

Incepînd cu cel de al IV-lea an de apariție (1959), în urma unificării celor două Universități din Cluj, „*Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai*“ apare sub denumirea de *Studia Universitatis Babeș-Bolyai*, în aceleași serii:

- I. matematică, fizică, chimie;
- II. geologie, geografie, biologie;
- III. filozofie, economie politică, psihologie, pedagogie, științe juridice;
- IV. istorie, lingvistică, literatură.

Fiecare serie apare anual în 2 fascicule.

IV. (1959-es) évfolyamától kezdve, a „*Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai*“ a két kolozsvári egyetem egyesülése következtében *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* címen jelenik meg, az eddigi sorozatokkal:

- I. matematika, fizika, kémia;
- II. geológia, földrajz, biológia;
- III. filozófia, politikai gazdaságtan, lélektan, pedagógia, jogtudomány;
- IV. történet-, nyelv- és irodalomtudomány.

Minden sorozatban évenként két füzet jelenik meg.

Начиная с IV года появления (1959), вследствие объединения обоих клужских Университетов, *Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai* выходит под названием *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* в тех же сериях:

- I. математика, физика, химия;
- II. геология, география, биология;
- III. философия, политэкономия, психология, педагогика, юридические науки,
- IV. история, языкознание, литературоведение.

В каждой серии ежегодно выходят два выпуска.

À dater de la IV-me année de leur publication (1959) et par suite de l'unification des deux Universités de Cluj, les „*Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai*“ paraissent sous le titre de *Studia Universitatis Babeș-Bolyai*, comportant les mêmes séries:

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

Chaque série comprend deux fascicules par année.

# STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES I FASCICULUS 2

1959

CHEMIA



C L U J

## COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor responsabil:

Acad. Prof. Univ. Constantin DAICOVICIU

Redactor responsabil adjunct:

Prof. Univ. PÉTERFI István, membru corespondent al Acad. R.P.R.

Membri:

Conf. Ioan CETERCHI, Prof. Univ. DEMETER János, Prof. Univ. LASZLO Tihamér, Lector KALIK Károly, Conf. KALLÓS Miklós, Prof. Univ. MARTON Gyula, Prof. Univ. Tiberiu MORĂRIU, membru corespondent al Acad. R.P.R., Conf. Iosif PERVAIN, Acad. Prof. Univ. Emil PETROVICI, Prof. Univ. Eugén PORA, membru corespondent al Acad. R.P.R., Acad. Prof. Univ. Raluca RIPAN, Prof. Univ. Alexandru ROȘCA

## SZERKESZTŐ BIZOTTSÁG

Felelős szerkesztő:

Constantin DAICOVICIU akadémikus, egyetemi tanár

Helyettes felelős szerkesztő:

PÉTERFI ISTVAN, akadémiai levelezőtag, egyetemi tanár

Tagok:

Ioan CETERCHI előadó tanár, DEMETER János egyetemi tanár, LASZLO Tihamér egyetemi tanár, KALIK Károly adjunktus, KALLÓS Miklós előadó tanár, MARTON Gyula egyetemi tanár, Tiberiu MORĂRIU akadémiai levelezőtag, egyetemi tanár, Iosif PERVAIN előadó tanár, Emil PETROVICI akadémikus, egyetemi tanár, Eugen PORA akadémiai levelezőtag, egyetemi tanár, Raluca RIPAN akadémikus, egyetemi tanár, Alexandru ROȘCA egyetemi tanár.

## C U P R I N S — T A R T A L O M

I. CĂDARIU și H. BEDNAR, Complecși ai metalelor trivalente cu oxiacizii organici Nota IV. Studiu refractometric al feritartraților . . . . .	7
I. CĂDARIU și E. SCHMIDT, Complecși ai metalelor trivalente cu oxiacizii organici Nota V. Cercetări potențiometrice asupra sistemului aluminiu-sulfosalicilic . . . . .	17
G. NIAC și I. CĂDARIU, Contribuții la studiul reacției dintre ionul feric și ionul tiosulfuric . . . . .	25
MANOK F. és TÖKÉS B., A króm (III) katalitikus polarográfiás árama klorát jelenlétében . . . . .	35
KÉKEDY L., MAKKAY F. și KÉKEDY E., Contribuții la studiul descompunerii termice a combinațiilor complexe IV. Cristalohidrații iodurii de hexammino-nichel . . . . .	41
Cs. VÁRHELYI, M. KÉZSMÁRKY și E. BOROVSZKI, Noi derivați halogenați ai cobalt (III)-aminelor . . . . .	47
Acad. R. RIPAN, C. LITEANU și V. NEAGU, Studiu asupra neutralizării criometrice cu hidroxid de sodiu a acidului teluric în mediu salin de $SO_4Na_2 \cdot 10H_2O$ . . . . .	57
C. LITEANU și M. COSMA, Studiu asupra sensibilității reacțiilor de recunoaștere Nota I. O nouă metodă pentru identificarea aluminiului . . . . .	63
SOÓS I., VÁRHELYI CS., SOMAY M., Kísérletek új litiumreagensck előállítására . . . . .	71
C. LITEANU și I. PÎRVU, Metode iodometrice pentru dozarea cationilor. Nota I. Considerațiuni generale . . . . .	79
C. LITEANU și I. PÎRVU, Metode iodometrice pentru dozarea cationilor. Nota II. Dozarea magneziului . . . . .	83
MANOK F. és KELEMEN M., Alkálíkarbonát meghatározása alkálíhidroxid mellett amperometriás titrálásal . . . . .	99
C. LITEANU, I. CRIȘAN și C. CALU, Contribuții la dozarea complexometrică a amestecurilor de cationi. Nota I. Dozarea aluminiului și cromului . . . . .	105
Acad. R. RIPAN și L. VIȚELARU, Utilizarea acidului selenios la dozarea ceriului trivalent . . . . .	111
C. GH. MACAROVICI și A. DORUȚIU, Studiu asupra sulfamidelor (XIII) Asupra titrării directe și indirecte a sulfamidelor . . . . .	115
C. LITEANU și S. BRAN, Metode rapide de analiză. Nota I. O nouă metodă pentru analiza rapidă a silicaților . . . . .	127
C. LITEANU și L. ELŐPATAKI, Metode rapide de analiză. Nota II. Determinarea gradului de sulfatare al uleiurilor sulfatate . . . . .	137
<b>Acad. I. TĂNĂSESCU</b> și Z. FRENKEL, Despre acridone (XXI). Studiul unor iod-derivați acridonici substituiți . . . . .	145
E. VARGHA, A. BALOG și I. BALÁZS, Sinteza și transformările $\alpha$ -amino-imino-eterilor N-disubstituiți . . . . .	153
A. VANYOLÓS, Contribuțiunii la sinteza cloromicetinei . . . . .	165
E. HAJDU și A. BALOG, Derivați ai cloromicetinei. Nota I. Sinteza 3-brom-4-nitro- acetofenonci . . . . .	171
E. FELSZEGHY, M. ILIEȘ, I. LITERAT, L. NAGY, E. STOICOVICI, Contribuțiunii la studiul argilelor coloidale din R.P.R. IV. Date noi despre bentonita de la Rugi . . . . .	175
GH. WEISS, Contribuțiunii la obținerea sorbitei pe cale electrochimică. Nota I . . . . .	193
GH. WEISS, Obținerea zaharozei din fructul castanelor sălbatice . . . . .	205

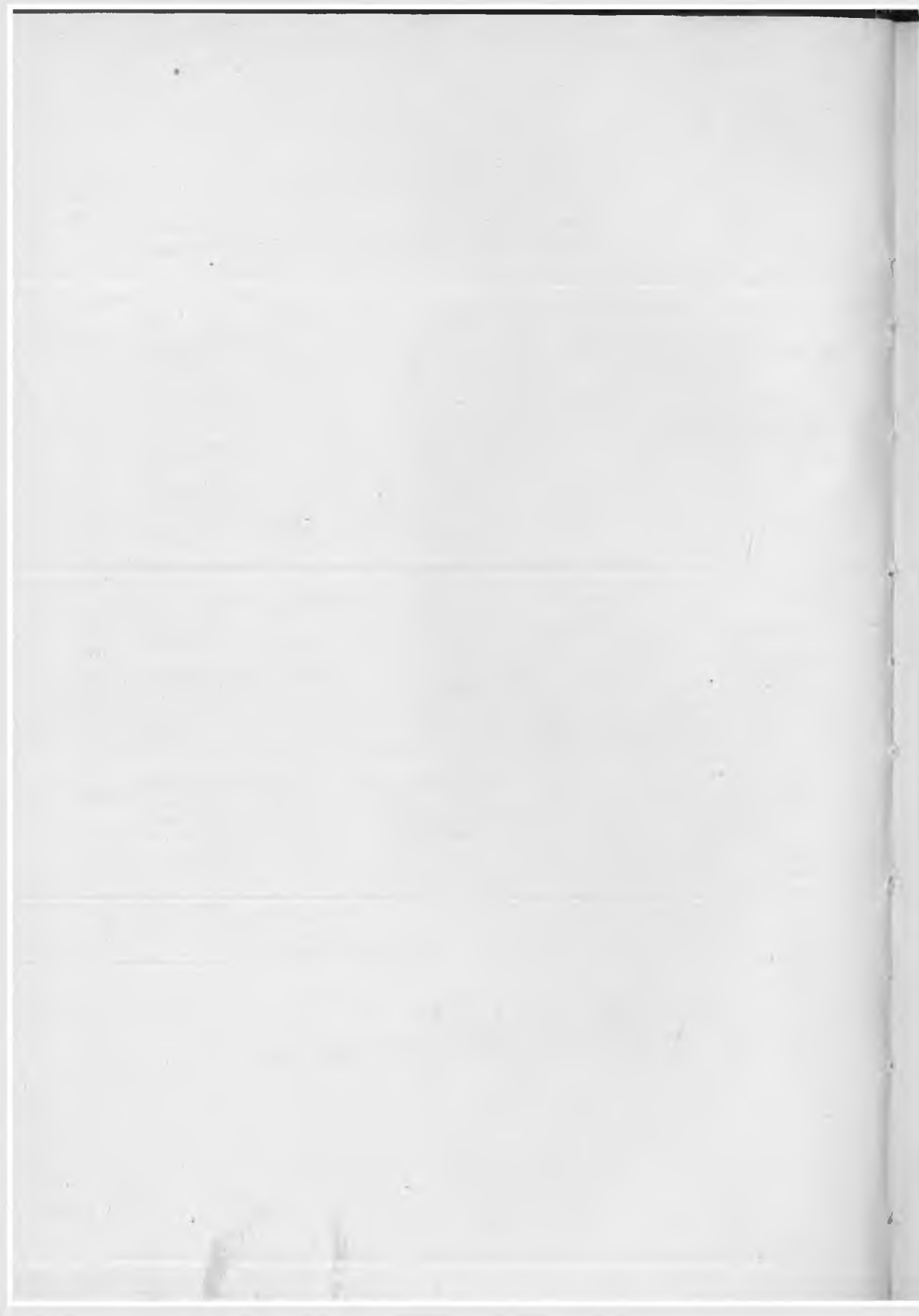


## СОДЕРЖАНИЕ

И. КЭДАРИУ и Х. БЕДНАР, Рефрактометрическое исследование ферритартаратов	7
И. КЭДАРИУ и Е. ШМИДТ, Потенциометрические исследования алюминий-сульфосалициловой системы	17
Г. НЯК и И. КЭДАРИУ, К изучению реакции железного иона с ионом тиосульфата	25
МАНОК Ф. и А. ТЕКЕШ, Каталитический полярографический ток иона Сг III в присутствии хлората	35
Л. КЕКЕДИ, Ф. МАККАИ и Е. КЕКЕДИ, К изучению термического разложения комплексных соединений. IV. Кристаллогидраты гексаммин-никель-иодида	41
Ч. ВАРХЕЛИ, М. КЕЖМАРКИ, Е. БОРОВСКИ, Новые галогеновые производные кобальт(III) аминов	47
Акад. Р. РИПАН, К. ЛИТЯНУ и В. НЯГУ, К криометрической нейтрализации теллуровой кислоты гидроксидом натрия в солевой среде $SO_4N_2 \cdot 10H_2O$	57
К. ЛИТЯНУ и М. КОСМА, О чувствительности реакций обнаружения I. Новый метод обнаружения алюминия	63
И. ШООШ, Ч. ВАРХЕЛИ, М. ШОМАИ, Опыт получения новых реагентов для лития	71
К. ЛИТЯНУ и И. ПЫРВУ, Иодометрические методы определения катионов. Общие соображения	79
К. ЛИТЯНУ и И. ПЫРВУ, Иодометрические методы определения катионов. II. Определение магния	83
Ф. МАНОК и М. КЕЛЕМЕН, Определение щелочных карбонатов в присутствии щелочных гидроксидов амперометрическим титрованием	99
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН и К. КАЛУ, К комплексометрическому определению смесей катионов. I. Определение алюминия и хрома	105
Акад. Р. РИПАН и Л. ВИЦЕЛАРУ, Применение сelenистой кислоты для определения трехвалентного церия	111
К. Г. МАКАРОВИЧ и А. ДОРУЦИУ, Изучение сульфамидов. XIII. К прямому и косвенному титрованию сульфамидов	115
К. ЛИТЯНУ и Ш. БРАН, Быстрые методы анализа. I. Новый метод быстрого анализа силикатов	127
К. ЛИТЯНУ и Л. ЕЛЕПАТАКИ, Быстрые методы анализа. II. Определение степени сульфатирования сульфатированных масел	137
<b>Акад. И. ТЭНЭСЕСКУ</b> и З. ФРЕНКЕЛ, Об акридолах. (XXI). Изучение некоторых замещенных акридоновых иод-производных	145
Е. ВАРГА, А. БАЛОГ и И. БАЛАЖ, Синтез и превращение N- двух замещенных $\alpha$ -амино-имино-эфиров	153
А. ВАНЕЛОШ, К синтезу хлоромидетина	165
Е. ХАЙДУ и А. БАЛОГ, Производные хлоромидетина. I. Синтез 3-бром-4-нитро-ацетофенона	171
Е. ФЕЛСЕГИ, М. ИЛИЕШ, Л. ЛИТЕРАТ, Л. НАДЬ, Е. СТОЙКОВИЧ, К изучению коллоидальных глин из РНР	175
Г. ВЕЙСС, К получению сорбита электрохимическим способом. I.	193
Г. ВЕЙСС, Получение сахарозы из плодов конского каштана	205

## SOMMAIRE — INHALT

I. CĂDARIU und H. BEDNAR, Refraktometrische Untersuchung der Eisentartrate	7
I. CĂDARIU et E. SCHMIDT, Recherches potentiométriques sur le système aluminosulfosalicylique	17
G. NIAC et I. CĂDARIU, Contribution à l'étude de la réaction entre l'ion ferrique et l'ion thiosulfurique	25
MANOK F. et TÖKES B., Le courant catalytique polarographique de l'ion Cr (III) en présence de chlorate	35
KÉKEDY L., MAKKAY F. et KÉKEDY E., Contributions à l'étude de la décomposition thermique des combinaisons complexes. IV. Cristallohydrates de l'iode hexamine de nickel	41
G. VÁRHELYI, M. KEZSMÁRKY and E. BOROSZKI, New cobalt(III)amine derivatives of the halogenate acids	47
Acad. R. RIPAN, C. LITEANU et V. NEAGU, Étude sur la neutralisation cryométrique à l'hydroxyde de sodium de l'acide tellurique en milieu salin de $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	57
C. LITEANU et M. COSMA, Étude sur la sensibilité des réactions de reconnaissance. Note I. Une nouvelle méthode pour l'identification de l'aluminium	63
SOOS L., VÁRHELYI G., SOMAI M., Expériences pour la préparation de nouveaux réactifs de lithium	71
C. LITEANU et I. PÎRVU, Méthodes iodométriques pour le dosage des cations. Note I. Considérations générales	79
C. LITEANU et I. PÎRVU, Méthodes iodométriques pour le dosage des cations. Note II. Dosage du magnésium	83
FR. MÁNOK und M. KELEMEN, Die amperometrische Bestimmung des Alkalikarbonats in Gegenwart von Alkalihydroxyd	99
C. LITEANU, I. CRIȘAN et C. CALŪ, Contributions au dosage complexométrique des mélanges de cations. Note I. Dosage de l'aluminium et du chrome	105
Acad. R. RIPAN et L. VIȚELARU, L'utilisation de l'acide sélénieux pour le dosage du cérium trivalent	111
C. GH. MACAROVICI et A. DORUȚIU, Recherches sur les sulfamides (XIII). Sur le titrage direct et indirect des sulfamides	115
C. LITEANU et S. BRAN, Méthodes rapides d'analyse. Note I. Une nouvelle méthode pour l'analyse des silicates	127
C. LITEANU et L. ELŐPATAKI, Méthodes rapides d'analyse. Note II. Détermination du degré de sulfation des huiles sulfatées	137
<b>Acad. I. TĂNĂSESCU et Z. FRENKEL, Sur les acridones (XXI). Étude de certains iode-dérivés acridoniques substitués</b>	<b>145</b>
E. VARGA, A. BALOG et I. BALÁZS, Synthèse et transformations des $\alpha$ -amino-imino-éthers-N-disubstitués	153
A. VÁNYOLÓS, Contributions à la synthèse de la chloromycétine	165
E. HAJDU et A. BALOG, Dérivés de la chloromycétine. Note I. Synthèse de la 3-bromo-4-nitro-acétophénone	171
E. FELSZEGHY, M. ILIEȘ, L. LITERAT, L. NAGY et E. STOICOVICI, Contributions à l'étude des argiles colloïdales de la R.P.R.	175
GII. WEISS, Contributions à la production de la sorbite par voie électrochimique	193
GII. WEISS, Production de la saccharose à partir du marron d'Inde	205



# COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU OXIACIZII ORGANICI

## NOTA IV. STUDIU REFRACTOMETRIC AL FERITARTRĂȚILOR

de

ION CĂDARIU și HORST BEDNAR

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș” și „Bolyai” din Cluj, din 25—29 mai 1958*

### I. ÎNTRUDUCERE

Lucrarea de față se integrează într-un studiu mai larg asupra sistemelor ioni trivalenți-oxiacizi organici, pe baze fizico-chimice și continuă totodată lucrările refractometrice întreprinse înainte de 1940 la Cluj, de G. Spac u și colaboratorii asupra sărurilor duble [1,2,7].

Vom prezenta deocamdată primele rezultate, urmînd ca ele să fie completate și extinse ulterior.

Printre primii autori care folosesc refractometria ca metodă fizico-chimică îl amintim pe A. Glazunov [3], care clasifică izotermele indicelui de refracție (pentru sisteme binare) în 3 grupe:

1. Izoterme cu aspect de linii drepte, cînd lipsesc interacțiunile chimice.

2. Izoterme cu aspect de linii drepte care se întretaie, cînd există interacțiuni cu formare de combinații nedisociate.

3. Izoterme cu aspect de curbe cu maxime sau minime, cînd iau naștere combinații parțial disociate.

În 1926 V. A. Anosov [4] în lucrările sale refractometrice a revăzut și a extins clasificarea lui Glazunov.

În domeniul amestecurilor saline ternare primele lucrări au fost publicate de W. Vethake [5] și Ulrich.

Urmează apoi lucrările școlii de la Cluj ale lui G. Spac u, I. G. Murgulescu și E. Popper [2]. Aceste lucrări se bazează pe principiul variațiilor continui a lui Urbain și Job [6], considerînd sistemele lor drept amestecuri binare  $A-H_2O$  și  $B-H_2O$ . Cunoscînd indicele de refracție al fiecărei soluții și admițînd aditivitatea acestei mărimi, prin determinarea abaterii  $\Delta n = n_i - n_{exp}$  se trag apoi concluzii asupra eventualelor combinații formate.

În altă lucrare G. S p a c u și colaboratorii au utilizat abaterile dela aditivitate ale refracției specifice (calculată după L o r e n z - L o r e n t z) pentru a decela formarea unor compuși în soluție [7]. Rezultatele obținute confirmă, în esență, cele anterioare.

N. F. E r m o l e n k o și colaboratorii [8,9] au criticat modul de lucru al școlii de la Cluj, pe motivul că amestecurile s-au preparat prin măsurători volumetrice pe când concentrațiile erau exprimate în procente de greutate.

Autorii citați pornind de la reprezentări bazate pe triunghiul Gibbs, recomandă să se exprime concentrația în procente molare (fracții molare %) și să se lucreze cu molarități procentuale egale, astfel ca fracția molară a apei să rămână constantă. Numai în acest caz formarea unor combinații ar putea fi decelată prin simple abateri de la aditivitate ale indicilor de refracție.

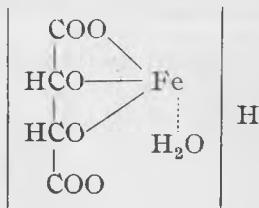
Subliniem însă că de fapt numai refracția specifică (sau molară) poate fi considerată ca aproximativ aditivă. Indicele de refracție nu are propriu-zis caracter aditiv și de aceea, în principiu toate concluziile bazate pe abaterea lui de la aditivitate ar putea fi puse la îndoială. Doar în cazul soluțiilor ce diferă puțin în ce privește densitatea (și eventual și în ce-l privește pe  $n$ ) e legitimă utilizarea simplelor abateri  $\Delta n$  în locul abaterilor  $\Delta r$ . Dacă totuși primele au fost mai mult utilizate, se datorește comodității de a le manevra.

## II. REZULTATE ANTERIOARE ASUPRA AMESTECURILOR ACID TARTRIC-IONI METALICI TRIVALENȚI

Se știe de multă vreme că oxiacizii organici angajează complex ionii  $Fe^{3+}$  și  $Al^{3+}$ , împiedecând precipitarea ulterioară cu alcalii.

Structura acestor complecși, în care prezența carboxilului pare necesară alături de oxidrili n-a fost încă pe deplin elucidată.

Printre primii autorii care au studiat comportarea ionului  $Fe^{3+}$  în prezența tartraților alcalini amintim pe A. P a i r a [10], care indică formarea acidului feritartric în mediu nu prea acid, sub forma unui precipitat galben, solubil în alcalii și acizi minerali, insolubil în apă. Sărurile sale alcaline sînt ușor solubile. Autorul dă următoarea formulare:



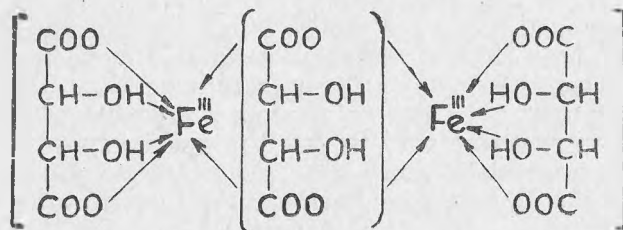
W. F r a n k e făcînd un studiu colorimetric [11] confirmă și completează aceste rezultate, arătînd că formarea acidului feritartric, eliberează

2 ioni de hidrogen prin legarea fierului de ambii oxidrii (are loc o scădere apreciabilă de pH). Formarea acidului feritartric are loc după următoarea schemă :



Impreună cu D e l s a l, P a r i s e l l e [12—14] a studiat polarimetric feritartrații complecși stabilind următoarele: în mediu acid și neutru se formează acid feritartric, iar în mediu alcalin sînt necesari 3 moli de tartrat pentru 1 ion de fier, pentru ca angajarea în complex să fie deplină, altfel rămîne  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  în soluție coloidală. Cît despre formularea dată de autori cu Na în zona internă și Fe în cea externă, ea ni se pare incorectă.

B o b t e l s k y și J o r d a n [15,16] prin mai multe metode găsesc raportul de combinare tartrat : fier 3 : 2, iar la soluții cu fier în exces eventual și raportul 2 : 3. Ei dau următoarea formulare :



cu fierul coordinativ hexavalent.

Aluminotartrații au fost și ei mult studiați. Diferiți cercetători au găsit prin diferite metode următoarele rapoarte de combinare tartrat : aluminiu : 1 : 2, 3 : 4, 1 : 1, 3 : 2, 2 : 1, 3 : 1 [17—22].

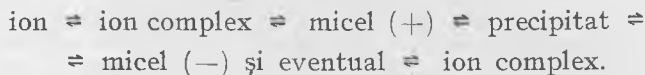
Toți autorii citați pînă acum presupun de fapt că disimularea ionului trivalent se datorește formării unuia sau mai multor compuși stoichiometric bine definiți și pun în evidență formarea lor pe bază de diferite proprietăți fizico-chimice. De altfel, o parte din aceste combinații a putut fi izolată și în stare solidă.

Trebuie să arătăm însă că alți cercetători contestă formarea în soluție a unor indivizi chimici bine definiți și consideră că în realitate am avea de a face cu sisteme coloide. În acest sens ar pleda anomaliile observate la dozarea zaharurilor cu licoarea F e h l i n g, în funcție de vechimea soluției. Apoi faptul că pentru același sistem (ion trivalent — oxiacid organic — alcalii) o serie de cercetători găsesc cu diferite metode cele mai diferite rapoarte molare de combinare (1 : 2, 2 : 3, 3 : 4, 1 : 1, 3 : 2, 2 : 1, 3 : 1 etc). Această variație greu explicabilă pentru soluții moleculare, devine lesne de înțeles pentru sisteme coloide.

În acest sens pledează lucrările lui P u l s [23] și B r i t t o n [24] mai ales.

O poziție oarecum intermediară este adoptată de B a c h m a n n și colaboratorii săi [25], după care aceste sisteme conțin și ioni complecși și particule coloide, raportul lor depinzînd de condițiile de lucru.

D u m a n s c h i și colaboratorii lui [26—31] consideră ionul complex ca un stadiu intermediar în formarea micelilor coloide, substanța organică hidroxilată servind drept peptizator. Ei au instituit chiar o așa zisă „metodă a acidului tartric pentru sinteza unor soluri electronegative” după schema :



### III. PARTEA EXPERIMENTALĂ

În lucrarea de față am căutat să verificăm o parte din datele precedente, și să căpătăm altele noi asupra complecșilor feritartrici prin măsurători refractometrice.

Măsurătorile au fost executate cu un refractometru de tip Pulfrich, eroarea de lucru nedepășind 0,1', adică 1—1,5 unități din zecimala 5-a a indicelui de refracție [33]. Drept sursă de lumină monocromatică s-a utilizat o lampă spectrală de sodiu. Temperatura de lucru a fost menținută constantă la  $20 \pm 0,02^\circ\text{C}$ , cu ajutorul unui ultratermostat Höppler. Soluțiile au fost preparate prin cântărire, dizolvând în apă dublu distilată substanțe p. a., controlate în prealabil prin dozare. Densitățile soluțiilor au fost determinate cu picnometrul la aceeași temperatură. Concentrațiile de lucru sînt relativ mari, pentru a putea obține variații ale indicelui de refracție sesizabile cu refractometrul; altfel, ele ar fi fost accesibile doar cu metode interferometrice.

