisant la microélectrolyse comme moyen de concentration.

REAȚII FOTOCHIMICE ÎN SERIA DERIVAȚILOR
o. NITROBENZILIDENACETALILOR (XVII)¹ (Completări la nota XV)²

DE

Acad. I. TĂNĂSESCU, M. IONESCU și S. MAGER

*Comunicare prezentată în sesiunea științifică din 14–16 dec. 1956
a „Universităților „V. Babeș” și „Bolyai”*

În prezenta lucrare se revine asupra unor afirmații făcute anterior² relativ la transformările suferite de acetobromglucoză la încălzire, în soluție benzenică, în prezența acetatului de mercur, când se susținea că se formează un octa-acetil-dizaharid, cu punct de topire 130° optic inactiv, de tip trehalozic și care prin dezacetilare ar da un dizaharid cu punct de topire 90° (descompunere la 110°) de asemenea optic inactiv.

Formarea dizaharidului octaacetilat a fost susținută pe de o parte sprijinită de rezultatele analizei elementare, iar pe de altă parte pentru că la obținerea sa s-a folosit o metodă clasică³ pentru prepararea dizaharidelor.

Pentru a elucida constituția substanței cu punct de topire 130° am socotit ca fiind absolut necesar să-i determinăm greutatea moleculară.

Cu ajutorul metodei crioscopice, folosind ca solvent benzenul, valorile obținute tind către 600 (474, 493, 560), întrebuițind dibrometanul ca solvent, valorile găsite oscilă între 500 și 700 (491, 555, 722).

Aplicând metoda Rast. întrebuițind comforul ca solvent, am obținut valori care depășesc cu puțin cifra 300 (326). Observăm că amestecul de substanță și camfor, la temperatura la care se topește, începe să se descompună, înegrindu-se. Din această cauză probele nu pot fi considerate concludente.

După cum se vede, datele obținute prin metoda crioscopică sînt foarte neconcordante oscilînd între 300 și 700 în funcție de solventul utilizat, dar chiar determinările făcute cu același solvent dau valori mult diferențiate între ele.

Socotind neconcludente aceste rezultate am recurs la metoda Barger⁴ pentru determinarea greutății moleculare, metodă pe care am verificat-o cu ajutorul unei substanțe cunoscute și anume penta-acetilglucoza, față de soluții etalon de azobenzen, solvent fiind acetona.

Rezultatele ce am obținut au fost foarte bune și am aplicat această metodă la presupusa octaacetiltrehaloză (P. T. 130°) făcînd mai întîi pentru orientare măsurători cu o serie de soluții etalon de azobenzen în acetonă de normalități mult diferite. Constatînd că echilibrul osmotic se stabilește între soluțiile 0,1 și 0,2 n. am preparat o serie de soluții etalon cu intervale mult mai restrînse. În urma măsurătorilor s-a putut preciza că o soluție 4,17% din substanța cu punct de topire 130° în acetonă este în echilibru osmotic cu o soluție de azobenzen în acetonă 0,1 sau 0,11 n. Valorile obținute pentru greutatea moleculară sînt 417,5 respectiv 379,5 a căror medie este 398,5.

Din aceste determinări rezultă o greutate moleculară în jur de 400 și nicidecum în jur de 700 cît ar trebui să fie în cazul unei octaacetiltrehaloze.

În urma acestor constatări și țînînd seama de rezultatele analizei elementare, cît și de punctul de topire al substanței, am putut preciza că acetatul de mercur, chiar în soluție de benzen anhidru, are acțiune acetalantă asupra acetobromglucozei, substituind bromul cu O-acetil, căci substanța ce am izolat nu este altceva decît pentaacetylglucoza.

De fapt această acțiune a acetatului de mercur sau a acetatului de argint asupra zaharurilor acetohalogenate este cunoscută în literatură^{5, 6, 7, 8} însă în toate cazurile menționate se lucrează în prezența unui solvent polar. Mai mult, în reacțiile cu acetat de mercur benzenul este socotit ca solvent indiferent^{3, 6, 9}.

Așa dar, acetobromglucoză reacționează cu acetatul de mercur și în soluție de benzen anhidru, în care caz randamentul cu care se obține pentaacetylglucoza nu depinde de cantitatea de acetat de mercur ca în cazul în care se studiază formarea fenilglucosizilor⁶.

Acest fapt nu l-am putut preciza anterior² din cauză că valorile procentuale de carbon și hidrogen teoretice a octaacetiltrehalozei și pentaacetylglucozei sînt foarte apropiate între ele, intrînd în limita erorilor experimentale.

În adevăr octaacetiltrehaloza are valorile teoretice: C% 49,55 H% 5,64 iar pentaacetylglucoza are valorile: C% 49,21 H% 5,68.

Valorile experimentale obținute de noi la analiza substanței cu punct de topire 130° intră între aceste limite (C% 49,30; 49,61; 49,63; 49,21; 49,35. H% 5,62; 5,95; 5,92; 5,76; 5,80).

Eroarea inițială² provine deci din faptul că am atribuit structura dizaharidică unei combinații fără măsurători de greutate moleculară.

În ceea ce privește dezacetilarea presupusei octaacetiltrehaloze² aflîndu-ne în cazul acțiunii alcoolatilor de sodiu asupra pentaacetylglucozei¹⁰ substanța higroscopică² cu punct de topire 90° izolată nu este altceva decît o glucoză care în parte conține combinații moleculare ale acetatului de sodiu cu pentaacetylglucoza.

BIBLIOGRAFIE

1. Nota XVI. I. Tănăsescu și C. Costache, *Buletin științific*, seria Mat. fizică chimie, București, 1950, 2, nr. 10, p. 799.
2. I. Tănăsescu și M. Ionescu, *Bull. Soc. chim. France*, 1940, seria 5, 7, p. 90.
3. Geza Zemplen, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1930, 63, p. 1820.
4. Pregl-Roth, *Quantitative organische Mikroanalyse*, ed. a 5-a, Viena, Ed. Springer, 1947, p. 297.
5. W. Koenigs și E. Knorr, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1901, 34, p. 963.
6. Geza Zemplen și Zoltan Szomolyai Nagy, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1930, 63, p. 368.
7. Geza Zemplen și Arpad Gerecs, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1931, 64, p. 1548.
8. Tollens Elsner, *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*, ed. a 4-a, Leipzig, Ed. J. Ambrosius Barth, 1935, p. 226.
9. Geza Zemplen și A. Gerecs, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1930, 63, p. 2720.
10. Geza Zemplen și Alfons Kunz, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1925, 56, p. 1705.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ДЕРИВАЦИОННОМ
ВЫПУСКЕ О. НИТРОБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТАЛИЛОВ (XVII)
(ДОБАВЛЕНИЕ К ЗАМЕТКЕ XV).

(Краткое содержание)

В одной из предыдущих работ указывалось, что действием ртутной уксусно-кислой соли на уксусно-кислую бромглюкозу в бензоловой среде получается вещество, имеющее точку плавления 130° , которое при экспериментальных условиях, а также аналитических данных, принимает строение одного октаацетилатового дисахарида.

Ввиду того, что установленный молекулярный вес в настоящей работе приводит к количественному определению одного пентаацетилатового моносахарида, работа была дополнена, где доказывалось, что в действительности и в этих условиях получают пентаацетилглюкозу, хотя работа ведется в ангидридной среде.

Все остальные замечания, сделанные раньше, совпадают с этим фактом.

REACTION PHOTO-CHIMIQUES DANS LA SÉRIE DES DÉRIVÉS
DES *o.* NITROBENZYLIDENACÉTATES (XVII)(Compléments à la note XV²)

(Résumé)

Dans un travail antérieur² nous avons montré que par l'action de l'acétate de mercure sur l'acétobrome glucose en milieu de benzène anhydre, on obtient une substance ayant le point de fusion à 130°, à laquelle — vu les conditions expérimentales et les données analytiques — nous avons attribué la constitution d'un dissaccharide octoacétylé.

Etant donné que le poids moléculaire déterminé dans le présent travail conduit à des valeurs correspondant à un monosaccharide pentaacétylé, nous avons reconsidéré le travail antérieur et démontré que dans ces conditions, bien que l'on travaille en milieu anhydre, on obtient en réalité le pentaacétylglucose.

Toutes nos observations antérieures sont en concordance avec ce fait.

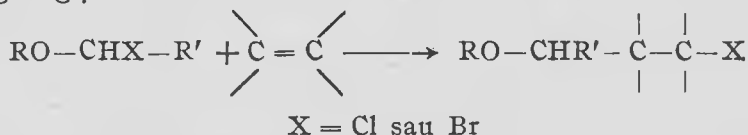
CONTRIBUȚII LA STUDIUL REACȚIEI ETERILOR α -HALOGENAȚI II. ADIȚIA ETERILOR CLORMETILICI LA ETILENE CLORURATE

DE

BALOG ANTAL și BINDÁ CZ LAJOS

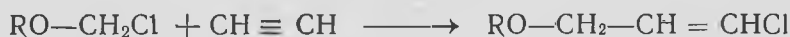
*Lucrare prezentată la sesiunea științifică din 15 iunie 1957, a tinerelor cadre
didactice de la Universitatea „Bolyai”*

Datorită mobilității atomilor de halogeni activați de către o grupă alcoxi, eterii halogenați în poziția α se pot adăuga ușor la legătura olefinică $C = C$.



Reacția este accelerată de către halogenurile de metal folosite în general drept catalizatori în reacția Friedel-Crafts.

Intr-o notă anterioară² s-a arătat că în prezența clorurii de aluminiu anhidre eterii clormetilici reacționează în mod analog și cu acetilena:



În lucrarea de față s-au studiat reacțiile de adădire a eterilor clormetilici la etilene clorurate. În legătură cu aceste reacții am găsit în literatură o singură indicație. Într-un patent suedez³ se menționează faptul că în prezența catalizatorului $SnCl_4$, la o presiune de cca. 8 atm. (la 55–60°), eterul clormetilmelic dă cu clorura de vinil 3-metoxi-1,1-diclorpropan:



¹ Aceste experiențe datează din anul 1954. Între timp Freidlina și colaboratorii au publicat (5) prepararea, pe o cale diferită de a noastră, a 3-metoxi-1, 1, 1, 2-tetraclorpropanului și a 3-metoxi-1, 1, 1, 2, 2-pentaclorpropanului, de asemenea dehidroclorurarea 3-metoxi-1, 1, 1, 2-tetraclorpropanului, care a fost executat și de noi. Constantele fizice determinate de noi sînt în concordanță cu cele indicate în lucrarea susmenționată (5).

Noi am studiat comportarea eterului clormetilmetilic față de dicloretilenă, tricloretilenă și tetracloretilenă, precum și reacția eterului clormetilmetilic cu tetracloretilena. Reacțiile au fost efectuate în prezența catalizatorului de AlCl_3 , fără solvenți.

Eterul clormetilmetilic reacționează cu dicloretilena conform așteptărilor și se formează 3-metoxi-1,1,2-triclorpropan:



Studiind influența raportului cantitativ dintre eterul clormetilmetilic și dicloretilenă asupra desfășurării reacției, s-a constatat faptul că un exces de dicloretilenă influențează în mod favorabil randamentul (vezi tabelul).

Pentru structura acestei combinații pledează faptul că prin dehalogenare cu pulbere de zinc în acid acetic glacial se obține 3-metoxi-1-clorpropena-1:



Această combinație a fost obținută deja de noi prin adiția eterului clormetilmetilic la acetilenă².

Sub acțiunea hidroxidului de potasiu în alcool metilic, 3-metoxi-1,1,2-triclorpropanul pierde o moleculă de HCl . Ca produs principal se obține 3-metoxi-1,1-diclorpropena-1, cunoscută deja în literatură, dar preparată pe o altă cale. Se scindează deci în primul rând atomul de clor, legat de atomul de carbon 2.

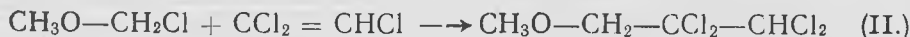


Reacția eterului clormetilmetilic cu tricloretilena are loc cu un randament mai mare, decât cea cu dicloretilena. Pe baza analizei elementare și pe baza refracției moleculare, produsul obținut s-a dovedit a fi metoxitetraclorpropan, conform așteptărilor. Structura acestei combinații a fost demonstrată în felul următor:

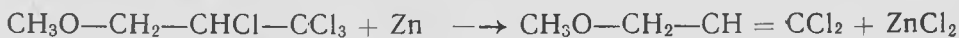
Adiția poate avea loc pe următoarele două căi:



sau

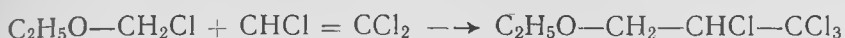


Între structurile I și II am putut alege pe baza rezultatului dehalogenării produsului cu pulbere de zinc în acid acetic glacial. Pe baza analizei elementare și a constantelor fizice, eterul dihalogenat nesaturat astfel obținut s-a dovedit a fi identic cu combinația obținută mai sus prin dehidroclorurarea 3-metoxi-1,1,2-triclorpropanului. Formarea 3-metoxi-1,1-diclorpropenei-1 prin dehalogenarea metoxitetraclorpropanului (obținut prin adiția eterului clormetilmetilic la tricloretilena) poate fi interpretată numai admitând structura I:



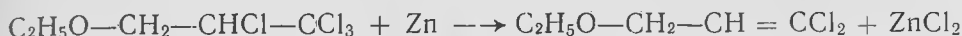
Substanța obținută este deci 3-metoxi-1,1,1,2-tetraclorpropan.

Eterul clorometilic reacționează cu tricloretilena în mod analog cu reacția eterului clormetilmetilic:

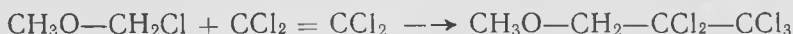


Reacția poate fi realizată însă numai la temperaturi mai joase și în prezența unei cantități mai mari de catalizator. Randamentul este de numai 25%, față de 60% care poate fi realizat în cazul eterului metilic.

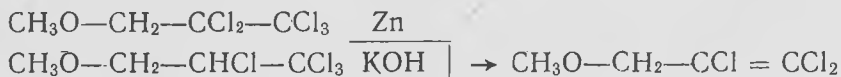
Structura produsului a fost demonstrată tot prin dehalogenare. În urma acestei reacții de dehalogenare se formează 3-etoxi-1,1-diclorpropena-1, combinație cunoscută deja din literatură (4a), dar obținută pe o altă cale:



Dintre etilenele halogenate, reactivitatea cea mai redusă o are tetracloretilena. În prezența clorurii de aluminiu, această combinație reacționează cu eterul clormetilmetilic dând 3-metoxi-1,1,1,2,2-pentaclorpropan, dar cu un randament mic:



Structura produsului o demonstrează faptul că prin dehalogenare cu pulbere de zinc se obține aceeași metoxitriclorpropenă, ca la dehidroclorurarea 3-metoxi-1,1,1,2-tetraclorpropanului¹.



PARTEA EXPERIMENTALĂ

Adiția eterilor clormetilici.

La efectuarea reacțiilor de adiție a eterilor clormetilici s-a folosit metoda generală de mai jos. Reacțiile au fost conduse în condiții anhidre. La amestecul format din clorura de aluminiu și componentul de etilenă s-a adăugat eterul clormetilic. În timpul adăugării, amestecul a fost răcit și agitat. S-a încălzit apoi pe baie de apă timp mai îndelungat (în așa fel ca să nu aibă loc degajare de HCl). Produsul de reacție a fost turnat pe gheață pisată, stratul organic a fost separat, spălat cu o soluție de hidrocarbonat de sodiu, apoi cu apă, a fost uscat pe clorură de calciu și a fost fracționat.

3-Metoxi-1,1,2-triclorpropan.

Substanțe de plecare: 48,3 g (0,6 mol) eter clormetilmetilic, 193,8 g (2 mol) dicloretilenă și 16 g (0,12 mol) clorură de aluminiu anhidră. Temperatura reacției: slabă fierbere. Timpul reacției: 8—10 ore. Randament: 41,5%.

Pf. 69—70/13 mm, $D_4^{22,5}$ 1,3404, $n_D^{22,5}$ 1,4690.

Calculat pentru $C_4H_7OCl_3$: $RM_D = 36,92$

Găsit: $RM_D = 36,89$

Calculat pentru $C_4H_7OCl_3$:

C = 27,07 %, H = 3,97 %, Cl = 59,95 %.

Găsit: C = 26,98 %, H = 4,07 %, Cl = 59,44 %.

27,10 % 3,92 %

NOTĂ: Rezultatele obținute în diferite condiții experimentale se văd în tabelul anexat.

T A B E L

Expe- riență	CH_3OCH_2Cl : $CHCl=CHCl$: $AlCl_3$ raportul molecular	Randament
1	12,5 : 5 : 1	14
2	5 : 5 : 1	20,5
3	5 : 10 : 1	30
4	5 : 16,6 : 1	41,5

3-Metoxi-1,1,1-tetraclorpropan.

Substanțe de plecare: 20,1 g (0,25 mol) eter clormetilmetilic, 131,4 g (1 mol) tricloretilenă și 6,7 g (0,05 mol) clorură de aluminiu anhidră. Temperatura reacției: 55—65°. Timpul reacției: 6—8 ore. Randament: 60%.

Pf. 77—77,8/14 mm. D_4^{22} 1,4534, n_D^{22} 1,4844.

Calculat pentru $C_4H_6OCl_4$: $RM_D = 41,78$

Găsit: $RM_D = 41,74$

Calculat pentru $C_4H_6OCl_4$: C = 22,67 %, H = 2,85 %.

Găsit: C = 22,68 %, H = 2,85 %.

3-Etoxi-1,1,1-tetraclorpropan.

Substanțe de plecare: 61 g (0,65 mol) eter clormetiletilic, 263 g (2 mol) tricloretilenă și 86,7 g (0,65 mol) clorură de aluminiu anhidră. Temperatura reacției: 35°. Timpul reacției: 24 ore. Randament: 25%.

Pf. 88,3.—89,3/15,5 mm, D_4^{22} 1,385, n_D^{22} 1,4784.

Calculat pentru $C_5H_8OCl_4$: $RM_D = 46,40$.

Găsit: $RM_D = 46,21$.

Calculat pentru $C_5H_8OCl_4$: C = 26,58 %, H = 3,57 %.

Găsit: C = 26,40 %, H = 3,36 %.

3-Metoxi-1,1,1,2,2-pentacloropropan.

Substanțe pe plecare: 26,8 g (0,33 mol) eter clormetilmetilic, 110,4 g (0,66 mol) tetracloretilenă și 44,4 g (0,33 mol) clorură de aluminiu anhidră. Temperatura reacției: 35—42°. Timpul reacției: 24 ore. Randament: 10,5%.

Pf. 100—101,5/14 mm. D_4^{21} 1,579, n_D^{21} 1,5069.

Calculat pentru $C_4H_5OCl_5$ $RM_D = 46,65$.

Găsit: $RM_D = 46,43$.

Calculat pentru $C_4H_5OCl_5$: C = 19,50%, H = 2,05%.

Găsit: C = 19,59%, H = 2,06%.

Dehalogenare și dehidroclorurare.

S-a urmărit următoarea metodică generală:

Dehalogenare. Amestecul format din pulbere de zinc și acid acetic glacial se așează într-un balon cu fund rotund prevăzut cu un refrigerent cu reflux și se adăugă amestecului componentul halogenat. După desfășurarea reacției vehemente, amestecul se fierbe pe baie de ulei timp de 2—3 ore. Produsul se distilă cu vapori de apă și distilatul se neutralizează cu hidroxid de sodiu. După separarea stratului organic, partea apoasă se extrage cu eter. Părțile organice unificate se usucă pe clorură de calciu și după îndepărtarea solventului se fracționează.

Dehidroclorurare. Într-un balon cu fund rotund prevăzut cu refrigerent cu reflux, la soluția concentrată în alcool metilic (etilic) a 1,2 moli hidroxid de potasiu, s-a adăugat picătură cu picătură 1 mol component halogenat. Amestecul de reacție se lasă să stea timp de 20—24 ore, se diluează cu apă, se separă stratul organic, se usucă pe clorură de calciu și se fracționează.