Au fost studiate următoarele sisteme :

1.  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6 - \text{FeCl}_3$
2.  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6 - \text{FeCl}_3 - \text{NaOH}$
3.  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Na}_2 - \text{FeCl}_3$
4.  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Na}_2 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$

Sistemele 1, 2 și 3 au fost studiate după o metodă de lucru asemănătoare cu cea a lui G. S p a c u și colaboratorii [1,2,7], utilizînd principiul variațiilor continue a lui U r b a i n și J o b [6], considerîndu-le drept amestecuri de sisteme cu 2 componenți (A —  $\text{H}_2\text{O}$ , B —  $\text{H}_2\text{O}$  etc.). Concentrațiile au fost exprimate în procente de greutate. Valoarea teoretică a indicelui de refracție s-a determinat prin interpolare grafică după curbele etalon stabilite pentru soluțiile componenților puri.

La studiul sistemului 4. s-a recurs la exprimarea concentrațiilor în moli% recomandată de E r m o l e n k o și colaboratorii [8,9,], considerîndu-l drept un sistem cu 3 componenți (sare A, sare B, și apă) reprezentat sub forma triunghiului Gibbs. Valoarea teoretică a indicelui de refracție a fost calculată după regula obișnuită a amestecurilor :

$$n_t = \frac{a n_1 + b n_2}{a + b}$$

La toate cele 4 sisteme s-au urmărit abaterile de la aditivitate  $\Delta n$  ale indicelui de refracție și pe baza lor s-au tras concluzii asupra eventualelor combinații ce s-ar forma în soluție, reprezentînd grafic pe  $\Delta n$  în funcție de compoziție.

### Sistemul 1

$C_4O_6H_6 - FeCl_3$  amestec echimolar

Tabelul Nr. 1

Soluții inițiale	Concentrație		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
	%	moli / l		
$C_4O_6H_6$	34,19	2,653	1,38557	1,16400
$FeCl_3$	32,43	2,649	1,43934	1,32426

Curba abaterii dela aditivitate a indicelui de refracție indică un maxim la raportul molar 1 : 1.

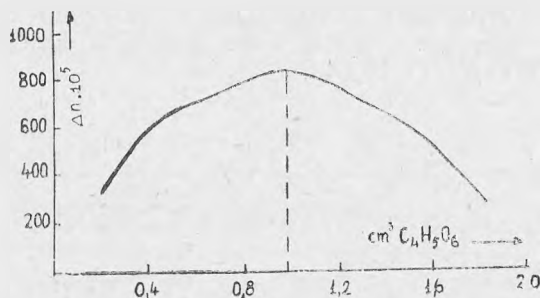
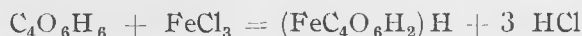


Fig. 1.

Aceasta ar confirma pe de-o parte formarea acidului feritartaric ( $FeC_4O_6H$ )<sub>2</sub>, pe de alta ar dovedi că acesta poate lua naștere chiar în mediu net acid după ecuația :



### Sistemul 2

Deși considerațiile teoretice valabile pentru sisteme binare nu pot fi extinse automat la sisteme ternare, am urmărit totuși refractometric reacția de neutralizare a sistemului precedent cu hidroxid de sodiu pe următoarele amestecuri continui :

- a)  $x (C_4O_6H_6 + FeCl_3) + n NaOH$
- b)  $x (3 C_4O_6H_6 + FeCl_3) + n NaOH$



Concentrațiile și celelalte caracteristici ale soluțiilor sînt redată în tabelul Nr. 2.

Tabelul Nr. 2

Soluții inițiale	Concentrația		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
	%	moli / l		
$C_4O_6H_6$	34,19	2,653	1,38557	1,16400
$FeCl_3$	32,45	2,649	1,43934	1,32426
$NaOH$	9,00	2,610	1,35450	1,09910

Sistemul *a*) n-a dat rezultate concludente, deoarece într-o zonă foarte largă de amestecuri precipită acid feritartric, iar cu  $NaOH$  în exces se obțin soluții foarte intens colorate în roșu ( $Fe(OH)_3$  coloidal), ceea ce deranjează măsurătorile refractometrice.

Celălalt sistem de amestecuri (*b*), nu dă precipitate și relevă un maxim al lui  $\Delta n$  exact pentru raportul molar  $6 NaOH : 3 C_4O_6H_6 : 1 FeCl_3$  și existența complexului tritartric:  $[Fe(C_4O_6H_4)_3] Na_3$  pare demonstrată prin această titrare. Este un rezultat care concordă bine cu cele ale lui Pariselle și Delsa 1 [13,14].

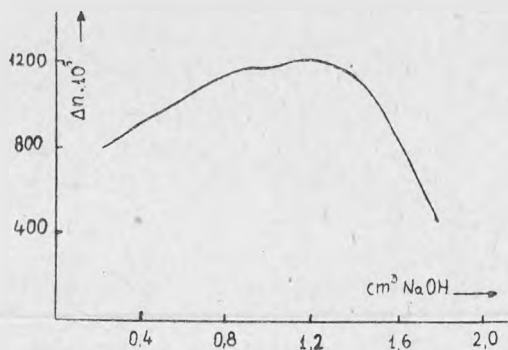


Fig. 2.

## Sistemul 3



Formarea compușilor feritartrici a fost cercetată mai departe, urmărind refractometric amestecurile de tartrat neutru de sodiu și clorură ferică. Concentrațiile și celelalte caracteristici ale soluțiilor sînt redată în tabelul Nr. 3:

Tabelul Nr. 3

Soluții inițiale	Concentrația		$n_D^{20}$	$d_4^{26}$
	%	moli / l		
$C_4O_6H_4Na_2$	29,104	1,814	1,38390	1,22240
$FeCl_3$	24,230	1,831	1,40737	1,22620

Figura 3 redă iarăși, în mod simplu, variația lui  $\Delta n$  în funcție de compoziție și indică un singur maxim în vecinătatea raportului molar  $5 : 3 = 1,67$  ( $5 \text{ C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Na}_2 : 3 \text{ FeCl}_3$ ).

#### Sistemul 4



De data aceasta concentrațiile au fost exprimate în moli%. S-au urmărit două serii de amestecuri, una pornind dela soluții de concentrații 3%, alta dela soluții de concentrații 1% indicate în tabelul Nr. 4 și Nr. 5.

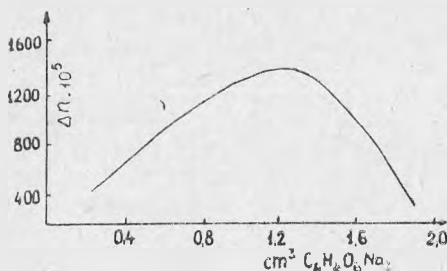


Fig. 3.

Tabelul Nr. 4

Soluții inițiale	Concentrația			$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
	%	moli / l	moli %		
$\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Na}_2$	25,00	1,529	3,0017	1,37682	1,18700
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	29,40	1,552	3,0085	1,39789	1,27650

Tabelul Nr. 5

Soluții inițiale	Concentrația			$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
	%	moli / l	moli %		
$\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Na}_2$	9,85	0,537	1,0042	1,35044	1,06970
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	12,00	0,545	1,0055	1,35691	1,09820

Figura 4 indică valorile corespunzătoare ale lui  $\Delta n$  în funcție de compoziție. Se constată din nou apariția unor maxime, mai net pentru amestecurile concentrate, mai șters pentru cele diluate, dar de fiecare dată situate în vecinătatea aceluiaș raport molar de:  $5 : 3$  ( $5 \text{ C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Na}_2 : 3 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ ).

Cu titlu de curiozitate redăm și variația lui  $\Delta r$  (a refracției specifice) în funcție de

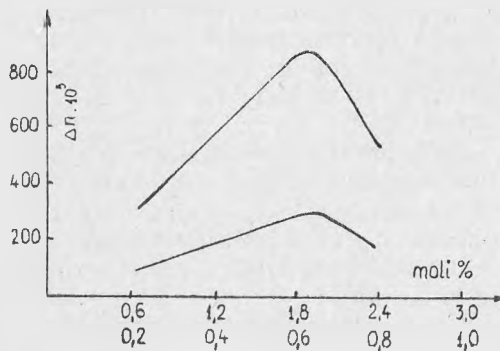


Fig. 4.

compoziție, pentru sistemul cu soluțiile mai concentrate. Refracțiile specifice au fost calculate după *L o r e n t z - L o r e n z*. După cum se vede din fig. 5 maximul este de astă dată mult mai plat, așa încît poziția lui e greu de evaluat; el pare să corespundă însă tot raportului molar de 5 : 3. Concentrațiile și celelalte date ale soluțiilor sînt redată în tabelul Nr. 6.

Tabelul Nr. 6

Soluții inițiale	Concentrația			$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$r_D^{20}$
	%	moli / l	moli %			
$C_4O_6H_4Na_2$	25,00	1,529	3,0017	1,37682	1,18700	0,19368
$Fe(NO_3)_3$	29,40	1,552	3,0085	1,39789	1,27650	0,18899

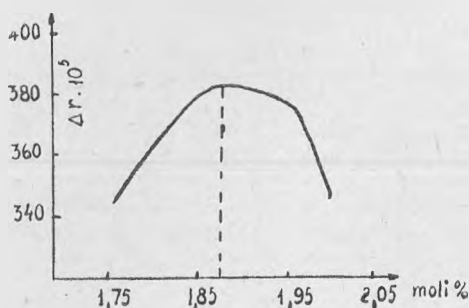


Fig. 5.

## IV. CONCLUZII

Din cele de mai sus rezultă că pe cale refractometrică se pot surprinde următoarele rapoarte de combinare :

1. În mediu net acid (sistemul 1.  $C_4O_6H_6 - FeCl_3$ ), are loc formarea acidului feritartric, care fusese constatată doar în medii slab acide.

2. În mediu slab acid (sistemul 3  $C_4O_6H_4Na_2 - FeCl_3$ ), este pus în evidență raportul molar 5 : 3. Rezultatele rămîn aceleași, indiferent că se utilizează modul de lucru preconizat de *G. Spacu și Popper* [1], sau de *N. F. Ermolenko și colaboratorii săi* [8]; astfel că cel puțin, în cazul de față, nu putem confirma deosebirile subliniate de ultimii.

În schimb raportul molar 5 : 3, diferă de valoarea 3 : 2 indicată de *Bobtelsky și Jordan* [16].

De fapt maximele nu sînt destul de ascuțite și nici precizia determinărilor cu aparatul Pulfrich nu este destul de mare pentru a putea decide în mod categoric dacă raportul molar este într-adevăr 5 : 3 = 1,66 sau 3 : 2 = 1,50. Pentru aceasta va fi nevoie de noi cercetări și numai după aceea se va putea preciza și constituția combinațiilor respective.

## BIBLIOGRAFIE

1. G. Spacu, E. Popper, Bull. scient. Cluj **7**, 400 (1934); **8**, 5 (1934); Z. physik. Chem. Abt. B. **30**, 113 (1935); **35**, 223 (1937); **41**, 112 (1938).
2. G. Spacu, I. Murgulescu, E. Popper, Z. physik. Chem. Abt., B. **52**, 117 (1942).
3. A. Glazunov, Izvestia S. P. B. Politeln. inst. **21**, 291 (1914) (citată după [8,9]).
4. V. A. Anosov, Izvest. Inst. fiz.-chim. analiza **9**, 255 (1936) (citată după [8]).
5. W. Vethake, *Inaugural Dissertation*, Universität Münster, Westphalen 1924.
6. Urbain et Job, Ann. de Chimie **9**, 217 (1928).
7. G. Spacu u. E. Popper, Z. Physik. Chem. Abt. B. **25**, 460 (1934).
8. N. F. Ermolenko, S. I. Levitman, Journ. Obşcei Himii **18** (9), 1567 (1948); **20** (1), 31 (1950).
9. N. F. Ermolenko, A. I. Makkaveeva, Journ. Obşcei Himii **22** (10), 1741 (1952).
10. A. Paira, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1773
11. W. Franke, Liebigs Ann. Chem. **475**, 37 (1929); **486**, 242 (1931).
12. J. L. Delsal, J. chim. physique **35**, 314 (1938); **35**, 350 (1938).
13. J. L. Delsal, H. Pariselle, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**, 83 (1934)
14. H. Pariselle, Congr. int. Quim. pura apl. **9** (II), 415 (1934).
15. M. Bobtelsky, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 1577; 1646 (1939).
16. M. Bobtelsky, J. Jordan, J. Am. chem. Soc. **67**, 1824 (1945).
17. I. Cădariu, L. Oniciu, Studii cercetări ştiinţ. (Cluj) **5**, 95 (1954).
18. I. Cădariu, T. Goina, Studia Univ. Victor Babeş et Bolyai, Chemia **3**, 9 (1958).
19. I. Cădariu, L. Oniciu, Studii cercetări ştiinţ. (Cluj) (sub tipar).
20. E. Wark, Z. physik. Chem. Abt. A. **157**, 310 (1931).
21. Yeu Ki Heng, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 259 (1933); **200**, 2135 (1935); J. chim. physique **33**, 356 (1936).
22. J. Hanus, O. Quadrat, Z. anorg. Chem. **63**, 309 (1909).
23. Puils, J. prakt. Chem. **15**, 83 (1877).
24. H. T. S. Britton, J. chem. Soc. (London) **1926**, 269.
25. W. Bachmann, Kolloid-Z. **47**, (1929).
26. A. Dumanschi, A. Buntin, S. Diatşcovschi, A. Kniga, Kolloid-Z. **38**, 208 (1926).
27. A. Dumanschi, A. Buntin, A. Kniga, Kolloid-Z. **41**, 108 (1927).
28. A. Dumanschi, A. Jacovlev, Bull. Soc. chim. France (4) **43**, 969 (1928); Kolloid-Z. **48**, 151; 155 (1929).
29. A. Dumanschi, A. A. Chaliseev, Kolloid-Z. **47**, 121 (1929).
30. A. Dumanschi, V. M. Simonova, Kolloid-Z. **51**, 210 (1930).
31. A. Dumanschi, Kolloid-Z. **60**, 39 (1932); Kolloid-Z. **31**, 318
32. B. V. Ioffe, Journ. Obşcei Himii **25** (12), 3259 (1956).
33. B. V. Ioffe, *Refractometrie pentru chimişti*. Ed. Tehnică, 1958, Bucureşti.

## РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРИТАРТАРАТОВ

(Краткое содержание)

В настоящей работе исследованы следующие системы рефрактометрическим методом:

- |                              |                                 |
|------------------------------|---------------------------------|
| 1. $C_4O_6H_6-FeCl_3$ ;      | 3. $C_4O_6H_4Na_2-FeCl_3$ ;     |
| 2. $C_4O_6H_6-FeCl_3-NaOH$ ; | 4. $C_4O_6H_4Na_2-Fe(NO_3)_3$ . |

Первые 3 системы были исследованы с помощью метода работы, предложенного Г. Спаку и Э. Поппером, последняя система по методу Н. Ф. Ермоленко и сотр.

Из экспериментальных результатов вытекают следующие мольные отношения:

1. В явно кислой среде (система 1) имеет место образование тартратожелезной кислоты, обнаруженной до сих пор только в слабокислой среде.

2. В слабокислой среде (системы 3 и 4) обнаружено мольное отношение 5 : 3. Результаты остаются те же, безразлично от того, используется ли метод Г. Спаку и Э. Поппера, или же метод Н. Ф. Ермоленко и сотр., так что в этом случае нельзя подтвердить различия, подчеркнутого последними авторами.

## REFRAKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER EISENTARTRATE

(Zusammenfassung)

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Systeme refraktometrisch untersucht :

- |                                |                                 |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 1. $C_4O_6H_6 - FeCl_3$        | 3. $C_4O_6H_4Na_2 - FeCl_3$     |
| 2. $C_4O_6H_6 - FeCl_3 - NaOH$ | 4. $C_4O_6H_4Na_2 - Fe(NO_3)_3$ |

Die ersten drei Systeme wurden nach der von G. Spacu und E. Popper vorgeschlagenen Arbeitsmethode, das vierte System nach der Methode von N. F. Jermolenko und Mitarbeitern untersucht.

Es ergeben sich folgende Resultate :

a) In stark saurer Lösung (System 1) bildet sich Ferriweinsäure, deren Bildung bisher nur in schwach saurer Lösung angegeben wurde.

b) In schwach saurer Lösung (Systeme 3 und 4) wurde das Verhältnis 5 : 3 erhalten. Die Ergebnisse bleiben die gleichen, unabhängig davon ob die Arbeitsmethode von G. Spacu und E. Popper oder die von N. F. Jermolenko angewendet wird, so dass — wenigstens im vorliegenden Fall — die vom letzten festgestellten Unterschiede nicht bestätigt werden können.

## COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU OXIACIZII ORGANICI

### NOTA V. CERCETĂRI POTENȚIOMETRICE ASUPRA SISTEMULUI ALUMINIU — SULFOSALICILIC

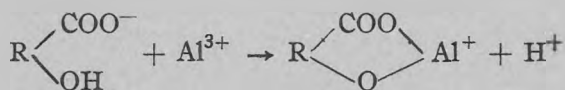
de

ION CĂDARIU și EUGENIA SCHMIDT

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș” și  
„Bolyai” din Cluj, din 20—22 mai 1959*

Prezenta lucrare continuă cercetările întreprinse deja asupra complecșilor alumino-tartrici [1,2] și alumino-salicilici [3] care au făcut obiectul unor comunicări anterioare. Redăm aici primele rezultate obținute în studiul potențiomtric al sistemului aluminiu—sulfosalicilat alcalin.

Se știe că ionii de aluminiu — ca și ionii 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 de  $H^+$  după o schemă de forma :



Angajarea aluminiului în acest complex chelatic împiedică precipitarea lui ulterioară cu alcalii, ca hidroxid.

S-a constatat că pentru a disimula ionul de  $Al^{3+}$ , e necesară prezența simultană a grupărilor OH și COOH. Mascarea fie a unora fie a celorlalte anulează capacitatea de a reține ionul de  $Al^{3+}$  în soluție, în prezență de ioni  $OH^-$  [1,2]. Astfel, prin încercări sistematice, efectuate de noi cu amida acidului tartric (OH carboxilic substituit cu  $NH_2$ ), am constatat că ionul de  $Al^{3+}$  nu este reținut în soluție la adaos de  $OH^-$ .

Analog cu acidul tartric, salicilic, citric și alți oxiacizi, și acidul sulfosalicilic manifestă acțiune chelatizantă asupra ionului de aluminiu. Indicațiile din literatură, referitoare la această acțiune, sînt foarte sporadice. Am găsit doar două studii spectrofotometrice.

Astfel, M. B. Lasater și R. C. Anderson [4] susțin că angajarea în complex a aluminiului de către ionul sulfosalicilic se face în raportul 1:1. De asemenea, autorii calculează și constanta de disociere a complexului aluminosulfosalicilic, a cărei valoare ar fi  $5 \cdot 10^{-4}$ . Ei folosesc drept indicator sulfosalicilatul complex de cupru.

Mai recent Nanda și Aditya [5] tot într-un studiu spectrofotometric întreprins asupra chelaților metalici, calculează constanta de disociere a sulfosalicilatului complex de aluminiu, la diferite tării ionice, presupu-

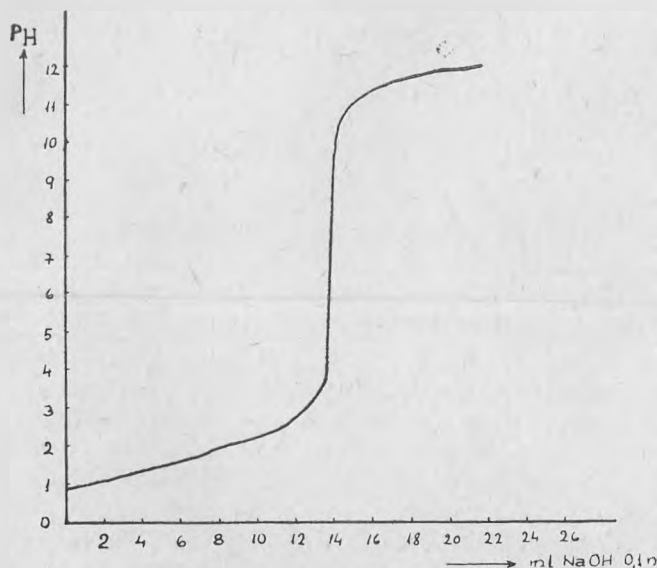


Fig. 1.

nind că raportul de combinare în complex este 1 Al: 1 sulfosalicilat și folosind drept indicator sulfosalicilatul de Fe la  $p_H = 2,4$ .

Studii potențiometrice asupra chelatului de sulfosalicilat de aluminiu nu s-au făcut, pînă în prezent.

Am crezut necesar să extindem cercetările făcute anterior asupra sistemului aluminiu: acid salicilic — și care erau stînjinite de mica solubilitate a ultimului — și asupra sistemului aluminiu: acid sulfosalicilic. Prin introducerea sulfonilului în moleculă crește solubilitatea în apă și întrucîtva și aciditatea carboxilului.

Am început prin a titra potențiometric acidul sulfosalicilic însuși cu hidroxid de sodiu.

Fig. 1 redă curba de titrare pentru cazul cînd ambii reactivi aveau concentrația, 0,1 m. Din ea reiese că acidul sulfosalicilic se titrează net ca un acid bivalent puternic. Curba de titrare are același aspect și pentru concentrațiile: 0,05 m, 0,2 m, 0,5 m, sau 1 m.

În literatură se dă pentru a doua treaptă de disociere a acidului sulfosalicilic (deci pentru carboxilul însuși) valoarea  $P_K = 3,51$  [7] mai mică decât a acidului salicilic  $p_K = 3$ . Se știe însă că la un acid slab  $p_K$ -ul coincide aproximativ cu  $p_H$ -ul de semiechivalență.

În tabelul nr. 1 figurează valorile  $p_H$ -ului de semiechivalență determinate pentru diferite molarități cu electroda de chinhidronă.

Tabelul nr. 1

Concentrația c	0,025	0,05	0,1	0,25	0,5
$p_H$ de semiechivalență	2,49	2,48	2,46	2,43	2,44
$P_{K_2}$ după formulă	2,36	2,37	2,36	2,38	2,37

Intrucât disociația carboxilului nu este neglijabilă,  $K_2$  se calculează mai corect după formula :

$$K_2 = \frac{h(c+h)}{(c-h)}$$

unde  $h = [H^+]$  și  $c$  reprezintă concentrația acidului și a sării la punctul de semiechivalență.

După cum se vede rezultatele se grupează în jurul valorii  $P_{K_2} = 2,37$ . Pentru determinarea exactă a constantei termodinamice de disociere ar fi, desigur, necesară cunoașterea activităților, sau extrapolarea rezultatelor pentru o forță ionică nulă. Totuși valoarea găsită este net diferită de cea din literatură și arată că funcția carboxil din acidul sulfosalicilic este mai acidă decât cea din acidul salicilic însuși.

În continuare, am căutat proporția minimă de sulfosalicilat alcalin necesară pentru a împiedica precipitarea hidroxidului de aluminiu cu  $OH^-$ . Prin încercări sistematice am găsit că proporția minimă de sulfosalicilat de sodiu necesară pentru a împiedica precipitarea aluminiului, la adaos de ioni  $OH^-$  este de 1,25 moli sulfosalicilat : 1 aluminiu, la rece și 3,5 sulfosalicilat : 1 Al la fierbere, cel puțin în soluție 0,1 m.

Am observat apoi că adaosul de sulfosalicilat la o soluție de alaun sau azotat de aluminiu, nu are ca efect o creștere a  $p_H$ -ului, cum ar fi natural (sulfosalicilatul avînd un  $p_H$  vecin cu 7) ci are loc o scădere bruscă a  $p_H$ -ului pînă la un minim, situat aproximativ la raportul 1 Al : 0,6 sulfosalicilat, urmată apoi de o creștere, în analogie cu cele observate la salicilat și tartrat [3,1].



Fig. 2. redă variația  $p_H$ -ului cînd se tratează soluția sării de aluminiu cu sulfosalicilat alcalin. Astfel curba 1 reprezintă variația  $p_H$ -ului la tratarea soluției de alaun 0,1 m cu sulfosalicilat 0,1 m, curba 2 azotat de aluminiu 0,1 m tratat cu sulfosalicilat 0,1 m, iar curba 3 azotat de aluminiu 0,1 m tratat

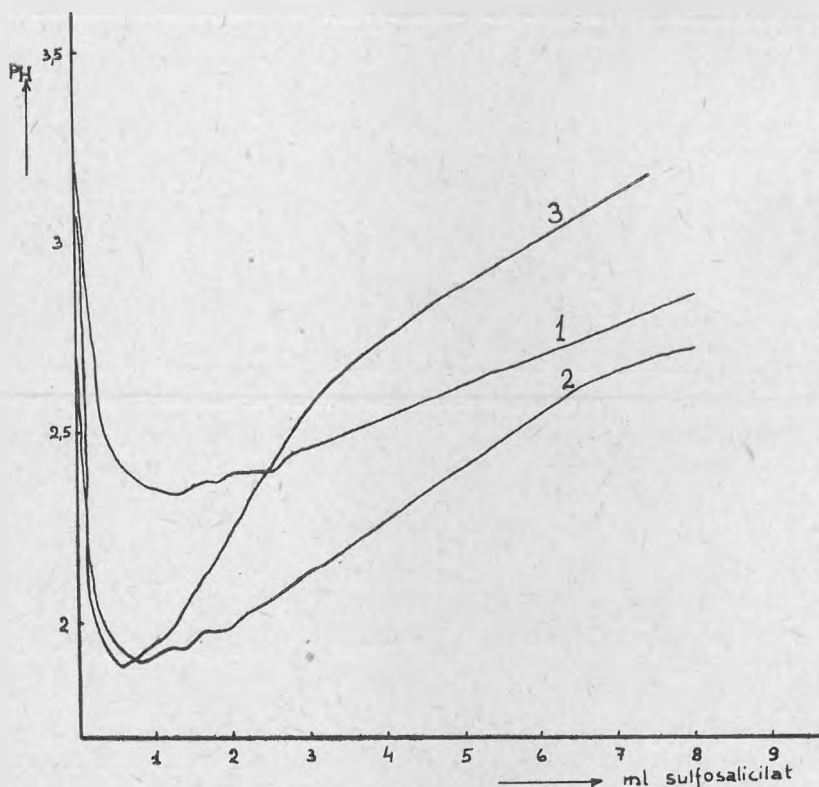


Fig. 2.

cu sulfosalicilat 0,2 m. În ultimele două cazuri se înregistrează o deplasare de  $p_H$  de circa 1,3, corespunzînd la o sporire de 20 ori a acidității inițiale. Formarea chelatului eliberează ioni de  $H^+$ , care probabil transformă excesul de ioni  $-COO^-$  în  $-COOH$ .