3-Metoxi-1-clorpropenă-1.

Substanțe de plecare: 31 g 3-metoxi-1,1,2-tricloropropan, 60 g pulbere de zinc și 150 ml acid acetic glacial. Randament: 65—70%. Pf. 107—110, D_4^{22} 1,039, n_D^{22} 1,4325.

Calculat pentru C_4H_7OCl : $RM_D = 26,72$.

Găsit: $RM_D = 26,66$.

Calculat pentru C_4H_7OCl : Cl = 33,28%.

Găsit: Cl = 33,13%.

3-Metoxi-1,1-diclorpropenă-1.

a. — *Prin dehalogenare.* Substanțe de plecare: 14,8 g 3-metoxi-1,1,1,2-tetracloropropan, 18,3 g pulbere de zinc și 45 ml acid acetic glacial. Randament: 75%.

Pf. 131,5—133, D_4^{22} 1,215, n_D^{22} 1,4560.

Calculat pentru $C_4H_6OCl_2$: $RM_D = 31,58$.

Găsit: $RM_D = 31,54$

Calculat pentru $C_4H_6OCl_2$: C = 34,07%, H = 4,29%.

Găsit: C = 33,98%, H = 4,44%.

b. — *Prin dehidroclorurare*. Substanțe de plecare: 16 g 3-metoxi-1,1,2-triclorpropan, 6,1 g hidroxid de potasiu și 25 ml alcool metilic. Rândament: 50%.

Pf. 131,5—133,5, D_4^{22} 1,220, n_D^{22} 1,4570.

Calculat pentru $C_4H_6OCl_2$: $RM_D = 31,58$.

Găsit: $RM_D = 31,48$.

Calculat pentru $C_4H_6OCl_2$ Cl = 50,29%.

Găsit: Cl = 50,45%.

3-Etoxi-1,1-diclorpropenă-1.

Substanțe de plecare: 10,8 g 3-etoxi-1,1,1,2-tetraclorpropan, 12,5 g pulbere de zinc și 28 ml acid acetic glacial. Rândament: 70—75%.

Pf. 149,5—150,3, D_4^{22} 1,156, n_D^{22} 1,4536.

Calculat pentru $C_5H_8OCl_2$: $RM_D = 36,20$.

Găsit: $RM_D = 36,29$.

Calculat pentru $C_5H_8OCl_2$ Cl = 45,74%.

Găsit: Cl = 45,86%.

3-Metoxi-1,1,2-triclorpropenă-1.

a. — *Prin dehalogenare*. Substanțe de plecare: 3,5 g 3-metoxi-1,1,1,2,2-pentaclorpropan, 3,7 g pulbere de zinc și 10 ml acid acetic glacial. Rândament: 71%.

Pf. 32,5—33/4 mm, D_4^{21} 1,384, n_D^{21} 1,4865.

Calculat pentru $C_4H_5OCl_3$: $RM_D = 36,45$.

Găsit: $RM_D = 36,43$.

Calculat pentru $C_4H_5OCl_3$: Cl = 60,62%.

Găsit: Cl = 60,47%.

b. — *Prin dehidroclorurare*. Substanțe de plecare: 20,3 g 3-metoxi-1,1,1,2-tetraclorpropan, 6,1 g hidroxid de potasiu și 25 ml alcool metilic. Rândament: 80%.

Pf. 32—32,5/4 mm, D_4^{21} 1,3835, n_D^{21} 1,4867.

Calculat pentru $C_4H_5OCl_3$: $RM_D = 36,45$.

Găsit: $RM_D = 36,47$.

Calculat pentru $C_4H_5OCl_3$: C = 27,38%, H = 2,87%.

Găsit: C = 27,57%, H = 2,86%.

BIBLIOGRAFIE

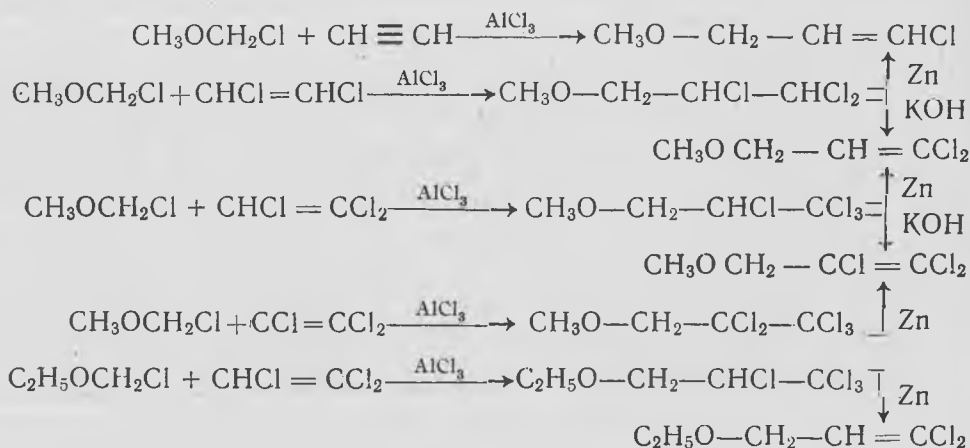
1. F. Straus, W. Thiel, *Liebigs Ann. Chem.* 525. 151—182 (1936)
C. D. Nenițescu, V. Przemetzki, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 69. 2706 (1936), 74. 676 (1941)
2. A. Balog, L. Bindăcz, Contribuții la studiul reacției eterilor α — halogenați. I. Adiția eterilor clormetilici la acetilena. *Studii și cercetări de chimie Cluj*. Sub tipar.
3. *C.* 1950. I. 1033.
4. a. *C. A.* 47. 142 i. (1953)
b. A. N. Nesmeanov, L. I. Zaharchin, V. N. Cost, R. H. Freidlina, *Izv. Acad. Nauč. SSSR. O. H. N.* 1954. 258.
5. R. H. Freidlina, V. N. Cost, A. N. Nesmeanov, *Izv. Acad. Nauč. SSSR. O.H.N.* 1955. 233.

ВКЛАД В ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ α -ГАЛОИДНЫХ ЭФИРОВ.
II. РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ХЛОР-МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
К ХЛОРИСТЫМ ЭТИЛЕНАМ

(Краткое содержание)

Авторы изучали поведение хлорметил-метилового эфира в отношении к дихлористому, трихлористому и тетрахлористому этиленам, а также хлорметил-этилового эфира в отношении к трихлористому этилену. Все реакции были произведены в присутствии алюминиево-хлористого катализатора без растворителя. В результате получились следующие химические соединения: 3-метокси-1, 1, 2-трихлорпропан, 3-метокси-1, 1, 1, 2-тетрахлорпропан, 3-метокси-1, 1, 1, 2, 2-пентахлорпропан и 3-этокси-1, 1, 1, 2-тетрахлорпропан. Для доказательства их строения эти химические соединения были дегалогенизированы цинком в ледяной уксусной кислоте. Полученные ненасыщенные галоидные эфиры были синтезированы и другим путём, и были отождествлены на основании анализов и известных в литературе физических констант. Так, путём дегалогенизации 3-метокси-1, 1, 2-трихлорпропана получился 3-метокси-1-хлорпропен-1, который авторы раньше получили присоединением хлорметил-метилового эфира к ацетилену. Из 3-метокси-1, 1, 1, 2-тетрахлорпропана путём дегалогенизации цинком авторы получили 3-метокси-1, 1-дихлорпропен-1. Это же химическое соединение было получено дегидро-хлорированием 3-метокси-1, 1, 2-трихлорпропана. Путём реакции дегалогенизации, доказывавшей строение 3-метокси-1, 1, 1, 2, 2-пентахлорпропана, был получен тот же продукт (3-метокси-1, 1, 2-трихлорпропен-1),

который можно получить дегидро-хлорированием 3-метокси-1, 1, 2-тетрахлорпропана. Наконец, путём дегалогенизации 3-этокси-1, 1, 2-тетрахлорпропана цинком, авторы пришли к знакомому в литературе 3-этокси-1, 1-дихлорпропану-1. Вышеуказанные реакции могут быть представлены следующей схемой:

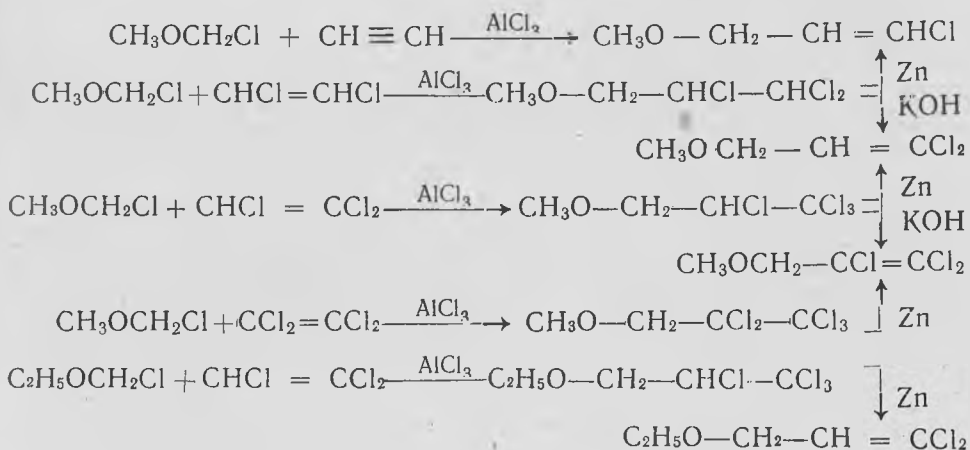


CONTRIBUTIONS A L'ETUDE DE LA RÉACTION DES ÉTHERS HALOGÉNÉS. II. ADDITION DES ÉTHERS CHLORMÉTHYLIQUES A DES ÉTHYLÈNES CHLORURÉS

(Résumé)

On a étudié le comportement de l'éther chlorméthylméthyle à l'égard du di-, tri- et tetrachloréthylène et le comportement de l'éther chlorméthyléthyle à l'égard du trichloréthylène. Les réactions ont été exécutées sans solvant, en présence du catalyseur AlCl_3 . De ces réactions ont résulté les combinaisons suivantes: le 3-méthoxy-1,1,2-trichlorpropane, le 3-méthoxy-1,1,1,2-tetrachlorpropane, le 3-méthoxy-1,1,1,2,2-pentachlorpropane et le 3-éthoxy-1,1,1,2-tetrachlorpropane. Afin de démontrer leur structure, ces combinaisons ont été déhalogénées avec de la poudre de zinc dans l'acide acétique glacial. Les éthers halogénés non saturés obtenus par suite de ces réactions ont été préparés aussi par d'autres voies; ils ont été identifiés sur la base de leurs constantes physiques connues dans la littérature et de leur analyse. Par la déhalogénéation du 3-méthoxy-1, 1, 2-trichlorpropane a été obtenue la 3-méthoxy-1-chlorpropène-1, obtenue auparavant par addition de l'éther chlorméthylméthyle

à l'acétylène. A partir du 3-méthoxy-1,1,2-tétrachlorpropane nous avons abouti, par déhalogénéation avec du zinc, à la 3-méthoxy-1, 1-dichlorpropène-1. La même combinaison a été encore préparée par la déhydrochloruration du 3-méthoxy-1,1,2-trichlorpropane. Au moyen de la réaction de déhalogénéation ayant pour but de démontrer la structure du 3-méthoxy-1, 1,1,2,2-pentachlorpropane, on a abouti au même produit (3-méthoxy-1, 1,2 pentachlorpropane-1), qu'on obtient aussi par la déhydrochloruration du 3-méthoxy-1,1,1,2-tétrachlorpropane. Enfin, par la déhalogénéation du zinc du 3-méthoxy-1,1,1,2-tétrachlorpropane on a obtenu la 3-éthoxy-1, 1-dichlorpropène-1, connue dans la littérature. Ces résultats peuvent être représentés au moyen du suivant schéma:



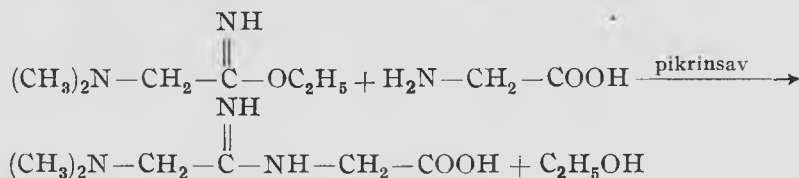


ADALÉKOK A PEPTIDEK SZINTÉZISÉHEZ (II.)
NÉHÁNY ÚJ N-FTALIL- ÉS N-SZUKCINIL- α -AMINOSAVNITRIL
ÉS DIPEPTIDNITRIL SZINTÉZISE

BALOG A., VARGHA J. és BALÁZS I.

Bemutatva a „V. Babeş” és a „Bolyai” egyetem 1956. XII. 15-i tudományos ülészakán

Előző közleményünkben (1) rámutattunk arra, hogy megkíséreljük az N-acilezett aminosavak iminoészter származékai útján peptid-szintézist megvalósítani. Ilyen irányú kísérletekkel Baksejev és Gavrilov (2) szovjet szerzők is foglalkoztak egy 1952-ben megjelent közleményükben. Ők dimetilamino-acetiminoészter útján állítottak elő néhány di-, tri- és tetra-peptid analógot, az alábbiak szerint:

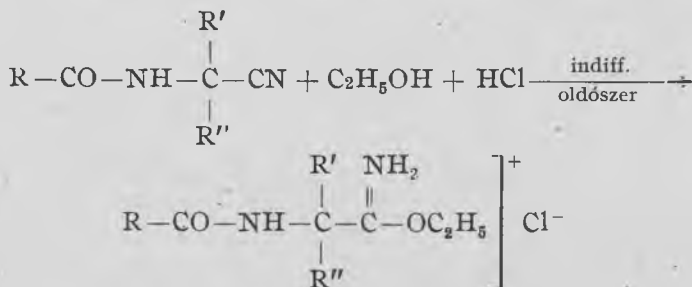


Fentivel analóg amidint sikerült előállítani úgy is, hogy a glikokoll helyett glicilglicint, vagy d,l-alanilglicilglicint alkalmaztak. Ez a módszer azonban nem teszi lehetővé a peptidlánc tetszőleges nyújtását; a peptidlánc továbbépítése ugyanolyan nehézségekbe ütközik, mint a többi ismert módszernél. Másrészt e módszert csak az N-dimetilaminoacetiminoészter-diklórhidrát esetében sikerült alkalmazni, melyből a megfelelő amidint pikrát alakban izolálták. Sikertelenek voltak azok a kísérletek is, melyek a primér aminocsoportot tartalmazó aminosav-iminoészterek amidinné való átalakítását célozták. Ezek az iminoészterek ugyanis diklórhidrát alakban keletkeznek, az amidin képződéséhez pedig szükség lenne az egyik sósav molekula eltávolítására. Ez azonban a szerzőknek nem sikerült.

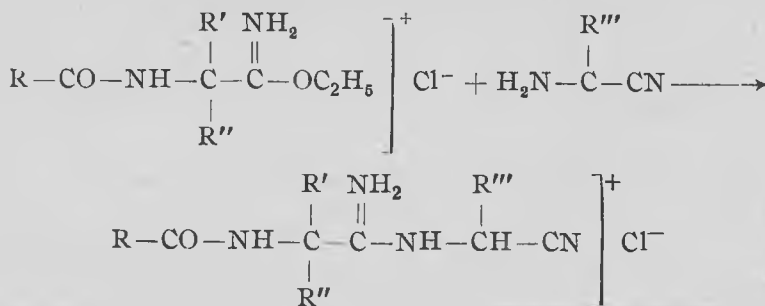
Célszerűbbnek látszik tehát a peptidlánc felépítésének kiinduló anyagául szolgáló iminoészter primér aminocsoportjának megvédése olyan acilcsoporttal, melyet a peptidlánc kialakítása után könnyen el lehet távolítani anélkül, hogy a peptidkötés széthasadna. Ilyen célból Bergmann, Zervas (3) javaslatára a karbobenzoxi-csoportot, Sheehan és Frank (4)

javaslatára pedig a ftálilcsoportot stb. alkalmazzák. A karbobenzoxi-csoportot hidrogénezéssel, a ftálil-csoportot pedig hidrazinhidráttal enyhe körülmények között lehet lehasítani.

Az irodalomban ismertek egyes N-acilezett aminosav-iminoészterek, melyeket főként a Pinner (5) és Freudenberg (6) által megadott módszerrel, N-acilezett aminonitrilekből állítottak elő, az alábbiak szerint.



Ha már most a Baksejev- és Gavrilov-féle amidinszintézisben az aminosavak helyett — az irodalomban jól ismert — aminonitrileket alkalmazzuk, várható, hogy az utóbbiak amidinjét nyerjük. Ezeket az amidineket a dipeptidek olyan funkcionális származékainak tekinthetjük, melyek ismét nitrilcsoportot tartalmaznak, és ezáltal, a művelet megismétlésével a peptidlánc további nyújtása válhatik lehetővé:



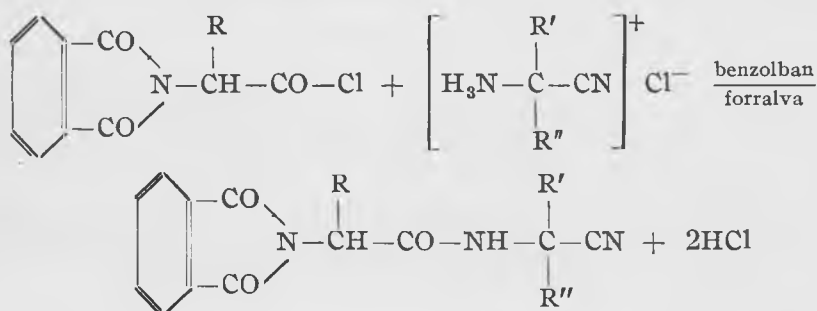
A kiinduló anyagul szolgáló aminonitrileket aránylag könnyen előállíthatjuk a megfelelő aldehidből vagy ketonból, káliumcianid és ammóniumklóriddal segítségével. Kísérleteinkben felhasználtunk néhány olyan aminonitrilt is, mely nem tekinthető a természetes aminosavak származékának, pl. az aminoizobutironitrilt és az amino-hexahidrobenzonitrilt. Ezek az aminonitrilek azonban könnyen előállíthatók és alkalmasnak bizonyultak modell-kísérletekhez.

Az aminocsoport megvédésére mindenképp a ftálil-csoport bevezetésére gondoltunk. Előző közleményünkben (1) már beszámoltunk néhány új N-ftálilaminonitril előállításáról. Ezeket az aminonitrilek klórhidrátjából állítottuk elő o-ftálilkloriddal történő ömlesztéssel. Ez a módszer, melyet az aminonitrilek acilezésére még nem alkalmaztak, eléggé álta-

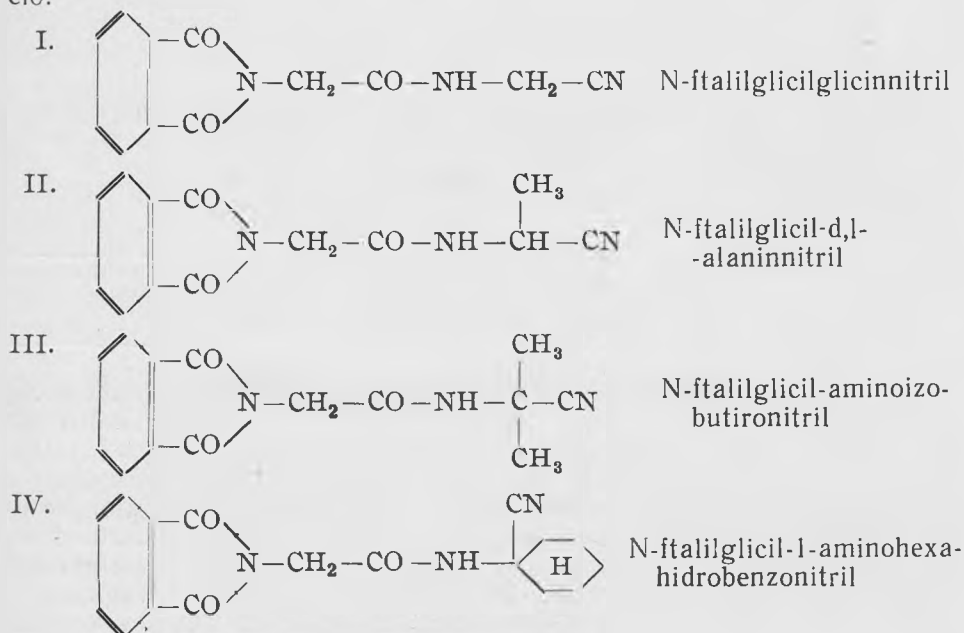
lánosnak bizonyult a ftalilaminonitrilek előállításában. Érdekes azonban, hogy a ftalilalaninnitrilt ilyen úton nem sikerült előállítanunk. Azonban Freundler szerint (7) sikerült piridines oldatban ftalilalaninnitrilt is előállítanunk, mégpedig ftalilkloridból és alaninnitrilklórhidrátból.