Deoarece în literatură [3,6] se recomandă dozarea aluminiului prin titrarea ionilor de  $H^+$ , eliberați atunci cînd la  $Al^{3+}$  se adaugă un exces de oxisare alcalină, am procedat la titrarea potențiomtrică cu NaOH și în cazul amestecului sare de aluminiu + sulfosalicilat alcalin.

În fig. 3 sînt redată curbele de titrare cu NaOH ale amestecurilor de sulfosalicilat alcalin 0,1 m și  $Al^{3+}$  0,1 m, în raporturile 3,5 : 1, 4 : 1, 5 : 1

și 6 : 1. Pentru raporturi mai mari decât 3,5 : 1 curbele se suprapun în genere, ceea ce nu se întâmplă sub acest raport.

Pe parcursul oricărei curbe de titrare se surprind două salturi nete de  $p_H$ ; unul la  $p_H = 5$  corespunzând la 2 echivalenți de acid și altul la  $p_H = 9$  corespunzând la al treilea echivalent.

Alegînd indicatori potriviți pentru cele două salturi de  $p_H$  se poate

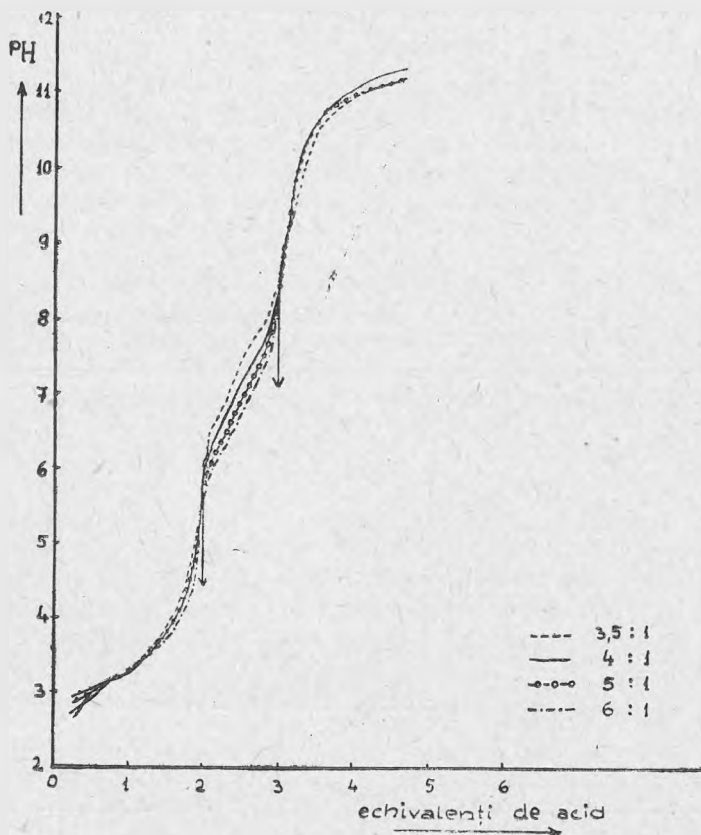


Fig. 3.

face și o titrare obișnuită, atât a primilor 2 echivalenți, cât și a celui de al treilea. Astfel cu albastru de bromtimol s-au putut titra destul de precis 2 echivalenți de acid, iar în prezența fenolftaleinei se titrează destul de precis 3 echivalenți de acid, după cum arată rezultatele consemnate în tabelele 2 și 3.

Aceste rezultate obținute pentru prima dată de către noi, merită toată atenția, în vederea unei eventuale aplicații în chimia analitică.

Tabelul nr. 2

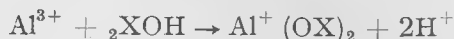
Sulfosalicilat Aluminiu	Echivalenți de acid titrați cu NaOH 0,1 m.
3,5 : 1	2,042
4 : 1	2,090
5 : 1	2,070
6 : 1	2,026

Tabelul nr. 3

Sulfosalicilat Aluminiu	Echivalenți de acid titrați cu NaOH 0,1 m
3,5 : 1	3,013
4 : 1	3,002
5 : 1	3,013
6 : 1	3,024

În legătură cu afirmațiile făcute anterior de Pavlinova [6] după care în sistemul aluminiu: salicilat se titrează 3 echivalenți de acid — afirmații ce n-au putut fi confirmate în laboratorul nostru [3] — subliniem că ele devin valabile pentru sistemul aluminiu: sulfosalicilat.

Faptul că se eliberează încă în mediu acid  $2\text{H}^+$  ar sugera că ionul de  $\text{Al}^{3+}$  reacționează cu 2 grupări oxidril, după schema :



unde rămâne de văzut dacă ambele molecule XOH sînt de sulfosalicilat, sau eventual una e de  $\text{H}_2\text{O}$ . În mediu alcalin mai intervine în fine o a treia (dacă nu și a patra) moleculă de XOH.

Precizări noi asupra compuşilor formați urmează să le aducă un studiu ulterior.

#### CONCLUZII

Pe baza rezultatelor de mai sus se pot trage următoarele concluzii :

1. Aluminiul formează cu sulfosalicilatul de sodiu un complex chelatic solubil, care permite menținerea în soluție a ionilor de aluminiu. Pentru un raport de 1,25 sulfosalicilat : 1 Al acțiunea disimulantă este eficace la rece, la cald fiind necesar un raport de 3,5 sulfosalicilat : 1 Al.

2. Tratarea sării de aluminiu cu sulfosalicilat produce o creștere considerabilă de aciditate, prin deplasarea hidrogenului oxidrilic sub formă de  $\text{H}^+$  de către aluminiu.

3. În prezența unui exces de cel puțin 3,5 moli sulfosalicilat la 1 aluminiu se pot titra, destul de precis, 2 și 3 echivalenți de acid. Primii 2 echivalenți de acid se pot titra în prezența albastrului de bromtimol, iar în prezența fenolftaleinei se titrează al treilea echivalent.

*Catedra de Chimie fizică*

#### BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădăriu și T. Goina, Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai t. III, Nr. 4 Series I Fasciculus 2 Chemia 1958 p. 9.
2. I. Cădăriu, L. Oniciu, Studii și cercetări științifice, Cluj, 5, 95 (1954).
3. I. Cădăriu, L. Oniciu, Studii și cercetări științifice, Cluj (sub tipar).

4. M. B. Lasater și R. C. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1429—32 (1952).
5. R. K. Nanda, S. Aditya, J. Indian Chem. Soc. **34** Nr. 8 577—580 (1957).
6. A. V. Pavlinova, J. Prikl. Himii **10**, 732 (1937).
7. A. E. Martell, M. Calvin, *Die Chemie der metallchelate-Verbindungen*, Weinheim, **1958**, 498.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЛЮМИНИЙ-СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ СИСТЕМЫ

(Краткое содержание)

Настоящая работа является потенциометрическим исследованием алюминий-сульфосалициловой системы.

На основании результатов измерений можно установить, что алюминий образует с сульфосалицилатом натрия растворимый хелатный комплекс, позволяющий сохранить ион алюминия в растворенном виде. При отношении 1,25 молей сульфосалицилата: 1 алюминий, маскирующее действие является эффективным на холоде, а при повышенной температуре необходимы 3,5 молей сульфосалицилата: 1 алюминий.

Обработка алюминиевой соли сульфосалицилатом обуславливает значительное повышение кислотности, вследствие того, что алюминий вытесняет гидроксильный водород в виде иона  $H^+$ .

В присутствии избытка по крайней мере 3,5 молей сульфосалицилата на 1 алюминий могут быть титрованы потенциометрически довольно точно 2 или 3 эквивалента кислоты. Первые два эквивалента кислоты могут быть титрованы и в присутствии бромтимолового синего, а в присутствии фенолфталеина титруется третий эквивалент.

## RECHERCHES POTENTIOMÉTRIQUES SUR LE SYSTÈME ALUMINO-SULFOSALICYLIQUE

(Résumé)

Des mesures effectuées il résulte que l'aluminium forme avec le sulfosalicylate de sodium un complexe chélatique soluble qui permet le maintien en solution des ions d'aluminium. Pour un rapport de 1,25 sulfosalicylate: 1 Al, l'action dissimulante est efficace à froid; à chaud, un rapport de 3,5 sulfosalicylate: 1 Al devient nécessaire.

L'addition du sulfosalicylate au sel d'aluminium provoque un accroissement considérable d'acidité par déplacement de l'hydrogène oxyhydrilique sous forme de  $H^+$  par l'aluminium.

En présence d'un excès d'au moins 3,5 mols de sulfosalicylate pour 1 Al on peut titrer assez exactement 2 et 3 équivalents d'acide par voie potentiométrique. Les 2 premiers équivalents d'acide peuvent aussi être titrés en présence du bleu de brométhymol; le troisième équivalent est titré en présence de la phénolphthaléine.



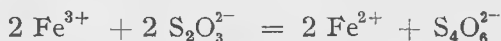
# CONTRIBUȚII LA STUDIUL REACȚIEI DINTRE IONUL FERIC ȘI IONUL TIOSULFURIC

de

G. NIAC și I. CĂDARIU

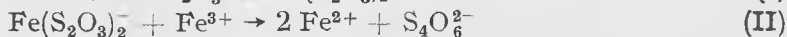
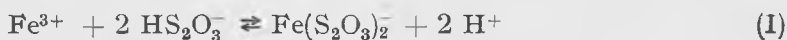
Prezentată la sesiunea științifică din 20–22 mai 1959 a Universităților  
„Victor Babeș” și „Bolyai”

Sărurile ferice reacționează cu tiosulfatul de sodiu în soluții apoase după reacția brută :



cu formarea intermediară a unui complex pasager de culoare violetă, care se descompune în decurs de câteva minute.

Această reacție a fost studiată din punct de vedere cinetic prin stopare cu acid fosforic, de către H e w i t t și M a n n [1], care ajung la concluzia că ea are ordinul global 4 în raport cu substanțele inițiale. H o l l u t a și M a r t i n i [2, 3, 4], în urma unui studiu cinetic amplu — folosind de asemenea metoda stopării cu acid fosforic — propun următorul mecanism de reacție :



(I) reprezintă formarea complexului intermediar printr-o reacție de echilibru, iar (II) descompunerea complexului prin reacție lentă cu un nou ion feric. Acești autori mai constată un efect salin negativ, fapt care în mod aparent sprijină mecanismul de mai sus, precum și o accelerare a reacției în faza inițială, pentru a cărei explicație caută zadarnic după agentul auto-catalizator. Până la urmă explică perioada de inducție printr-o cataliză negativă datorită complexului  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$ .

Ceva mai târziu (prin 1930), H. S c h m i d [5] folosind metoda curențului continuu stabilește potențiomtric raportul de combinare al ionilor la formarea complexului, și-l găsește — spre deosebire de presupunerea lui H o l l u t a și M a r t i n i — egal cu 1.

După aceste lucrări ale lui S c h m i d problema pare a fi abandonată în literatură și se reia de-abia prin 1947. Constituția complexului a fost studiată conductometric de U r i [6], care găsește prin titrare conducto-

metrică în mediu alcoolic și la temperatură scăzută raportul de 1 Fe<sup>3+</sup> la 2 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Ceva mai recent B. Ricca [7] folosind de asemenea metoda conductometrică, găsește că produsul intermediar se comportă ca un cation monovalent și îi atribuie formula FeS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Studii fotometrice efectuate de Haldar și Banerjee [8] prin metoda variațiilor continue pledează de asemenea pentru formula găsită de Schmid și Ricca.

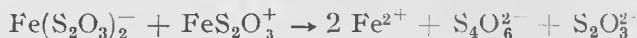
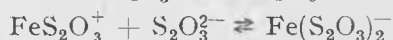
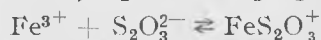
Page [9,10] în 1953—1954 întreprinde un studiu amplu al complexului determinându-i spectrul de absorbție, coeficientul de extincție și constanta de complexitate.

Das, Patnaik și Nanda [11,12] contestă rezultatele lui Page, obținute prin extrapolare lineară la t → 0, afirmând că extrapolarea nu se poate face linear din cauza existenței perioadei de inducție, pe care ei o pun în evidență pe cale spectrofotometrică. Raportul de combinare al ionilor la formarea complexului îl găsesc egal tot cu 1 : 1.

În continuare Patnaik și Mahapatra [13,17] și Das și Patnaik [14] studiază cinetica reacției pe cale spectrofotometrică, stabilind ordinul de reacție II în raport cu FeS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>, cu excepția etapei de inducție unde viteza de reacție poate fi redată de formula :

$$-\frac{d[\text{FeS}_2\text{O}_3^+]}{dt} = k[\text{Fe}^{3+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2$$

Mecanismul de reacție pe care îl propun în ultima lucrare este următorul :



În literatură se mai găsesc numeroase studii în care se caută aplicarea analitică a acestei reacții : astfel, Hahn și Leimbach [15], iar mai nou Iațimirski [16].

Din cele de mai sus rezultă pe de o parte că mecanismul de reacție nu poate fi considerat definitiv elucidat, iar pe de altă parte că nici în ce privește compoziția și stabilitatea complexului colorat intermediar eforturile cercetătorilor n-au dat rezultate univoce și concordante.

Din aceste motive am considerat util să abordăm problema complexului intermediar și al cineticii descompunerii sale utilizând metoda calorimetrică, încă nefolosită în acest caz.

În lucrarea de față am efectuat în prealabil un studiu spectrofotometric al reacției, cu ajutorul unui monocromator cu oglindă Zeiss, cu celulă fotoelectrică și electrometru monofilar Wulf. S-a folosit un fir de cuarț argintat de 3 μ grosime, realizat în laboratorul nostru. Deviațiile firului s-au înregistrat direct pe hîrtie fotografică. S-a lucrat la 4,2°C, cuva de 1,00 cm grosime fiind introdusă într-un bloc de aluminiu izolat cu pîslă, prin care circula apa de la un ultratermostat de tip Höppler, fabricat în țară. S-a lucrat cu exces de tiosulfat, luînd 3,7 ml soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 m

în cuvă și introducând apoi — după pornirea aparatului înregistrator — cu o micropipetă, în timpul cel mai scurt posibil (aproximativ 2 secunde), 0,3 ml soluție 0,1 m de azotat feric. Soluțiile s-au preparat din substanțe p.a. și apă bidistilată.

S-au înregistrat curbe la 15 lungimi de undă diferite, cuprinzând domeniul vizibil de la 4520 la 6933 Å. Aceste înregistrări au avut inițial scopul de a servi la trasarea curbei de absorbție a complexului colorat, dar între timp am găsit în literatură o astfel de curbă puțin diferită de a noastră (P a g e l. c.). De aceea pentru a ne putea pronunța este necesar să mai obținem unele date experimentale.

Curbele obținute prin înregistrare reprezintă intensitatea luminii transmise (în unități relative) în funcție de timp, pentru diferite lungimi de undă. În fig. 1 se dă un exemplu pentru  $\lambda = 4625 \text{ Å}$ .

Curba a fost prelucrată apoi reprezentându-se extincția în funcție de timp în fig. 2.

Întrucât extincția este proporțională cu concentrația complexului colorat, din alura curbei extincție/timp se poate stabili ordinul de reacție în funcție de complexul colorat. Reprezentarea grafică  $\log E/t$  trebuie să dea o dreaptă în cazul reacțiilor de ordinul I;  $\frac{1}{E}/t$  este o dreaptă în

cazul reacțiilor de ordinul II, iar  $\frac{1}{E^2}/t$

în cazul celor de ordinul III. Fig. 3, în care s-au făcut aceste reprezentări, arată că dreapta se obține numai pentru  $\frac{1}{E}$  funcție de t, ceea ce do-

vedește că reacția are ordinul II în raport cu complexul colorat în do-

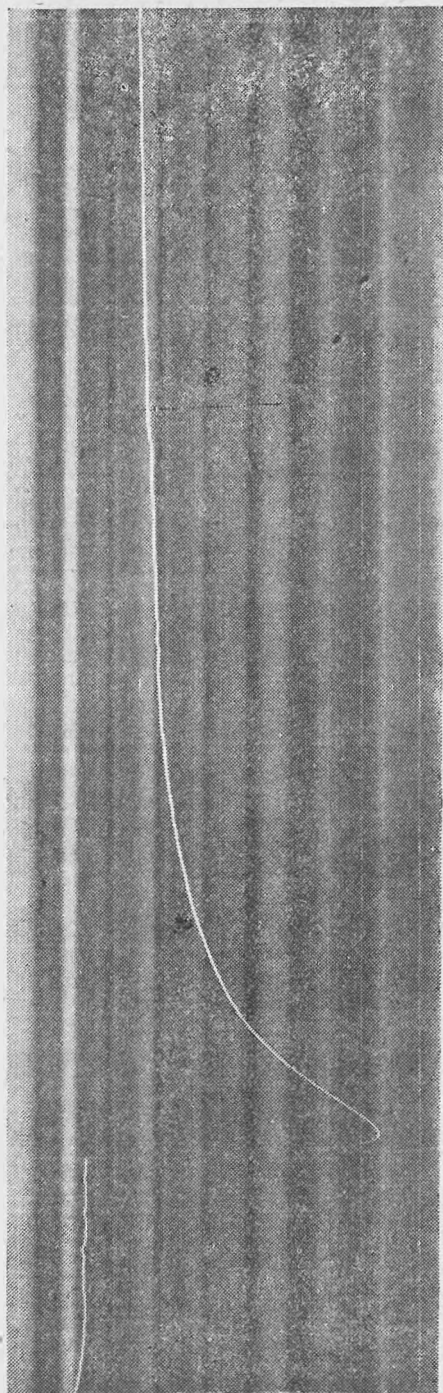


Fig. 1.



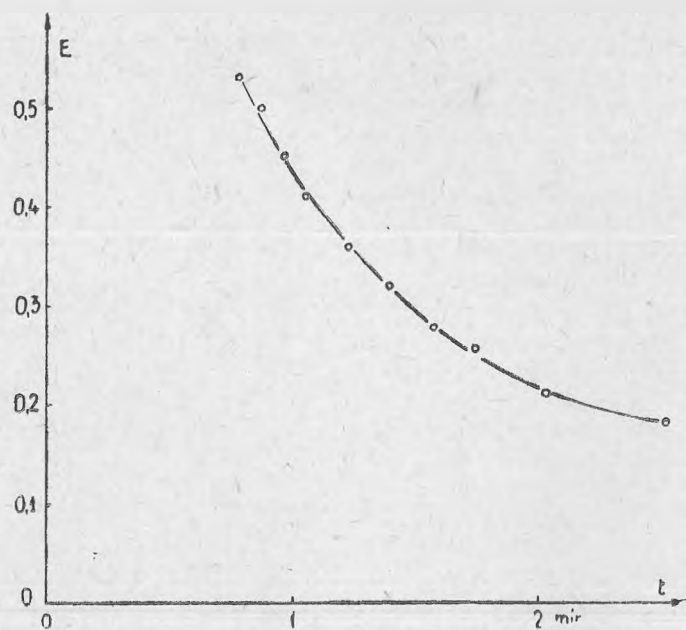


Fig. 2.

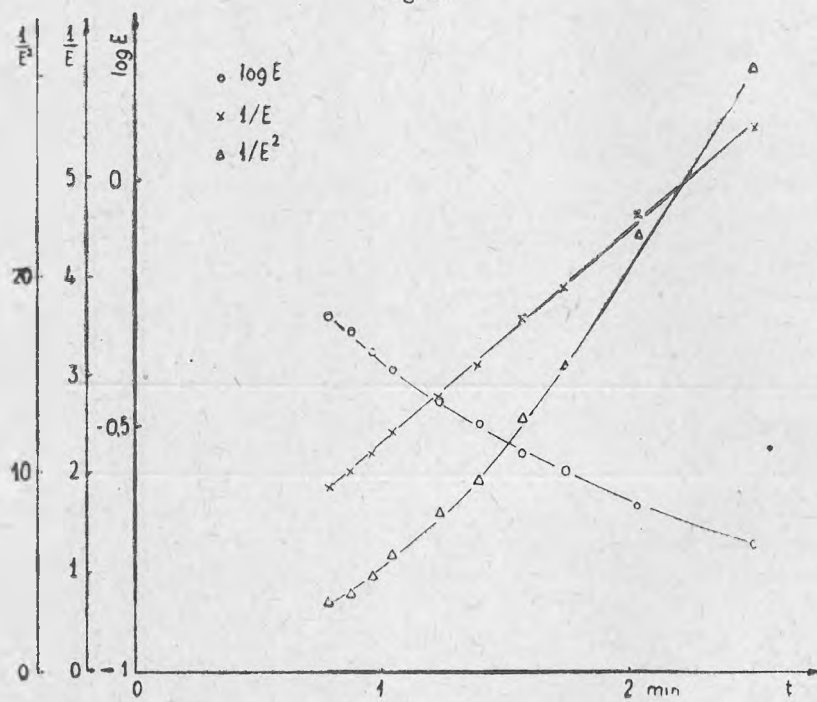
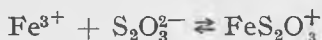


Fig. 3.

meniu de timp considerat. Acest lucru pare să infirme o parte din mecanismele de reacție propuse pînă acum, dar este în concordanță cu datele lui Das și Patnaik (l.c.) și cu ordinul global IV în raport cu substanțele inițiale, dacă se admite că preechilibrul :



se stabilește practic instantaneu. (După Schmid el se stabilește mai repede de 1/100 de secundă).

Din cauza inerției electrometrului nu ne-am putut da seama dacă reacția are sau nu o perioadă de accelerație, de aceea am recurs la o altă metodă care permite urmărirea mai promptă a reacției și anume la măsurători termice. În acest scop s-a folosit un calorimetru cuasiadiabatic, format dintr-un vas Dewar cufundat într-o baie termostată. Temperatura s-a măsurat cu un termocuplu Fe/constantan, acoperit cu staniu și o peliculă de colodiu, și un galvanometru cu bandă Zeiss, cu sensibilitatea de  $\sim 10^{-7}$  A/div. și rezistența interioară de circa 4 ohmi. Sudurile capetelor termocuplului cu firele de cupru care duc la galvanometru erau menținute la temperatură constantă într-un al doilea vas Dewar, cufundat de asemenea în baia de apă. Temperatura băii s-a menținut constantă circulînd apa printr-un termostat Wobser. Deviațiile galvanometrului s-au înregistrat pe film și curbele au fost apoi mărite convenabil pe hîrtie fotografică. Sensibilitatea dispozitivului — ținînd seama de posibilitatea de mărire — este de circa 2—3 miimi de grad, deci corespunde aproximativ unui termometru Beckmann. Avantajul termocuplului constă în inerția sa mică și în posibilitatea de înregistrare automată a mersului temperaturii în timpul reacției. Etalonarea termocuplului s-a făcut cu ajutorul a două termometre Beckmann, comparate între ele.

S-a lucrat la temperatura de 20°C cu soluții 0,1 și 0,2 m de tiosulfat de sodiu și azotat feric, care s-au amestecat în diferite proporții. Pentru a realiza o bună amestecare fără a mări în mod considerabil valoarea în apă a calorimetrului, una din soluții s-a introdus într-un balonaș de sticlă cu pereții foarte subțiri, cu care se putea agita soluția înainte de reacție. Printr-o ușoară izbire de fundul vasului Dewar, balonașul se sparge și soluțiile se amestecă repede. Agitarea se poate continua cu gîtul balonașului. Marcarea timpului s-a realizat fie introducînd un carton din timp în timp în fața fantei aparatului înregistrator, fie în mod automat cu un bec acționat de un mecanism de ceasornic, care se aprinde din minut în minut.

Curbele astfel obținute, dintre care se dă una în fig. 4, prezintă o scădere bruscă a temperaturii, corespunzînd reacției endoterme de formare a complexului și apoi o creștere progresivă pînă la valori mai mari decît cele inițiale, corespunzînd reacției exoterme de descompunere a complexului. Global reacția este slab exotermă.

Efectul caloric  $Q$  al reacției s-a calculat din variația de temperatură citită pe grafic, considerînd căldura specifică a soluției 1 cal/cm<sup>3</sup>, și s-a raportat la 1 litru de soluție, neglijînd valoarea în apă a calorimetrului. Această neglijare este justificată pentru reacția de formare a complexului datorită caracterului ei instantaneu, schimbul de căldură cu

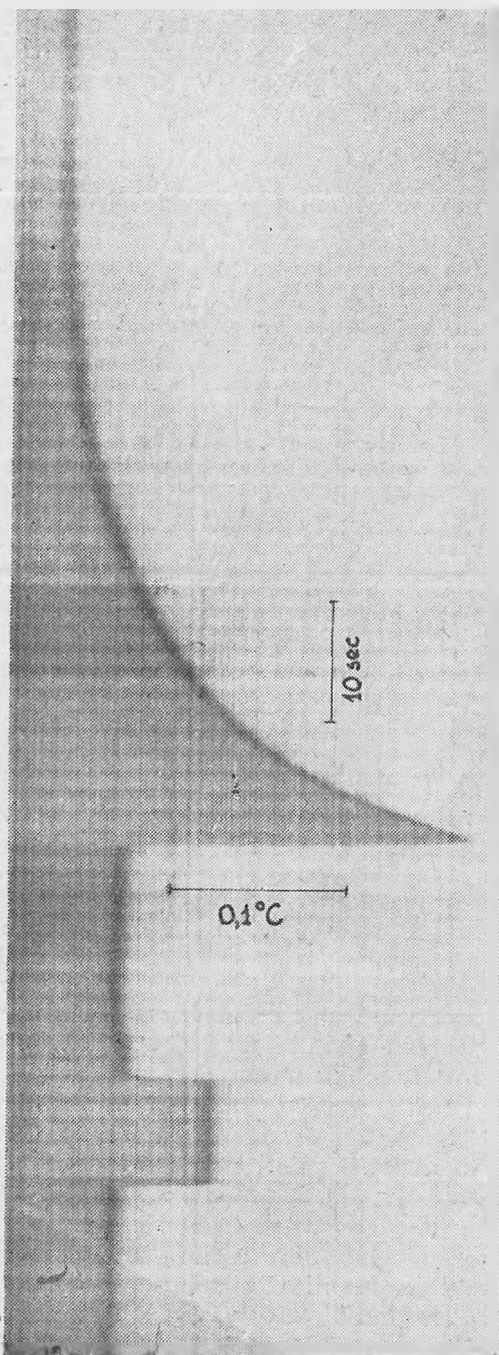


Fig. 4.

pereții vasului fiind în primul moment practic nul. În timpul reacției lente de descompunere a complexului se produce însă concomitent și schimbul de căldură cu pereții vasului, ceea ce aduce după sine o eroare — nu prea mare — a cărei corectare este destul de dificilă.

Dacă se admite că efectul caloric observat la începutul reacției se datorește exclusiv formării complexului, atunci se poate verifica compoziția complexului după maximumul ce se obține trecând în grafic efectele calorice  $Q$  în funcție de raportul reactanților.

Fig. 5, obținută dintr-o serie de 7 înregistrări, utilizând soluții 0,1 m în proporțiile 1 : 7, 2 : 6, ..., 6 : 2, 7 : 1, indică un astfel de maxim pentru raportul de 1 : 1 (4 : 4). Deci și pe această cale se ajunge la formula  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$ .

Curba din fig. 4 (ca și celelalte înregistrări) mai arată clar lipsa unei perioade de inducție (după Das și Patnaik [11,

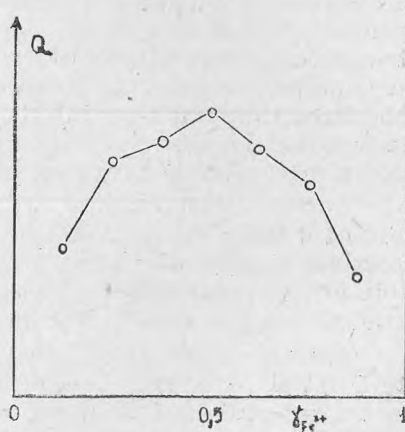


Fig. 5.

12, 13] de ordinul a circa 20 sec. la 20° și concentrații de 0,01 m), spre deosebire de afirmațiile autorilor anteriori. Cauza acestei deosebiri în rezultatele experimentale rezidă, dacă nu în aparatele sau metodele folosite pentru urmărirea cineticii, în condițiile de lucru diferite.

Cantitatea de căldură eliberată de reacția de descompunere a complexului — și deci variația de temperatură ce-i corespunde — este proporțională cu cantitatea de complex care se descompune. De altă parte concentrația complexului descrește cu timpul după o curbă a cărei formă depinde de ordinul reacției. Este deci posibil a stabili acest ordin reprezentînd grafic variația de temperatură în funcție de timp.

Conform datelor spectrofotometrice era de așteptat ca și curba termică să reprezinte o reacție de ordinul II, adică să aibă formă iperbolică. Verificarea acestui lucru a fost mai dificilă decît la curbele spectrofotometrice, deoarece aici nu se putea conta pe asimptota experimentală a iperbolei. De aceea sa făcut linearizarea ecuației unei iperbole cu asimptotele paralele axelor de coordonate, ajungînd la formula

$$\frac{t_2 T_2 - t_1 T_1}{t_1 - t_2} = a \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1} + b$$

unde  $t$  reprezintă timpul,  $T$  temperatura,  $a$  și  $b$  distanța de la axele de coordonate — alese arbitrar — la asimptotele iperbolei, iar indicii 1 și 2 se referă la două puncte oarecare ale curbei.

Utilizînd datele experimentale ale fig. 4 ( $t$  fiind cuprins între 3 și 45 sec.) s-au calculat 12 perechi de coordonate potrivit ultimei ecuații și s-au reprezentat grafic în fig. 6. Așezarea punctelor pe dreaptă nu lasă nimic de dorit, confirmînd presupunerea că reacția de descompunere a complexului este indiscutabil de ordinul II în raport cu toți reactanții etapei a doua.

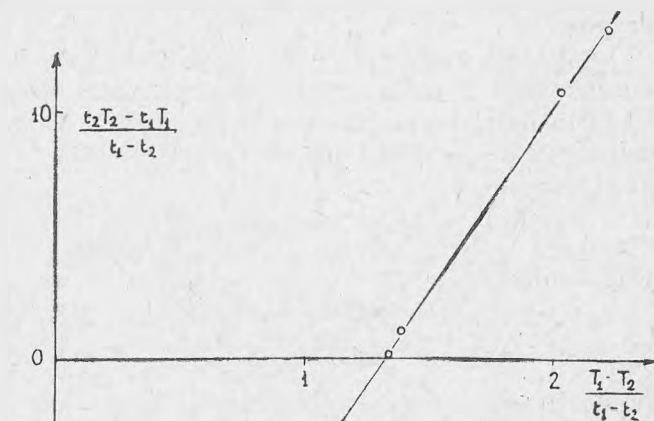


Fig. 6.

Din cele de mai sus am putea trage concluzia că etapa a doua a reacției studiate este :



unde R este probabil (după transformarea complexului de tranziție)  $2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . Acest lucru ar explica și faptul că reacția este lentă, știut fiind că reacțiile dintre ioni de același semn decurg încet.

Holluta și Martini [2, 3, 4] aduc ca argument pentru mecanismul propus de ei printre altele și efectul salin negativ, constatat de ei experimental, care după teoria lui Brønsted indică în mod cert o reacție între ioni de semn contrar. Se poate însă demonstra că în cazul de față, din cauza preechilibrului și influenței forței ionice asupra constantei de echilibru a complexului  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$ , atît în cazul mecanismului dat de autorii citați, cît și în mecanismul de mai sus (reacție între ioni de același semn), efectul salin global este nu numai de același semn, ci și cantitativ identic, deci nu poate servi ca argument în sprijinul nici unuia din mecanisme propuse.

Calculul constantei de viteză și a energiei de activare pretinde introducerea unei serii de corecții; el va constitui obiectul unei viitoare lucrări.

Din datele experimentale ce le deținem în prezent se mai poate calcula aproximativ constanta de complexitate:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{FeS}_2\text{O}_3^+]}$$

Dacă scriem:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]_i - [\text{FeS}_2\text{O}_3^+] \text{ și}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_i - [\text{FeS}_2\text{O}_3^+]$$

(unde *i* indică concentrația analitică inițială) și le introducem în formula de mai sus, rezultă:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_i - [\text{Fe}^{3+}]_i - [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_i + [\text{FeS}_2\text{O}_3^+]}{[\text{FeS}_2\text{O}_3^+]}$$

Dar :

$$[\text{FeS}_2\text{O}_3^+] = \frac{Q}{\Delta H}$$

unde *Q* este efectul caloric măsurat (exprimat în cal/litru!), iar  $\Delta H$  căldura de reacție raportată la un mol.  $\Delta H$  se poate afla aproximativ dacă se lucrează cu un mare exces dintr-unul din reactivi și se consideră că celălalt se consumă practic în întregime din primul moment. S-a lucrat cu raporturi de volume ale reactivilor alese astfel încît în momentul reacției concentrația ionilor ferici să fie 0,01325 m, iar a tiosulfatului 0,175 m. Efectul caloric măsurat este de 7200 cal/mol (față de circa 9800 cal/mol, calculat din variația constantei de echilibru cu temperatura de Page l. c.). Introducînd această valoare a lui  $\Delta H$  în expresia constantei de echilibru, în cazul cînd concentrația ionilor ferici este de 0,053 m, iar

a ionilor tiosulfat 0,100 m, se calculează (pentru  $Q = 198 \text{ cal/l}$ )  $K = 0,065$ , la o forță ionică  $I$  de 0,42 și temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Această valoare concordă bine ca ordin de mărime cu valorile găsite de alți autori pe alte căi (Tabelul 1).

Tabel Nr. 1

Autorii	Anul	J	$T^\circ\text{C}$	K
Schmid	1930	2,1	18	0,066
Haldar și Banerjee	1948	—	22—26	0,0022
Page	1954	0,47	20	0,0104

Catedra de Chimie fizică

## BIBLIOGRAFIE

- Hewitt, J. T. și Mann, G. R., J. Chem. Soc. **103**, 324, (1913)
- Holluta, J. și Martini, A., Z. f. anorg. u. allg. Chem. **140**, 206, (1924)
- Holluta, J. și Martini, A., Z. f. anorg. u. allg. Chem. **141**, 23, (1924),
- Holluta, J. și Martini, A., Z. f. anorg. u. allg. Chem. **144**, 321, (1925),
- Schmid, H., Z. f. phys. Chem. A. **143**, 321, (1930),
- Uri, N., J. Chem. Soc. **1947**, 335; (C. A. **1947**, 5044)
- Ricca, B., Atti. acad. pelorit., Classe sci. fis. mat. e nat. **48**, 147, (1953); (C. A. **1954**, 7472.
- Haldar, B. C. și Banerjee, S., Proc. Nat. Inst. Sci. India **14** 1, (1948), (C. A. **1949**, 6536)
- Page, F., M., Trans. Faraday Soc. **49**, 635, (1953)
- Page, F. M., Trans. Faraday Soc. **50**, 120, (1954),
- Das, J. și Patnaik, D., Journal of Indian chem. Soc. **33**, 243, (1956)
- Das, J., Nanda, C. și Patnaik, D., J. Indian chem. Soc. **33**, 459, (1956)
- Patnaik, D. și Mahapatra, G. N., Current Sci. (India) **24**, 195 (1955) (C. A. **1956**, 2339)
- Das, J. și Patnaik, D., J. Indian Chem. Soc. **34**, 643, (1957) (C. **1959**, 5725)
- Hahn, Fr. L. și Leimbach, G., Ber. dtsh. chem. Ges., **55**, 3070 (1922),
- Iașimirski, K. B., J. analiticeskoi Himii **10**, 339, 345 (1955)
- Mahapatra, G., Nanda, C. și Patnaik, D., J. Indian chem. Soc. **34**, 457 (1957) (C. A. **1958**, 2507).

## К ИЗУЧЕНИЮ РЕАКЦИИ ЖЕЛЕЗНОГО ИОНА С ИОНОМ ТИОСУЛЬФАТА

(Краткое содержание)

Произведены спектрофотометрическое и термическое исследования реакции между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Как спектрофотометрическим, так и термическим путем найден для реакции разложения цветного промежуточного комплекса второй порядок по отношению к этому. Фотографическая регистрация температуры в течении реакции (в квазиadiaбатических условиях) с помощью термопара железо — константан и лентовой гальванометра Цейсс, показывает отсутствие индукционного периода, выявленного другими авторами в концентрациях на 5—10 раз меньше).

Термическим путем снова найдено — с помощью метода непрерывных изменений — мольное отношение 1 при образовании комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , соответствующее формуле  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$ .

По изменению термического эффекта образования комплекса с соотношением между реагирующими веществами, можно было вычислить постоянную нестойкости  $K=0,065$  при  $20^\circ\text{C}$  и ионной силе  $J=0,42$ .

## CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE L'ION FERRIQUE ET L'ION THIOSULFURIQUE

(Résumé)

On a effectué une étude spectrophotométrique et thermique de la réaction entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Par voie spectrophotométrique ainsi que par voie thermique on a trouvé pour la réaction de décomposition du complexe intermédiaire coloré l'ordre II par rapport à celui-ci. L'enregistrement photographique de la température au cours de la réaction (dans des conditions quasiadiabatiques) à l'aide d'un thermocouple Fe-Constantan et d'un galvanomètre à bande Zeiss, montre l'absence de la période d'induction enregistrée par d'autres auteurs (avec des concentrations de 5 à 10 fois plus faibles).

On a retrouvé par voie thermique — par la méthode des variations continues — le rapport de combinaison 1 à la formation de complexe de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , correspondant à la formule  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$ .

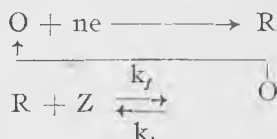
D'après la variation de l'effet thermique de formation du complexe, avec la proportion des partenaires, on a pu calculer la constante de complexité  $K=0,065$  à  $20^\circ\text{C}$  et la force ionique  $J=0,42$ .

## A KRÓM (III) KATALITIKUS POLAROGRAFIÁS ÁRAMA KLOORÁT JELENLÉTÉBEN

MÁNOK FERENC és TÖKÉS BÉLA

Katalitikus polarográfiás áram olyan esetekben lép fel, midőn az elektródreakcióban résztvevő anyag részlegesen regenerálódik egy olyan reakció folytán, amely az elektródreakció terméke és valamely, az oldatban jelenlévő más anyag között játszódik le.

A katalitikus reakciók elvi vázolata a következő:



ahol O az elektródon redukálódó anyag, R az elektródreakció terméke, Z az oldatban jelenlévő anyag, amely az R-et visszaoxidálja O-vá,  $k_f$  és  $k_b$  reakciósebességi állandók.

A közepes katalitikus áram értéke Kouteccky [1] szerint csepegő higanyelektród alkalmazása esetén:

$$\bar{i}_c = 1,255 \cdot 10^6 \delta n \cdot m^{2/3} D_0^{1/2} C_0^0$$

ahol  $C_0^0$  az O anyag koncentrációja az oldatban,  $D_0$  a közepes diffúziós állandó. Ha a  $k_b$  igen kicsi (a reakció irreverzibilis), a  $\delta$  függvény:

$$\begin{aligned}
 \delta &= (k_f C_z^0)^{1/2} \frac{1}{t_1^{1/2} D_0} \int_0^{t_1} t^{2/3} \operatorname{erf} [(k_f C_z^0 t)^{1/2}] dt - \\
 &= \frac{1}{t_1 \pi^{1/2} D_0} \int_0^{t_1} t^{1/2} [1 - \exp(-k_f C_z^0 t)] dt,
 \end{aligned}$$

ahol  $t_1$  a higany csepegési ideje,  $C_z^0$  a Z anyag koncentrációja az oldatban.

A közepes összáram ( $\bar{i}$ ) és a közepes diffúziós áram ( $\bar{i}_d$ ) arányát különböző  $k_f C_z^0 t_1$  értékek mellett Kouteccky számította ki és az eredményeket táblázatban foglalta össze. Ezen adatok alapján, mérve az összáramot, a diffúziós áramot és a csepegési időt, ismerve a Z és O anyag



koncentrációját az oldatban, a  $k_f$  reakciósebességi állandó értéke kiszámítható.

Dolgozatunkban a króm (III) polarográfus redukciónál klorát jelenlétében fellépő katalitikus áramnövekedést vizsgáltuk. A króm (III) a csepegő higanyelektrodon króm (II)-vé redukálódik, amely az oldatban jelenlévő klorát-ionokkal reagál és króm (III)-má alakul vissza. A króm (III) regenerációja folytán a határáram megnövekszik.

A polarogramok felvételére egyszerűen összeállítható készüléket használtunk és a határáramot  $10^{-8}$  A/sk<sup>0</sup> érzékenységgű 1000  $\Omega$  belsőellenállású fényfoltos galvánométerrel mértük. Az elektrolizáló edényt vízfürdőbe helyeztük, amelynek hőmérsékletét Wobser típusú ultratermosztát segítségével állandó értéken tartottuk. A krómoldatot p.a. króm(III)-szulfátból készítettük.

Kvantitatív kiértékelés szempontjából legalkalmasabbnak bizonyult az olyan alapoldat, amely 0,1 mól kénsavat és 0,1 mól nátriumcitrátot tartalmazott. Nagyobb kénsav-koncentráció mellett a katalitikus effektus számottevőbb, de a polarogramm rosszul kiértékelhető. A citrát-koncentráció növelésével a katalitikus áram értéke nagy mértékben csökken. A fent megadott alapoldatban a króm (III)  $\rightarrow$  króm (II) redukciónak megfelelő féllépcsőpotenciál  $E_{1/2} = -1,0$  V (telített kalomelektroddhoz viszonyítva).

A króm (III) koncentrációt  $1,10^{-2}$  mól. állandó értéken tartva különböző káliumklorát-koncentráció alkalmazása mellett mértük a határáramot. A higany csepegési ideje  $t_1 = 3,51$  sec, az oldat hőmérséklete  $21,0$  C° volt. A méréseredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

$[\text{ClO}_3^-]$ m/l	$\bar{i}$ (sk°)	$\bar{i}/i_d$	$k_f C_{Z^+} t_1$	$k_f \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
$0,5 \cdot 10^{-1}$	56,0	1,25	1,00	5,69
$1,0 \cdot 10^{-1}$	65,0	1,45	1,86	5,30
$1,5 \cdot 10^{-1}$	74,4	1,66	3,00	5,69
$1,9 \cdot 10^{-1}$	81,0	1,80	3,77	5,65
				$\bar{k}_f = 5,57 \text{ l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

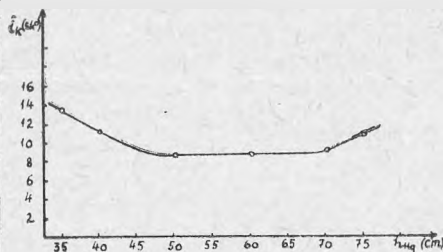
Az eredmények megadásánál figyelembe vettük a maradékáramot, amelyet a polarogramokból grafikusán határoztunk meg.

A króm (II) — klorát közötti reakció sebességmeghatározó folyamatának reakciósebességi állandója tehát  $5,57 \text{ mól}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Az 1. táblázatból látható, hogy a különböző klorát-koncentrációk alkalmazása mellett kapott reakciósebességi állandók jól egyeznek egymással, ami a Koutecký-féle elmélet helyességét bizonyítja.

Vizsgáltuk a határáram intenzitásának változását a higanytartály-magasság változtatása mellett. Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze és a kinetikus áram változását grafikusán ábrázoltuk. (1. ábra).

2. táblázat

$h_{Hg}$ (cm)	$\bar{i}$ (sk°)	$\bar{i}_d$ (sk°)	$\bar{i}_k$ (sk°)
75,0	58,8	48,0	10,8
70,0	54,0	44,8	9,2
60,0	51,5	43,0	8,5
50,0	46,3	37,8	8,5
40,0	43,0	31,8	11,2
35,0	40,2	26,7	13,5



1. ábra.

Az 1. ábrából látható, hogy egy bizonyos tartálymagasság-intervallumban a katalitikus áram nagysága független a higanytartály-magasságtól.

Tanulmányoztuk a reakciósebességi állandónak a hőmérséklettel való változását is. Ebből a célból állandó króm (III) és klorát-koncentráció mellett három különböző hőmérsékleten mértük a határáramot. A mérési eredményekből (3. táblázat) látható, hogy míg a diffúziós áram C°-onként 1,45%-kal növekszik, a katalitikus áramintenzitás C°-onként 11,5%-os növekedést mutat. Ez a nagymértékű áramnövekedés a hőmérséklet hatására ugyancsak jellemző a katalitikus áramokra.

3. táblázat

$t$ (C°)	$\bar{i}_d$ (sk°)	$\bar{i}$ (sk°)	$\bar{i}_k$ (sk°)	$\bar{i}/\bar{i}_d$	$k, C_2^0 t_1$	$k, l, m^{-1} sec^{-1}$
21,0	44,8	56,0	11,2	1,250	1,000	5,69
24,0	45,5	60,4	14,9	1,327	1,333	7,60
29,0	50,0	71,5	21,5	1,430	1,809	10,31

Arrhenius törvénye szerint a reakciósebességi állandónak hőmérséklettől való függésére a következő összefüggés érvényes:

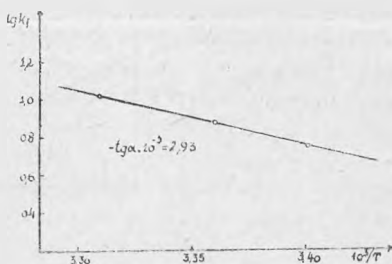
$$\log k = -0,4343 \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + K,$$

ahol  $\Delta H$  a reakció aktiválási hője.

Ha a  $\log k$  értékeket az  $\frac{1}{T}$  függvényében ábrázoljuk, egyenest nyerünk, amelynek iránytangenséből az aktivációs hő kiszámítható az alábbi összefüggés alapján:

$$\Delta H = -2,303R \cdot \text{tg } \alpha$$

A 3. táblázat adatait felhasználva ábrázoltuk a  $\log k_f$  értékeket az  $\frac{1}{T} 10^3$  függvényében. (2. ábra). Az így nyert egyenes iránytangenséből kiszámítottuk a reakció aktivációs hőjét, amelynek értéke  $\Delta H = 13.400$  kalória /mól.-nak adódott.



2. ábra.

A klorát és króm (II) közötti reakció sebessége az említett alapadatban elég kicsi, ezért a katalitikus áramnövekedés felhasználása a klorát polarográfus meghatározására nem látszik alkalmasnak.

*Szervetlen és analitikai kémiai tanszék*

#### I R O D A L O M

1. Koutecký J. Collection, **18**, 311 (1953)

### КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ ТОК ИОНА Cr(III) В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРАТА

(Краткое содержание)

Трехвалентный хром восстанавливается на ртутном капельном электроде до двухвалентного хрома, который в присутствии ионов хлората частично регенерируется и таким образом имеет место каталитическое увеличение предельного тока.

Для количественного изучения этого явления, измерена полярографическая волна иона хрома (III) в основном растворе, содержащем 0,1 м серную кислоту и 0,1 м цитрат натрия. На основании теории Коутецкого вычислено значение константы скорости реакции хрома (II) с хлоратом и найдено для него при температуре 21°C значение  $5,571 \text{ м}^{-1}\text{сек}^{-1}$ .

Изучено изменение каталитического тока в зависимости от высоты резервуара ртути и установлено, что на определённом промежутке сила каталитического тока независима от высоты резервуара ртути.

Измеряя каталитический эффект при трех различных температурах, вычислена теплота реакции на основании закона Аррениуса, получая для неё значение 13400 кал/м.

Ввиду того, что скорость реакции хлората с хромом(II) является незначительной, кажется что каталитическая волна не может быть применимой для полярографического определения иона хлората.

## LE COURANT CATALYTIQUE POLAROGRAPHIQUE DE L'ION CR (III) EN PRÉSENCE DE CHLORATE

(Résumé)

Le chrome trivalent est réduit, sur l'électrode à gouttes de mercure, à l'état de chrome bivalent, lequel, en présence des ions de chlorate est en partie régénéré : il se produit ainsi un accroissement catalytique du courant de limite.

En vue de l'étude quantitative de ce phénomène, on a mesuré l'onde polarographique de l'ion de chrome (III) en solution de base contenant 0,1 m d'acide sulfurique et 0,1 m de citrate de sodium. En s'appuyant sur la théorie de Koutecky on a calculé la valeur de la constante de vitesse de la réaction entre Cr(III) et le chlorate, obtenant pour celui-ci à la température de 21 °C la valeur de 5,57 l. m<sup>-1</sup> sec.<sup>-1</sup>.

On a étudié la variation du courant catalytique en fonction de la hauteur du réservoir de mercure, et l'on a constaté que pour un intervalle donné l'intensité du courant catalytique est indépendante de la hauteur du réservoir de mercure.

En mesurant l'effet catalytique à 3 températures différentes, on a pu calculer en vertu de la loi d'Arrhenius la chaleur de la réaction, obtenant pour celle-ci la valeur de 13.400 cal./m.

Étant donné que la vitesse de réaction entre le chlorate et le Cr(III) est assez faible, l'onde catalytique ne semble pas être applicable au dosage polarographique de l'ion de chlorate.



# CONTRIBUȚII LA STUDIUL DESCOMPUNERII TERMICE A COMBINAȚIILOR COMPLEXE

## IV. CRISTALOHIDRAȚII IODURII DE HEXAMMINO-NICHEL

de

KÉKEDY L., MAKKAY F. și KÉKEDY E.

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș” și  
„Bolyai” din Cluj, din 20–22 mai 1959*

Iodura de hexammino-nichel, după datele din literatură, a fost preparată în stare anhidră [1, 2, 3, 4, 5] precum și sub formă de cristalohidrați, cu 1,2,3, respectiv 4 molecule de apă [6]. După K o c s i s [6] aceste substanțe au culori diferite :

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$	$\text{J}_2$	albastră-violacee
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$	$\text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	gris-violacee
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$	$\text{J}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	brună
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$	$\text{J}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	gris-violacee
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$	$\text{J}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	galbenă-ocru

și formează deci două serii, una de culoare albastră-violacee (cu diferite nuanțe) și alta de galbenă-brună. Fără a găsi vreo explicație se constată că substanțele cu un număr impar de molecule de apă aparțin uneia din serii (albastră-violacee), iar celelalte serii acelea avînd culoarea galbenă-brună.

Deoarece culoarea amoniacațiilor nichelului este determinată de coordinația nichel-azot și această culoare albastră-violacee se menține chiar dacă atomii de hidrogen ai amoniacului sînt înlocuiți parțial sau complet cu radicali organici diferiți [7], nouă ni s-a părut îndoielnic ca diferiții hidrați ai aceleași substanțe să poată avea culori atît de diferite. De aceea ne-am propus să studiem mai îndeaproape aceste substanțe.

Am putut stabili că toți cristalohidrații menționați pot fi sintetizați — conform așteptărilor — în culoare albastră-violacee iar culoarea brună atribuită unora se datorește prezenței unor cantități mici de iod elementar sub formă de ocuziuni foarte fin dispersate. Aceste afirmații au putut fi dovedite pe două căi.

a) Am sintetizat dihidratul și tetrahidratul de culoare albastră-violacee și am stabilit identitatea lor cu substanțele de altă culoare, descrise în li-

teratură. Într-adevăr, lucrînd cu substanțe de plecare foarte pure și complet libere de iod elementar, în anumite condiții de concentrație și de temperatură, am obținut acești hidrați de culoare similară culorii substanței anhidre. Datele analitice confirmă pe deplin identitatea acestor substanțe albastre-violacee obținute de noi cu cele de culoare brună descrise în literatură (tabel nr. 1).

Tabelul nr. 1

	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]J <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O			[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]J <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O		
	teoretic	literatură [6] (brun)	subst. noastră (albastru)	teoretic	literatură [6] (galben- ocru)	subst. noastră (albastru)
Ni	13,02%	12,96%	13,17%	12,05%	11,75%	12,12%
NH <sub>3</sub>	22,67%	22,55%	22,67%	21,00%	21,55%	21,25%
J	56,31%	56,39%	56,24%	52,15%	51,39%	52,22%

b) Am sintetizat substanța anhidră de culoare brună și am dovedit identitatea ei cu cea albastră-violacee, dovedind în același timp prezența unor urme de iod elementar în substanța brună, care determină culoarea ei deosebită.

Dintr-o soluție de NiJ<sub>2</sub>, care conține amoniac și ceva iod elementar (solvit în KJ) se cristalizează o substanță de culoare brună, care după spălare îndelungată cu alcool și cloroform s-a dovedit a fi identică cu substanța albastră anhidră (cu excepția ocuziei de iod), pe baza următoarelor probe :

1. Analiza chimică : (tabel nr.2)

Tabelul nr. 2

	Teoretic	Găsit	
		albastru	brun
Ni	14,15%	14,15%	14,13%
NH <sub>3</sub>	24,64%	24,54%	24,59%
J	61,21%	61,13%	60,98%

Aceste rezultate, care reprezintă media unui număr mare de determinări de Ni, NH<sub>3</sub> și J pe substanțe provenite din mai multe sinteze, dovedesc identitatea celor două substanțe din punct de vedere chimic.

2. Analiza termogravimetrică și termodiferențială a celor două substanțe a dat aceleași rezultate, atât în aer cît și în atmosferă de amoniac (fig. 1).

3. Analiza roentgenografică a celor două pulberi a dovedit la fel identitatea lor din punctul de vedere al structurii cristaline.