A továbbiakban vizsgálatainkat kiterjesztettük a dipeptidnitrilek N-ftalil-származékainak az előállítására is azzal a céllal, hogy ezeket is fölhasználjuk a dipeptid-típusú iminoészterek és szubsztituált amidinek előállítására.

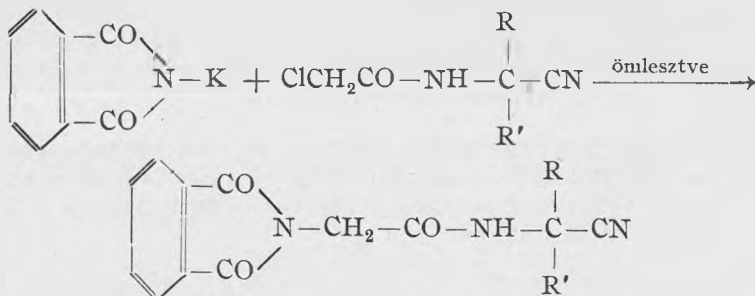
Erre a célra a H. Franzen (8) által, az aminok benzoilezésére megadott módszert alkalmaztuk. Az α -aminonitrilek és az N-ftalil- α -aminosav-kloridok benzolos szuszpenziójának a főzésével sikerült néhány új dipeptidnitril-származékot előállítanunk.



Az acilezésre kiinduló anyagként mindenekelőtt az N-ftalilglicilkloridot alkalmaztuk, mellyel az alábbi dipeptidnitril-származékokat állítottuk elő:

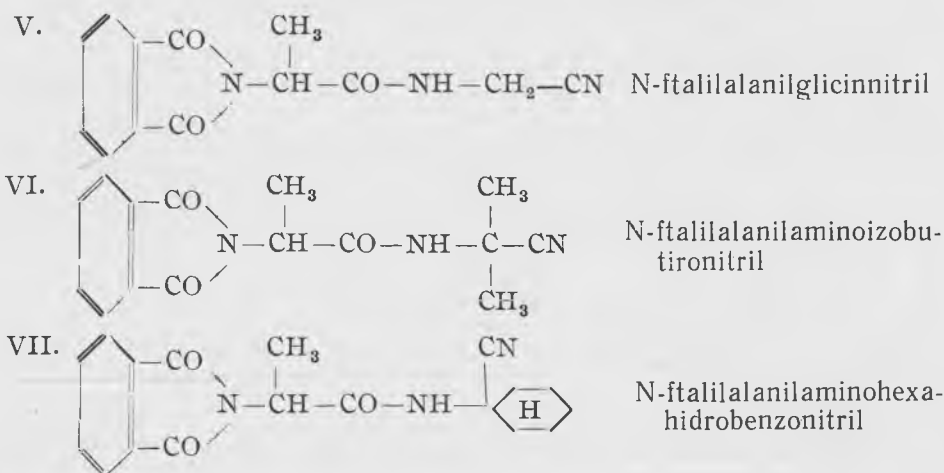


Kísérleteink szerint ezek a ftalilszármazékok a Gabriel-féle módszerrel is előállíthatók a megfelelő klóracetilaminonitril és ftalimidkálium ömlesztése útján.



Ezen az úton a III. vegyületet már előbb (1) előállítottuk, újólaj pedig az I. dipeptidnitrilt is. A kétféle úton előállított megfelelő dipeptidnitrilek azonosnak bizonyultak. Az alábbi módszer azonban jobb termelést tesz lehetővé s így alkalmasabb erre a célra.

A fentiek szerint sikerült megvalósítanunk az aminonitrilek acilezését az N-ftalil-D,L-alanilklorid segítségével is és így az alábbi, az irodalomban eddig nem ismert dipeptidnitril-származékokat állítottuk elő:

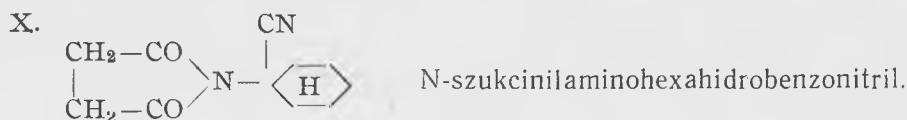
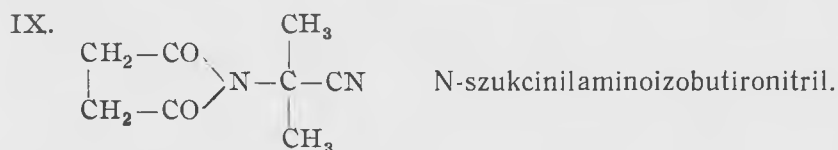
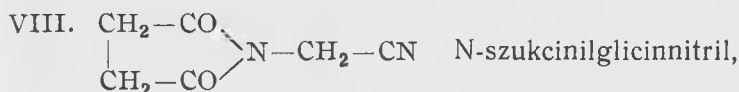


Az N-ftalil aminosavak iminoészterei az irodalomban mindezekig nem szerepeltek, sőt E. Radde közlése szerint (9) a ftalilglycinnitrilnek iminoészterré való átalakítása nem valósítható meg. Kutatásaink (1) szerint azonban ezek az iminoészterek épp oly könnyen előállíthatók, mint a többi N-acilezett aminosav iminoészterei. A ftalilaminonitrilek kloroformban, éterben, vagy dioxánban általában oldódnak, így ilyen körülmények között átalakíthatók iminoészterré. A dipeptidnitrilek ftalil-származékai azonban apoláris oldószerben nehezen oldódnak, így a belőlük való iminoészterképzés nehezebben valósítható meg. Éppen ezért, abból a tényből

kiindulva, hogy a szukcinilszármazékoknak egyrészt alacsonyabb fizikai állandók vannak, mint a megfelelő ftalilszármazékoknak, másrészt mivel az oldékonysági viszonyok is kedvezőbbek, vizsgálatainkat kiterjesztettük az aminonitrilek szukcinil-származékainak előállítására is. Célszerűnek látszik ez azért is, mert a szukcinimid-származékok hidrazinhidráttal épp úgy bonthatók (10), mint a ftalimid-származékok.

Vizsgálataink szerint az aminonitrilek szukcinil-származékai is könnyen előállíthatók a ftalilaminonitrilek készítésére alkalmazott eljárásunk alapján (1). Az aminonitrilek klórhidratját ekvimolekuláris mennyiségű szukcinilkloriddal 120—130° körül ömlesztjük a sósav-fejlődés befejeződéséig majd a reakció-elegyet megfelelő oldószerből átkristályosítjuk.

Ezen az úton az aminonitrilek alábbi szukcinil-származékait állítottuk elő:



Ezek a szukcinilaminonitrilek a várakozásnak megfelelően alacsony olvadáspontúak és a közönséges oldószerekben (alkohol, benzol, kloroform, stb.) jól oldódnak. E tulajdonságuk miatt várható, hogy ezeket a vegyületeket a további munkálatokban (iminoészter- és amidin-szintézis) eredményesen tudjuk felhasználni.

KISERLETI RESZ

1. N-Ftalil-d,l-alaninnitril

2,13 g alaninnitrilklórhidrátot feloldunk 10 ml piridinben és az oldathoz jeges-vizes hűtés közben cseppenként 4,06 g ftalilkloridot adagolunk. A ftalilklorid adagolására piridinklórhidrát kristályok válnak ki, miközben a reakcióelegy megsötétedik. Egy éjszakai állás után a piridinklórhidrátot kevéske víz hozzáadásával oldatba visszük, további víz adagolására megkezdődik a ftalilalaninnitril kicsapódása. Néhány órai állás után a csapadékot lenuccsoljuk, vízből átkristályosítjuk.

A nyert termék o. p.-ja 136—137° (Irodalomban megadott o. p. 139—140°).

A) N-ftalil-dipeptidnitrilek

II. N-ftalilglicilglicinnitril

a) Visszafolyós hűtővel ellátott gömblombikban, 56 g (0,025 mól) N-ftalilglicilkloridot és 2,3 g (0,025 mól) aminoacetonitrilklórhidrátot 40 ml benzolban elegyítünk. A visszafolyós hűtőt CaCl_2 -os csővel látjuk el. A reakcióelegy forralásakor az anyagok feloldódnak, majd erőteljes sósav-fejlődés észlelhető. Rövid idő után csapadék képződik. 6 órai forralás után az elegyet lehűtjük, a csapadékot lenuccsoljuk, benzollal mossuk, majd vákuumexikkátorban paraffin és szilárd NaOH fölött megszárítjuk. Termelés 4,5 g (74%-os). A nyers termék kb. 180 ml etilalkoholból átkristályosítható. Az így nyert ftalilglicilglicinnitril o. p.-ja 237—239°.

Az anyag kloroformban, forró vízben, etanolban, acetonban jól, benzolban gyengén oldódik; éter, petroléter nem oldja.

Analízis: 0,0752 g, 0,1750 g anyag: 4,25 ml, 9,97 ml 0,1 n. H_2SO_4 (Kjeldahl). Talált N 17,48%, 17,43%. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Számított N 17,31%.

b) 3,7 g (0,02 mól) ftalimidkáliumot és 2,64 g (0,02 mól) klóracetilglicinnitrilt alaposan összekeverünk és az elegyet olajfürdőn óvatosan 120—130°-ig melegítjük, majd 2 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk. A reakcióelegyet forró etilalkohollal extraháljuk. A hűtés folytán kikristályosodott terméket lenuccsoljuk, szárítás után ugyancsak etilalkoholból átkristályosítjuk, szénnel derítjük. Az így nyert termék o. p.-ja 235—237°. Az N-ftalilglicilglicinnitrillel nem ad olvadáspontdepressziót.

III. N-Ftalilglicilalaninnitril

8,94 g (0,04 mól) N-ftalilglicilkloridot és 4,26 g (0,04 mól) alaninnitrilklórhidrátot 80 ml kloroformban elegyítünk. Visszafolyós hűtővel ellátott gömblombikban az elegyet a sósav-fejlődés befejeződéséig forraljuk (kb. 5—6 óra). Az elegy lehűtése után a kristályokat leszűrjük. Alkoholból való kétszeri átkristályosítással nyert termék o. p.-ja 211,5—212,5°. Hozam 6 g (68%-os).

Oldódik forró alkoholban, benzolban és acetonban, kis mértékben oldódik forró vízben is. Nem oldódik éterben, petroléterben, kloroformban.

Analízis: 0,1966 g 0,2034 g anyag: 23,80 ml, 24,19 ml 0,1 n H_2SO_4 (Kjeldahl). Talált N 16,65%, 16,67%. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$. Számított N 16,34%.

IV. N-Ftalilglicilaminoizobutironitril (1)

11,17 g (0,05 mól) N-ftalilglicilklorid és 0,05 g (0,05 mól) α -aminoizobutironitrilklórhidrát 100 ml száraz benzolos elegyét visszafolyós hűtővel ellátott gömblombikban forraljuk. A visszafolyós hűtőt CaCl_2 -os csővel látjuk el. Mintegy félórás forralás után az anyagok feloldódnak és meg-

kezdődik a sósavfejlődés, mely körülbelül $7\frac{1}{2}$ —8 óráig tart. Forralás közben fokozatos csapadékképződés észlelhető. A benzolos oldat lehűtése után a csapadékot lenuccsoljuk, megszáritjuk. Etilalkoholból kétszeri átkristályosítással 187—188°-on olvadó anyagot nyertünk.

Megjegyzés: Ha az aminonitrilklórhidrát helyett szabad aminoizobutironitrilt használunk az előbbiekhöz hasonló körülmények között, 92%-os termelést érhetünk el.

Jól oldódik: forró alkoholban, oldódik forró acetonban, gyengén oldódik kloroformban. Nem oldódik: vízben, éterben, petroléterben, benzolban.

Analízis: 0,1448 g, 0,2051 g anyag: 16,00 ml, 22,31 ml 0,1 n H_2SO_4 (Kjeldahl). Talált N 15,46%, 15,23%. $C_{14}H_{13}O_3N_3$. Számított N 15,49%.

V. *N-Ftalilglicilaminohexahidrobenzonitril*

18,17 g (0,05 mól) *N*-ftalilglicilklorid, 8 g (0,05 mól) 1-aminohexahidrobzonitrilklórhidrát és 100 ml száraz benzol elegyét 6 órán át forraljuk. $\frac{1}{2}$ órai forralás után megkezdődik a sósavfejlődés, mely a reakció befejeződéséig (kb. 5—6 órán át) tart. A benzolos elegy lehűtése után a kristályokat lenuccsoljuk, szárítás után etilalkoholból átkristályosítjuk. Hozam 8,6 g (54%). Etilalkoholból háromszori átkristályosítással, szénnel való derítéssel nyert termék o. p-ja: 193°.

Jól oldódik acetonban, forró etanolban, kloroformban. Nem oldódik vízben, éterben, petroléterben. Benzolban igen kis mértékben.

Analízis: 0,1018 g, 0,1010 g anyag: 9,54 ml, 9,54 ml 0,1 n H_2SO_4 Talált N 13,11%, 13,22%. $C_{17}H_{17}O_3N_3$. Számított N 13,50%.

VI. *N-Ftalilalanilglicinnitril*

N-Ftalilalanin. Gabriel (11) szerint készítettük el. A szintézishez ftálsavanhidrid helyett ftálsav is használható. 18 g (0,2 mól) alanin és 33,3 g (0,02 mól) ftálsav elegyét 150°-on melegítjük, míg a vízgőzfejlődés meg nem szűnik. A keletkező ftaloilalanint forró vízből kristályosítjuk. Hozam 39 g (88%). O. p. 161—162°.

N-Ftalilalanilklorid. (12). 21,9 g (0,1 mól) ftalilalanin és 20,8 g PCl_5 elegyét néhány órán át 100 fokon melegítjük. A foszforoxikloridot vákuumban kidesztilláljuk. A maradékot 150—180 ml ligroinból átkristályosítjuk. Op. 71—73°. Hozam 16 g. (A savklorid tisztán nyerhető annak ledesztillálása nélkül is.)

N-Ftalilalanilglicinnitril. 2,4 g (0,01 mól) *N*-ftalilalanilklorid és 1 g (0,01 mól) aminoacetonitrilklórhidrát elegyét 40 ml benzolban 8 órán át enyhe forralásban tartjuk. Az anyag forralás közben sem oldódik fel. A melegítés befejezése után az oldatot lehűtjük és a kristályokat lenuccsoljuk. A nyert termék forró vízből átkristályosítható. Kétszeri átkristályosítás után az o. p. 169—171°. Hozam 1,65 g, 64%-os.

A reakciótermék etanolban, etilacetátban, forró vízben nem oldódik. Kloroform, benzol, petroléter nem oldja.

Analízis: 0,1069 g, 0,1012 g anyag: 12,57 ml, 11,65 ml 0,1 n H_2SO_4 (Kjeldahl). Talált N 16,46%, 16,10%. $C_{13}H_{11}O_3N_3$. Számított N 16,38%.

VII. *N-Ftalilalanilaminoizobutironitril*

2,4 g (0,1 mól) *N*-ftalilalanilklorid és 0,84 g (0,01 mól) aminoizobutironitril 40 ml abszolútbenzolos oldatát forraljuk. Nehány percnyi melegítés után sósav fejlődés észlelhető és ugyanakkor megkezdődik a csapadékképződés is. A sósavfejlődés mintegy 6 órán át tart. Ezt követően az oldatot lehűtjük, a csapadékot lenuccsoljuk, szárítás után alkohol-éter elegyből átkristályosítjuk. *Op.* 141—142°.

Jól oldódik metanolban, etanolban. Oldódik vízben. Nem oldódik benzolban, benzinben, kloroformban, éterben, acetoneban.

Megjegyzés: A szintézis megvalósítható az aminoizobutironitrilklórhidráttal is.

Analízis: 0,02070 g, 0,02011 g anyag: 2,19 ml, 2,12 ml 0,1 n H₂SO₄ (Kjeldahl). Talált N 14,84%, 14,75%. C₁₅H₁₅O₃N₃. Számított N 14,73%.

VIII. *N-Ftalilalanil-1-aminohexahidrobzenonitril*

1,19 g (0,05 mól) ftalilalanilklorid és 0,6 g (0,005 mól) 1-aminohexahidrobzenonitril 20 ml benzolos oldatát forraljuk. Rövid idő után sósavfejlődés, majd csapadékképződés észlelhető. 6 órai forralás után az elegyet lehűtjük, a csapadékot lenuccsoljuk. A benzolos oldatból ligroin hozzáadására újabb mennyiségű csapadék keletkezik. A csapadékok egyesítése után benzol-ligroin elegyből átkristályosítjuk. *O. p.* 174—176°.

Oldékonyság: jól oldódik kloroformban, acetoneban. Oldódik alkoholban, benzolban. Nem oldódik vízben, petroléterben, éterben.

Analízis: 0,02060 g 0,0200 g anyag: 1,92 ml, 1,92 ml 0,1 n H₂SO₄ (Kjeldahl). Talált N 13,05%, 13,44%. C₁₈H₁₉O₃N₃. Számított N 12,98%.

B) *N*-Szukcinil-aminonitrilekIX. *N*-Szukcinilglicinnitril

7,75 g (0,05 mól) szukcinilklorid és 4,8 g (0,05 mól) aminoacetonitrilklórhidrát elegyét visszafolyós hűtővel (CaCl₂-os csövel) ellátott gömb-lombikban olajfürdőn 120° körül melegítjük. 120°-on a reakcióelegy megömlend és intenzív sósavfejlődés kezdődik. Kb. 2 órai melegítés után a sósavfejlődés csökken. Ezt követően még 1/2 órán át melegítjük. Lehűtés után a reakcióelegy megszilárdul, forró alkoholban feloldjuk, a lehűtés után keletkező kristályokat lenuccsoljuk. Így barna színű kristályos anyagot nyerünk. (5 g szukcinilglicinnitril 150 ml benzolból kristályosítható át.) *O. p.* 121—121,5°. Hozam 5,52 g, az elméletileg várható termék 80%-a.

Jól oldódik kloroformban és dioxánban, továbbá forró vízben, etanolban és benzolban. Éter, petroléter, acetone nem oldja.

Analízis: 0,2020 g, 0,2062 g anyag: 29,27 ml, 30,37 ml 0,1 n H₂SO₄ (Kjeldahl). Talált N 20,28%, 20,59%. C₆H₆O₂N₂. Számított N 20,28%.

X. *N*-Szukcinil- α -aminoizobutironitril

7,75 g (0,05 mól) szukcinilklorid és 6 g aminoizobutironitrilklorid-hidrát elegyét az előbbieket szerint 5 órán át 130° körül melegítjük. A reakcióelegy ilyen körülmények között megömlöd és megbarnul. A reakcióelegyet ezután kb. 80 ml forró toluolban oldjuk, a forró oldatot szénrel derítjük, szűrjük, majd ligroinnal a kristályokat kicsapjuk. Az így nyert kristályok o. p.-ja 79—81°.

Jól oldódik vízben, alkoholban, kloroformban, forró benzolban, oldódik toluolban, éterben. Petroléterben, hideg ligroinban nem oldódik.

Analízis: 0,01054 g, 0,1038 g anyag: 12,64 ml, 12,52 ml 0,1 n H₂SO₄ (Kjeldahl). Talált N 16,76%, 16,89%. C₈H₁₀O₂N₂. Számított N 16,86%.