4. Dat fiind că unele combinații complexe ale nichelului, de ex. cu difeniletildiamina (stilbendiamina) sau monofeniletildiamina [8] și altele, se prezintă sub două forme cu culori diferite, avînd însă proprietăți

magnetice diferite, am studiat substanțele noastre și sub acest aspect. Combinațiile de acest gen studiate în literatură se pot împărți în două categorii: a) paramagnetice ale căror momente de susceptibilitate magnetică moleculară corespund pentru 2 electroni neparticipanți și care în cazul când liganzii sînt amine toate sînt de culoare albastră, și b) substanțe diamagnetice, care în cazul aminelor studiate sînt de culoare brună [9]. Relația corespunzătoare între structură și culoare a fost discutată [10,11,12].

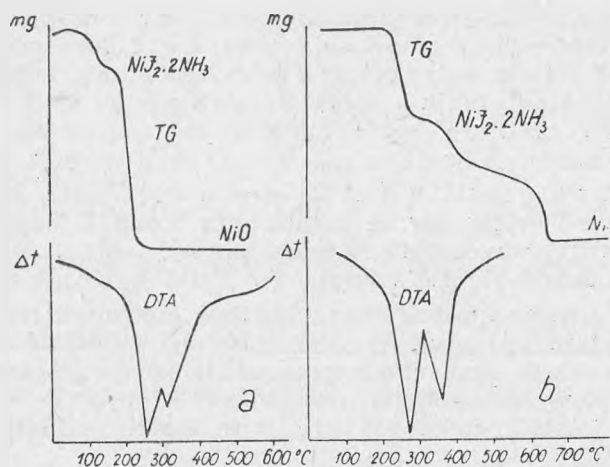


Fig. 1. Termograma și curba termodiferențială a  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$  anhidre (albastru) și brun) în aer (a) și în atmosferă de amoniac (b).

Pe baza asemănării în culoare între aceste serii de substanțe și substanțele noastre, am întreprins și determinarea susceptibilității magnetice a substanțelor noastre, fără a putea presupune existența eventuală a unor diferențe de legătură în moleculă în cazul unor liganzi așa de simpli cum este amoniacul. Am determinat momentele de susceptibilitate magnetică moleculară ale substanțelor noastre după metoda lui G o u y [13,14,15], obținînd următoarele rezultate: ambele substanțe sînt paramagnetice cu valori identice pentru momente de susceptibilitate paramagnetică moleculară  $\mu = 2,93$  magnetoni Bohr, în foarte bună concordanță cu momentul teoretic prevăzut pentru 2 electroni neparticipanți ( $\mu = 2,83$  magnetoni Bohr). Aceste determinări au arătat că diferența de culoare a substanțelor noastre nu se datorește vreunei diferențe în coordinarea moleculelor de amoniac la atomul central, care este identică în ambele substanțe.

5. Cauza reală a acestei diferențe de culoare s-a putut stabili prin reacții chimice și prin examenul microscopic. Dizolvînd ambele substanțe în apă, ambele se hidrolizează numaidecît; din soluția celei albastre separînd un precipitat alb-albăstrui de hidroxid bazic de nichel, iar din soluția hexamminei brune un precipitat brun, care s-a dovedit a fi tot hidroxid bazic de nichel colorat cu cantități mici de iod adsorbit. În soluție de electroliți ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,



$\text{NH}_4\text{J}$ ) ambele substanțe se dizolvă fără hidroliză, cea albastră dând o soluție albastră, iar cea brună o soluție verzuie. Adăugînd o picătură de tiosulfat la această soluție din urmă, ea devine la fel albastră. Ambele substanțe la recristalizare au dat exclusiv substanța albastră-violacee. Substanța brună dizolvată dă o soluție identică cu soluția substanței albastre, conține însă în plus și iod elementar. Cantitatea iodului pusă în libertate în aceste condiții totdeauna a fost mai mică decît 0,1%, deci mai mică decît eroarea determinării iodului din aceste substanțe. Astfel se explică faptul că analiza chimică a dat rezultate identice la cele două substanțe de culoare diferită. Deoarece substanța brună după sinteză a fost totdeauna foarte bine spălată de iod și conținutul ei de iod elementar se pune în evidență numai după dizolvare, aceasta denotă că substanța respectivă conține iodul liber sub formă de ocluzie. Această cantitate foarte mică de iod este cauza colorației neobișnuite a hexamminei brune.

6. Constatarea aceasta a fost pe deplin confirmată prin examenul microscopic, care a arătat clar că și substanța brună în fond este alcătuită din cristale albastre, care conțin însă ocluziuni mai mari sau mai mici galbene, ce determină culoarea globală a substanței și sînt formate din iod adsorbit.

În cursul acestor încercări s-a evidențiat marea putere de adsorbție a iodului la hidroxidul de nichel. Adăugînd unei soluții de sare de nichel puțin amoniac diluat, apoi cîteva picături de soluție de iod, după cîteva secunde se separă un precipitat brun-roșcat abundent de hidroxid de nichel și iod. Astfel, iodul mărește considerabil sensibilitatea reacției nichelului cu hidroxid.

#### CONCLUZII

S-a dovedit că în stare pură toți cristalohidrații studiați ai iodurii hexamină de nichel (mono-, di-, tri- și tetrahidratul), precum și substanța anhidră, sînt de culoare albastră-violacee. Culoarea brună semnalată în literatură pentru unii hidrați se datorește prezenței unor impurități de iod elementar. Toți cristalohidrații studiați, precum și substanța anhidră pot fi preparați și de culoare brună dacă sintezele respective se efectuează în prezență de iod liber.

*Catedra de Chimie anorganică și analitică*

## BIBLIOGRAFIE

1. Erdmann, O. L., Journ. prakt. Chem, **7**, 237 (1836).
2. Rammelsberg, C., Pogg. Ann. **48**, 151 (1839 și **55**, 243 (1846).
3. Richards, Gushaman, Z. anorg. Chem. **16**, 167 (1898).
4. Watt, Davies, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3753 (1948).
5. *Neorganiceskie sintezi, Sbornik. III.* Moskva, Izd. Inostr. Lit., 1952, p. 182.
6. Kocsis E., Magyar Kémiai Folyóirat, **34**, 33—39 (1928).
7. Hein, F., *Chemische Koordinationslehre.* Leipzig, S. Hirzel Verlag, 1954, p. 16.
8. Lifschitz, I., Bos, J. G., Dijkema, K. M., Z. anorg. allg. Chem. **242**, 97—116 (1939) și C. **1940**, II, 1556.
9. Cambi, L., R. Ist. Lombardo Sci. Lettere, Rend. **66**, nr. 2, 1091—98 (1933); C. 1934, I, p. 3180.
10. Nyholm, R. S., Chem. Revs., **53**, nr. 2, 263 (1953); respectiv tradusă în Uspehi Himii, **25**, nr. 3, 329—367 (1956).
11. Pauling, L., *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux.* Paris, 1949.
12. Bailar, S. C. *The Chemistry of the Coordination Compounds.* New-York, Reinhold Publishing Corporation, 1956, p. 364.
13. Bates, L. F., *Modern Magnetism.* Cambridge, The University Press, 1951.
14. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry.* Vol. I, partea 2-a, New-York, Interscience Publ., 1949, p. 1885.
15. Selwood, P. W., *Magnetohimia* Moskva, Izd. Inostrannoj Literaturi, 1958, p. 13.

## К ИЗУЧЕНИЮ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## IV. КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ ГЕКСАММИН-НИКЕЛЬ-ИОДИДА

*(Краткое содержание)*

Кристаллогидраты гексаммин-никель-иодида описаны в литературе как вещества различного цвета: те, которые содержат нечетное число молекул воды (также и безводное вещество), имеют сине-фиолетовый цвет, а содержащие четное число молекул воды, являются коричневыми [6]. Это различие цвета не может быть теоретически обосновано. Синтезом, химическим анализом, термогравиметрическим и термодифференциальным анализом, рентгеновским анализом, измерением магнитной восприимчивости, химическими реакциями, а также микроскопическим анализом мы показали, что в чистом виде все изученные кристаллогидраты (с 1, 2, 3, 4 молями воды), а также безводное вещество, имеют сине-фиолетовый цвет. Замеченный у некоторых кристаллогидратов коричневый цвет обусловлен в этих веществах небольшими количествами элементарного иода в виде окклюзий, определяющих их цвет. Все приведенные кристаллогидраты, а также безводное вещество, могут быть приготовлены и коричневого цвета, если соответствующие синтезы осуществляются в присутствии свободного иода.

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

IV. CRISTALLOHYDRATES DE L'IODURE HEXAMINE DE NICKEL

(Résumé)

Les cristalloydrates de l'iodure hexamine de nickel sont décrits dans la littérature comme des substances de couleurs différentes : ceux qui ont un nombre impair de molécules d'eau (de même que la substance anhydre) ont la couleur bleue-violacée, ceux de nombre pair de molécules d'eau la couleur marron [6]. Aucune considération théorique n'explique une telle différence de couleur. A l'aide de synthèses, d'analyse chimique, d'analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle, d'analyse roentgenographique, de mesures de susceptibilité magnétique, de réactions chimiques, ainsi que d'analyse microscopique, nous avons prouvé qu'à l'état pur tous les cristalloydrates étudiés (à 1, 2, 3 ou 4 molécules d'eau) de même que la substance anhydre sont de couleur bleue violacée. La couleur marron signalée pour certains cristalloydrates est due à la présence dans ces substances de petites quantités d'iode élémentaire sous forme d'occlusions, qui déterminent leur couleur à part. Tous les cristalloydrates signalés, ainsi que la substance anhydre, peuvent être préparés aussi avec la couleur marron si les synthèses respectives s'effectuent en présence d'iode libre.

## NOI DERIVAȚI HALOGENAȚI AI COBALT (III)-AMINELOR

de

CSABA VÁRHELYI, MARIA KÉZSMÁRKY, EVA BOROVSZKY

*Comunicare prezentată în sesiunea științifică din 20—22 mai 1959 a Universităților  
„Victor Babeș” și „Bolyai”*

Confruntând solubilitățile sărurilor normale ale acizilor:  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$  și  $\text{H}_5\text{IO}_6$  se poate constata, pe baza datelor din literatură, că solubilitatea sărurilor descrește în ordinea de mai sus.  $\text{HClO}_3$  și  $\text{HBrO}_3$  formează numai săruri normale, iar  $\text{HIO}_3$  și  $\text{H}_5\text{IO}_6$  și săruri acide.

În ceea ce privește solubilitatea derivaților cobalt (III) — amin ai acestor acizi oxigenați, este de așteptat existența unor relații asemănătoare

În lucrarea de față s-a urmărit problema sintezei unor noi derivați cobalt (III)-aminici prin reacții de dublu schimb cu  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$  și  $\text{H}_5\text{IO}_6$ .

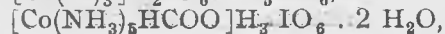
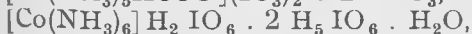
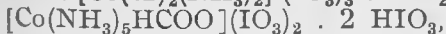
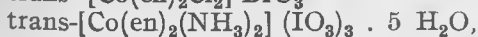
În literatură [1, 2] se găsesc foarte puține date despre bromatii cobalt (III)-aminici. După părerea noastră, prin reacții de dublu schimb se pot izola mai mulți bromatii cobalt(III)-aminici folosind soluții de acid bromic concentrat sau  $\text{LiBrO}_3$ .

După cum reiese și din lucrările lui L o b a n o v [3, 4], iodații normali și acizi de acest gen se obțin mai ușor, fiind mai greu solubili.

În lucrările anterioare [5, 6] am comunicat sinteza a 15 combinații complexe derivați ai acidului periodic. Majoritatea lor s-au dovedit a fi sărurile cele mai insolubile dintre halogenații cobalt(III)-aminici. S-a constatat că derivații mono-acidopentammin-cobaltici formează mai ales ortoperiodați, iar derivații diacido-tetrammin-cobaltici formează numai metaperiodați.

S-a constatat că cationii complecși trivalenți:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+3}$ , trans —  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]^{+3}$  formează substanțe foarte greu solubile în apă. Acești produși sînt combinații supracomplexe, produși de adiție ai acidului periodic.

În comunicarea de față se tratează sinteza următoarelor combinații noi:



precum și anumite rezultate obținute la studierea lor prin metode fizico-chimice și cristalografice.

Toate aceste combinații se dizolvă în acid sulfuric 10—20% și în acid azotic 10—20%. Bromatii se dizolvă ușor și în apă, iar iodații și mai ales periodații sînt foarte puțin solubili în apă.

Substanțele susamintite sînt insolubile în următorii solvenți organici : alcool etilic, eter etilic, benzen, toluen, acetonă. Cu acid clorhidric se descompun degajînd clor.

Agenții reducători ca : hidrazina, hidroxilamina, bioxidul de sulf, le descompun prin degajare de iod sau brom. Analiza termogravimetrică ne arată că temperatura de descompunere a acestor combinații se află între 100—200°C. Derivații amoniacali se descompun destul de vehement, iar cei cu radicali organici prin explozie, degajînd amoniac, iod, brom și lăsînd un reziduu de carbon și oxid de cobalt.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### BROMAȚII

Am încercat o serie de reacții de dublu schimb între acidul bromic concentrat și diferite săruri complexe de tip hexamminic, -monoacido-pentamminic- și diacido-tetramminic de cobalt(III).

Pînă în prezent am putut izola în stare pură, cristalină, numai două săruri complexe neutre.

1.  $[Co(NH_3)_5Cl](BrO_3)_2$ . Greut. mol. 435,39

*Preparare.* Se dizolvă 4 g (0,016 moli)  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$  în 130 ml apă acidulată cu cîteva picături de acid sulfuric diluat și se amestecă la 0°C cu 12—15 g  $HBrO_3$  40%.

Se pune la gheață timp de 12 ore. Cristalele se filtrează, se spală cu cîteva ml de apă și alcool, apoi se usucă la aer.

Randament : 1,2 g (20%).

#### Analiză

	Calculat	Găsit
Co . . . . .	13,53%	13,70%
NH <sub>3</sub> . . . . .	15,53%	15,88%
BrO <sub>3</sub> . . . . .	58,78%	58,59%

*Proprietăți.* Cristale lungi de culoare roșie închisă. Se dizolvă ușor în apă.

Greutatea specifică : 2,325 (21°).

(Determinată picnometric cu toluen.)

După cum se vede din termograma Nr. 1, substanța nu conține apă de cristalizare și este stabilă pînă la 130°C.

*Date cristalografice.* Cristalele roșii, prismatice lungi de 3—4 cm. Indice de refracție:  $n = 1,685 - 1,690$ . Extincție oblică cu unghi variabil. Polichroism: roșu — roșu-violet. Clivaje, incluziuni nu se observă sub microscop polarizant fără Nicolii încrucișați. (Fotografia microscopică nr. 1)

2. *trans*- $[Co(en)_2Cl_2] \cdot BrO_3$ . Greut. mol. 377,97

*Preparare.* Se dizolvă la rece 5 g (0,017 moli) *trans*- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$  în 20 ml apă și se amestecă cu 23 g  $HBrO_3$  40%. În scurt timp precipită cristale strălucitoare. Se pune la gheață timp de 20—30 minute, apoi se filtrează, se spală cu câteva ml de apă rece, cu alcool și eter și se usucă la aer.

Randament: 6,25 g (94%)

*Analiză*

	Calculat	Găsit
Co . . . . .	15,60%	15,73%
$BrO_3$ . . . . .	33,84%	33,10%

*Proprietăți.* Cristale de culoare verde închis. Se dizolvă destul de bine în apă. Solubilitatea (20°): 19,45 g în 100 ml soluție apoasă (0,51 moli/lit.). Greutatea specifică: 1,865 (21°). (Determinat picnometric cu toluen.)

După cum se vede din termograma nr. 2, substanța nu conține apă de cristalizare și este stabilă pînă la 140°. La această temperatură se descompune prin explozie.

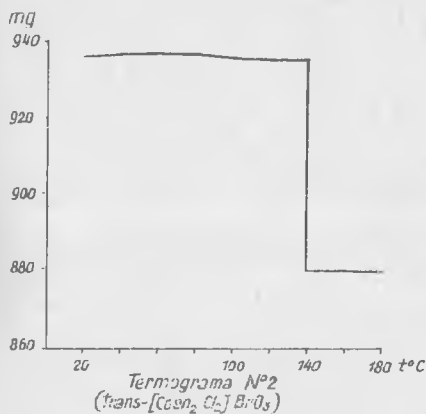


Fig. 2.

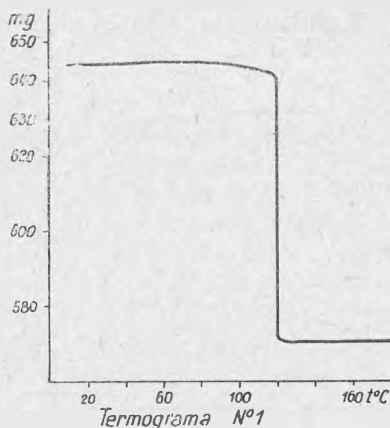


Fig. 1.

*Date cristalografice.* Prisme scurte de culoare verde închis. Indice de refracție determinat prin metoda imersiei:  $n = 1,68 - 1,69$ . Extincția oblică 45°. Polichroism: verde-albastru-verde. Clivaje transversale. Incluziuni nu se observă. (Fotografia microscopică nr. 2.)

#### IODAȚII

3. *trans*- $[Co(en)_2(NH_3)_2](IO_3)_3 \cdot 5H_2O$ . Greut. mol. 828,3

Sărurile dietilendiamin-diammin-cobaltice în general sînt ușor solubile în apă, de aceea la prepararea combinației nr. 3 trebuie să lucrăm în soluții concentrate cu un exces mare de acid iodic.

*Preparare.* Se dizolvă la rece 1 g (0,003 moli)  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  în 20 ml apă, se adaugă 1,7 g (0,01 moli)  $\text{HIO}_3$  dizolvat în 10 ml apă. Imediat precipită o substanță amorfă, voluminoasă, care se dizolvă la  $40^\circ$ . Prin răcire se depun cristale strălucitoare. Se filtrează, se spală cu câteva picături de apă și se usucă la aer.

Randament : 1,35 g (52%)

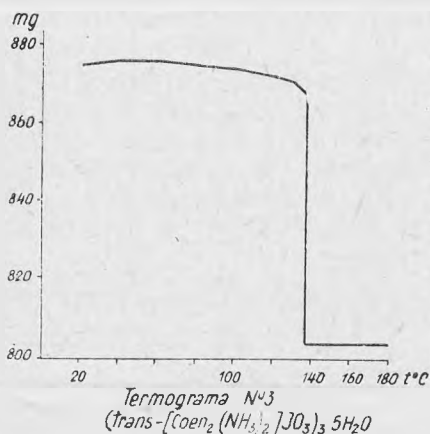


Fig. 3.

#### Analiză

	Calculat	Găsit
Co . . . . .	7,11%	7,09%
$\text{NH}_3$ . . . . .	4,11%	4,50%
$\text{IO}_3$ . . . . .	.63,45%	63,27%

*Proprietăți.* Cristale strălucitoare de culoare galben deschis. Greutatea specifică : 2,379 ( $21^\circ$ ). (Determinat picnometric cu toluen.)

Din termogrăma nr. 3 se poate constata că substanța pierde o moleculă de apă la  $100^\circ$ . Încălzind peste această temperatură substanța pierde continuu din greutate și la  $138^\circ\text{C}$  se descompune prin explozie.

*Date cristalografice.* Prisme aciculare de culoare galben. Lățimea 0,01 mm, lungimea 0,2 mm. Indice de refracție 1,70–1,71. Extincție oblică  $25^\circ$ . Polichroism, clivaje, incluziuni, nu se observă.

Substanța inițială :  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se prepară după A. Werner și Braunlich (7) din  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$ .

4.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CHOO}] \cdot (\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{HIO}_3$ . Greut. mol. 890,85

*Preparare.* Se dizolvă 1 g (0,003 moli)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}](\text{NO}_3)_2$  în 70 ml apă și se adaugă 3,4 g (0,015 moli)  $\text{HIO}_3$  în 15 ml apă. După câteva ore se filtrează cristalele depuse și se usucă la aer.

Randament : 1,5 g (44%)

#### Analiză

	Calculat	Găsit
Co . . . . .	6,62%	6,64%
$\text{NH}_3$ . . . . .	9,55%	9,23%
$\text{IO}_3$ . . . . .	.78,54%	77,97%

*Proprietăți.* Cristale foarte mici de culoare roză.

Greutate specifică : 2,473 ( $21^\circ\text{C}$ ). (Determinat picnometric cu toluen.) Termogrăma nr. 4 arată că substanța nu pierde din greutate pînă la  $105^\circ\text{C}$ , ceea ce indică probabil absența apei de crista-

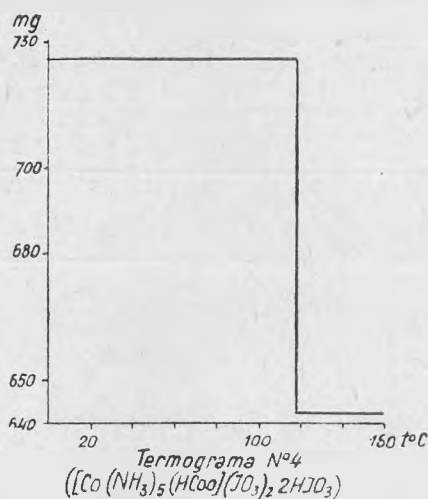


Fig. 4.

lizare. La temperatura de 118°C substanța se descompune violent. Reziduuul nu conține iod și este un amestec de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și carbon.

*Date cristalografice.* Agregate sferolitice opace de culoare roză, care apasate se despart în solzi și ace transparente birefringente.

Indice de refracție:  $n = 1,70 - 1,71$ . Pleochroism, clivaje nu se observă. (Fotografia microscopică nr. 3.)

#### PERIODAȚII

Cationul complex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$  formează diferiți periodați. În soluție amoniacală formează o substanță galbenă, în care raportul  $\text{Co}/\text{I} > 1$ . În mediu acid în funcție de condițiile experimentale putem izola 2 feluri de produși cristalini, bine definiți, care se deosebesc între ei în ceea ce privește compoziția chimică, forma cristalină, greutatea specifică etc.

5.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_5\text{IO}_6$ . Greut. mol. 614,03

*Preparare.* Se dizolvă 9 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  (0,025 moli) în 500 ml apă și se amestecă cu 2,5 litri soluție saturată, slab acidulată de  $\text{KIO}_4$ . După 6–8 ore se filtrează cristalele depuse, se spală cu apă, apoi cu alcool și eter și se usucă la aer.

Randament: 10 g (62,9%)

*Analiza*

	Calculat	Găsit
Co . . . . .	9,60%	9,50%
$\text{NH}_3$ . . . . .	16,64%	16,40%
$\text{IO}_6$ . . . . .	72,60%	73,00%

*Proprietăți.* Cristale de culoare galben sub formă de ace. Solubilitatea în apă este foarte redusă (0,0032 g/100 ml apă, adică  $5,3 \cdot 10^{-5}$  mol gram/litr).

Greutatea specifică determinată picnometric: 1,586 (21°C). Substanța ținută în exsicator cu  $\text{P}_2\text{O}_5$  nu pierde din greutate. Din termograma nr.5 se constată că pînă la 120°C nu pierde din greutate (absența apei de cristalizare). O descompunere mai considerabilă se observă la 200–210°C.

*Date cristalografice.* Formă tabulară subțire, hexagonală, uneori cristale trigonale. Indice de refracție 1,72. Incluziuni de lichide dispuse zonal. (Fotografia microscopică nr. 4.)

6.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot 2 \text{H}_5\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Greut. mol. 860

*Preparare.* Se dizolvă 7 g (0,02 moli)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  în circa 120–150 ml de apă și soluția obținută se toarnă în porțiuni mici într-o soluție concentrată de acid periodic, (23 g  $\text{H}_5\text{IO}_6$  (0,1 moli) în 50 ml de apă) agitînd continuu. După cîteva ore se filtrează cristalele depuse, se spală cu puțină apă și se usucă la aer.

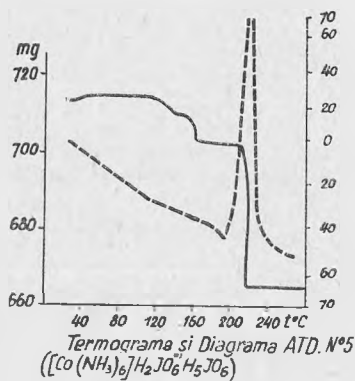


Fig. 5.

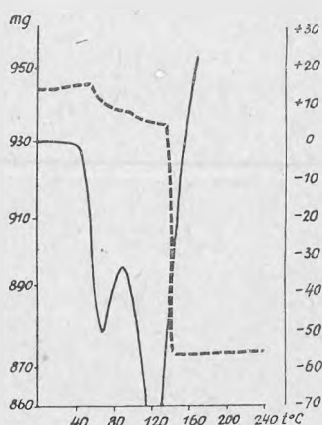


Randament : 15,5 g (98%)

*Analiza*

	Calculat	Găsit
Co . . . . .	6,87%	6,84%
NH <sub>3</sub> . . . . .	11,87%	11,57%
I . . . . .	44,27%	44,35%

*Proprietăți.* Cristale de culoare galben-portocaliu, puțin solubile în apă. Solubilitatea la 20°C : 0,163 g/100 ml de apă (1,89 · 10<sup>-3</sup> moli/lit.). Greutatea specifică : 2,691 (21°). Din termograma nr. 6 se poate vedea că deshidratarea începe abia la 65°. La 120° pierderea de greutate corespunde eliminării a 5 mol. de apă, ceea ce se poate constata și din vârful endotermic de pe curba DTA.



Termograma N°6  
și Diagrama ATD  
[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]H<sub>2</sub>IO<sub>6</sub> · 2H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O

Fig. 6.

La o temperatură de 140–145°C combinația se descompune prin explozie. (Vîrf ascuțit exotermic de pe diagrama ATD.)

*Date cristalografice* Prismе scurte dreptunghiulare, deseori macle. Mărimеa : 0,1–0,3 mm. Indice de refracție : 1,73–1,74. Extincția oblică 20°–22°. Polichroism, clivaje, incluziuni nu se observă. (Fotografia microscopică nr. 5.)

Cationul [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>+++</sup> formează diferiți produși cu acidul periodic în funcție de concentrația componentilor și de pH-ul soluției.

În soluție amoniacală se formează o substanță voluminoasă, amorfă, insolubilă în apă. (Co/I = 0,65–0,70.)

În soluție acidă obținem săruri cristaline, greu solubile.

7. [Co(en)<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>IO<sub>6</sub> · H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>. Greut. mol. 692,17

*Preparare.* Se dizolvă 7 g [Co(en)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> în 500 ml apă și se amestecă cu 2 litri de soluție saturată slab acidulată de KIO<sub>4</sub>.

După 12 ore se filtrează cristalele depuse, se spală cu apă, cu alcool și se usucă la aer.

Randament : 2,5 g (22%).

*Analiza*

	Calculat	Găsit
Co . . . . .	8,51%	8,53%
IO <sub>6</sub> . . . . .	64,64%	63,85%

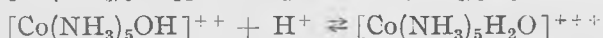
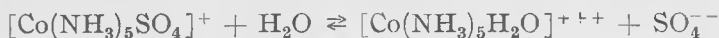
*Proprietăți.* Cristale de culoare galben, strălucitoare. Solubilitatea lui în apă (20°C) : 0,0127 g/100 ml, adică 1,83 · 10<sup>-4</sup> moli/lit. Greutate specifică : 2,756 (21°).

Din termograma nr. 7 reiese clar că, combinația este stabilă pînă la 90°, iar la 98° se descompune prin explozie degajînd carbon și iod. (Vîrf ascuțit exotermic de pe diagrama ATD.)

*Date cristalografice.* Cristale lungi prismatice. Mărima: lățime 0,01 mm, lungime 0,1–0,2 mm. Indice de refracție „n” = 1,65. Extincția oblică 10°. Polichroism, clivaje, incluziuni, nu se observă. (Fotografia microscopică nr. 7.)

În funcție de concentrația componentilor și de pH-ul soluției roseosarea de cobalt (III) formează mai mulți produși cu acidul periodic. În soluție amoniacală a sărurilor:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$  sau  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ .  $\text{Cl}_2$  se formează aceeași substanță amorfă voluminoasă, de culoare roză, ceea ce se explică prin hidroliza avansată a acido-pentaminelor în soluție amoniacală. ( $\text{Co}/\text{J} = 0,75$ .)

În mediu acid, din sărurile roseo se formează substanțe greu solubile, cristaline, în care raportul  $\text{Co}/\text{I}$  este egal cu 1/2 sau 1/3. În soluție acidă atît din sarea sulfato-pentammin-cobalt (III), cît și din sarea hidroxopentammin-cobalt (III) la fel se formează aceeași substanță cristalină, fapt care se explică prin echilibrele următoare:



#### 8. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_5\text{IO}_6$ . Greut. mol. 615,15

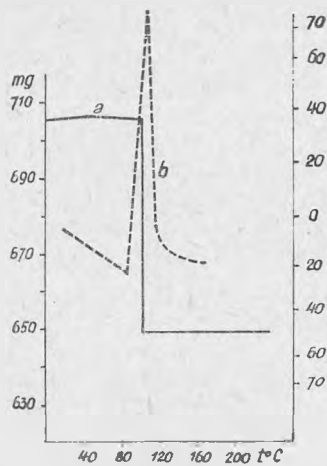
*Preparare.* Se dizolvă 3,5 g (0,01 moli)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$  în 60–70 ml apă și se adaugă 6,4 g (0,03 moli)  $\text{H}_5\text{IO}_6$  în 60–80 ml apă. În scurt timp precipită cristale strălucitoare, de culoare roză. După 1/2 oră se filtrează, se spală cu apă și alcool și se usucă la aer.

Randament: 6 g (96%)

#### Analiza

	Calculat	Găsit
Co . . . . .	9,58%	9,74%
$\text{NH}_3$ . . . . .	13,84%	13,92%
$\text{IO}_6$ . . . . .	72,49%	72,54%, 72,37%

*Proprietăți.* Cristale de culoare roză, foarte puțin solubile în apă (0,0127 g/100 ml, adică  $1,83 \cdot 10^{-4}$  molgram/lit.). Greutatea specifică: 2,756 (21°). Studiul termogravimetric în atmosferă de aer arată că substanța este stabilă



Termografa și Diagrama ATD. N°7  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_5\text{IO}_6$

Fig. 7.

pînă la 110°. La 110° se descompune violent, lăsînd un reziduu de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (Termograma nr. 8, curba ATD.)

*Date cristalografice.* Cristale de formă tabulară, subțire, hexagonală (diametrul 0,1 mm) în agregate sub formă de stea. Indice de refracție  $n = 1,685$ . (Fotografia microscopică nr. 6.)

9.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}] \cdot \text{H}_2\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Greut. mol. 451,06

*Preparare.* Se dizolvă 1 g (0,003 moli)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}](\text{NO}_3)_2$  în 70 ml de apă, se adaugă 5 ml amoniac 20%, apoi 1,4 g (0,006 moli)  $\text{H}_5\text{IO}_6$

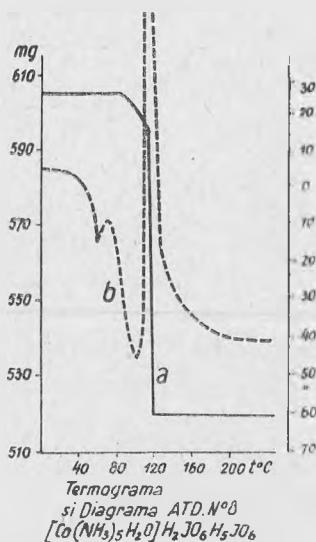


Fig. 8.

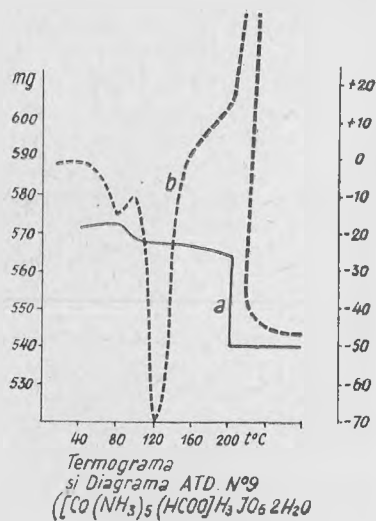


Fig. 9.

în 10 ml apă. După 24 ore se separă prin sedimentație cristalele de culoare roșie de produșii secundari.

Cristalele se spală cu puțină apă, apoi se usucă la aer.

Randament : 0,86 g (59%)

*Analiza*

	Calculat	Găsit
$\text{NH}_3$ . . . . .	18,88%	19,06%
I . . . . .	28,13%	28,54%

*Proprietăți.* După cum se vede din termograma nr. 9, combinația pierde 2 molecule de apă între 80–120°C. Substanța anhidră este stabilă pînă la 200°C. La această temperatură se descompune violent. La diagrama ATD se observă un minim endotermic corespunzător deshidratării și un maxim exotermic la temperatura de descompunere a substanței.

*Date cristalografice.* Prisme de culoare roșu. Mărimea 0,5–1 mm. Indice de refracție  $n = 1,652$ . Extincție oblică : 20°. Polichroism, clivaje, incluțiuni nu se observă. (Fotografia microscopică nr. 8.)

## BIBLIOGRAFIE

1. J. W. Mellor, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, Vol. XIV. New-York, 1935, p. 30.
2. Gmelin's *Handbuch der anorganischen Chemie*. Die Ammine des Kobalts. Syst. Nummer. 58. Berlin, 1930, p. 55.
3. N. I. Lobanov, *Jurnal neorg. Himii*. **2**, 1035 (1957).
4. N. I. Lobanov, *Jurnal neorg. Himii*. **4**, 347 (1959).
5. R. Ripan — Cs. Várhelyi, *Studii Cercetări Chim. t.*, X Nr. 1—2, Cluj (sub tipar (1959)).
6. R. Ripan — Cs. Várhelyi, *Studii Cercetări Chim. t.* X, Nr. 1—2, Cluj (sub tipar (1959)).
7. A. Werner — H. Braunlich *Z. anorg. Chem.* **22**, 149 (1900).

## НОВЫЕ ГАЛОГЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КОБАЛЬТ(III) АМИНОВ

*(Краткое содержание)*

В настоящей работе изучен ряд реакций двойного обмена с целью получения новых кобальт(III)-аминовых производных галогеновых кислот:  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HJO}_3$ ,  $\text{H}_5\text{JO}_6$ .

Установлено, что в концентрированных растворах  $\text{HBrO}_3$  образует только нормальные соли, а  $\text{HJO}_3$  и  $\text{H}_5\text{JO}_6$  кислые и нормальные соли. Некоторые из этих кислых солей являются сверхкомплексными соединениями, продуктами присоединения этих кислот к соответствующим солям.

Авторами описан синтез, химический анализ, химические свойства, термогравиметрический анализ, а также результаты кристаллографических исследований, удельные веса и растворимость следующих веществ:

1.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{BrO}_3)_2$
2. транс-  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{BrO}_3$
3. транс-  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2](\text{IO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
4.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}](\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{HIO}_3$
5.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_5\text{IO}_6$
6.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_5\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7.  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_5\text{IO}_6$
8.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_5\text{IO}_6$
9.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}]\text{H}_3\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

NEW COBALT(III)-AMINE DERIVATES OF THE  
HALOGENATE ACIDS

(Summary)

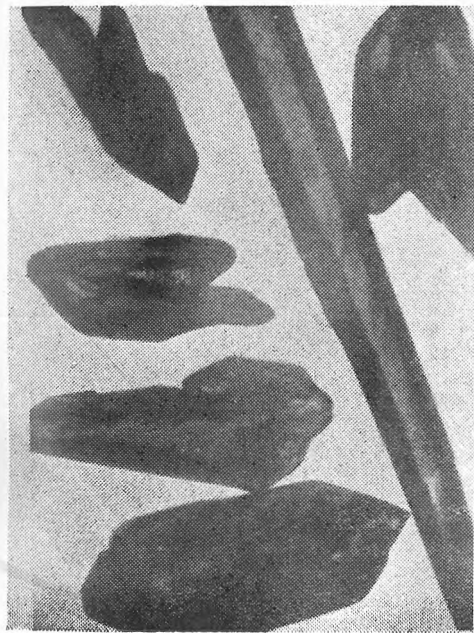
The authors give an account from some chemical reactions of double decomposition type applicable at the synthesis of the cobalt (III)-amine halogenates.

They have established that the light soluble bromates forms themselves only in concentrated solutions of  $\text{HBrO}_3$ , and also that the precipitated compounds are all neutral salts.

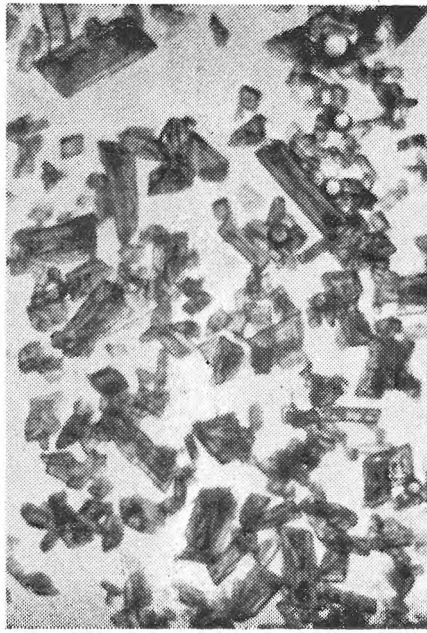
The slightly soluble iodates and periodates crystallize from solutions through the double decomposition reactions in neutral or acidic salts. Their acidic salts are for the most part „super-complex” compounds of the acid addition class.

In the present paper the authors describe the synthesis, chemical analysis, chemical properties, thermogravimetical and thermodifferential analysis, the crystallographical examination, the solubility and the specific gravity of the following new products :

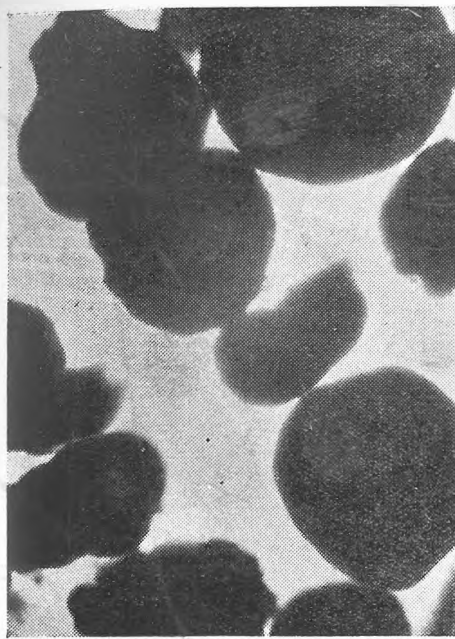
1.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] (\text{BrO}_3)_2$
2. trans-  $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl}_2] \text{BrO}_3$
3. trans-  $[\text{Co}(\text{en})_2 (\text{NH}_3)_2] (\text{IO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
4.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{HCOO}] (\text{IO}_3)_2 \cdot 2 \text{HIO}_3$
5.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_5 \text{IO}_6$
6.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{H}_2\text{IO}_6 \cdot 2 \text{H}_5 \text{IO}_6 \cdot \text{H}_2 \text{O}$
7.  $[\text{Co}(\text{en})_3] \text{H}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_5 \text{IO}_6$
8.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}] \text{H}_2 \text{IO}_6 \cdot \text{H}_5 \text{IO}_6$
9.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{HCOO}] \text{H}_3\text{IO}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



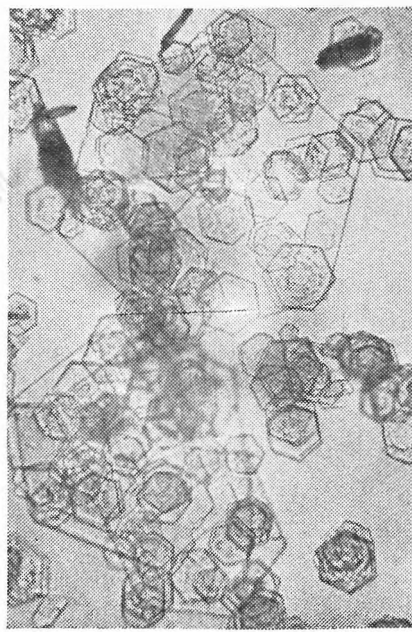
1.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{BrO}_3)_2$  (18  $\times$ )



2.  $\text{trans-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{BrO}_3$  (66  $\times$ )



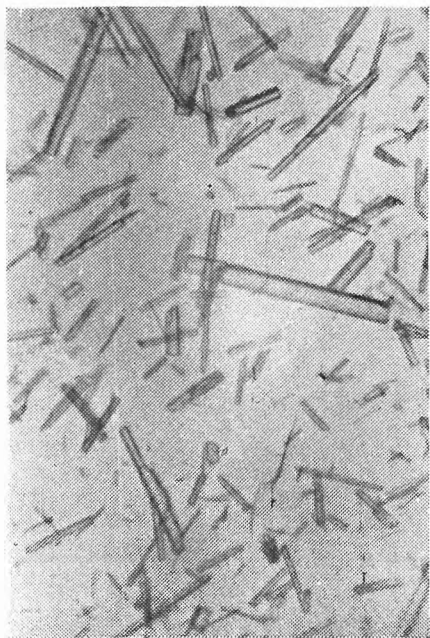
3.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}](\text{JO}_3)_2 \cdot 2\text{HJO}_3$  (66  $\times$ )



4.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_2\text{JO}_6$  (250  $\times$ )



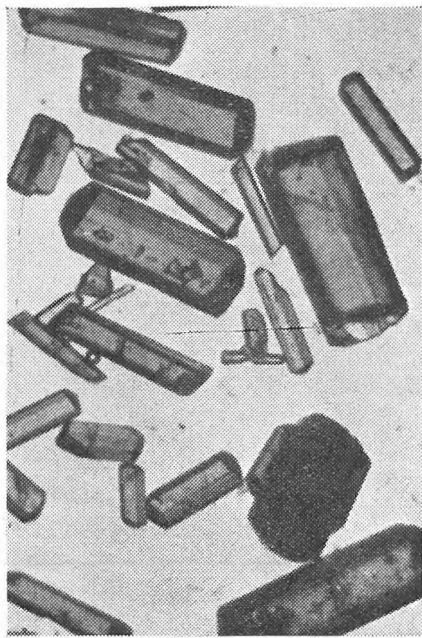
5.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot 2\text{H}_3\text{JO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (66 $\times$ )



7.  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_3\text{JO}_6$  (250 $\times$ )



6.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_3\text{JO}_6$  (66 $\times$ )



8.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{HCOO}]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (66 $\times$ )



# STUDIUL ASUPRA NEUTRALIZĂRII CRIOMETRICE CU HIDROXID DE SODIU A ACIDULUI TELURIC ÎN MEDIU SALIN DE $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

de

Acad. R. RIPAN, C. LIȚEANU și V. NEAGU

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș” și  
„Bolyai” din Cluj, din 20–22 mai 1959*

Acidul teluric este o substanță solidă cristalină cu compoziția reprezentată prin formula:  $\text{TeO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  sau  $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

A. B l a n c [1] urmărind conductometric neutralizarea acidului teluric cu hidroxid de sodiu, a demonstrat că acidul este bivalent, având următoarele constante de disociere:  $K_1 = 6,8 \cdot 10^{-7}$  și  $K_2 = 4,1 \cdot 10^{-11}$

Pe baza acestor date acidul a fost formulat astfel:



J. G u t b i e r [2] a arătat că cele două molecule de apă considerate ca apă de cristalizare, sînt de fapt de constituție, atribuindu-i următoarea formulă chimică:



Această formulare este sprijinită și de existența sărurilor de argint și mercur de următoarea compoziție:



Pe de altă parte, faptul că prin încălzire la  $160^\circ$  acidul teluric pierde două molecule de apă trecînd într-o pulbere incoloră de compoziția:



pledează pentru formularea dată de A. B l a n c [1].

F. F o u a s s o n [3] susține că acidul teluric este hexabazic și că doar primele două constante de disociere se pot măsura prin metode obișnuite, restul ionilor de hidrogen fiind foarte puțin disociați.

Plecînd de la unele date din literatură după care în mediu salin se pot pune în evidență ionii de hidrogen ai unor acizi de tărie foarte slabă [4]



s-a întreprins acest studiu în care se urmărește pe cale criometrică reacția dintre hidroxidul de sodiu și acidul teluric.

Tehnica de lucru a fost adoptată după R. L ö w e n h e r t z [5] fiind descrisă amănunțit într-o altă lucrare a noastră [6].

Rezultatele obținute sînt redată în tabelele Nr. 1 și 2 și figurile 1 și 2.

Tabelul nr. 1

Titarea criometrică a acidului teluric cu hidroxid de sodiu 1,17 g acid teluric, 40 g sulfat de sodiu anhidru, 35 ml apă.  $T_{\text{NaOH}} = 0,20017$   $T' = 4.390$

ml NaOH	T	$\Delta T = T' - T$	Observații
0,0	4,120	0,270	Puncte de frîntură la 0,38, 1,06, 1,8 și 2,01 ml NaOH.
0,2	4,150	0,240	
0,4	4,180	0,210	
0,6	4,250	0,140	Dintre acestea au semnificație stoichiometrică punctele corespunzătoare la 1,06 și 2,01 ml NaOH, cărora le corespund rapoartele :
0,8	4,310	0,080	
1,0	4,370	0,020	1 mol NaOH / 1 mol de acid 2 moli NaOH / 1 mol de acid
1,2	4,360	0,030	
1,4	4,340	0,050	
1,6	4,310	0,080	
1,8	4,290	0,100	
2,0	4,360	0,030	
2,2	4,320	0,070	
2,4	4,280	0,110	
2,6	4,230	0,160	
2,8	4,170	0,220	

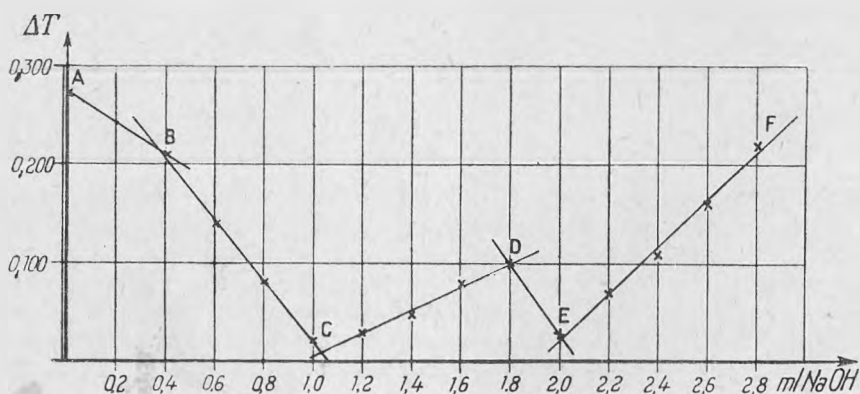


Fig. 1.

Tabelul nr. 2

Titarea criometrică a acidului teluric cu hidroxid de sodiu 0,9714 g acid teluric, 35 g sulfat de sodiu anhidru, 30 ml apă.  $T_{\text{NaOH}} = 0,20017$   $T' = 4,390$

ml NaOH	T	$\Delta T = T' - T$	Observații
0,0	4,140	0,250	Puncte de frîntură la 0,4, 0,87, 1,4 și 1,71 ml NaOH. Dintre acestea au semnificație stochiometrică, punctele corespunzătoare la 0,87 și 1,71 ml NaOH cărora le corespund rapoartele :  1 mol NaON/1 mol de acid 2 moli NaOH/1 mol de acid
0,2	4,170	0,220	
0,4	4,190	0,200	
0,6	4,270	0,120	
0,8	4,360	0,030	
1,0	4,370	0,020	
1,2	4,340	0,050	
1,4	4,310	0,080	
1,6	4,350	0,040	
1,8	4,350	0,040	
2,0	4,300	0,090	
2,2	4,250	0,140	
2,4	4,200	0,190	

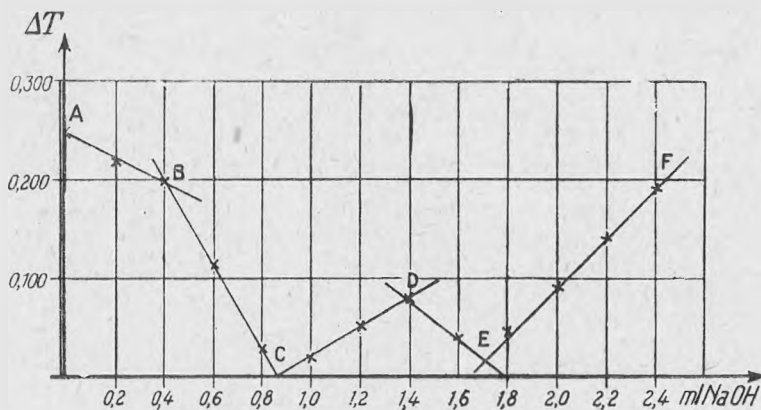


Fig. 2.

Curbele de titrare criometrică sînt formate din cinci porțiuni distincte, separate prin patru puncte de frîntură. Între punctele A și C curba de titrare criometrică este descendentă. Pe măsură ce se adaugă hidroxid are loc o micșorare a denivelării criometrice, aceasta în măsura în care ionii de hidrogen prezenți în soluție, sînt neutralizați de baza adăugată.

Denivelarea inițială se datorește ionilor necomuni cu sulfatul de sodiu, adică ionilor de hidrogen și anionului teluric.

În punctul C corespunzător raportului 1 mol NaOH/1 mol acid are loc reacția de formare a teluratului monosodic.

În acest moment denivelarea criometrică se datorește numai particulelor de telurat monosodic.

Între punctul A și C apare în decursul titrării, punctul de frîntură B fără semnificație stochiometrică. După acest punct curba are panta mărită. Aceasta se datorește faptului că teluratul acid care ia naștere este greu solubil și se separă sub forma unui compus cristalin, vizibil.

După adăugarea de 1 mol  $\text{NaOH}$  denivelarea criometrică continuă să crească, atinge un maximum D și apoi continuă să scadă.

Trebuie să se admită că în intervalul CE au loc două procese paralele: solubilizarea teluratului acid și neutralizarea celui de al doilea ion de hidrogen. În punctul D procesul de solubilizare este încheiat. Procesele de solubilizare și neutralizare se observă și macroscopic. După punctul C soluția devine lăptoasă și rămîne ca atare pînă la sfîrșitul experienței.

Faptul că la rapoartele 1 mol  $\text{NaOH}$ /1 mol acid și 2 moli  $\text{NaOH}$ /1 mol acid denivelarea criometrică este aproape egală duce la concluzia că în condițiile experienței al doilea ion de hidrogen din teluratul acid de sodiu este foarte puțin disociat.

#### CONCLUZII

Titration criometrică a acidului teluric în mediu de sulfat de sodiu ne furnizează următoarele concluzii:

- a) Acidul funcționează bivalent.
- b) În soluție apoasă trebuie să admitem în opoziție cu părerea lui F. Fouasson [7] următorul echilibru:



În mediu de sulfat de sodiu cu forța ionică ridicată, acest echilibru este deplasat în întregime spre stînga. În cazul precipitării cu săruri de argint și mercur, echilibru este deplasat în întregime spre dreapta.

- c) Ionii de hidrogen substituiți au tărie diferită în concordanță cu datele conductimetrice ale lui A. Blanc [1].

*Catedra de Chimie anorganică și analitică*

#### BIBLIOGRAFIE

1. A. Blanc, J. chim. phys. **18**, 28 (1920)
2. J. Gutbier, Z. anorg. Chem. **29**, 23 (1902)
3. F. Fouasson, Ann. chim. **3**, 608 (1948)
4. R. Schaal, Journ. ch. phys. et de phys. ch, biol. Nr. 10, 52 (1955)
5. R. Löwenhertz, Z. phys. Chem. **18**, 70 (1895)
6. R. Ripan, C. Liteanu, R. Popescu, J. neorg. himii **4**, 1300 (1959)
7. F. Fouasson, ibid. p. 642

К КРИОМЕТРИЧЕСКОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТЕЛЛУРОВОЙ  
КИСЛОТЫ ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ В СОЛЕВОЙ  
СРЕДЕ  $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

(Краткое содержание)

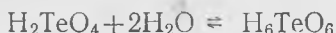
На основании некоторых литературных данных о возможности обнаружения водородных ионов очень слабых кислот в солевой среде  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [4] принималась эта работа, в которой преследовалась криометрическим путем реакция теллуровой кислоты с гидроксидом натрия.

Авторы исследовали экспериментальную технику Р. Лёвенгерца [5], описанную в их другой работе [6].

Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2.

Авторы пришли к следующим выводам:

- а) Кислота действует как двухвалентная;
- б) Вопреки мнению Ф. Фуасонна [7] в водных растворах надо допустить существование следующих равновесий:



В среде сульфата натрия повышенной ионной силы это равновесие полностью сдвинуто налево. В случае осаждения солями серебра и ртути, равновесие сдвинуто целиком направо.

- а) Замещенные водородные ионы имеют различную силу, в соответствии с кондуктометрическими данными А. Бланка [1].

ÉTUDE SUR LA NEUTRALISATION CRYOMÉTRIQUE  
À L'HYDROXYDE DE SODIUM DE L'ACIDE TELLURI-  
QUE EN MILIEU SALIN DE  $\text{SO}_4 \text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

(Résumé)

Partant de certaines données de la littérature d'après lesquelles dans un milieu salin de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  l'on peut mettre en évidence des ions d'hydrogène de certains acides très faibles [4] on a entrepris cette recherche où l'on étudie par voie cryométrique la réaction entre l'acide tellurique et l'hydroxyde de sodium.