XI. *N*-Szukcinil-1-aminohexahidrobzenonitril

7,75 g szukcinilklorid és 6,2 g aminohexahidrobzenonitril klorid-hidrát elegyét mintegy 6 órán át 170° körül melegítjük. A reakcióterméket forró vízben oldjuk, szénrel derítjük, a hűléskor kikristályosodott anyagot lenuccsoljuk. Hozam 4,87 g. O. p. 87—89 C°.

Jól oldódik alkoholban, éterben, kloroformban, benzolban, petroléterben.

Oldódik meleg vízben, ligroinban.

Analízis: 0,1020 g, 0,1002 g anyag: 9,95 ml, 9,79 ml 0,1 n H₂SO₄ (Kjeldahl). Talált N 13,65%, 13,68%. C₁₁H₁₄O₂N₂. Számított N 13,59%.

Bolyai Tudományegyetem
Szerves Kémia Tanszék

IRODALOM

- Balog A., Vargha J., Balázs I., *Studii și Cercetări Biochimice* **1**, 97 (1958); *A kolozsvári Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár*, 1956, 65. lap.
- Baksejev A. N., Gavrilov N. I., *Zsurnal Obščej Himii* **22**, 2030 (1952)
- Bergmann N., Zervas L., *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **65**, 1192 (1932)
- Sheehan J. C., Frank V. S., *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1856 (1949)
- Pinner A., *Die Imidoäther und ihre Derivate*, Berlin, 1892
- Freundenberg L., Eichel H., Leitert F., *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **65**, 1183 (1932)
- Freundler P., *Bull. Soc. Chim. France Documentat.* (3), **31**, 616 és 621
- Franzen H., *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **42**, 2465 (1909)
- Radde E., *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **55**, 3174 és 3179 (1922)
- Radenhausen R., *J. Prakt. Chem.* (2) **52**, 440 (1895)
- Gabriel S., *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **38**, 634 (1905)
- Gabriel S., *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **41**, 247 (1908).

К СИНТЕЗУ ПЕПТИДОВ (II).
СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НИТРИЛЬНЫХ И ИМИНОЭФИРНЫХ
N-АЦИЛИРОВАННЫХ АМИНОКИСЛОТ

(Краткое содержание)

Эта работа является продолжением прежней работы (I). Цель её — разработка нового метода пептидного синтеза. Исходным пунктом явилось положение, что иминоэфиры аминокислот образуют с аминокислотами N-замещённые амидины, аналогичные с соединениями пептидного типа.

Исходным веществом для иминоэфиров аминокислот были аминитрилы. С точки зрения синтеза пептидов рекомендуется, чтобы начальная амино-группа была замаскирована группой ацила, которая потом легко может быть удалена без разрыва пептидной связи.

С этой точки зрения мы исследовали синтез и свойства производных некоторых N-фталил аминитрилов и дипептидонитрилов.

Мы получили N-фталил-аланидонитрил более простым способом, чем по методу известному в литературе (9).

Мы разработали методы для получения шести дипептидонитрилов, неизвестных в литературе: фталил-глицил-глицинонитрил, фталил-глицил-аланинонитрил, фталлил-глицил-амино-гексагидро-бензонитрил, фталил-аланил-глицинонитрил, фталил-аланил-аминоизобутиронитрил и фталил-аланил-1-амино-гексагидро-бензонитрил.

По данному методу мы получили и N-фталил-глицил-амино-изобутиронитрил, который был получен нами и другим способом (1).

Наши исследования были распространены и на получение производных N-янтарных аминитрилов. Мы получили производные N-янтарного глицинонитрила, α -амино-изобутиронитрила и 1-амино-гексагидро-бензонитрила, которые не были описаны в литературе. Эти соединения с точки зрения приготовления являются выгодными, имея пониженные физические константы и хорошую растворимость в обычных растворителях.

CONTRIBUTION TO THE PEPTIDSYNTHESIS (II).
SOME NEW SYNTHESISES OF N-PHTALYL AND N-SUCCINYL-
 α -AMINONITRILS AND DIPEPTIDNITRILS

(Contents)

This work has to be looked upon as a continuation of a former publication (I). Its aim is to work out a new method for the peptid synthesis. The starting point was the observation that iminoesters of the aminoacids form some compounds analogous to the N-substitute amidines of the peptid type-if treated with aminoacids,

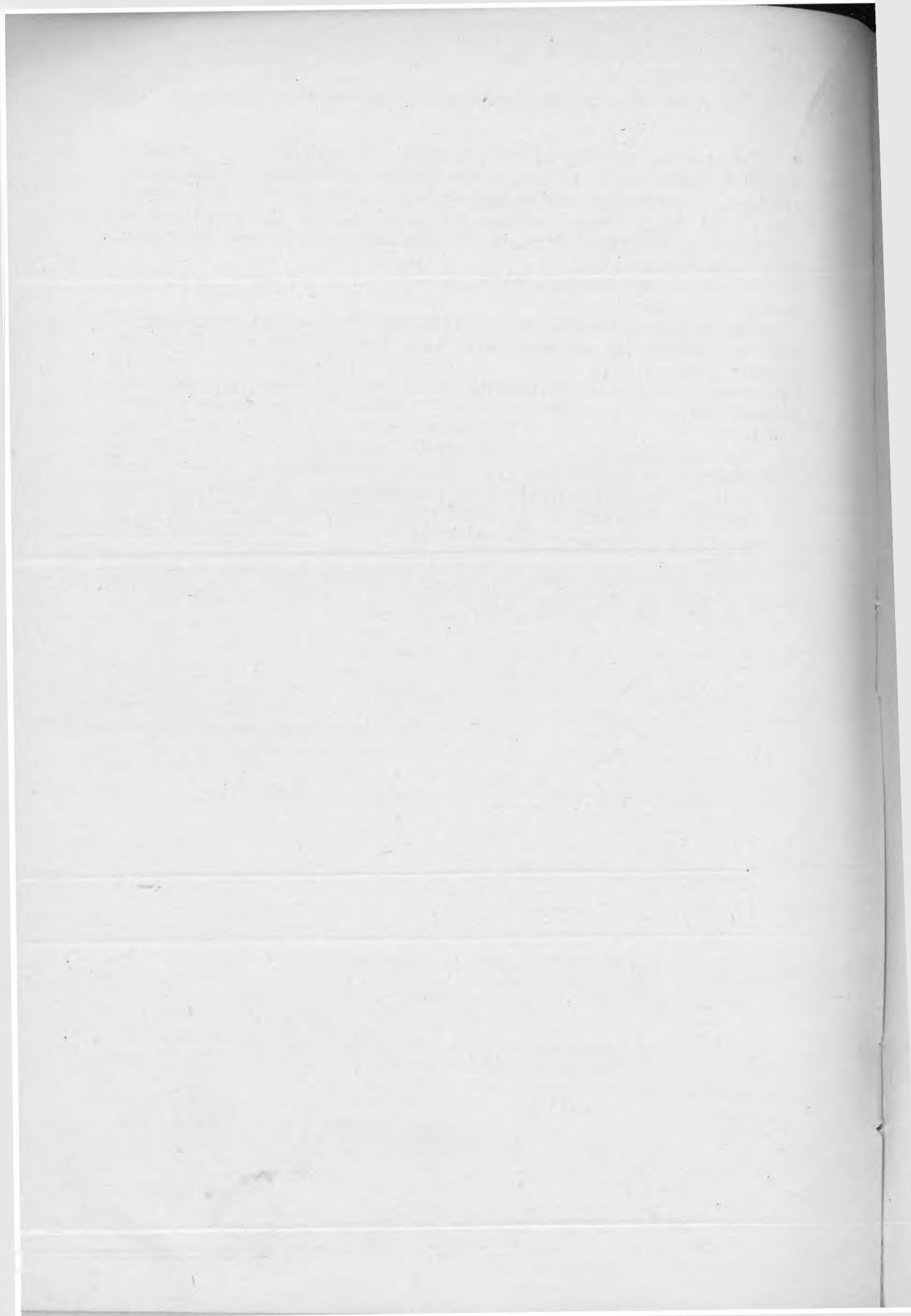
The starting material of the iminoesters of aminoacids is formed by aminonitriles. In order to protect the primer aminogroup in the peptid-synthesis it is recommended to take such an acylgroup which is afterwards easily split down without splitting the peptid bound. The preparing and properties of N-phthalyl derivatives of some aminonitriles and dipeptidnitriles were examined from this point of view.

N-phthalyl-alaninenitrile has been prepared in a more simple way as known in the literature. (9).

The preparing-method of the following six new dipeptidnitriles-till now unpublished in the literature, have been worked out. These are: phthalyl-glycyl-glycine-nitrile, phthalyl-glycyl-alaninenitrile, phthalyl-glycyl-amino-hexahydro-benzonitrile and phthalyl-alanyl-glycine-nitrile, phthalyl-alanyl-amino-izobutyro-nitrile, phthalyl-amino-hexahydro-benzonitrile.

The N-phthalyl-glycyl-aminoizobutyro-nitrile, which a short time ago was obtained on another way (1), has been also extended on the preparation of the N-succinyl derivatives of α -aminonitriles. There were prepared the succinyl derivatives of glycine-nitrile, α -amino-isobutyro-nitrile and l-amino-hexahydrobenzo-nitrile which up to now were unknown in the literature.

These compounds seem to be advantageous from the preparatory point of view for their low value of physical constants and because they are easily soluble in the usual solvents.



ADALEKOK A K₅-VITAMIN SZINTÉZISÉHEZ

SZOTYORI L., VODNÁR J. és ALMÁSI M.

*Bemutatva a Bolyai Tudományegyetem fiatal tanszemélyzetének
1957. június 15-i tudományos ülészakán*

A K₅-vitamint, vagy 2-metil-1,4-aminonaftolt Peter Sah és munkatársai állították elő először 1941-ben (1). Antihaemorrhagiás tulajdonságát Kamm és munkatársai állapították meg (2). A fiziológiai vizsgálatok azt mutatták, hogy a K₅-vitamin a K₁-vitaminnál háromszor aktívabb, a K₃-vitaminnál ellenben kevésbé aktív. Mivel a K₅-vitamin toxicitása is kisebb, mint a K₃-vitaminé, vízben pedig ennél sokkal jobban oldódik, intravénás injekcióként előnyösebben alkalmazható. Nagyfokú vérzékenység esetén főleg K₅-vitamint használnak a vérzés csillapítására. A K₅-vitamin eléggé erős baktericid hatással rendelkezik. Már igen kis koncentrációban aktív a nagyon életképes tuberkulózis bacilussal szemben. Penicillinnel adagolva növeli annak hatását.

Peter Sah és munkatársai a K₅-vitamin előállítására két eljárást dolgoztak ki. Az első esetében a K₃-vitaminból indultak ki. Ezt hidroxilamin-klorhidráttal kezelve féloximmá alakították, mely NaOH hatására 2-metil-4-nitrozo-naftollá izomerizálódott. Ezt SnCl₂-vel K₅-vitaminná redukálták. (1).

A K₅-vitamin második szintéziséhez kiindulóanyagként alfa-naftolt használtak, melyet izatin-alfa-aniliddel kezelve 2-naftil-2-indol-indigón keresztül 2-formil-naftollá alakították. Ezt Clemensen módszerével 2-metil-naftollá redukálták. A 4-es helyzetű amino-csoportot nitrozo-csoporton keresztül vitték be a molekulába. (3).

A K₅-vitamin előállításához mi kiindulóanyagként a K₃-vitamin egyik szintézisének köztermékként szereplő 2-klórmetil-1,4-nitronaftolt (VII) használtuk. Ez a vegyület két úton állítható elő. Mindkét szintézis kiindulóanyaga az alfa-nitro-naftalin.

1. Az alfa-nitro-naftalin (II) HONH₂HCl-el lúgos-alkoholos oldatban 4-amino-nitro-naftalinná (III) alakítható, mely 10 %-os NaOH-val elfőzve 1,4-nitronaftolt (IV) ad (5). Az aminálást igen nagy térfogatú alkoholban végzik. Mi felére csökkentettük az irodalomban megadott alkohol mennyiséget, és azt tapasztaltuk, hogy ez nem befolyásolja a

reakció hozamát. Az 1,4-nitronaftolt vízből történő átkristályosítással tisztítják. Ennek az anyagnak a kristályosítása azonban igen nehéz művelet, mivel vízben való melegítésekor az 1,4-nitronaftol zöme legtöbb esetben elszurkosodik. Éppen ezért más tisztítási eljárás kidolgozása vált szükségessé, s ennek eredményeképpen 23 %-os hozamjavítást értünk el.

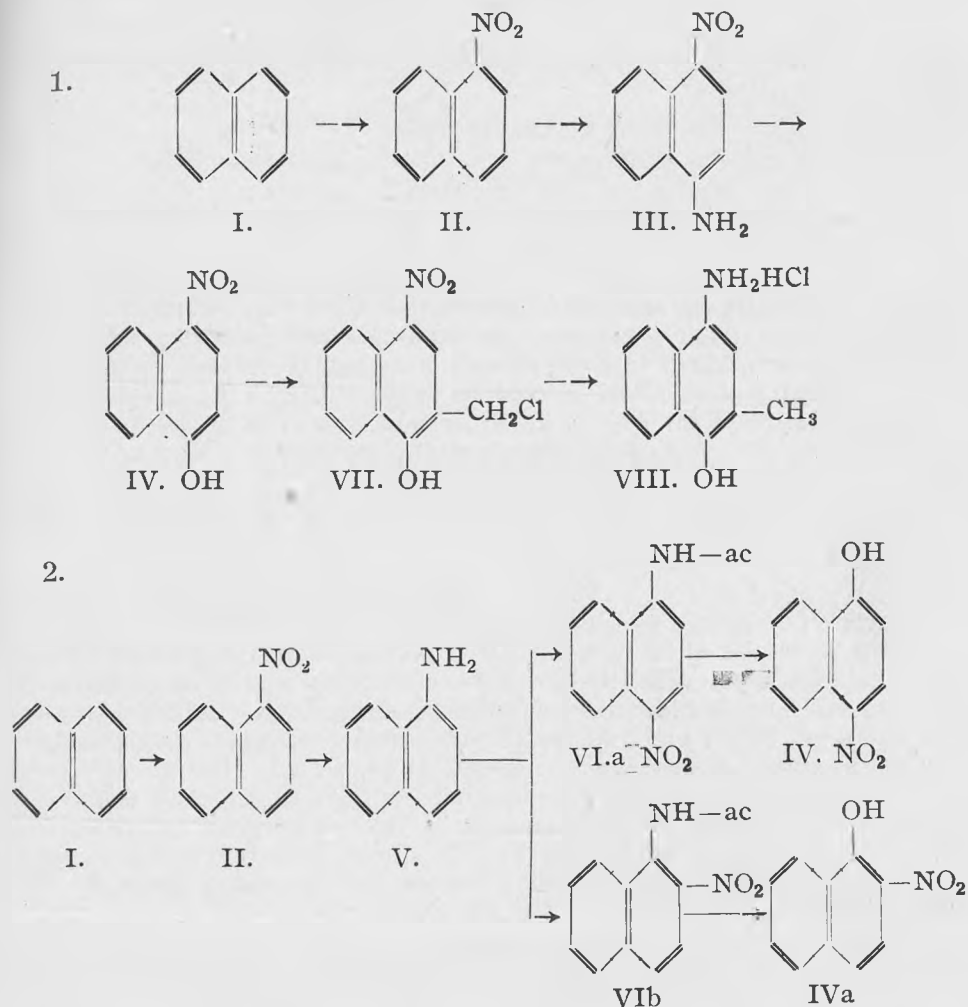
2. Az alfa-nitronaftalin (II) naftilaminná (V) redukálható. Ez jég-ecetes oldatban, ecetsavanhidrid jelenlétében nitrálva 2- és 4-nitro-acetilamino-naftalinból (VI a, VI b) álló elegyet ad. Az így kapott nyerstermék 5 %-os NaOH-val hidrolizálva, majd sósavval kicsapva 2- és 4-nitronaftol (IV, IV a) elegye keletkezik 1,7:2 arányban (6). A két izomér vegyületet vízgőzdesztillációval választják szét. A 2-nitronaftol (IV a) vízgőzzel átdesztillál, a 4-nitronaftol (IV) visszamarad. Ez a szétválasztási mód azonban hosszadalmas és nehézkes. Már kis anyagmennyiség szétválasztása is napokig tartó vízgőzdesztillációt igényel, ugyanakkor a visszamaradó 1,4-nitronaftol (IV) nagy része elszurkosodik. Ez a módszer tehát gyakorlatilag nem használható az 1,4-nitronaftol izolálására. Mi a két izomér vegyület szétválasztására alkoholban való különböző oldékonyságukat használtuk fel. Az 1,4-nitronaftol (IV) jól, az 1,2-nitronaftol (IV a) alig oldódik alkoholban. Meghatároztuk a tiszta 1,4-nitronaftol oldékonyságát és alapul véve az 1,7:2 arányt, a száraz 2- és 4-nitronaftol elegyéből, számított mennyiségű alkohollal kioldottuk a sokkal jobban oldódó komponenst. Az alkohol ledesztillálása után visszamaradt anyagot híg NaOH-ban oldottuk, aktív szénrel derítettük az oldatot és híg sósavba csepegtettük. A műveletet kétszer megismételve teljesen tiszta terméket kaptunk. Ha el akarjuk kerülni az alkohol desztillációját, szénrel való derítés után az alkoholos oldatból, savas vízzel, közvetlenül kicsapható az 1,4-nitronaftol. (IV).

Az 1,4-nitronaftolt (IV) jég-ecetes-sósavas oldatban 50—55 C°-on, Shunji Oyama és Chikara Nogano módszere szerint (4) dimetilformállal klórmetileztük. A terméket (VII) minden további tisztítás nélkül hidrogénezük. Oldószerként egy kevés sósavat tartalmazó 96 %-os p. a. ecetsavat, katalizátorként Pd/C katalizátort használtunk. Azt tapasztaltuk, hogy ha a jég-ecethez nem adunk sósavat, a hidrogénezés vagy egyáltalán nem indul meg, vagy ha meg is indul, a hidrogénezés befejezése előtt megáll. Megjegyezzük, hogy utólagos sósavhozzáadással is teljessé tehető a hidrogénezés. Ha a hidrogénezést 5 atm. hidrogén nyomás alatt végezzük, a hidrogénezés ideje 1—2 óra, az előbbi 15 órával szemben. A K₅-vitamint az ecetsavas oldatból, klórhidrá alakjában (VIII), sósavgázzal csaptuk ki. Arra számítottunk ugyanis, hogy az ecetsav által elnyelt sósav annyira csökkenti a K₅-vitamin-klórhidrá oldékonyságát, hogy az kiválik az oldatból. A kapott eredmény megfelelt várakozásunknak. Az általunk izolált anyag bomlaspontja 260 C°. Ez az adat egyezik az egyik szerző által adott értékkel (4). Más szerző bomlaspontként 280 C°-t ad meg, megjegyezve, hogy az anyag barnára való színeződése közben a bomlaspontja 262 C°-ra süllyed (1,3).

A 2-klórmetil-4-nitronaftol (VII) hidrogénezését egy kevés sósavat tartalmazó etilacetátban is megpróbáltuk. A hidrogénezés során kelet-

kező termék fehér kristályos alakban rácsapódott a Pd/C katalizátorra. A kapott anyagot vízben oldottuk, a vízes oldatból azonban nem sikerült még egyszer izolálni vízben oldható terméket.

A K₅-vitamin szintézisének vázlata:



A fenti szintézis során kapott termék nitrogéntartalma az elméletinél 2–3%-kal alacsonyabb volt. Mivel az anyag fizikai tulajdonságai meg- egyeztek az irodalomban adottakkal és mivel az izolálás körülményei között a K₅-vitamin nem bomolhatott el, feltételeztük, hogy adszorpció foly- tán valamennyi ecetsavat és sósavat kötött meg és ez okozza a nitrogén hányadnak az elméleti érték alá való süllyedését.