La technique de travail a été empruntée à R. Löwenhertz [5] et a été décrite minutieusement dans un autre de nos travaux [6].

Les résultats obtenus sont portés sur les tableaux nos 1 et 2 et sur les figures 1 et 2.

On arrive aux conclusions suivantes :

- a) Le fonctionnement de l'acide est bivalent.
- b) En opposition avec l'opinion de F. Fouasson [7] il faut admettre l'équilibre suivant en solution aqueuse :



Dans un milieu de sulfate de sodium à force ionique élevée, cet équilibre est entièrement déplacé à gauche. Dans le cas de précipitation aux sels d'argent et de mercure, l'équilibre est déplacé entièrement à droite.

- c) Les ions d'hydrogène substitués ont une force différente, en concordance avec les données conductométriques de A. Blanc [1].

# STUDIUL ASUPRA SENSIBILITĂȚII REACȚIILOR DE RECUNOAȘTERE

## NOTA I. O NOUĂ METODĂ PENTRU IDENTIFICAREA ALUMINIULUI

de

CANDIN LITEANU și MARIA COSMA

*Comunicarea prezentată la sesiunea științifică a Universităților  
„Victor Babeș” și „Bolyai” din Cluj, din 25–28 mai 1958*

Încă din anul 1824, J. Berzelius [1] a constatat că prin tratarea hidroxidului de aluminiu cu fluorură de sodiu, soluția devine alcalină. Aceeași reacție a fost studiată de O. Christensen [2] și de M. A. Travers [3].

Reacția care are loc este reversibilă și se poate scrie în modul următor :



Echilibrul va fi cu atât mai mult deplasat spre dreapta, cu cât concentrația de fluorură alcalină va fi mai mare [3]. Hidroxidul feric și cel de crom nu dau această reacție [2].

Pentru ca reacția (I) să aibă loc de la stînga la dreapta, trebuie satisfăcută următoarea condiție :

$$[\text{Al}^{3+}]_{\text{din } [\text{AlF}_6]^{3-}} < [\text{Al}^{3+}]_{\text{din } \text{Al(OH)}_3} \quad (\text{A})$$

Luînd pentru produsul de solubilitate al hidroxidului de aluminiu :

$$S = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3, \text{ valoarea } 5,01 \cdot 10^{-33} \text{ (4), rezultă că } [\text{Al}^{3+}]_{\text{din } \text{Al(OH)}_3} = 3,6 \cdot 10^{-9}.$$

Dacă pentru constanta totală de disociere a complexului cu fluorură luăm valoarea (4) :

$$1,023 \cdot 10^{-20} = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^6}{[\text{AlF}_6]^{3-}}$$

pentru  $[\text{AlF}_6]^{3-} = 3,69 \cdot 10^{-9}$ , rezultă că :

$$[\text{Al}^{3+}] = \sqrt[7]{\frac{K \cdot [\text{AlF}_6]^{3-}}{6^6}} = \sqrt[7]{\frac{1,023 \cdot 10^{-20} \cdot 3,69 \cdot 10^{-9}}{6^6}} = 1,88 \cdot 10^{-5}$$

Ar urma deci că nu este satisfăcută condiția (A), dar cum totuși reacția (I) se poate constata cu mare ușurință, rezultă că ori una, ori ambele constante (produsul de solubilitate și constanta de instabilitate) date de literatură nu sînt corecte.

Dacă am admite că valoarea constantei de instabilitate este corectă, pentru satisfacerea condiției (A), ar trebui ca  $[Al^{3+}]_{Al(OH)_3} \geq 1,88 \cdot 10^{-5}$ , deci ar trebui ca  $S_{Al(OH)_3} = [Al^{3+}] [OH^-]^3 \geq 2,05 \cdot 10^{-13}$ , adică o solubilitate chiar mai mare decît aceea a hidroxizilor metalelor bivalente (Co, Ni, etc.), ceea ce nu putem admite. Cu mare probabilitate deci, valoarea constantei de disociere a complexului cu fluorura este prea mare.

Hidroxidul alcalin care rezultă din reacția (I) se poate pune ușor în evidență cu ajutorul unui indicator de pH. Reacția studiată pentru recunoașterea aluminiului se bazează tocmai pe identificarea cu fenolftaleină a hidroxidului alcalin rezultat în reacția de trans formare în fluorura complexă a hidroxidului de aluminiu.

În cele ce urmează se va descrie o nouă tehnică de lucru pentru aluminiu diferită de cea dată de K. V. Zolotuhin [5].

#### MODUL DE LUCRU

Soluția sării de aluminiu se aduce pe o hîrtie de filtru care se ține apoi (aproximativ 1 minut) deasupra unei sticle cu soluție centrală de amoniac. Are loc precipitarea hidroxidului aluminiu :



Se spală apoi hîrtia de excesul de amoniac pînă nu mai dă o colorație roză cu fenolftaleina (soluție 0,5% în alcool de 70%). După spălare se aduce deasupra unei plite electrice și se ține pînă ce a pierdut o parte din apă, astfel încît să rămînă slab umedă. Se aduce acum o picătură din soluția de fenolftaleină și o picătură dintr-o soluție 5% de NaF. Se observă apariția unei colorații roze. Este necesar să se verifice reacția soluției de NaF, cu ajutorul unei probe în alb.

Pentru caracterizarea acestei reacții de recunoaștere va trebui să i se determine cei doi parametrii fundamentali : limita de recunoaștere și limita de diluție. În acest scop s-a folosit metoda statistică și a celor mai mici patrate [6].

Prin limita de recunoaștere se înțelege cantitatea minimă de substanță din proba luată în lucru, corespunzătoare unei anumite concentrații pentru care probabilitatea reacției pozitive este de 1 (100%). În acest caz probabilitatea se definește ca fiind raportul dintre numărul de cazuri favorabile (numărul de probe în care reacția este pozitivă) către numărul total de probe.

După acest procedeu de lucru este necesar deci să se lucreze cu soluții de concentrații diferite, din ce în ce mai mici și în număr mare de probe pentru fiecare concentrație. În tabelul nr. 1 se dau rezultatele unor serii de reacții de recunoaștere a aluminiului după procedeul descris mai înainte.

Tabelul nr. 1

Concentrația soluției de $\text{AlCl}_3$	Nr. total de probe	Nr. probelor pozitive	Nr. probelor negative
$7,549 \cdot 10^{-4} \text{m}$	60	60	—
$3,774 \cdot 10^{-4} \text{m}$	60	51	9
$2,516 \cdot 10^{-4} \text{m}$	67	37	30
$1,887 \cdot 10^{-4} \text{m}$	112	36	76
$1,510 \cdot 10^{-4} \text{m}$	60	5	55
$1,258 \cdot 10^{-4} \text{m}$	60	—	60

Între concentrația soluției  $\bar{c}$ , denumită concentrație medie, pentru care probabilitatea reacției pozitive este de 0,50 ( $q = 0,50$ ) și între o concentrație oarecare  $c$ , există următoarea relație :

$$(1) \quad c = \bar{c} + \frac{\alpha}{0,4769} \cdot r \quad \text{pentru} \quad q > 0,50$$

$$(2) \quad c = \bar{c} - \frac{\alpha}{0,4769} \cdot r \quad \text{pentru} \quad q < 0,50.$$

$r$  este oscilație probabilă și reprezintă mărimea variației concentrației medii  $\bar{c}$ , astfel încât să avem o variație a probabilității reacției pozitive de 50%, deci care va aduce o variație a probabilității de la  $q = 0,50$  la  $q = 0,75$ , respectiv de la  $q = 0,50$  la  $q = 0,25$ . Rezultă deci că pentru  $q = 0,25$ , respectiv pentru  $q = 0,25$ ,  $r = 0,4769$ .

Coefficientul  $\alpha$  este o funcție de ceea ce se numește intervalul de probabilitate  $\phi(\alpha)$  și care depinde de  $q$  în modul următor :  $\phi(\alpha) = 2q - 1$ , pentru  $q > 0,50$ , respectiv  $\phi(\alpha) = 1 - 2q$  pentru  $q < 0,50$  (6, p. 341 și 342).

Din toate aceste considerații rezultă că probabilitatea diferenței  $c - \bar{c}$ , depinde de raportul  $\frac{\alpha}{0,4769}$ . Astfel pentru  $c - \bar{c} = -4r$ , adică pentru

$c = \bar{c} - 4r$ , probabilitatea găsirii acestei diferențe este de 0,3%,  $q = 0,3\%$ , iar pentru  $c - \bar{c} = 4r$ , adică pentru  $\bar{c} = c + 4r$ ,  $q = 99,4\%$ . Această valoare a concentrației ( $\bar{c} + 4r$ ) se consideră din acest motiv, concentrația care corespunde limitei de recunoaștere, la care deci toate probele vor fi pozitive.

Pentru a determina concentrația medie  $\bar{c}$  și oscilația probabilă  $r$  se pleacă de la ecuația de gradul întâi :

$$c = \bar{c} + \frac{\alpha}{0,4769} \cdot r = \bar{c} + \beta r.$$



Folosind metoda celor mai mici patrate se determină ușor atât ordonata la origină  $\bar{c}$ , cât și coeficientul unghiular  $r$  cu ajutorul a ceea ce se numesc ecuații normale [7].

$$\begin{aligned} n\bar{c} + r\Sigma\beta &= \Sigma c \\ \bar{c}\Sigma\beta + r\Sigma\beta^2 &= \Sigma c\beta \end{aligned}$$

de unde

$$\bar{c} = \frac{\Sigma\beta^2\Sigma c - \Sigma\beta\Sigma c\beta}{n\Sigma\beta^2 - (\Sigma\beta)^2} \quad r = \frac{n\Sigma c\beta - \Sigma\beta\Sigma c}{n\Sigma\beta^2 - (\Sigma\beta)^2}$$

Cu ajutorul datelor din tabelul nr. 1 și prin folosirea tabelelor de distribuție ale coeficientului  $\alpha$  în funcție de  $\phi(\alpha)$ , respectiv de  $q$  (6, p. 341 și 342) se alcătuște tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

Nr. crt.	Al 0,03 ml	N	probe pozi- tive n	q	2 q	$\phi(\alpha)$	$\alpha$	$\frac{\alpha}{0,4769}$ $\beta$	$\beta^2$	c $\beta$
1	0,31	60	51	0,850	1,700	0,700	+0,733	+1,538	+2,3654	+0,4767
2	0,20	67	37	0,552	1,104	1,104	+0,093	+0,195	+0,0380	+0,0390
3	0,15	112	36	0,321	0,642	0,358	-0,329	-0,687	+0,4719	-0,1031
4	0,12	60	5	0,071	0,142	0,858	-1,041	-2,183	+4,7654	-0,2619
	0,78 $\Sigma c$							-1,137 $\Sigma \beta$	+7,6407 $\Sigma \beta^2$	+0,1507 $\Sigma c\beta$

$$\bar{c} = \frac{7,6407 \cdot 0,78 + 1,137 \cdot 0,1507}{4 \cdot 7,6407 - (1,137)^2} = 0,21 \gamma \text{ Al/0,03 ml}$$

$$r = \frac{4 \cdot 0,1507 + 1,137 \cdot 0,78}{4 \cdot 7,6407 - (1,137)^2} = 0,051 \gamma \text{ Al/0,03 ml}$$

Rezultă deci că limita de recunoaștere va fi:  $0,21 + 4 \cdot 0,051 = 0,41 \gamma \text{ Al}$ .

Limita de diluție va fi:  $1 : \frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6}{0,41} = 1 : 7,3 \cdot 10^4$ .

În concluzie deci pentru condițiile descrise, caracteristicile reacție de recunoaștere a aluminiului cu NaF după prealabila precipitare ca hidroxid, avem:

limita de recunoaștere este  $0,41 \gamma \text{ Al}$

și

limita de diluție este  $1 : 7,3 \cdot 10^4$ .

După cum s-a arătat (2), hidroxidul de fier și cel de crom nu reacționează cu NaF. Totuși prezența acestor cationi peste o anumită concentrație,

împiedică recunoaşterea aluminiului, din cauza formării unei pete colorate de hidroxid.

Concentraţia limită peste care are loc o împiedicare a reacţiei de recunoaştere a aluminiului este de  $11\gamma$  Fe/0,03 ml, respectiv  $8\gamma$  Cr/0,03 ml. Rezultă așa dar, că pentru limita de recunoaştere a aluminiului de  $0,41\gamma$ , raportul limită în cazul prezenţei fierului este de 1 : 27 și de 1 : 19 în cazul prezenţei cromului.

Cu ajutorul concentraţiei medii  $\bar{c}$  și al oscilaţiei probabile  $r$  și lucrând în aceleași condiții se poate determina concentraţia unei soluții de aluminiu. Astfel dacă de exemplu dintr-un număr de 28 probe, 8 sînt pozitive,  $q = \frac{8}{28} = 0,286$ ,  $\phi(\alpha) = 1 - 2q = 0,428$ , pentru care  $\alpha = 0,40$ ,  $\beta = \frac{\alpha}{0,4769} = 0,839$ . Deoarece  $q < 0,50$ , pentru calculul concentraţiei se folosește formula (2) :  $c = \bar{c} - \beta r = 0,21 - 0,839 \cdot 0,051 = 0,17\gamma$  Al/0,03 ml.

Tabelul nr. 3

Valorile intervalului de probabilitate  $\phi(\alpha)$ 

$\alpha$	$\phi(\alpha)$	$\alpha$	$\phi(\alpha)$	$\alpha$	$\phi(\alpha)$
0,00	0,000	0,65	0,642	1,60	0,976
0,05	0,056	0,70	0,678	1,70	0,984
0,10	0,112	0,75	0,711	1,80	0,989
0,15	0,168	0,80	0,742	1,90	0,993
0,20	0,223	0,85	0,771	2,00	0,995
0,25	0,276	0,90	0,797	2,10	0,997
0,30	0,329	0,95	0,821	2,20	0,998
0,35	0,379	1,00	0,843	2,30	0,999
0,40	0,428	1,10	0,880	2,40	0,999
0,45	0,475	1,20	0,910	2,50	0,999
0,50	0,520	1,30	0,934	3,00	0,999
0,55	0,563	1,40	0,952	10,00	0,999
0,60	0,604	1,50	0,960	100,00	0,999

## BIBLIOGRAFIE

1. J. Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 41 (1824).
2. O. Christensen, J. prakt. Chem. **35**, Nr. 2, 176 (1887).
3. M. A. Travers, C. r. **105**, 893 (1927).
4. G. Charlot, *L'analyse qualitative et les réactions en solution*, 4-e éd., Paris 1957, p. 175.
5. K. V. Zolotuhin, J. anal. himii **12**, 271 (1957).
6. N. P. Komar, *Osnovi kachestvennogo himicheskogo analiza*, Harkov, 1955, p. 336.
7. K. P. Iakovlev, *Matematicheskaia obrabotka rez. Vtor. ispravlennoe*, Moskva, 1953, p. 360.

О ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РЕАКЦИЙ ОБНАРУЖЕНИЯ  
I. НОВЫЙ МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ АЛЮМИНИЯ  
(Краткое содержание)

В настоящей работе описан новый быстрый и простой метод для обнаружения алюминия.

Метод основан для обнаружения  $\text{OH}^-$ , происшедшего из реакции превращения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в комплексный фторид:



Метод работы следующий: на фильтровальную бумагу наносится раствор  $\text{Al}^{+3}$  и осаждается  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , держа бумагу над стеклом с концентрированным аммиаком. Промывается бумага от избытка аммиака, погружая её в сосуд с водой, до тех пор пока она перестаёт окрашивать фенолфталеин, (наносится капля фенолфталеина на пятно с  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Бумага держится над электрической плитой так, чтобы она осталась слегка влажной. Прибавляются 1—2 капли раствора  $\text{NaF}$  (5%) и с помощью фенолфталеина обнаруживается освобожденный гидроксид.

Используя статистический метод и метод наименьших квадратов и работая с большим числом образцов (60—112), определены у изученной реакции два основных параметра:

$$\text{предел обнаружения} = 0,41 \gamma \text{Al}^{3+}$$

и

$$\text{предельное разбавление} = 1 : 7,3 \cdot 10^4.$$

ÉTUDE SUR LA SENSIBILITÉ DES RÉACTIONS  
DE RECONNAISSANCE.

NOTE I. UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR L'IDENTIFICATION  
DE L'ALUMINIUM

(Résumé)

L'article expose une nouvelle méthode, rapide et simple, pour reconnaître l'aluminium.

La méthode se fonde sur l'identification de  $\text{OH}^-$ , résultant de la réaction de transformation en fluorure complexe de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



La manière de procéder est la suivante : sur un papier filtre on amène la solution de  $Al^{3+}$  et l'on précipite  $Al(OH)_3$  en tenant le papier au-dessus de la bouteille d'ammoniaque concentrée. On lave le papier de l'excès d'ammoniaque en le plongeant dans l'eau d'un vase jusqu'à ce qu'il ne colore plus la phénolphthaléine (on laisse tomber une goutte de phénolphthaléine sur la tache de  $Al(OH)_3$ ). On tient le papier au-dessus d'un réchaud électrique de façon qu'il reste légèrement humide. On ajoute 1—2 gouttes d'une solution de NaF (5%) et à l'aide de la phénolphthaléine on met en évidence l'hydroxyle libéré.

En employant la méthode statistique et celle des plus petits carrés et en effectuant un grand nombre d'essais (60—112), on a déterminé pour la réaction étudiée les deux paramètres fondamentaux :

- a) limite de reconnaissance =  $0,41 \gamma Al^{3+}$
- b) limite de dilution =  $1 : 7,3 \cdot 10^4$



# KÍSÉRLETEK ÚJ LITIUMREAGENSEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

SOOS ILONA, VÁRHELYI CSABA, SOMAY MAGDA

*Bemutalva a Victor Babeş és a Bolyai Tudományegyetem 1959. május 20–22.-én tartott tudományos ülészekán*

Nagyobb mennyiségű litiumot leggyakrabban gravimetriásan határoznak meg  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  vagy  $\text{LiF}$  alakban. Ezen módszerek hátránya, hogy igen hosszadalmasak, mert az alkálifém-ionok a meghatározást zavarják és ezért ezeket el kell távolítani.

Dolgozatunk célja volt egy olyan reagens előállítása, melynek segítségével a litiumot nagyobb mennyiségű alkálifém-ion mellett ki lehet mutatni és mennyiségileg meghatározni.

Összehasonlítva egyes komplex alkálisók oldhatóságát különböző oldószerekben, azt tapasztaltuk, hogy a lítium és a nátrium megfelelő komplexsóinak oldékonysága csaknem azonos, míg a többi alkálifém- és ammóniumsók ugyanazon komplexeinek oldékonysága az előbbi értékektől lényegesen eltér.

Ismert néhány olyan réz (III) és ezüst (III) kettős perjodát [1, 2], melyek nátriumsóinak oldékonysága kisebb, mint a megfelelő káliumsóké. Feltételezhető, hogy más, magasabb vegyértékű kationok perjodátjai is előállíthatók a réz(III)- és ezüstsókkal analóg módon.

Megfigyeltük, hogy egyes magasabb vegyértékű fémek hidroxidjai káliumperjodát alkálikus KOH oldatában (egyes esetekben még más oxidálószer jelenléte is szükséges) feloldódnak, valószínűleg komplex perjodátos anionok képződése közben. Ebből kiindulva megvizsgáltuk, hogy a Bi(III)-, Zr(IV)-, Th(IV)-, Ni(III)- és az Al(III)-hidroxidok lúgos perjodát oldatai hogyan viselkednek nátrium- és lítium-ionokkal szemben csapadékképzés és oldékonyság tekintetében.

Kísérleteinkről a következőkben számolunk be:

1. **Kálium-réz(III)-perjodát.**  $\text{K}_7 [\text{Cu(III)JO}_6]_2$  [1, 2, 3]. A reagens előállítása a következőképpen történik: Feloldunk 0,5 mól KOH-ot 60–70 ml deszt. vízben, hozzáadunk 0,1 mól  $\text{KJO}_4$ -ot és 0,05 mól frissen lecsapott  $\text{Cu(OH)}_2$ -ot. Mélykék színű oldat keletkezik. Ezután enyhe forralás közben nagy fölöslegben  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ot adunk hozzá. Körülbelül 3/4 órai melegítés során az oldat először megzöldül, majd sötétbarnává válik. Kihűlés után a kivált  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -ot leszűrjük. A szűrletet deszt. vízzel 100 ml-re egészítjük ki.

A lítiumszármazék előállítása a következőképpen történik: 100 ml 1 : 10 arányban hígított reagenshez 4 g KOH-ot adunk, azután egyenlő térfogatú 3,5%-os LiCl oldattal elegyítjük és vízfürdőn 1/2 óráig melegítjük. Olivzöld színű csapadék keletkezik. A csapadékot leszűrjük,  $3 \times 25$  ml deszt. vízzel mossuk, és 90 C°-on szárítjuk.

A komplex átlagos összetétele:

Cu = 7,75%, J = 34,05%, Li = 6,09%, K = 11,33%

Az analízis eredményeiből kitűnik, hogy az előállított vegyület a lítium-kálium-réz(III)-perjodáton kívül  $\text{LiJO}_4$ -ot is tartalmaz.

A kálium-réz(III)-perjodát alkalmas a lítium-ion kimutatására. A kimutatást 2%-os NaCl-oldat nem zavarja. Alkáliföldfém és ammóniumsók a meghatározást zavarják. Álkáliföldfém-sókkal ugyancsak csapadék képződik, az ammóniumsókból szabaddá vált ammoniák a komplexet elbontja, réz(II)-tetramin-só keletkezik.

Kimutatási határ: 110  $\gamma$  Li 0,20 ml oldatban.

Határhígítás: 1 : 1700.

A kálium-réz(III)-perjodát nem alkalmas a lítium kvantitatív meghatározására, mert a csapadék összetétele nem egységes.

**2. Kálium-nikkel(III)-perjodát** (1) Előállítása a kálium-réz(III)-perjodát előállítása szerint történik [1]. Az egyes komponensek közötti arány is ugyanaz. A szuszpendált  $\text{Ni(OH)}_2$ -nak csak egy része oldódik fel a lúgos perjodát oldatban. A visszamaradó fekete  $\text{Ni(OH)}_3$ -ot és a kicsapódott  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -ot leszűrjük. A sötétbarna színű kálium-nikkel(III)-perjodátot tartalmazó oldat térfogatát deszt. vízzel 100 ml-re egészítjük ki.

Ezen anyag lítiumszármazékát a lítium-kálium-réz(III)-perjodátnál megadott eljárás szerint állítottuk elő. A lítiumszármazék színe barna. Átlagos összetétele:

Li = 7,11%, K = 11,95%, Ni = 1,57%, J = 33,63%

Az analízis eredményekből kitűnik, hogy a lítium-nikkel-perjodátos csapadék összetétele nem egyértelmű, hanem  $\text{LiJO}_4$  és lítium-nikkel(III)-perjodát keverékének tekinthető.

Analitikai célokra nem alkalmas a kálium-nikkel(III)-perjodát, mert csak elég tömény LiCl oldattal képez csapadékot. Ammóniumsók hatására a barna reagensoldat elszíntelenedik. Alkáliföldfémek hatására nehezen oldódó, változó összetételű perjodátok csapódnak ki.

**3. Kálium-bizmut(III)-perjodát.** Előállítása a következőképpen történik: 0,5 mól KOH és 0,1 mól  $\text{KJO}_4$  keverékét feloldjuk 80 ml vízben, majd 0,05 mól frissen készített  $\text{Bi(OH)}_3$ -ot szuszpendálunk benne. A térfogatot 1000 ml-re egészítjük ki és 48 óráig állni hagyjuk. A tejszerű szuszpenzió ezen idő alatt teljesen kitisztul.

A szuszpenziót melegíteni nem szabad, mert hő hatására halvány sárga, bázisos bizmutsó csapódik ki, ami azután hosszabb állás után sem oldódik fel teljesen.

Ezen komplex lítiumszármazékának előállítása a már említett módon történt. A nyert származék átlagos összetétele a következő:

Li = 4,73%, K = 5,69%, Bi = 20,29%, J = 31,00%

A kálium-bizmut(III)-perjodát felhasználható a  $\text{Li}^+$ -ion kimutatására. E célból a  $\text{LiCl}$  vizes oldatát azonos térfogatú reagenssel  $60-70^\circ\text{C}$ -ú vízfürdőn körülbelül 15 percig melegítjük. A fehér, mikrokristályos, változó összetételű csapadék a lítiumsó koncentrációjától függően hosszabb-rövidebb idő alatt válik le.

Kimutatási határ:  $50-60 \gamma$  Li 0,20 ml oldatban.

Határhígítás: 1 : 3400.

A kimutatást az alkáliföldfémek, nagyobb mennyiségű nátrium-és ammóniumsók is zavarják. Ezek az ionok is a kálium-bizmut(III)-perjodáttal fehér csapadékot adnak.

**4. Káliumcirkon(IV)-perjodát és kálium-tórium(IV)-perjodát.** Ezen két perjodátot a kálium-bizmut(III)-perjodáthoz hasonlóan állítottuk elő, avval a különbséggel, hogy a cirkónium ill. tóriumhidroxid csak 3-4 órai melegítés után oldódik fel a lúgos perjodátos oldatban. Ezen származék lítiumsójának előállítása hasonló a már leírtakhoz. A reakció  $50-60^\circ\text{C}$ -on megy végbe.

A komplex átlagos összetétele a következő:

Lítium-cirkónium-perjodát:	Li = 6,41%,	K = 8,95%,
	Zr = 11,20%,	J = 35,10%,
Lítium-tórium-perjodát:	Li = 4,30%,	K = 9,30%,
	Th = 25,70%,	J = 26,86%.

	Kálium-tórium perjodát	Kálium-cirkó- nium perjodát
Kimutatási határ:	40 $\gamma$ Li 0,20 ml oldatban	230 $\gamma$ Li 0,20 ml oldatban
Határhígítás:	1 : 5000	1 : 850

**5. Kálium-alumínium (III)-perjodát.** Ezt a komplexet a következőképpen állítottuk elő. Egyrésztől feloldtunk 0,25 mól  $\text{KOH}$ -ot 200 ml vízben, hozzáadtunk 0,1 mól  $\text{KJO}_4$ -ot, másrésztől feloldtunk 200 ml vízben 0,25 mól  $\text{KOH}$ -ot és 0,1 mól  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ot. A két oldatot összeöntöttük és deszt. vízzel 1000 ml-re egészítettük ki. Az oldat halvány-sárga színű és rögtön használható.

**Lítium-alumínium-perjodát előállítása** 500 ml deszt. vizet 500 ml  $2n$   $\text{KOH}$ - oldattal, azután 3 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  gyengén sósavas tömény oldatával elegyítjük, 500 ml reagenst adunk hozzá, és félóráig meleg vízfürdőre helyezzük.