Ezt az elképzelésünket teljes mértékben igazolta az anyag konduktometriás titrálása. Ily módon meghatározhatóvá vált külön-külön az adszorbeált ecetsav és az anyag által klórhidrát alakjában, illetőleg adszorpció útján kötött ósszósav mennyisége. E két érték ismerete alapján kiszámíthattuk a nitrogén-meghatározáshoz lemért anyag tiszta K_5 -vitamin-klórhidrát tartalmát. A Kjeldahl szerinti nitrogénmeghatározás eredményének kiszámítása során ezt a mennyiséget véve alapul, az elméleti nitrogén tartalommal igen jól egyező értékeket kaptunk.

KISÉRLETI RÉSZ

Alfa-nitro-naftalin

1 mól (128 gr.) naftalin és 3 mól cc HNO_3 elegyét 60—70 C°-os vízfürdőn erőteljes kavarással közben mindaddig melegítjük, míg a reakció meg nem indul. A reakció megindulását nitrozus gőzök fejlődése, valamint a képződött alfa-nitro-naftalinnak világosbarna színű olaj formájában való kiválása jelzi. A reakció hevesen játszódik le, ezért ajánlatos megfelelő hűtőedényt készenlétben tartani. Miután a reakció hevessége csökkent, a lombikot ismét 60—70 C°-os vízfürdőbe helyezzük és a kavarást $\frac{1}{2}$ óra hosszat folytatjuk. Ezután — a kavarást folytatva — a lombik tartalmát jeges vízzel hűtjük, míg az alfa-nitro-naftalin kis golyók alakjában ki nem válik az oldatból. Az így nyert anyagot nuccsoljuk és vízzel néhányszor mossuk. A nyers termék etilalkoholból átkristályosítható. Op. 61,5 C° (58,5 C°). A termelés csaknem kvantitatív.

4-nitro-1-naftalin

Keverővel, hűtővel, és csepegtetőtölcsérral ellátott háromnyakú gömb-lombikba 20 g alfa-nitro-naftalint, 50 g porított hidroxilaminklórhidrátot és 600 ml 95%-os etilalkoholt helyezünk. Elkezdjük a keverést. Miután az alfa-nitro-naftalin és hidroxilaminklórhidrát nagy része feloldódott, a lombik alá 50—60 C°-os vízfürdőt helyezünk. Amikor a lombik tartalma már átvette a fürdő hőmérsékletét, csepegtetőtölcsérből 100 g KOH-nak 300—350 ml metilalkoholban való megszűrt oldatát csepegtetjük a reakció-elegyhez. A csepegtetés időtartama kb. 1 óra. A keverést és melegítést további 1 óra hosszat folytatjuk. Végyül a lombik tartalmát 3,5 l jeges-vízbe öntjük. A kivált csapadékot nuccsoljuk és vízzel mossuk. Op. 190,5—191,5 C°. Termelés 12—13 g (55—60%).

4-nitro-1-naftol

500 ml-es visszafolyós hűtővel ellátott gömblombikba 20 g átkristályosítatlan nitro-naftalint és 200 ml 10%-os NaOH oldatot teszünk. A lombik tartalmát 137—140 C°-os olajfürdőn 5 órán át főzzük. Lehűlés után a lombik tartalmát 1 : 1 hígítású sósavval megsavanyítjuk. A kivált csapadékot 5%-os NaOH-ban feloldjuk, melegen vagy hidegen szénnel derítjük és szűrjük. A kapott lúgos oldatot 10%-os sósavba folytatjuk, mire a 4-nitro-1-naftol sárga csapadék alakjában kiválik. Szükség esetén a szénrel való derítést megismételjük. Op. 164 C°. Termelés 14,6 g (73%).

2- és 4-nitro-naftol szétválasztása

A tiszta 4-nitro-naftolnak alkoholban való oldékonyságát meghatározva azt találtuk, hogy 0,5 ml 95%-os alkohol 0,2 g anyagot old. Figyelembe véve ezt az adatot, továbbá azt, hogy a két izomér a nitrálás során 1,7:2 arányban keletkezik, 24,5 g száraz, finoman porított izomér-elegyből 33,3 ml alkohollal kioldottuk a 4-nitro-naftolt. Az alkohol ledesztillálása után 13,5 g vöröses-barna anyag maradt vissza. Ezt a már leírt módon tisztítottuk. O. p. 164 C°. Termelés 8 g.

2-klórmetil-4-nitro-naftol hidrogénezése

5 g 2-klórmetil-4-naftolt feloldunk 300 ml 96%-os p. a. ecetsavban. Az oldatot szűrjük, majd hozzáadunk 3 ml cc. sósavat és 0,5 g Pd/C katalizátor jelenlétében hidrogénezük. A hidrogénezés kb. 15 óra hosszat tart. A katalizátortól megszárt oldatot jeges fürdőben 0°-ra hűtjük és több órán keresztül sósavgázt vezetünk bele. A K₅-vitamin-klórhidrát kristályos alakban kiválik az oldatból. A kristályos terméket szűrjük és vákuumexikkátorban megszáritjuk. A fehér kristályos anyag állásra enyhén rózsaszínűvé válik, ez azonban nem csökkenti vízben való oldhatóságát. Bomláspon 160 C°. Termelés 2 g (60%).

ANALÍZISEK EREDMÉNYEI

- I. A Kjeldahl szerinti nitrogénmeghatározáshoz le-
mért anyag mennyisége 32,950 mg; 23,100 mg
Konduktometriás titrálás útján meghatározott,
adszorbeált ecetsav mennyisége 6,702 mg; 4,700 mg
Konduktometriás titrálás útján meghatározott
össz-sósav mennyiségéből számított adszorbeált
sósav mennyisége 1,469 mg; 1,030 mg
Fentiek alapján az analízishez le-
mért anyag-
mennyiség K₅-vitamin-klórhidrát tartalma . . . 27,779 mg; 17,030 mg

Elméleti N %	6,666,	6,666
Talált N %	6,897,	7,007
Eltérés :	+ 0,231	+ 0,341

Bolyai Tudományegyetem
Szerves kémia Tanszék

IRODALOM

- Peter P. T. Sah, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 59, 458 (1940).
Ber. dtsh. Chem. Ges. 74, 552-4 (1941)
- Kamm etc., *Journ. Biol. Chem.* 133, 285 (1940).
- Peter P. T. Sah etc., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 60,373-7 (1941)
- Shunji Oyama, Chikara Nogawo. *Ann. Rept. Takeda Res Lab.* 8, 17-22 (1949)
C. A. 47, 4866i (1953).
- J. Chem. Soc. (London)*, 671-4 (1935).
- J. Chem. Soc. (London)* 807-11 (1927).

K СИНТЕЗУ ВИТАМИНА K₅

(Краткое содержание)

Для получения витамина K₅ исходным веществом служил α-нитро-нафталин. Пользуясь данными из литературы, мы перевели α-нитро-нафталин в 4-нитро-нафтиламин. В процессе щелочного гидролиза группа амина меняется на гидроксил. Для очистки 4-нитро-нафтиламина мы разработали новый способ, в результате которого повысили выход на 23%.

Если для получения нитронафтола исходным веществом является α-нафтиламин, то при нитровании получается смесь 2- и 4-нитронафтола. По известным данным она до сих пор разделялась дистилляцией водяным паром. Нами был выработан новый способ разделения, а именно фракционная кристаллизация в алкоголе.

1, 4-нитронафтол подвергался хлорметилированию, как это описано в литературе. Полученный продукт был гидрирован в присутствии P /C катализатора в растворе ледяной уксусной кислоты. Следует добавить, что для проведения гидрирования необходим HCl

Хлоргидрат витамина K₅ кристаллизуется при введении в раствор газообразного HCl.

ZUSÄTZLICHE ANGABEN ZU DER K₅-VITAMIN-SYNTHESE

(Zusammenfassung)

Zur Herstellung von K₅-Vitamin haben wir als Ausgangsmaterial Alfa-Nitro-Naftalin verwendet. Diese Substanz wurde zu 1,4-Nitro-Amino-Naftalin nach den in der Literatur bekannten Methoden aminiert, die angegebene Alkoholquantität wurde aber auf die Hälfte herabgesetzt. Die Letztere wurde in 1,4-Nitro-Naftol verwandelt. Für die Reinigung des 1,4-Nitro-Naftols haben wir ein neues Verfahren ausgearbeitet, durch welches wir eine Ertragssteigerung von 23% erzielt haben.

Indem wir zur Herstellung von 1,4-Nitro-Naftol Alfa-Nafthylamin gebrauchten, haben wir ein Gemisch von 1,2- und 1,4-Nitro-Naftol gewonnen. Nach Literaturangaben wird die Separierung der beiden Isomere durch Wasserdampfdestillation erzielt. Das ist ein sehr langes und schwerfälliges Verfahren. Wir haben dasselbe Ergebnis durch Auflösung in Alkohol erreicht.

Wir haben das 1,4-Nitro-Naftol nach der angegebenen Methode klor-methyliert und mit Pd/C Katalysator in eine essigsäurere Lösung reduziert. Erwähnenswert ist, dass die Reduzierung nur dann vollständig ist, wenn man zu der gebrauchten Essigsäure auch ein wenig Salzsäure gibt. Die Reduzierung kann auch durch nachträgliches Hinzugeben von Salzsäure vollständig gemacht werden.

Das K₅-Vitamin HCl wurde aus der essigsäureren Lösung mit HCl-Gas gefällt.

ANALIZA ULEIULUI DE CASTANE SALBATICE

de

V. ALEXA, C. TOMA și M. ALEXA

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică din 14—16 decembrie 1956
a Universităților „V. Babeș” și „Bolyai”*

Intr-o notă publicată în Buletinul Științific al Academiei R.P.R., Filiala Cluj, V. Alexa și colaboratorii au arătat că prin valorificarea integrală a castanelor sălbatice s-ar putea obține cantități apreciable de ulei. Printr-o rafinare îngrijită acest ulei, după datele din literatură, poate rivaliza cu cele mai bune sorturi de ulei de măsline. În ce privește analiza și compoziția uleiului, în literatură se găsesc date disparate, vechi și incomplete, de aceea noi ne-am propus să facem o analiză completă și să-i stabilim compoziția.

Compoziția castanelor sălbatice colectate din regiunea Cluj, dedusă din analiza lor, a fost dată în nota amintită mai sus.

Noi menționăm că pentru extragerea uleiului din făina de castane uscată la aer, ne-am servit de un aparat Soxhlet de capacitate mijlocie, iar ca lichid dizolvant în mod curent am utilizat eter de petrol cu punctul de fierbere între 40°—70°, sau în alte cazuri de benzină ușoară cu punct de fierbere pînă la 100°. Randamentul în ulei cu amîndoi dizolvanții este acelaș și variază între 7,4—8,1% și rareori peste limita superioară. Nu am încercat o extracție ulterioară a făinei cu eter etilic, iar extracția directă cu acest dizolvant s-a făcut numai uneori, deoarece din punct de vedere industrial, eterul nu poate fi luat în considerație, cu atît mai mult cu cît randamentul în ulei nu variază în mod sensibil.

În cele ce urmează vom da constantele fizico-chimice, precum și compoziția uleiului, așa cum rezultă din datele analitice ce se referă la uleiul nerafinat. Uleiul brut se prezintă ca un lichid de culoare galben-portocaliu, cu miros și gust plăcut.

Greutatea specifică determinată cu picnometrul la 20° este:
 $d_{20}^{20} = 0,91807$.

Indicele de refracție determinat la 20° cu refractometrul Abbé este:
 $n_D^{20} = 1,4731$.

Punctul de congelare determinat aproximativ, din lipsa unui aparat potrivit, este în jurul lui -19° .

Uleiul brut conține:

Ulei neutru	94,58%
Substanțe nesaponificabile	2,82%
Acizi grași liberi	2,34%
Substanțe volatile și solubile în apă	0,25%
Glicerină — calculată	8,83%
Glicerină — determinată	9,34%

Precum se vede din aceste date, în uleiul brut se găsește o cantitate apreciabilă de ulei neutru.

Constantele chimice ale uleiului brut:

Indice de aciditate	5,05
Indice de saponificare	176,91
Indicele Hehner	92,8
Indicele Reichert-Meissl	1,21
Indicele Polenske	0,39
Indice de acetyl	12,3
Indice de iod (Hannus)	101,65
Indice rodanic	82,80

Acizii grași

Pentru determinarea constantelor acizilor grași aceștia au fost separați prin îndepărtarea substanțelor nesaponificabile după metoda obișnuită. Ponderele lor moleculară calculată din indicele de saponificare este: 279,85, iar constantele fizice sînt următoarele:

d_{20}^{20}	0,9225
n_D^{20}	1,4690
Indice de saponificare	200,5
Indice de iod (Hannus)	105,16
Indice rodanic	87,98
Indice de hexabromură	0,45

Indicele de iod și de rodan arată că acizii grași au un pronunțat caracter de nesaturare, iar indicele de hexabromură arată prezența acidului linolenic în cantitate foarte mică.

Din datele analitice de mai sus acizii grași totali conținuți în ulei se repartizează astfel:

acizi grași saturați	4,12%
acid oleic	74,25%
acid linoleic	20,21%
acid linolenic	1,55%

Deoarece uleiul obținut are un caracter de nesaturare pronunțat, s-au făcut o serie de încercări pentru a vedea dacă este sau nu apt pentru a fi utilizat la fabricarea lacurilor și vopselelor. Rezultatele au fost negative, chiar atunci când i s-a adăugat un siccativant și un pigment. De aici rezultă că uleiul de castane sălbatică poate fi utilizat ca atare în condiții bune numai în industria săpunurilor sau, după o rafinare îngrijită, în alimentație.

Catedra de chimie tehnologică
Universitatea „V. Babeș”

BIBLIOGRAFIE

1. Heiduschka A. u. Zeileis, Über das Öl der Rosskastanie, C. 1917, II, 167.
2. Sabalitschka Th., Über die Verwertung der Samen der Rosskastanien, C. 1938, II, p. 2365.
3. Stillesen, Über das in Früchten von Aesculus Hippocastanum enthaltenen fette Öl. C. 1909, II, p. 1998.
4. Testoni Mario und Remo B., Die Verwendung der Rosskastanie, C. 1940, I, p. 2401.

АНАЛИЗ МАСЛА В ДИКИХ КАШТАНАХ

(Краткое содержание)

Из анализа диких каштанов следует, что они содержат значительный процент масла.

В настоящей заметке дается анализ масла, полученного путем экстракции из керосинового эфира, установившей главные константы.

Также даются константы жирных кислот, отделенных от масла обычными методами. Из полученных аналитических данных выясняется процентное распределение разных кислот.

Несмотря на то, что масло имеет резко ненасыщенный характер, оно не подходит для изготовления лаков и красок; не может составить одно из главных сырьевых средств для мыловаренной промышленности, или, после тщательного рафинирования, может быть употреблено в качестве жира в питании.

L'ANALYSE DE L'HUILE DE MARRONS D'INDE

(Résumé)

L'analyse des marrons d'Inde prouve que ceux-ci contiennent une proportion appréciable d'huile.

La note ci-dessus expose l'analyse de l'huile obtenue par extraction à l'éther de pétrole et en établit les constantes principales. Elle donne également les constantes des acides gras séparés de l'huile par les méthodes habituelles. A l'aide des données analytiques obtenues, on expose la répartition par pourcentage des différents acides.

Quoique l'huile présente un caractère non-saturé prononcé, elle ne se prête pas à elle seule à la fabrication des couleurs; elle peut constituer en échange une source principale de matière première pour l'industrie des savons, ou même, après un raffinage consciencieux, une source de graisses alimentaires.

O NOUĂ METODĂ PENTRU DETERMINAREA CELULOZEI ÎN MATERIALELE CELULOZICE

de

V. ALEXA și MARIA ALEXA

Se știe că celuloza joacă un rol însemnat atât în alimentația omului și animalelor, cât și în industria celulozei și hîrtiei. Ca atare, determinarea ei cantitativă în materialele care o conțin, prezintă un mare interes practic. Pentru aceasta în literatura de specialitate se găsesc descrise numeroase metode, din care cele mai cunoscute sînt: metoda Cross-Bewan modificată de Sieber-Walter¹ și metoda König modificată de Schwalbe-Johnsen².

Din cercetarea critică a acestor metode, cu modificările aduse, a reieșit că nu dau rezultate satisfăcătoare. Astfel în metoda Cross-Bewan celuloza este destul de mult atacată și nu se îndepărtează complet pentozanele; metoda König provoacă, pe de o parte o hidroliză a celulozei, iar pe de alta, se formează oxii și hidroceluloză; are însă avantajul că îndepărtează bine pentozanele. Metoda Schwalbe-Johnsen duce la pierderi inevitabile, datorită multiplelor manipulări în timpul executării ei.

Pentru înlăturarea acestor neajunsuri, alți autori preconizează zaharificarea totală a celulozei pînă la glucoză și titrarea acesteia³.

Norman și Jenkins⁴ determină celuloza după o prealabilă extracție a materialului cu alcool-benzen (1:1), folosind apoi sulfat de sodiu, hipoclorit neutru de sodiu și final hipoclorit acid. N. Koslov⁵ și colaboratorii săi propun, pentru îndepărtarea ligninei, folosirea unor dizolvanți organici ca acetatul de glicol sau dioxan în prezență de acid clorhidric și fierbere.

Pe de altă parte, se știe că, acidul azotic este un bun dezincrustant al materialelor celulozice, fiind folosit chiar la obținerea celulozei pe cale industrială. Bazat pe acest fapt, Kürschner și Hofer⁶ dau o metodă pentru determinarea celulozei utilizînd o soluție de acid azotic în alcool sau acid acetic. Kuhlmann⁷ plecînd de la același principiu, folosește un amestec de acid azotic, acetic și acid tricloracetic. El construiește și un aparat care permite ca toate operațiile: cîntărire, fierbere, filtrare etc., să fie făcute în același vas, evitînd astfel orice pierdere datorită manipulărilor.

Pentru determinarea celulozei în diferite produse alimentare, R. Vlădescu⁸ a dat o metodă simplă și rapidă folosind numai acid azotic cu den-

sitatea 1,13. Din datele căpătate la analiză a circa 50 produse alimentare (cereale, făini, fructe etc.), ajunge la concluzia că metoda sa este suficient de exactă, datele fiind concordante cu cele date în „Chemie der menschlichen Nahrungs — und Genussmittel“, obținute prin alte metode.

Intrucît metodele menționate mai înainte, inclusiv cele care au la bază acidul azotic ca reactiv principal sînt greoaie, necesită mult timp, iar unele cer o aparatură specială, am încercat să aplic metoda Vlădescu și la determinarea celulozei în lemne, pae de cînepă (puzderie) și paie de cereale. Aceasta cu atît mai mult cu cît acidul azotic de această concentrație, după datele diferiților autori, nu acționează asupra celulozei sau în orice caz are o acțiune minimă.

Lucrînd în condițiile stabilite de Vlădescu pentru produsele alimentare, nu am obținut date concordante între ele și nici celuloză incoloră. Aceste variații între date și culoare, desigur se datorau faptului că acidul azotic dă cu lignina nitrolignină (mai exact nitrolignine), compus greu solubil în apă, așa încît prin simpla spălare nu se poate îndepărta complet. Pentru a îndepărta acest inconvenient, am transformat nitrolignina în alcalilignină, ușor solubilă în apă, mai ales la cald. Cu toate acestea, celuloza avea o culoare slab galbenă, datorită desigur unor materii colorante și eventual urmelor de lignină rămasă netransformată în produși complet solubili în apă. Din această cauză, celuloza obținută după îndepărtarea incrustelor solubilizate, a fost tratată mai întîi cu o soluție alcalină de clorură de var, apoi după îndepărtarea excesului acesteia cu acid clorhidric 10% (adică cu o soluție acidă de clorură de var). În modul acesta, după îndepărtarea acidului clorhidric și spălare cu apă fierbinte pîna la reacție neutră, am obținut celuloză complet albă.

Din cele de mai sus se vede că reactivii folosiți sînt: acid azotic $d = 1,13 - 1,135$, hidrat de sodiu 1 %, soluție de clorură de var cu circa 1% clor activ și acid clorhidric 1:10.

MERSUL UNEI DETERMINARI

Se cîntărește la balanța analitică 1,5—2,5 gr substanță bine mărunțită și se introduce într-un balon Kjeldahl de 100—150 cm³; se toarnă în balon circa 50 cm³ acid azotic cu densitatea 1,13—1,135, se pune în gîtul balonului o pîlnie obișnuită de sticlă și se introduce într-o baie de apă clocotindă, în care sub continuă agitare se menține 5—10 minute, după natura materialului de analizat. Prin atacarea ligninei de către acidul azotic, acesta se colorează în galben-galben brun; se filtrează la trompă într-un creuzet filtrant de sticlă Jena G₂, în prealabil spălat, uscat și cîntărit la balanța analitică. Se spală cu apă aducînd, cantitativ, substanța din balon în creuzet și se continuă spălarea, de preferință cu apă fierbinte, pînă la reacție neutră. Creuzetul cu substanța spălată se așează într-un pahar larg, nu prea înalt, și se umple cu hidrat de sodiu 1% încălzit în prealabil pînă la fierbere. Paharul se așează pe o baie de apă clocotindă; hidratul de sodiu transformă nitrolignina în alcalilignină și se scurge încet prin

porii creuzetului; se înlocuiește mereu hidratul scurs cu hidrat proaspăt, ținut și el pe baia de apă. Operația aceasta durează circa 50 minute. După acest timp se scoate creuzetul din pahar și se suge la trompă, după care urmează o spălare cu apă pînă aceasta curge incoloră (800—1000 cm³ apă fierbinte sînt suficienți). Se scoate creuzetul și se așează din nou în paharul în care a fost și se umple cu o soluție limpede de clorură de var (circa 1% clor activ), se înlocuiește mereu clorura de var cu alta proaspătă, așa ca materialul să stea în contact cu ea 30 minute, la rece. Se suge ușor la trompă soluția de clorură de var, așa ca substanța să rămînă îmbibată cu aceasta, apoi se introduce iarăși creuzetul în pahar și se umple cu acid clorhidric 1 : 10 și se menține astfel timp de 15 minute. În fine se suge la trompă, se spală cu acid clorhidric diluat și final cu apă fierbinte pînă la reacția neutră, apoi se usucă la 105° pînă la pondere constantă.

Durata de încălzire cu acid azotic, pentru lemne și puzderie, respectiv pentru materialele mai puternic lignificate, este de 10 minute, pe cînd pentru celelalte sînt suficiente 5 minute. Pentru materialele care conțin un procent mai mare de rășini, cum este cazul lemnelor de conifere, aceste înainte de determinare este bine să fie extrase cu alcool-benzen 1 : 1.

În condițiile descrise mai sus am determinat celuloza la următoarele materiale: lemn de brad, de fag, paie de cîneapă (puzderie), paie de orez, de grîu, orz, ovăz și secară. Rezultatele obținute se văd în tablele alăturate.

Tabela I.

Lemn de brad cu 11,26% apă, 0,31 % cenușe și 1.75% extract în alcool-benzen, media mai multor determinări

Nr.	Substanță cîntărită neextrasă cu alcol. benzen	Timp de încălzire cu NO ₃ H	Substanță rămasă	% Celuloză raportată la substanța ca atare	% Cceluloză raportată la subst. fără apă și cenușe	Observații
1	2.3724 g.	5'	1.0158 g.	42,82	48,41	Celuloza este slab colorată în galben
2	1.8281 "	5'	0.7806 "	42,70	48,28	
				Media: 42,73	48,39	
3	2,3542 "	10'	0,9641 "	40,95	46,32	Celuloza este complet albă
4	2,7071 "	10'	1.1056	40,84	46,17	
				Media: 40,89	46,24	

Nr.	Subst extrasă cu alcol-benzen	Timp de încălzire cu NO ₃ H	Substanță rămasă	% celuloză raportată la subst. fără apă și extract	% celuloză raportată la subst. f. apă exextract și cenușe	Observații
5	2.1584	10'	0,9556	44,27	44,41	Celuloză complet albă. Dacă se adună extractul la celuloză se capătă acelaș rezult. ca și la prob. 3 și 4
6	2,1156	10'	0,9376	44,31	44,45	
				Media: 44,29	44,43	
7	1,7534	5'	0,8106	46,23	46,32	Dacă se adaugă extractul se capătă rezult si milare produselor 1. 2.
8	2,1539	5'	0,9939	46,14	46,45	
				Media: 46,18	46,38	

Tabela II.

LEMN DE FAG CU 11,07 % APA ȘI 0.54 % CENUȘE (Media mai multor determinări)

Nr.	Substanța cîntărită	Timp de încălzire cu NO ₃ H	Substanță rămasă	% Celuloză la subst. ca atare	% Celuloză raportată la subst. f. apă și cenușe	Observații
1	1.8798 gr.	10'	0,7168	38,13	43,13	celuloza este completă albă
2	2,0174 gr.	10'	0,7544	37,59	42,53	
3	2,3054 gr	10'	0,8614	37,36	42,27	
4	2.3612 gr.	10'	0,8841	37,44	42,36	
			Media :	37,63	42,57	

PUZDERIE (paie de cînepă) cu 6,48% APA, 1,35% CENUȘE și 3,48 % extract în alcol-benzen (media mai multor determinări)

Nr.	Substanța cîntărită	Timp de încălzire cu NO ₃ H	Substanța rămasă	% Celuloză raport. la subst. ca atare	% Celuloză raportată la subst. la subst. f. apă și cenușă	Observații
1	1,8838 gr.	5'	0,7406 g.	39,10	42,66	Celuloza este colorată slab, gălbui
2	1.1666 "	5'	0,4636 g.	39,73	42,76	
				Media: 39,41	42,71	celuloza este complet albă
3	1,8732 gr.	10'	0,7224	38,56	41,83	
4	2,0937 gr	10'	0,8120	38,78	42,02	
5	1,4054 gr.	10'	0,5462	38,86	42,16	
				Media: 38,71	42,03	

Ca și în cazul lemnului de brad, celuloza dela probele 1 și 2 fiind colorată slab gălbui înseamnă că mai conține urme de incruste; mărind timpul de încălzire cu acid azotic probele 3, 4 și 5 se obține o celuloză albă, fără o diferență accentuată în ce privește randamentul. De aici urmează ca pentru materialele mai lignificate, durata de feirbere trebuie mărită la 10 minute.

Tabela III.

PAE DE OREZ cu 13,46 % apă și 15,73' % cenușe (media mai multor determinări)

Nr.	Substanța cîntărită	Timp de încălzită cu HO ₃ H	Substanța rămasă	% Celuloză raportată la subst. ca atare	% Celuloza raportată la subst. f. apă și cenușă	Observație
1	1.5032 gr.	5'	0,4854	32,29	45,59	celuloza este complet albă
2	1.4936 „	5'	0,4978	32,21	45,45	
3	1,7232 „	5'	0,5330	32,09	45,32	
Media: 32,19					45,45	
PAE DE GRÎU cu 10,32 % apă și 5,18 % cenușe (media mai multor determinări)						
1	1,6220 gr.	5'	0,6114	37,69	44,60	celuloza este albă
2	1,4468 gr.	5,	0,5314	36,73	43,48	
3	1,9216	5'	0,7251	37,73	44,31	
4	2,0044	5'	0,7452	37,19	44,02	
Media: 37,33					44,05	
PAE DE ORZ cu 12,75 % apă și 6,30 % cenușe (media mai multor determinări)						
1	1,6988 gr.	5'	0,5521 gr.	37,23	40,18	celuloza albă
2	1,7752	5'	0,6636	37,38	39,89	
3	1,3884	5'	0,5248	37,39	40,34	
4	1,7108	5'	0,5574	37,61	40,27	
Media: 37,50					40,16	
PAE DE OVĂZ cu 11,95 % apă și 3,89 % cenușe (media mai multor determinări)						
1	2,0330 gr.	5'	0,7890	38,80	46,11	celuloză albă
2	2,3202	5'	0,8998	38,78	46,08	
3	1,8208	5'	0,7086	38,91	46,25	
Media: 38,83					46,14	

Tabela IV.

PAIE DE SECARĂ CU 8,64 % apă și 4,16 % cenușe (media mai multor determinări)

Nr.	Sustanța cîntărită	Durata de încălzire cu NO ₃ H	Substanță rămasă	% Celuloză raportată la subst. ca' atare	% Celuloză raportată la subst. fără apă și cenușe	Observație
1	2,1784	5'	0,7748	35,56	40,75	albă
2	1,8323	5'	0,6522	35,18	40,31	
3	2,0102	10'	0,7164	35,68	40,89	
Media : 35,45					40,65	

TABLOU COMPARATIV CU CÎTEVA DATE DIN LITERATURĂ

Paie de orez	35,3 ²	58,80 ³	32,19 ⁴	45,45 ⁵
Paie de grîu de toamnă	38,94—49,17 ¹	40,8 ²	38,94 ³	37,33 ⁴
„ „ orz „ „	42,0 ²	41,83 ³	37,50	40,16
„ „ „ „ primavără	39,5 ²	38,69 ⁵	37,50	40,16 ⁵
Paie de ovăș	38,7 ²	55,73 ³	38,83 ⁴	36,16 ⁵
Paie de secară de toamnă 38,1 54,0 ¹	44,0 ²	53,80 ³	35,45 ⁴	40,65 ⁵

1. I. Eggert Beiträge zur Darstellung von Rohzellstoff. Cellulosechemie 17,81. 19365
2. Din Les aliments du betail după Kellner pag. 337.
3. G. Bertrand et. G. Brookes C. R. 1938 pag. 293.
4. Celuloză, prin metoda propusă de noi, raportată la substanța ca atare.
5. Idem celuloza raportată la substanța fără apă și cenușe.

BIBLI OGRAFIE

1. Sieber u. Walter, Papier-Fabrikant 11. 1179. 1913.
2. Schwalbeu. Johnsen, Die Chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papier-industrie. Berlin 1919, p. 156.
3. Strepkow M. S., C. 1938, I. 385.
4. Norman G. A. și Jenkins, C. 1934. I. 1736.
5. Koslov N. L. Olifson și Golodina M. S., C. 1938. I. 701
6. Kürschner K. și A. Hoffer, C. 1931. I. 3072.
7. Kuhlman A. G., C. 1939. II. 289.
8. Vlădescu R., C. R., 1940 150-153.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛЕЗЫ В
ЦЕЛЛЮЛЕЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ

(Краткое содержание)

В этой работе описывается новый метод определения целлюлозы при использовании в качестве главного реактива азотной кислоты, насыщенностью 1, 13. 1, 5—2,5 гр.; перемолотое вещество помещается в баллон Kjeldahl на 5—10 минут, баллон находится в ванне с кипящей водой; фильтрование происходит в тепле в фильтрующем тигеле Jena G₂, заранее промытом, высушенном и взвешенном, моется горячей водой до реакции, после чего тигель устанавливается в широком стакане и заполняется

ОН 1 % и нагревается до кипения. Гидрат, который вытекал через поры фильтра, часто возобновлялся другим — теплым; этот процесс продолжается примерно 50 минут. Вынутый из стакана тигель высушивается на насосе и промывается горячей водой до тех пор, пока вода не стекает бесцветной. Тигель с веществом промывается и снова ставится в стакан, его наполняют меловым раствором хлорида, приблизительно 1 % активного хлора. Прежний раствор сменяется другим — свежим.

Этот процесс происходит на холоде и продолжается 10 минут; осторожно высушивается на насосе и в вещество в тигеле, установленном в стакане, наливается хлористоводородная кислота 10 % и так выдерживается в течении 10 минут. После мытья горячей водой до полного удаления хлора и хлористоводородной кислоты, тигель сушится при температуре 105 градусов до постоянного равновесия и опять взвешивается.

Метод является удобным, более быстрым по сравнению с ранее известными в литературе и имеет преимущества, потому что все процессы происходят в одной посуде и не имеется потерь при манипуляциях.

UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR LA DÉTERMINATION DE LA
CELLULOSE DANS LES MATÉRIAUX CELLULOSIQUES

(Résumé)

Dans le présent article, on décrit une nouvelle méthode pour la détermination de la cellulose, en utilisant comme réactif principal l'acide azotique à densité 1,13. 1,5—2,5 g de substance sont maintenus dans un ballon Kjeldahl pendant 5—10 minutes dans un bainmarie en ébullition; on filtre à chaud dans un creuset Jena G₂, rincé, séché et pesé au préalable. On lave à l'eau bouillante jusqu'à la réaction neutre, puis on place le creuset dans un verre large et on le remplit de NaOH 1% chauffé jusqu'à ébullition. On renouvelle en permanence l'hydrate écoulé par les pores du filtre par de l'hydrate chaud; cette opération dure 50 minutes environ. On retire le creuset du verre, on aspire par une trompe et on rince à l'eau bouillante jusqu'à ce que celle-ci devienne incolore. On replace dans le verre le creuset contenant la substance lavée et on le remplit d'une solution de chlorure de chaux avec approximativement 1% de chlore actif. On renouvelle sans cesse la solution écoulée par de la solution fraîche.

Cette opération s'effectue à froid et dure 10 minutes; on aspire par la trompe, on verse sur la substance du creuset placé dans le verre de l'acide chlorhydrique 10% et on la maintient ainsi pendant 10 minutes. Après lavage à l'eau bouillante jusqu'à l'éloignement complet du chlore et de l'acide chlorhydrique, on sèche le creuset à 105° jusqu'au poids constant et on pèse.

Cette méthode est commode, plus rapide que les méthodes décrites dans la littérature et permet d'éviter les pertes dues aux manipulations, toutes les opérations ayant lieu dans le même verre.

A KÉNDIOXID METAN ÁLTALI REDUKCIÓJA

I. A REDUKCIÓ TANULMÁNYOZÁSA KÉNDIOXID FELESLEGBEN, SZILÍCIUMDIOXID KONTAKT ANYAG JELENLETÉBEN

KULCSÁR J. G., KRÖBL P. és SZABÓ L.

Bemutatva a „V. Babeş” és „Bolyai” egyetemek 1955. május 15-i tudományos ülészakán

A kémiai ipar fejlődését figyelve többször találkozunk olyan anyagokkal, amelyek egy bizonyos időszakban adott termékek kiinduló anyagai voltak; később, amikor a termékek előállítására új és olcsóbban termelő eljárásokat dolgoztak ki, az eddigi termékekből állították elő a régebben kiinduló anyagul szolgáló anyagokat.

Pi. régebben oxálsavból állították elő a hangyasavat, de fordított helyzet állt elő, amióta sikerült olcsón szénmonoxidból és nátronlúgból előállítani a hangyasavnátriumot. Gazdaságosabbnak bizonyult ugyanis az oxálsavat nátriumformiátból előállítani, mint az azelőtt alkalmazott eljárások segítségével.

Valamennyire hasonló helyzet van kialakulóban a kén és kéndioxid viszonyában is. A kéndioxid megismerését követően ezt a fontos anyagot kén elégetése útján nyerték és még ma is az előállított kénsav mennyiségének $\frac{3}{4}$ -ed részét¹ kénből állítják elő. Ezenkívül még a kén alkalmazásának nélkülözhetetlen alapanyagként számos egyéb iparágban (robbanó-, petróleum-, festék-, műanyag-, gyógyszer-, fémipar stb.) és a mezőgazdaságban; ezek kénszükséglete tudvalevőleg rohamos növekedésben van. Ha a földünkön található kén készleteket^{2, 3, 4, 5} összehasonlítjuk az éles ívben növekedő fogyasztással, akkor kitűnik, hogy a kénben gazdag országok kén tartalékai is csak rövid időre fedezhetik a szükségleteket⁶. Valószínű, hogy földünk kénkészletei a közeljövőben még újabb kentelepek feltárásá-

¹ Banciu S. A., *Lipsa mondială de sulf*. Revista de Chimie. 1956, 5, 294–298.

² *Sulphur Today*. The Chemical Age, 1955, Mai 14, 1089.

³ *Sulphur Developments. Survey of the world Situation*. The Chemical Age. 1955, July 23.

⁴ Guerrin H., *Le problème mondial du soufre*. Ch. et Ind. 1954, 3-4.

⁵ Akermann K. és Hoffmann P., *Przemysł Chemiczny*, 1954, 8, 438–445.

⁶ K. M. Malin, N. L. Arkin, G. K. Borezskov, M. G. Szlinko, *Tehnologia szernoj kizszoła*, Moszkva-Leningrad. G. X. J. 1950. 196–209.

val sem fognak kimerülni, de a számok és adatok tükrében a megoldásra váró kérdések egész sora már előre látható.

Nem kétséges ma az, hogy a kénnel a lehető legnagyobb mértékben takarékoskodni kell.

A kitermelt kén legnagyobb részét kénvegyületek előállítására fordítják, s a legnagyobb mennyiséget a kénsavgyártás igényli. Az 1950-es adatok szerint a termelt kénsav 37%-át műtrágyagyártásra fordítják.¹ Ezért ma arra törekednek, hogy a foszfor tartalmú kőzetek műtrágyává való átalakításához olyan eljárásokat dolgozzanak ki, amelyek vagy nem igényelnek savat, vagy pedig olyan savakat vesznek igénybe, amelyek előállításához szükséges nyersanyagok bőven állnak rendelkezésre (pl. salétromsav).

A kén sokkal nagyobb mennyiségben található vegyületei formájában a talajban, mint az elemi kén. Számos elemi kénben szegény országban már régóta alkalmazzák is ezeket az anyagokat kénvegyületek nyersanyagaként. A kén tartalmú ásványok közül először természetesen azokat vetéik igénybe, amelyeket — akár összetételükből kifolyólag, akár pedig az értékes kísérő anyagok jelenléte következtében (komplex ércek) — az ismert technológiai eljárásokkal a leggazdaságosabban tudtak feldolgozni. Ezek közül a kénnek fémekkel alkotott vegyületei (pirit FeS_2 , cinklény ZnS , galenit PbS , kalkopirit CuFeS_2 , kalkozin Cu_2S , ritkábban antimonit Sb_2S_3 stb.) a jelentősebbek. Minthogy azonban a kénnek fémekkel képzett vegyületei is csak korlátolt mennyiségben fordulnak elő a föld kérgében és a fokozott szükségleteket csak kevés ideig tudják majd kielégíteni, ezért már most elkezdődtek a próbálkozások, hogy a gipszben levő kén. (az altalajban található kénmennyiségnek ez 95%-át tartalmazza!) vegyék igénybe, egybekapcsolva a kéndioxid előállítását a cementgyártással.

Az előbb említett kénforrások mellett mind fokozottabb jelentőségre tesznek szert a különböző, főleg a gáz és cseppfolyós halmazállapotú ipari hulladékok⁶.

A kéntartalmú ércek és ipari melléktermékek vagy hulladékok feldolgozása során a kéndioxid rendszerint levegővel igen felhígított (0,2—1,2%) formában keletkezik. Ha a kéndioxid tartalom meghaladja az 5—6%-ot, akkor a jelenleg ismert eljárásokkal gazdaságosan lehet belőle kénsavat gyártani. Ennél hígabb kéndioxidtartalmú gázok esetében töményítő eljárásokra^{7,8} van szükség.

Egyrészt azért, mert az elemi kéntartalmú anyagok fogyófélben vannak, másrészt azért, mert a növekedő kénszükségletet a természetben található kénvegyületek fokozottabb igénybevételével még hosszú időre fedezni lehetne, már eddig is számos tanulmány jelent meg, amely a kéndioxid redukcióját tanulmányozza⁹.

⁷ Bretsznajder St., *Przemysł Chemiczny*, 1952, 6, 276—284.

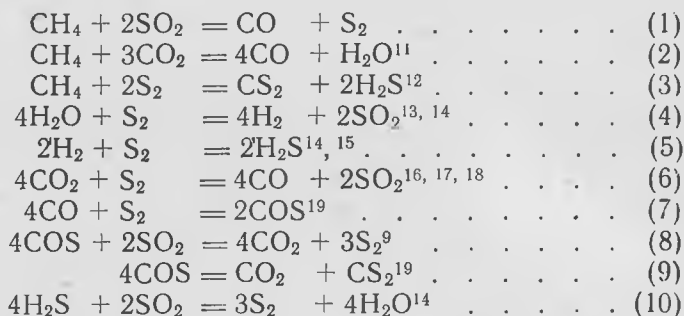
⁸ Kapitanczyk K. és Swinarski A., *Przemysł Chemiczny*, 1949, 5, 322.

⁹ Thumm W., *Doktori értekezés*. Frankfurt, 1936.

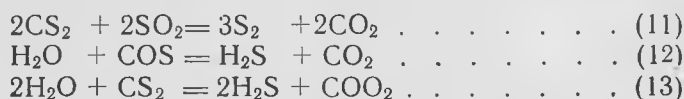
A kutatásokat osztályozhatjuk aszerint is, hogy redukálóanyagként milyen anyagot (szén, szénmonoxid, kénhidrogén, hidrogén, vízgáz, szondagáz, földgáz, stb.) alkalmaznak, vagy aszerint, hogy milyen végtermékhez (elemi kén, szénkéreg, kénhidrogén, stb.) óhajtának eljutni. Egyes eljárások már a félipari méreteken is túljutottak és segítségével ma már évi több ezer tonna ként redukálnak kéndioxidból¹⁰.

A tudományos kutatások már eddig is kimutatták, hogy igen bonyolult folyamatok játszódnak le, nemcsak a kiinduló anyagok között, hanem a közbeeső termékek, a kiinduló anyagok és közbeeső termékeik, valamint a közbeeső termékek és végtermékek között is.

A metán és kéndioxid egymásra hatása során végbemenő ismertebb és részben már tanulmányozott reakciók a következők:



Az itt felsoroltakon kívül még eddig nem tanulmányozott reakciók is végbemennek, melyek közül egy néhányat említünk meg:



Az egyenletek csak összefoglaló formái az egyes reakciósorozatoknak, mert nyilvánvaló, hogy a (6) reakció nem ötödrendű, hanem egy sor eddig még meg nem állapított első- és másodrendű reakciót foglal magában.

Scott és Welker²⁰ tanulmányozta a kénhidrogénnek kéndioxidból és metánból való előállítását. Ők azokat az összefüggéseket keresték,

¹⁰ Lepsoe R, *Chemistry of Sulphur Dioxide Reduction, Kinetics*, Industrial and Engineering Chemistry, 1940, 32, July 910–918.

¹¹ Padovani, *Chimie et industrie* 1934, 32, 517–27.

¹² T. Rabek, 23339. sz. lengyel szabadalom.

Juszkiewicz K., Karzanin W., Awdiejena A. és T. Kreczetov, *Zsurn. chim. prom.*, 1933, 8, 50.

¹⁴ Lewis G. N., Randalli M. és Bichowsky F. K., *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1918, 60, 356.

¹⁵ Preuner és Schupp, *Z. physik. Chem.* 1910, 68, 157.

¹⁶ Ferguson, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1918, 40, 1626.

¹⁷ Terrs, Schultze és Fortkord, *Z. angew. Chem.* 1932, 45, 164.

¹⁸ K. Juszkiewicz és W. Karzanin, *Zsurn. Chim. prom.* 1926, 1, 476–559.

¹⁹ Stock, Siecke és Pohland, *Ber.* 1924, 57, 719.

²⁰ Scott és Walker, *Ind. Engng. Chem.*, 1946, 38, 906–912.

A kéndioxid redukciója metánnal, szilíciumdioxid kontaktanyag jelenlétében.

Sorszám	Kísérlet sorozat	Volumétrikus sebesség, 0 cm ³ /cm ³ , óra	n = 2 mol SO ₂ = mol CH ₄	Hőmérséklet C°-ban	Volumétrikus sebesség a kísérleti hőmérsékleten cm ³ /cm ³ -órán	A szén megoszlása a reakció- termékekben, vonatkoztatva a metánnal bevitt szénre, %-ban kifejezve						A kén megoszlása a reakció- termékekben, a kéndioxidral bevitt kéne vonatkoztatva, %-ban kifejezve						A kén megoszlása n=1 arányra számított kéndioxidra vonat- koztatva, %-ban kifejezve			
						CO ₂	CS ₂	COS	CO	nem reagált CH ₄ SO ₂		H ₂ S	COS	CS ₂	S	H ₂ S	COS	CS ₂	S	nem reagált SO ₂	
1	I	6674	1,545	600	21340	—	—	8,10	—	91,90	97,32	—	2,68	—	—	—	—	4,14	—	—	96,30
2	I	"	"	700	23790	—	1,44	20,52	1,44	78,04	94,02	0,17	6,73	—	nyomok	—	nyomok	0,02	10,58	—	89,36
3	I	"	"	800	26230	37,01	1,18	7,41	1,18	50,38	70,38	6,06	2,45	2,67	18,44	3,78	4,13	9,36	28,49	4,13	54,24
4	I	"	"	900	28680	77,89	3,43	5,60	2,88	10,20	56,58	4,01	1,85	2,23	35,04	2,86	3,45	6,64	3,45	54,13	32,92
5	I	"	"	1000	31120	89,49	0,10	3,22	—	7,19	49,45	2,69	1,08	0,07	46,73	4,16	0,11	1,64	0,11	72,19	21,90
6	I	"	"	1100	33560	93,54	0,80	2,30	0,80	3,36	37,09	1,78	0,76	—	60,37	2,75	1,17	—	—	93,26	2,82
7	II	584	1,294	650	1974	4,01	0,90	10,42	0,90	84,67	74,09	4,48	4,05	—	17,38	5,79	5,24	—	—	22,48	66,47
8	II	"	"	700	2081	16,41	1,36	21,62	1,36	60,49	59,74	5,21	8,40	0,09	26,56	6,74	10,87	0,12	34,35	0,12	47,92
9	II	"	"	900	2509	81,22	1,89	10,34	1,89	12,53	48,43	3,73	4,00	0,34	43,50	4,82	5,17	0,44	56,28	0,44	33,29
10	II	"	"	1000	2723	96,40	1,59	3,27	1,59	0,74	35,31	2,57	1,27	—	60,85	3,32	1,64	—	—	78,72	16,32
11	III	148	1,301	800	582	88,85	0,75	2,82	0,75	8,23	38,35	1,62	1,13	—	58,90	2,11	1,47	—	—	76,66	19,76
12	III	"	"	900	636	89,95	0,60	0,30	0,60	9,25	28,84	5,06	0,12	—	65,98	6,58	0,15	—	—	85,88	7,38
13	III	"	"	1000	690	92,63	0,73	0,15	0,73	5,46	21,56	5,48	0,15	—	72,81	6,82	0,07	—	—	90,64	2,35

amelyek egyrészt a kénhidrogénhozam, másrészt pedig a hőmérséklet, a kiinduló anyagok százalékos összetétele és a kontakt idő között fennállanak. A kéndioxid-redukció reakciókinetikai problémaival G. Roesner²¹ és R. Lepsee foglalkozott.

A kéndioxid metánnal történő redukciója terén gyakorlati szempontból igen értékes kísérleteket végeztek Zawadzki J.²² és munkatársai, akik $n = 1,1-1,7$ kéndioxid—metángáz keveréket²³ körülbelül óránként 1 liter sebességgel vezették keresztül a különböző kontakt anyagokat tartalmazó reakcióteren.

A mi munkánk szorosan kapcsolódik az elébb említett lengyel kutatók munkájához. Kísérleteinkkel iparkodtunk kibővíteni azt a tapasztalati anyagot, amely a kéndioxidnak metánnal végbemenő redukciója köré gyűlt. E közlemény tárgyát képező kísérletekben az n értéke az első szériánál 1,545, a másodiknál 1,294, és a harmadiknál 1,301 volt (1. sz. táblázat).

Munkánk e kérdés szempontjából annyiból bir jelentőséggel, hogy míg a lengyel kollektiva csak egyes és aránylag alacsony volumetrikus sebességek mellett dolgozott²⁴, addig az itt közölt kísérletekben egy szérián belül nem változtak sem az n sem a 0°C -ra átszámított volumetrikus sebesség értékei, továbbá pedig a különböző szériákhoz tartozó kísérletekben a volumetrikus sebességértékek nagyságrendben különböztek egymástól. Ezeket figyelembe véve kísérleteink adatai kiegészítik Zawadzki és munkatársai eredményeit.

Kísérleti berendezés

A kéndioxid és metán között különböző hőmérsékleteken és volumetrikus sebességek mellett végbemenő folyamatokat az 1. sz. ábrán látható készülék segítségével tanulmányoztuk. A gázok összetételét és mennyiségét két sebességszabályozóval állítottuk be a kívánt értékekre.

A kísérletekhez szükséges metánforrásként a gázvezetékben lévő földgázt alkalmaztuk.²⁵ Tekintettel arra, hogy a laboratóriumban lefektetett gázvezetékben a gáznyomás nem volt elegendő a készülékünk által kifejtett ellenállás leküzdésére, ezért a gázvezetékét összekötöttük az (1) görögös pumpával²⁶, azt pedig a (2) nyomásbiztosítékon keresztül a (3) sebességszabályozóval.²⁷ A szükséges kéndioxidot a (4) gázpalackból engedjük

²¹ Roesner G. *Die Chemische Fabrik*, 1937, 10, Nr. 9/10, 3 Mart. 10—106.

²² Zawadzki J., Ostronch S. és Kwiecinski, *Przemysł Chemiczny*, 1938, 22, 558—564.

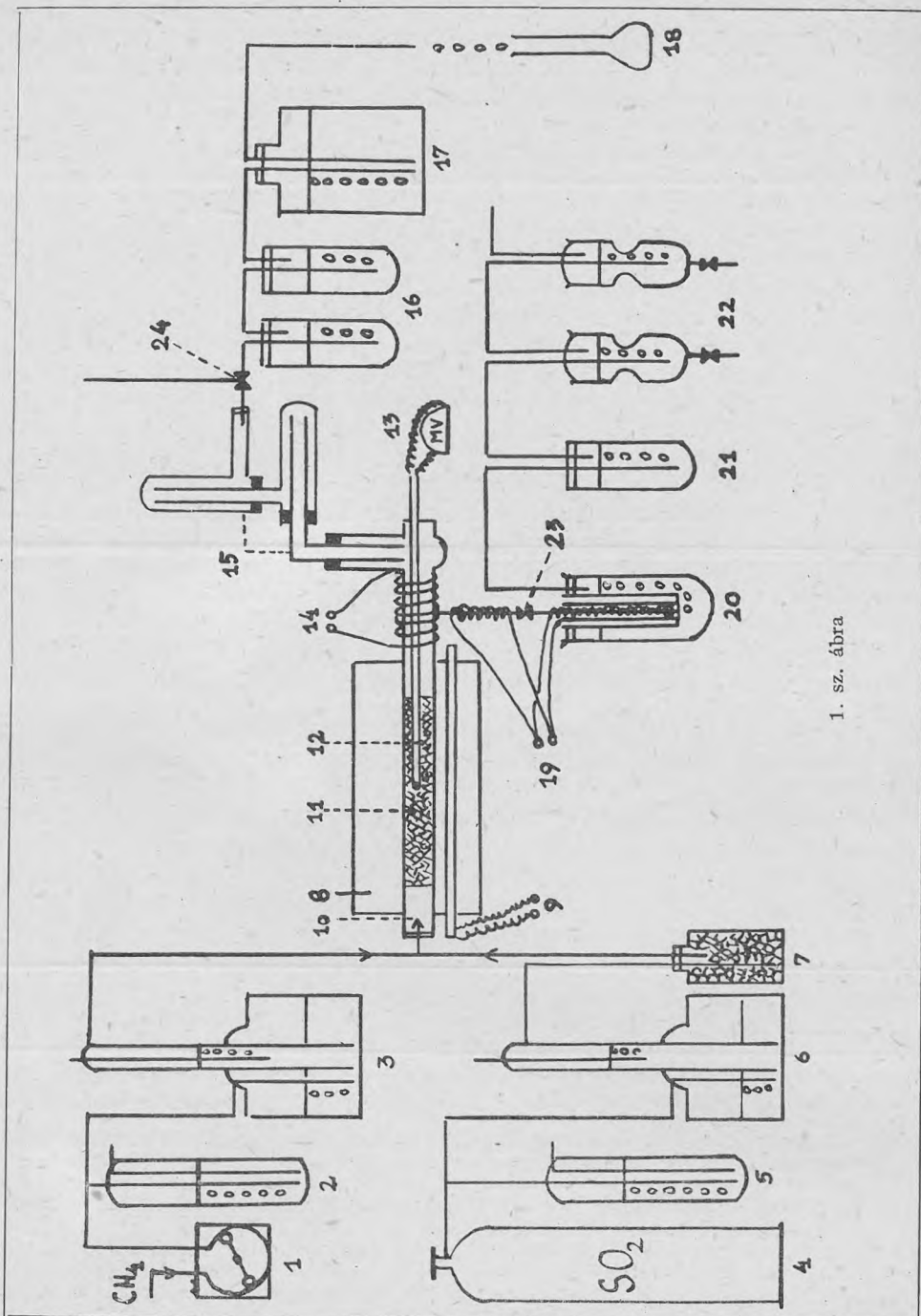
²³ $n = 2\text{mol SO}_2/\text{mol CH}_4$

²⁴ A volumetrikus sebesség egy szérián belül sem volt állandó és a szerzők sem a pontos számértéket, sem a kiszámításához szükséges számadatokat (katalizátor által elfoglalt térfogat, reakcióter, időegység alatt áthaladt gáz mennyiség stb.) nem közlik. A reakcióteren áthaladó gáz mennyiségéről csak annyit tudunk meg a közleményből, hogy óránként körülbelül 1 liter gázkeverék haladt át a berendezésen.

²⁵ A kolozsvári földgázvezeték metántartalma 99%-nál több metán.

²⁶ A. A. Berlin, *Tehnika laboratornoj raboti v organiceszkoi himii*, Moszkva-Leningrad, 1952.

²⁷ J. G. Kulcsár és M. N. Kulcsár., *Studii și cercetări de chimie Cluj*, 1956, 7, Nr. 1—4, 119—132.



1. sz. ábra

át az (5) nyomásbiztosítékon, a (6) sebességszabályozón a (7) paraffinnal töltött üvegbe²⁸.

A kéndioxid és metán pontosan adagolt mennyiségben a (8) elektromos kemence (10) kvarccsővébe való bejutása előtt elegyedett, majd áthaladt a kontakt teren. A kvarccső kemencében levő részét szilikagél kontakt anyaggal töltöttük meg²⁹. A kontakt tér közepébe ért be (12) Pt-Pt.Rh termoelem hegesztett vége, a szabad végeket pedig (13) millivoltmérővel kapcsoltuk össze. Az elektromos kemencében uralkodó hőmérsékletet (9) szabályozó transzformátor segítségével $\pm 3^\circ\text{C}$ pontossággal tartottuk.

Időelőtti kénkiválás és az ebből származó dugulások elkerülése végett a kvarccsőnek a kemencéből kivezető (14) részét és a lefelé elágazó (19) toldalékát elektromos fűtéssel 450°C feletti hőmérsékletre hevítettük. Aszerint, hogy a reakcióteret elhagyó gázokban lúggal szemben semleges komponenseket (CO , CH_4 , H_2 , COS), vagy pedig lúggal kivonható komponenseket (SO_2 , H_2S , CO_2) és széndiszulfidot akartunk meghatározni, a gázokat a felső vagy az alsó edénysorozaton vezettük keresztül. A gázok irányát a (23, 24) csapok kezelésével változtattuk.

Az első esetben a kén-gázokat tartalmazó gázkeveréket átvezettük a (15) szedősorozaton (ahol a kén finom eloszlásban leülepedett és a víz lecsapódott), azután két mosóedényben (16) 2n. NaOH-val kimostuk a gázokból a kéndioxidot és kénhidrogént, majd a (17) gázfelfogó edényben zárófolyadék³⁰ felett felfogtuk a lúg által el nem nyelt gázokat. Egy bizonyos idő alatt a (17) felfogó edényből kifolyt víz mennyiségét — mint amely megfelelt a felfogott gázmennyiségnek — a (18) mérőlombikkal mértük.

A második esetben zártuk a (24) és nyitottuk a (23) csapot. a reakciótermékeket átvezettük a (10) kvarccső lefelé nyúló elágazásán, a (20) és (21) mosóedényeken (amelyek 2 n. NaOH oldatot tartalmaztak és elnyelték a kéndioxidot, kénhidrogént és a széndioxidot), majd ezt követően a (22) fenilhidrazint tartalmazó elnyelő edényeken (melyekben a szénkéneget fenilszulfokarbazinsavas-fenilhidrazin csapadék alakjában kivontuk a gázokból).

Mivel a gázsebességszabályozókkal állandóan megtartottuk a reakcióterbe áramló gázok százalékos összetételét és mennyiségét, a reakciótermékek elnyelési időtartamát meghatározva, módunkban állt az analízisek eredményeit a kiinduló anyagokra vonatkoztatni.

Amíg különböző hőmérsékleteken a reakció dinamikus egyensúlyba nem jutott, a reakciótermékeket a (24) hármascsapon át közvetlenül a kéménybe vezettük.

²⁸ A paraffinos mosóra azért volt szükség, mert a (6) sebességszabályozóban zárófolyadékként világító petróleumot használtunk, úgy hogy a sebességszabályozón átáramló kéndioxid-petroleumgázokat vett fel, amiket viszont el kellett távolítani a gázokból még mielőtt ezek áthaladtak volna a kontakt teren. A petróleum kivonásra szilárd paraffint alkalmaztunk.

²⁹ Az alkalmazott szilikagél jelzése: „Silica Gel, The British Drug Houses LTD, Laboratory Chemicals Group”. A szilikagél 800°C fölötti hőmérsékleten apró gömbökbe zsugorodott össze.

³⁰ Az alkalmazott zárófolyadék összetétele: 20% Na_2SO_4 , 5% H_2SO_4 és 75% H_2O .

Az alkalmazott analitikai módszerek

Az SO₂ és CH₄ egymásrahatása során végbemenő vegyfolyamatok követése érdekében, szükségünk van a termékek mennyiségi ismeretére. A reakcióteréből kilépő gázok a vegyfolyamatokban részt nem vett kiinduló anyagok mellett CO₂-t, H₂O-t, S-t, COS-t, CS₂-t, H₂S-t, CO-t és H₂-t tartalmaznak — vagy legalábbis ezek jelenlétére számítani kell.

E termékek közül a kén pontos mennyiségi meghatározása mutatkozott a legnehezebbnek²², tekintettel arra, hogy a különböző elgondolások alapján készített szedő berendezéseink a kén egy kis részét átengedték. Ebből az okból kifolyólag a szedőben összegyűlt kén meghatározásával csak hozzávetőleges értéket kaptunk; pontos érték birtokába csak úgy jutottunk, hogy meghatároztuk az összes többi reakciótermékeket és ezek ismeretében számítottuk ki a keletkezett kén mennyiségét.

A reakciótermékek mennyiségi meghatározása során először a (16) mosóedényekben (1. sz. ábra) 2 n. NaOH oldattal kivontuk a gázkeverékből a CO₂-t, SO₂-t és H₂S-t.³¹

Az adott körülmények között még figyelemmel kell lenni a tioszulfát képződésére is, mert a finom eloszlású kén egyrésze diszulfid képződés közben reagál a H₂S-ből keletkezett Na₂S-sel, az utóbbi pedig a SO₂-ből keletkezett Na₂SO₃-mal nátriumtioszulfátot képez az alábbi reakció egyenlet szerint:



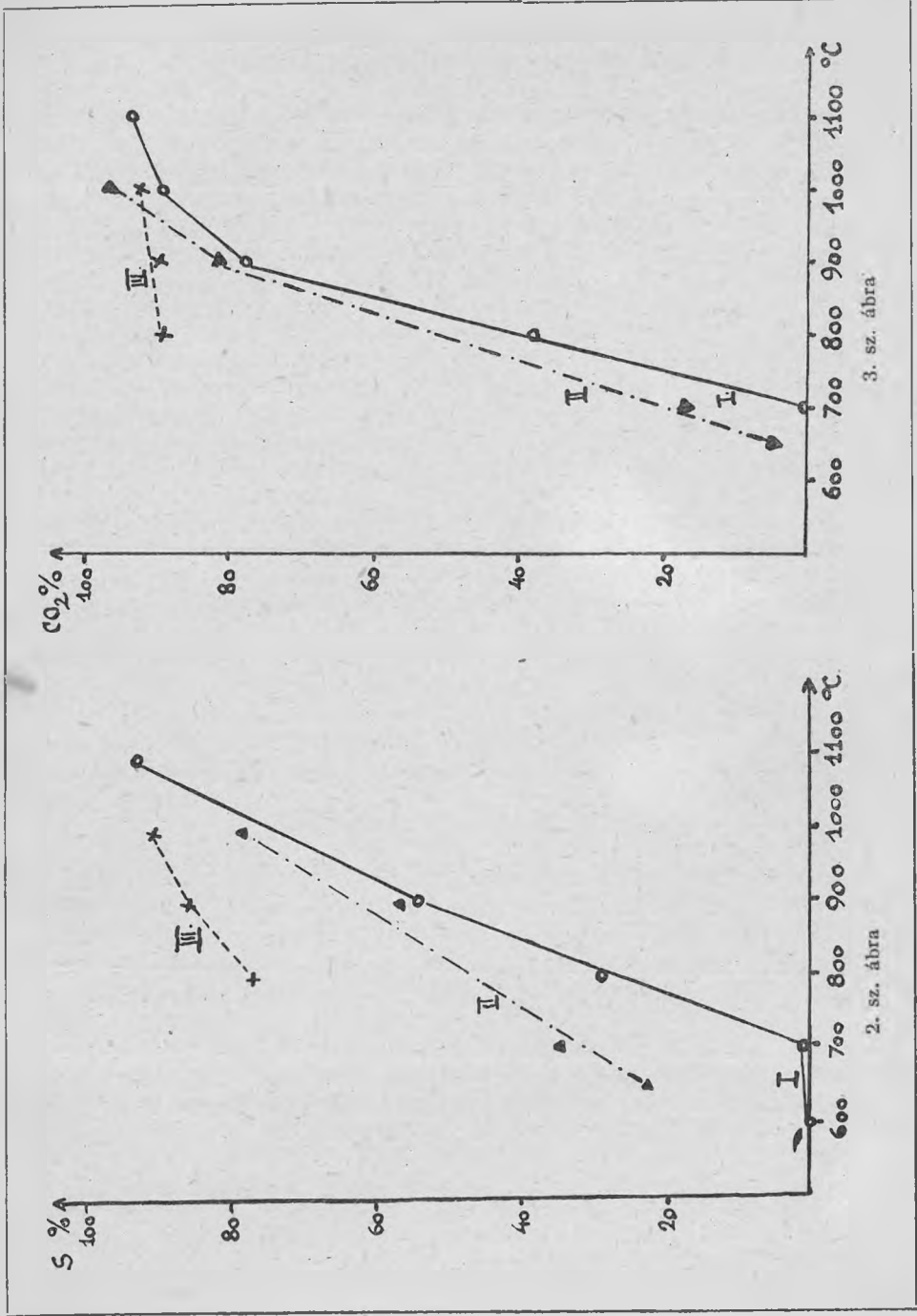
A nátronlúggal szemben semlegesén viselkedő gázokat a (17) zárófolyadékos³⁰ edényben fogtuk fel, miközben meghatároztuk mennyiségüket is. Ezt követően higanyzáros Orsat készülékben azonnal elvégeztük a semleges gázok analizését. Ismerve egy adott mennyiségű SO₂ és CH₄ átalakulása során keletkezett semleges gázok mennyiségét és térfogatszázalékos összetételét, ezek mennyiségét a kontakt teret elhagyó gázkeverékben is kiszámítottuk.

Az Orsat készülékkel analizált gázok tartalmazhatnak szénkéneget, szénoxiszulfidot, szénmonoxidot, hidrogént és metánt. Az analízis során először alkoholos lúggal a szénoxiszulfidot és a szénkéneget együtt nyeltük el.³² Az itt észlelt kontrakcióból levontuk azt a térfogatot, amely megfelel egy más próbából A. Liebermann és A. Seyewetz³³ szerint fenilhidrazinnal meghatározott szénkéneg mennyiségének, vagyis birtokába jutottunk a maradékgázok szénoxiszulfid tartalmának. A maradékgázokból ammóniákos kuproklorid oldattal elnyeltük a szénmonoxi-

³¹ Külön kísérletben tanulmányoztuk a szénoxiszulfid és a szénkéneg oldékonyságát különböző töménységű lúgokban, s különböző áramlássebességek mellett. Az itt nyert mérési adatokból arra a következtetésre jutottunk, hogy az 1. sz. ábrán ismertetett készülékkel végzett mérések során a lúg az áthaladó szénoxiszulfid és a szénkéneg mennyiségének 1–2 %-át elnyeli.

³² A. Stock és E. Krauss, *Ber.* 1917. 50, 159.

³³ C. Liebermann és B. Seyewetz., *Ber.* 24. 788,



3. sz. ábra

2. sz. ábra

dot,³⁴ a hidrogént rézoxid fölött 350° C-on vízzé³⁵, a metánt pedig levegővel keverve a készülék robbantó burettájában széndioxiddá és vízzé égettük el¹⁰.

Egy másik meghatározás során a reakciótermék meghatározott mennyiségét átvezettük a (20) és (21) mosóedényeken (amelyek 2. n. NaOH oldatot tartalmaztak és elnyelték a gázokból a széndioxidot, kéndioxidot és kénhidrogént), majd fenilhidrazinnal elnyeltük a szénkéneget³³ és a nyert csapadékot szűrtük, mostuk, szárítottuk és visszamértük. A továbbiak során a (20) és (21) mosóedényekből már a lúgot egy 1000 ml-s mérőlombikban mostuk, s desztillált vízzel feltöltöttük a jelig. Ebből a törzsoldatból a széndioxid meghatározására 100 ml-t kipipettáztunk egy 500 ml-es Schultz készülékbe, melyben először hidrogénhiperoxiddal történő főzés közben a különböző kénvegyületeket szulfáttá oxidáltuk. Ezt követően a készülékben levő oldatot kénsavval megsavanyítottuk és a felszabaduló szénsavat CO₂-től gondosan megtisztított levegőárammal átvezettük egy CaCl₂-t és koncentrált H₂SO₄-t tartalmazó szárító berendezésen, majd előzőleg már lemért nátronmeszes abszorpciós csövekben³⁶ kivontuk a széndioxidot.

A H₂S és SO₂ meghatározása érdekében először a törzsoldatból kipipettáztott 100 ml oldathoz savas közegben n/10 J₂ oldatot adtunk, a jódfelesleget pedig n/10 tioszulfátoldattal visszatitráltuk. Így meghatároztuk azt a jódmennyiséget, amelyet a SO₂, H₂S és a tioszulfát együttesen fogyasztottak.

A következők során 100 ml törzsoldatból ZnCO₃-mal leválasztottuk az oldatban levő szulfidot, a szűrletet pedig 250 ml-es mérőlombikban vízzel felhígítottuk a jelig. Ez az oldat már csak szulfitet és tioszulfátot tartalmazott. A szulfit és tioszulfát együttes jódfogyasztását a 250 ml-es törzsoldatból kivett 100 ml folyadékmennyiségben határoztuk meg. Egy másik 100 ml-es próbában formaldehides kezelés és ecetsavas semlegesítés után, n/10 jóddoldattal meghatároztuk a szulfit mellett levő tioszulfát mennyiségét.

A birtokunkban levő három mérési adatból (figyelembevéve a tioszulfát korrekciót) számítás útján meghatároztuk a reakciótermékben levő nem reagált SO₂ és a keletkezett H₂S mennyiségeket.

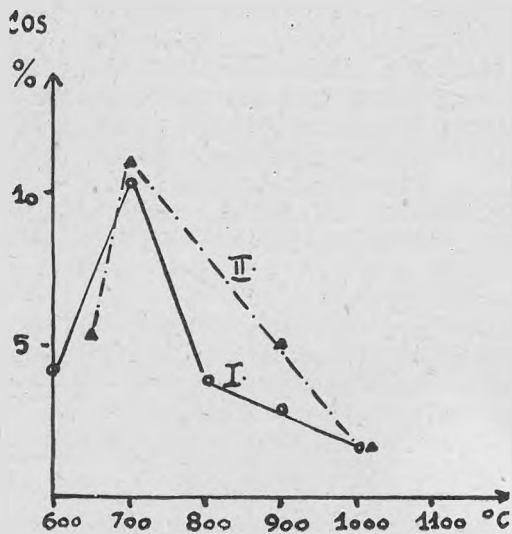
Az eredmények ismertetése és következtetések

Kísérleteink eredményeit az 1. sz. táblázatban foglaltuk össze. Az egyes összefüggéseket pedig a 2—6 sz. ábrák szemléltetik. Kísérleteinket 0° C-ra számított három különböző volumetrikus sebességnél végeztük és ennek megfelelően három sorozatba csoportosítottuk. Az első csoportba

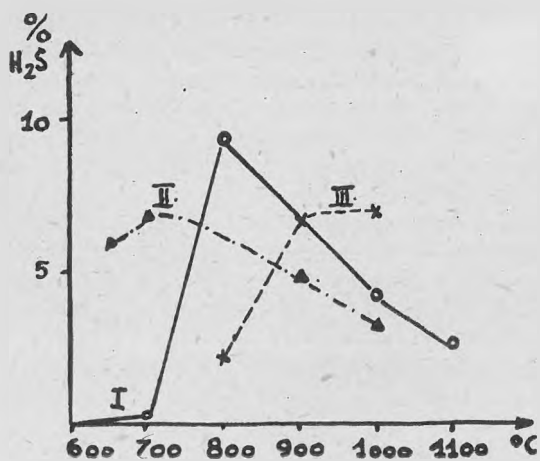
³⁴ F. P. Treadwell és W. D. Treadwell, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*. Wien, 1943. II. kötet, 670.

³⁵ E. V. Alekszejevskij, P. K. Golyec és A. P. Muszakin, *Koliczesztvenoj analiz*, Moszkva-Leningrad, 1953. 552—558.

³⁶ Az abszorpciós csövek 30%-os káliumhidroxidot, nátronmeszet és szárított CaCl₂-tartalmaztak.



4. sz. ábra



5. sz. ábra

tartozóknál a 0° C-ra számított volumetrikus sebesség 6674 cm³/cm³ óra, a másodiknál 546 cm³/cm³ óra, a harmadiknál pedig 148 cm³/cm³ óra.

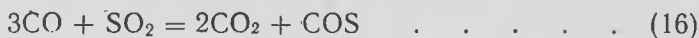
A 2—6 sz. ábrákon feltüntetett egyes görbék a hőmérséklet függvényeként ugyanahhoz a sorozathoz tartozó átalakulásokat szemléltetik (a reakciókeverékben levő szén, illetve n = 1 — re vonatkoztatott kén százaléka vonatkoztatva).

A 2. sz. ábrán látható görbéről egyrészt az tűnik ki, hogy a kénhozam az egyes volumetrikus sebességeknél a hőmérséklet emelkedésével arányosan növekedik, másrészt pedig, hogy kisebb volumetrikus sebességeknél ugyanazon a hőmérsékleten nagyobb mennyiségű kéndioxid redukálódik elemi kénre. Technikai okokból csak 1100° C-ig folytathattuk a vizsgálatokat. A 6. sz. kísérlet számadatai alapján 1100° C-on 33600 cm³/cm³ óra volumetrikus sebesség mellett a keletkezett elemi kén a sztöchiometrikai arány 93%-át éri el.

A 3. sz. ábra a keletkezett széndioxidmennyiség és a hőmérséklet közti összefüggést szemlélteti. Itt is kb. ugyanazokat a megállapításokat tehetjük, mint amelyeket az elemi kén keletkezésével kapcsolatban tettünk. Látható, hogy a hőmérséklet emelkedésével — kisebb volumetrikus sebességek esetében lassabban — az (1) egyenletben összesített reakciók nagyobb sebességgel mennek végbe.

Az egyes volumetrikus sebességekben keletkezett kénhidrogén (4. ábra), szénnoxiszulfid (5. ábra) és széndiszulfid (6. ábra) mennyisége és hőmérséklete között már nem találunk egyszerű összefüggéseket, tekintettel, hogy ezek az anyagok kéndioxid felesleg mellett csak közbeeső termékek, s mennyiségük elsősorban az egyes részfolyamatok reakciósebességétől függ, ez pedig a maga során az alkalmazott kontaktanyag fizikai-kémiai tulajdonságainak, valamint a hőmérsékletnek a függvénye.

A nyert kísérleti adatokból az tűnik ki, hogy a hőmérséklet emelkedésével nagy volumetrikus sebességekkel először a SO₂-ből és CH₄-ből COS keletkezik (1. sz. kísérlet). A COS keletkezését az (1) és (2), valamint a következő reakcióegyenlet segítségével értelmezhetjük.



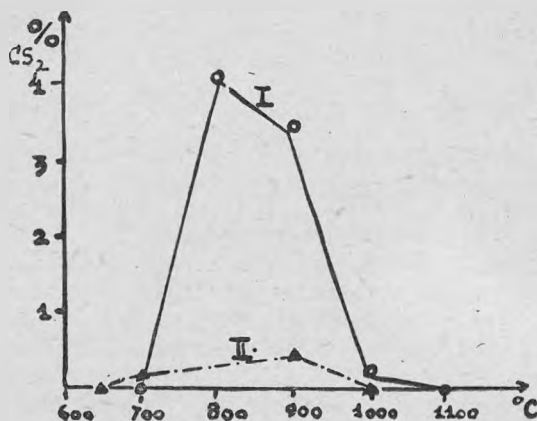
Kisebbs volumetrikus sebességek mellett a szénnoxiszulfid mellett már megjelenik a kénhidrogén és az elemi kén is (7. sz. kísérlet), ami azt jelenti, hogy a *J u s z k i e w i c z* és *L e w i s*^{13,14} által tanulmányozott (4) reakció szerint hidrogén keletkezik,³⁷ ez viszont nagy reakciósebességgel³⁸ kénhidrogént eredményez a *L e w i s*¹⁴ és *P r e u n e r*¹⁵ által felállított (5) egyenlet szerint az (1) reakciónál keletkező kénrel. Igen nagy a valószínűsége annak, hogy e folyamatok mellett a (12) egyenlettel összefoglalt reakciók is végbemennek.

A szénnoxiszulfid mennyisége a 2000 cm³/cm³ óra feletti volumetrikus sebességeknél, 700° C-on maximális értéket ér el (2—8 sz. kísérlet), majd csökken, mégpedig annál inkább, minél kisebb a reakciósebesség.³⁸

³⁷ Egyik kísérlet során sem volt kimutatható hidrogén a reakciótermékekben.

³⁸ A 13. sz. kísérletnél látható, hogy 700 cm³/cm³ óra körüli volumetrikus sebesség mellett 1000 C°-on a reakciókeverékben levő szénnoxiszulfid mennyisége már elenyészően kevés.

T. Rabek¹² szerint széndiszulfid keletkezhet a (3) reakció értelmében, de ezenkívül a Stock¹⁹ által felállított (8) reakcióegyenlet is ezt az anyagot eredményezi. A szénkéneg csak $20.000 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ óra volumetrikus sebességek mellett ér el pár százalékot (3, 4 és 5. sz. kísérletek), de már $2000 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ óra volumetrikus sebességek mellett jelenléte alig mutatható ki. Ez azt jelenti, hogy a (11) és (13) egyenletek szerint a szénkéneg nagy reakciósebességgel reagál a kéndioxiddal, illetve a keletkezett vízzel, miközben széndioxid mellett kén-, illetve kénhidrogén keletkezik.



6. sz. ábra

A reakciótermékekben adott volumetrikus sebességnél a hőmérséklet emelkedésével szintén maximális értéket ér el a kénhidrogéntartalom s azután újból csökken — kivéve a kis volumetrikus sebességgel végrehajtott III. sorozathoz tartozó kísérleteket. Ebből a tényből következik, hogy az elemi kén képződése főleg a (10) reakció útján történik.

A szénkéneg és szénnoxidszulfid a (12) és (13) reakcióegyenletek értelmében kénhidrogénné és széndioxiddá alakul át, a kénhidrogénnek kéndioxiddal való reagálása pedig elemi kén képződéséhez vezet.

A közleményünk alapjául szolgáló kísérletek során kéndioxidot szilíciumdioxid kontaktanyag jelenlétében, különböző hőmérsékleteken és volumetrikus sebességek mellett kéndioxid feleslegben metánnal redukáltuk. Eredményeinket a következőkben foglalhatjuk össze:

1. A végtremenő reakciók a hőmérséklet és a volumetrikus sebesség függvényei (a többi paraméternek állandó értékén való tartása mellett).

2. A reakció végtérmeke elemi kén, széndioxid és víz. Az elemi kén képződését hőmérséklet emeléssel és a volumetrikus sebesség csökkentésével fokozni lehet. E két tényező közül a hőmérsékletnek van a fontosabb szerepe, mert ha a reakcióhőmérséklet 1000°C -ról 1100°C -ra emelkedik, 50-szer nagyobb volumetrikus sebességek mellett is körülbelül ugyanazt a kénhozamot érhetjük el, mint 1000°C fokon.

3. A kéndioxid redukciója igen bonyolult részletfolyamatok eredménye, amelyek során az adott körülmények között kisebb vagy nagyobb mennyiségben közbeeső termékként szénoxiszulfid, széndiszulfid és kénhidrogén keletkezik. A közbeeső termékek közül a hőmérséklet emelkedésével először szénoxiszulfid, majd kénhidrogén keletkezik. A széndiszulfid jelenléte a reakciótermékekben csak nagy volumetrikus sebességeknél, 800—1000° C között ér el néhány százalékot, mivel a keletkezett szénkéneg aránylag gyorsan reagál vízzel vagy a reakcióban még részt nem vett kéndioxiddal.

Bolyai Tudományegyetem
Szerves Kémiai Tanszék

РЕДУКЦИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА МЕТАНОМ

I. Изучение редукции в эксцессе сернистого газа в присутствии кремниевой двуокиси, как контактного материала

(Краткое содержание)

Цель настоящей работы — изучение редукции сернистого газа метаном, с целью получения в эксцессе сернистого газа, при разных объемных скоростях, в функции температуры высокой производительности серы. В качестве контактного материала использовался силикагель. В сооб- щённых трех экспериментах коэффициент эксцесса (n) сернистого газа был 1,545; 1,294; и 1,301.

Из полученных данных можно заключить, что редукция сернистого газа в элементную серу проходит через сложные химические процессы. Промежуточными продуктами являются COS , H_2S , CS_2 экспериментальных условий. Степень редукции при объемной скорости в первую очередь зависит от температуры. При 1000° C реакция идёт на поверхности контактного материала, а при более высоких температурах — в газовой фазе. Первым промежуточным продуктом является COS , образующийся при более низких температурах в большом количестве. Позже появляется и H_2S . Самым нестабильным оказался CS_2 .

LA RÉDUCTION DU BIOXYDE DE SULFURE À L'AIDE DU GAZ MÉTHANE

(Résumé)

Les auteurs se sont proposé d'étudier la réduction du bioxyde de sulfure à l'aide du gaz méthane, dans le but d'obtenir, en présence d'un excédent de bioxyde de sulfure, à diverses vitesses volumétriques et en fonction de la température un rendement de sulfure aussi grand que possible. Ils ont employé comme matériel de contact le silicagel. Dans les trois séries le coefficient d'excès (n) du bioxyde de sulfure a été: 1,545, 1,294 et 1,301.

Il résulte des expériences effectuées comme conclusion que la réduction du bioxyde de sulfure en sulfure élémentaire passe par des phases compliquées au cours desquelles il se produit du COS, H₂S et CS₂, selon les conditions d'expérimentation et en diverses proportions. Le degré de réduction dépend, en dehors de la vitesse volumétrique surtout de la température. À une température inférieure à 1000° C la réduction a lieu en premier lieu sur la surface du matériel de contact, aux températures supérieures elle se déroule dans la phase gazeuse. Pour ce qui est des produits intermédiaires, au début et aux températures basses il se forme dans la plus forte proportion du COS, et ensuite du H₂S. Comme le plus instable de tous s'est avéré le CS₂.