Kihűlés után a fehér, mikrokristályos csapadékot leszűrjük  $G_4$ -es szűrőn. 3-szor 25 ml vízzel mossuk és  $100^\circ\text{C}$ -os szárítjuk.

A csapadék átlagos összetétele:

Li = 6,00%, Al = 2,834, J = 48,69%.

aminek a következő összetétel felel meg:  $12 \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{J}_2\text{O}_7$ .



Vizsgálataink szerint a lítium-alumínium-perjodát nem állandó összetételű vegyület. A Li-Al-J aránya függ a reagens összetételétől, a leválasztás hőmérsékletétől és a lúgkoncentrációtól. Nagy lúgkoncentráció esetén a csapadék alumínium tartalma kisebb, és a termék nehezen szűrhető. Azonos kísérleti körülmények között a csapadék összetétele állandó, és ezért a termék felhasználható a lítium kimutatására és mennyiségi meghatározására is.

A meghatározásokat a következőképpen végeztük: 5–50 mg-ig terjedő lítium-mennyiségeket (a meghatározáshoz LiCl-oldatot használtunk) vízfürdőről szárazra pároltunk. A maradékot feloldottuk 5 ml deszt. vízben, hozzáadtunk 10 ml 2n KOH oldatot és fölös mennyiségű reagenst, azután 1/2 óráig fővő vízfürdőn tartottuk. Hideg helyen másnapig állni hagytuk, azután G<sub>4</sub>-es üvegszűrőn szűrtük, háromszor 3 ml 0,25n KOH oldattal mostuk. A leszűrt csapadékot 25–30 ml 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ban oldottuk, és KJ hozzáadása után a kivált jódot 0,1n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldattal mértük.

1,00 ml 0,1n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldat = 0,40 mg Li.

Az eredményeket az 1. táblázat tünteti fel.

1. táblázat

Sor sz.	Bemért Li mg	Reagens ml	0,1 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ml	Talált Li mg	Eltérés	
					mg	%
1	4,40	10	11,24	4,49	+0,09	+2,04
2	11,36	20	28,30	11,32	-0,04	-0,35
3	16,89	25	42,65	17,06	+0,17	+1,00
4	20,06	25	50,35	20,14	+0,08	+0,40
5	23,87	30	59,80	23,92	+0,05	+0,20
6	32,87	40	81,60	32,64	-0,23	-0,69
7	43,00	50	108,40	43,36	+0,36	+0,83
8	47,77	50	118,60	47,44	-0,33	-0,75

*Megjegyzés.* Azoknál a próbáknál, amelyeknél a nátriumtioszulfát-fogyasztás 40,00 ml-nél nagyobb, az oldatot meghatározott térfogatra egészítettük ki, és ebből megfelelő mennyiséget kivéve végeztük el a meghatározást.

Amint a táblázatból kitűnik, 5–50 mg-ig terjedő lítium-mennyiségeket jól mérhetünk 0,5–1,00%-nyi pontossággal.

Nagyobb lítium-mennyiség esetén a csapadék alumínium tartalmát is mérhetjük orto-oxi-chinolinnal brómatometriásan. E célból a lítiumot a fent ismertetett módon csapjuk le. A leszűrt és kimosott csapadékot 2n HCl-ban oldjuk, a perjodátot hidrazinklórhidráttal redukáljuk, azután az alumíniumot oxinát alakban lecsapjuk és bromometriásan mérjük [4].

1,00 ml 0,1n KBrO<sub>3</sub> = 0,2247 mg Al ill. 0,2247 × 3,5 mg Li. Az eredmények a 2. táblázatból láthatók.

2. táblázat

Sor sz.	Bemért Li mg	Reagens ml	0,1 n KBrO <sub>3</sub> ml	Talált Li mg	Eltérés		NaCl mg
					mg	%	
1	27,73	30	34,83	27,41	-0,32	-1,15	
2	33,27	40	42,20	33,21	-0,06	-0,18	
3	38,82	40	50,00	39,30	+0,48	+1,24	
4	30,06	30	38,35	30,17	+0,09	+0,29	280
5	32,52	40	40,71	32,08	-0,49	-1,51	530

A lítium-alumínium-perjodát összetételét befolyásolja a lecsapás hőmérséklete. Amint a 3. számú táblázatból kitűnik, minél alacsonyabb hőmérsékleten végezzük a lecsapást, az eredmények annál alacsonyabbak (50-60<sup>o</sup>/<sub>o</sub>).

3. táblázat

Sor sz	Bemért Li mg	Reagens ml	0,1 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ml	Talált Li mg	Eltérés	
					mg	%
1	5,21	10	12,22	4,88	-0,34	- 6,52
2	10,43	15	21,37	8,55	-1,88	-18,02
3	11,44	25	23,12	9,24	-2,20	-19,23
4	13,72	25	28,00	11,20	-2,52	-18,36
5	15,65	25	33,82	13,53	-2,12	-13,54
6	20,86	25	44,92	17,96	-2,90	-13,58

Amint a 4. táblázatból látható, az Na<sup>-</sup>-ion egészen 500 mg-nyi mennyiségig nem befolyásolja az eredményeket. Ezen érték fölött az eredmények 10-15%-kal magasabbak.

4. táblázat

Sor sz.	Bemért Li mg	Reagens ml	Bemért NaCl mg	0,1 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ml	Talált Li mg	Eltérés	
						mg	%
1	9,74	20	10	24,12	9,64	-0,10	-1,08
2	19,47	20	10	48,52	19,41	-0,06	-0,31
3	10,55	25	20	26,52	10,60	+0,05	+0,47
4	19,00	25	20	47,42	18,96	-0,04	-0,21
5	42,40	50	50	106,30	42,52	+0,12	+0,28
6	50,10	60	110	125,70	50,28	+0,18	+0,35
7	54,20	60	220	135,90	54,30	+0,10	+0,18
8	22,22	25	330	55,65	22,26	+0,04	+0,18
9	34,25	30	500	85,80	34,32	+0,07	+0,20

Kis mennyiségű ammóniumsók a meghatározást nem zavarják. Nagymennyiségű ammóniumsók a meghatározást zavarják, mert az oldat lúgosága csökken.

Módszerünket a szpodumen ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) lítiumtartalmának meghatározására használtuk fel. Az érc feltárását a Lawrence-Smith-féle módszerrel végeztük. [5]. A feltárt anyagból törzsoldatot készítettünk, melynek egyik részében a lítiumot gravimetriásan  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  alakban, másik részében az ismertett perjodátos módszerrel határoztuk meg jódometriásan.

A perjodátos meghatározásnál az oldatot szárazra pároltuk, a maradékot 10 ml 2n KOH oldattal vettük fel, fővő vízfürdőre tettük, és miután felmelegedett, hozzáadtunk 25 ml reagenst. Ezután még 1/2 óráig fővő vízfürdőn tartottuk. A csapadékot 24 óráig hideg helyen állni hagytuk, azután leszűrtük, háromszor 5 ml 0,25 n oldattal mostuk, 50 ml 2n HCl-ban oldottuk.

Eredmények :

Gravimetriás eljárás : . . . . . 2,59% lítium  
Perjodátos eljárás : . . . . . 2,52 " "

*Szervetlen és analitikai kémiai tanszék*

#### I R O D A L O M

1. Malaprade, Comptes rendus **210**, 504-505, 1940.
2. Malatesta, Gazzetta chimica italiana, **71**, 467-474, 1941.
3. Malaprade, Comptes rendus, **204**, 979-980, 1937.
4. R. Fresenius — G. Jander, *Handbuch der analytischen Chemie* IV. Band. Springer Verlag, Berlin, 1943, 249, 292.
5. Grasselly Gyula, *Ásvány és ércelemzési módszerek*. Akadémiai kiadó, Budapest, 1953, 224.

### ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЛИТИЯ

*(Краткое содержание)*

Из исследованных смешанных периодатов меди(III), никеля(III), висмута(III), циркония(IV) тория(IV) и алюминия(III), состав которых зависит от экспериментальных условий, периодат алюминия оказался наиболее чувствительным для обнаружения и количественного определения лития. С помощью этого соединения мы можем определить иодометрическим путем или через оксинат алюминия бромометрическим путем количества от 5—50 мг лития, даже в присутствии довольно больших количеств хлористого натрия (до 500 мг NaCl).

Смешанный периодат лития-алюминия может быть применен и в тех случаях, когда мы хотим сделать и определить литий в присутствии больших количеств хлористого натрия одним из других методов.

Невыгода этого метода состоит в том, что он является менее чувствительным, чем фотоколориметрический метод, или же метод с  $\text{LiKFeJO}_6$ . Ввиду этого он не является подходящим для определения лития в биологических материалах или в минеральных водах.

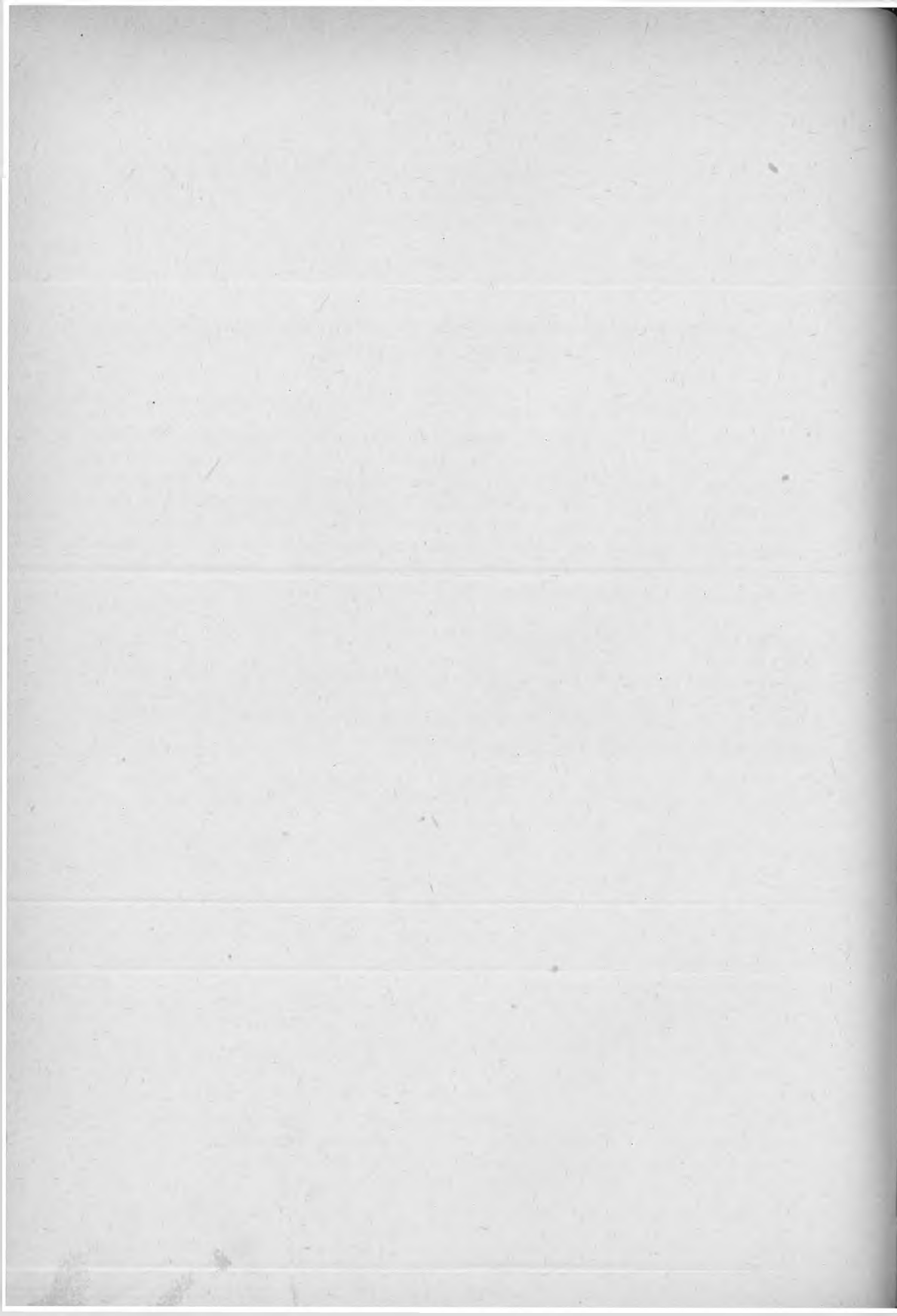
## EXPÉRIENCES POUR LA PRÉPARATION DE NOUVEAUX RÉACTIFS DE LITHIUM

(Résumé)

Parmi les periodates mixtes étudiés, de cuivre (III), nickel (III), bismuth (III), zircon<sup>IV</sup>, thorium (IV) et aluminium (III), dont la composition dépend des conditions d'expérimentation, c'est le periodate d'aluminium qui s'est avéré être le plus sensible pour l'identification du lithium et pour la détermination de sa quantité. Grâce à lui nous pouvons mesurer par voie iodométrique ou bien par l'oxynate d'aluminium par voie bromatométrique, des quantités de 5—50 mg de lithium, même en présence de quantités de sodium assez importantes (jusqu'à 500 mg de NaCl).

Le periodate mixte de lithium-aluminium peut encore être employé au cas où nous voulons séparer le lithium d'un grand excès de NaCl et le déterminer à l'aide d'une autre méthode.

Le désavantage de cette méthode consiste en ce qu'elle est moins sensible que la méthode photocolorimétrique ou celle au  $\text{LiKFeJO}_6$ . Pour cette raison elle ne peut pas être utilisée pour la détermination du lithium dans les matières biologiques ou les eaux minérales.



# METODE IODOMETRICE PENTRU DOZAREA CATIONILOR

## NOTA I. CONSIDERAȚIUNI GENERALE

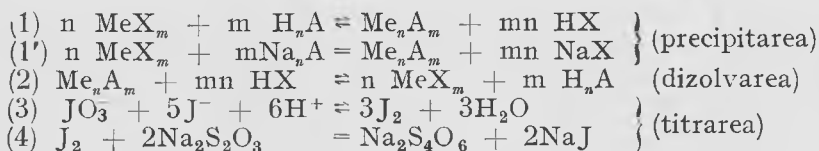
de

CANDIN LITEANU și ION PÎRVU

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș” și „Bolyai”  
din Cluj, 25–28 mai 1958.*

Metoda are la bază următorul principiu :

Cationul de dozat se precipită cu un acid slab sau cu sarea unui acid slab. După separarea și spălarea precipitatului pînă la reacție aproape neutră ( $\text{pH} = 5,0 - 7,0$ ), precipitatul se solvă cu un volum cunoscut dintr'o soluție titrată a unui acid tare ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ). O parte a acidului tare se va consuma în reacția de solvire odată cu formarea acidului slab, iar excesul de acid tare se va doza iodometric. Reacțiile care stau la baza operațiunilor analitice amintite sînt următoarele :



Acidul slab  $\text{H}_n\text{A}$  poate fi atît unul anorganic, cît și unul organic care poate forma eventual un complex intern cu cationul  $\text{Me}^{m+}$ . Poate fi însă și apa, în care caz precipitatul va fi un hidroxid sau o sare bazică. Metoda este aplicabilă în următoarele condiții :

a) Precipitatul rezultat trebuie să aibă o compoziție bine definită și aceeași în condițiile de lucru. Această condiție este îndeplinită de toate precipitatele solubile în acizi tari și a căror formare este utilizată de numeroase metode de dozare a diferiților cationi prin cîntărirea precipitatului format după prealabilă aducere la pondere constantă, în etuvă sau în exicator. Condiția aceasta mai este îndeplinită și de precipitatele de compoziție bine definită, dar ce se pot forma cu un număr variabil de molecule de apă, din care motiv nu se pot prelucra în etuvă sau în exicator.

b) Reactivul  $H_nA$  trebuie să fie un acid suficient de slab pentru a nu declanșa reacția (3).

c) Impiedicarea unei reacții între iodul rezultat în reacția (3) și acidul  $H_nA$  rezultat din reacția (2). În cazul în care această condiție nu se îndeplinește, se va putea adăuga soluția de tiosulfat odată cu soluția de iodat-iodură și astfel iodul ar putea fi sustras de la eventuala reacție cu  $H_nA$  dacă viteza acestei reacții va fi mult mai mică decât a reacției (4).

d) Impedirea reacției (2) de la dreapta spre stînga, deoarece altfel ar rezulta acidul tare  $HX$ , ceea ce ar face imposibilă dozarea. Într-adevăr, cum toate reacțiile de tipul (1) sînt reversibile, în urma consumării ionilor de hidrogen în reacția (3), există posibilitatea ca reacția (2) să se petreacă și de la dreapta spre stînga.

Pentru îndeplinirea acestei condiții există următoarele soluții: extracția reactivului  $H_nA$  cu un solvent organic sau complexarea cationului  $Me^{m+}$ .

Complexantul folosit pentru complexarea cationului  $Me^{m+}$  în vederea împiedicării reacției (2) de la dreapta spre stînga, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— Să formeze un complex suficient de stabil pentru a nu fi descompus de reactivul  $H_nA$  după consumarea ionilor de hidrogen în reacția (3).

— Să nu consume ioni de hidrogen, deci să nu aibe hidroliză alcalină. În caz contrar rezultatele vor fi mai mari. Consumul de tiosulfat nu trebuie deci să fie modificat prin adăugarea complexantului în soluția de  $HX$ .

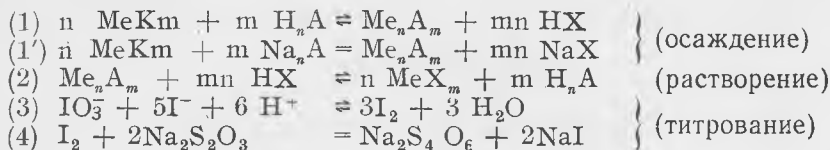
— Să nu declanșeze reacția (3). În caz contrar rezultatele vor fi mai mici. În cazul în care această condiție nu este satisfăcută, soluției complexantului i se va adăuga din soluția de iodat + iodură și apoi cu soluție de tiosulfat se va reduce iodul rezultat. Numai după această „neutralizare” se va folosi soluția de complexant cînd va fi necesar.

După cum este ușor de înțeles, folosind soluția de iodat + iodură + complexant (care îndeplinește condițiile enumerate mai sus), se poate doza iodometric aciditatea liberă din soluțiile metalelor grele. Respectînd condițiile tehnicii analitice de lucru, metoda este rapidă și dă rezultate exacte.

## ИОДОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

(Краткое содержание)

Определяемый катион осаждается слабой кислотой или солью слабой кислоты. Промытый осадок растворяется в известном объеме титрованного раствора сильной кислоты, а избыток сильной кислоты определяется иодометрически. Имеют место следующие реакции:



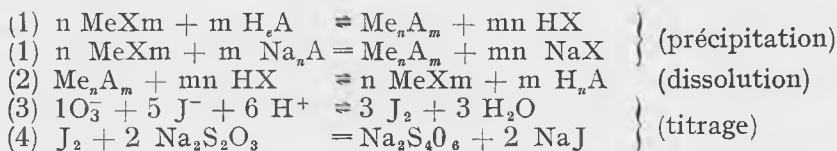
Слабая (неорганическая или органическая) кислота  $\text{H}_n\text{A}$  должна быть достаточно слабой, чтобы не вызвать реакцию (3) и может образовать внутренний комплекс с  $\text{Me}^{m+}$ . Так как реакции типа (1) обратимы, возможно, что в результате расходования  $\text{H}^+$  в реакции (3), реакция (2) имеет место и справа налево. Это задерживается либо извлекая реагент  $\text{H}_n\text{A}$  с помощью органического растворителя, или же комплексируя  $\text{Me}^{m+}$ .

## MÉTHODES IODOMÉTRIQUES POUR LE DOSAGE DES CATIONS

### NOTE I. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

(Résumé)

Le cation à doser est précipité par un acide faible ou avec le sel d'un acide faible. Le précipité lavé se dissout dans un volume connu de solution titrée d'un acide fort; l'excès d'acide fort sera dosé iodométriquement. Les réactions qui ont lieu sont les suivantes :



L'acide faible  $\text{H}_n\text{A}$  (inorganique ou organique) doit être assez faible pour ne pas déclencher la réaction (3) et pour former un complexe interne avec  $\text{Me}^{m+}$ . Comme les réactions de type (1) sont réversibles, grâce à la consommation de  $\text{H}^+$  dans la réaction (3) il est possible que la réaction (2) se produise aussi de droite à gauche. On y obvie soit en extrayant le réactif  $\text{H}_n\text{A}$  avec un solvant organique, soit en complexant  $\text{Me}^{m+}$ .





# METODE IODOMETRICE PENTRU DOZAREA CATIONILOR

## NOTA II. DOZAREA MAGNEZIULUI

de

CANDIN LITEANU și ION PÎRVU

*Comunicare prezentată în sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș”  
și „Bolyai” din Cluj, din 25—28 mai 1958*

Pentru dozarea iodometrică a magneziului s-au propus mai multe metode, astfel :

A. Christensen [1] spală precipitatul de  $MgNH_4PO_4$  cu alcool, îl solvă după detașare de pe filtru cu un exces de  $H_2SO_4$  n/10 titrat, tratează soluția cu KJ și  $KBrO_3$  și titrează iodul separat cu tiosulfat.

L. Rosenthaler [2] precipită magneziul cu arseniat alcalin în exces. Pe parte alicotă adaugă KI și HCl și titrează iodul separat cu tiosulfat.

J. Valentin [3] aplică metoda lui Rosenthaler pentru dozarea mai multor metale ca : Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Bi.

C. Macarovici și colaboratorii [4] verificînd metoda lui Rosenthaler pentru determinarea magneziului, găsesc erori în minus de pînă la 50%. Cele mai bune rezultate sunt între -8% și -20%.

R. Brandis [5] spală precipitatul de  $HgNH_4PO_4$  la trompă cu amoniac 2,5—3% apoi cu alcool, cu eter și îl usucă la maxim 60° timp de o oră și jumătate pînă la două ore. Solvă precipitatul în  $H_2SO_4$  4n, alcalinizează slab cu NaOH 2n, adaugă un exces de soluție alcalină de brom (titrată), KJ și apoi acidulează cu  $H_2SO_4$  4n. Iodul separat îl titrează cu tiosulfat.

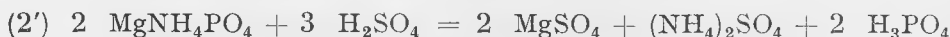
Majoritatea metodelor volumetrice de dozare a magneziului deși rapide dau rezultate puțin exacte, iar parte din metodele iodometrice care duc la rezultatele bune, necesită un consum prea mare de reactivi în special iodură-, iodat-, respectiv bromat de potasiu. Din aceste cauze nici unele și nici altele nu se utilizează în mod obișnuit pentru dozarea magneziului.

## I. PRINCIPIUL NOII METODE DE VOLUMETRICĂ DE DOZARE A MAGNEZIULUI

Se precipită magneziul cu o soluție de fosfat secundar de amoniu ca fosfat de magneziu și amoniu :



Precipitatul se solvă într-un exces de acid sulfuric  $n/10$  :



Excesul de acid sulfuric, precum și acidul fosforic, se dozează iodometric (6) după reacțiile (3 și 4). În acest caz, în reacția (3), este angajat și acidul fosforic format în reacția (2) respectiv (6) însă numai parțial cu prima treaptă de disociere. Considerând deci că acidul fosforic ar pune iod în libertate numai cu primul ion de hidrogen (treapta I-a), ceea ce ar corespunde formării fosfatului primar, dozarea magneziului ar fi posibilă deoarece în acest caz pentru fiecare echivalent de magneziu se consumă un echivalent de acid (sulfuric sau clorhidric), ceea ce constituie și baza calculului cantității de magneziu din proba luată în lucru.

Din cercetările anterioare ale lui Christensen [1] cu privire la dozarea magneziului iodometric cu ajutorul iodatului- și iodurii de potasiu 1'', 2', conform reacțiilor de mai sus, respectiv 3 și 4 (6), rezultă că cea mai mare cantitate de iod liberat corespunde primului ion de hidrogen al acidului fosforic (respectiv formării fosfatului primar), însă o mică cantitate (cca 3—4%) corespunde celui de al doilea ion de hidrogen al acidului fosforic (respectiv formării fosfatului secundar), chiar dacă titrarea se începe imediat ce s-a adăugat iodura- și iodatul de potasiu. Se dovedește astfel că și cel de al doilea ion de hidrogen al acidului fosforic pune parțial iod în libertate cu o viteză suficientă de mare, astfel ca rezultatele să nu poată fi nici măcar aproximative.

Incercările noastre ca în soluția sării<sup>v</sup> de magneziu, ce conține excesul de acid sulfuric și acidul fosforic format, să se adauge numai iodură de potasiu și să se titrează în paralel cu două biurete, una cu iodat și ceialaltă cu tiosulfat  $n/10$  de același factor de normalitate (cu un mic avans pentru iodat), nu reduc acțiunea celui de al doilea ion de hidrogen al acidului fosforic, rezultatele în magneziu fiind cu cca. 2,7% mai mici.

*Deoarece poziția echilibrului precum și viteza reacției (3) depind foarte mult de concentrația în iodură (concentrația la puterea 5-a), în scopul împiedicării angajării în reacție și a celui de al doilea ion de hidrogeni, este necesar să se lucreze dela început cu cantități cât mai mici de iodură care de altfel se regenerează în decursul titrării cu tiosulfat (reacția 4) și în același scop este necesar ca să se lucreze cu un exces cât mai redus de iodat. Astfel, pentru a împiedica acțiunea celui de al doilea ion de hidrogen al acidului fosforic, am încercat să micșorăm cantitatea de iodură de potasiu la minim posibil (0,5—1 centigram) și să conducem de la început titrarea în prezență de amidon. Contrar așteptărilor noastre s-a constatat că în acest caz consumul de tiosulfat era mai mare decât ar fi necesar și rezultatele în magneziu cu mult în minus.*

Rezultate mult mai bune am obținut dacă s-a stabilit un factor de corespondență pentru tiosulfatul de sodiu ( $F'_{Na_2S_2O_3}$ ) față de acidul sulfuric. Corespondența s-a stabilit în aceleași condiții de titrare ca și în cazul prezenței ionului de magneziu (cu două biurete, cu minim posibil de KJ și de la început în prezență de amidon). Utilizând acest factor de corespondență al tiosulfatului ( $F'_{Na_2S_2O_3}$ ) pentru determinarea excesului de acid rezultat prin solvirea fosfatului de magneziu și amoniu în acid sulfuric, rezultatele în magneziu sunt afectate de erori de pînă la 2%. Aceasta în cazul în care cantitatea de acid în exces, titrabil, este aproximativ egală cu cantitatea de acid luată în lucru în cazul stabilirii corespondenței de mai sus. Cînd cantitatea de acid titrabil este mult mai mică decît cantitatea de acid luată în lucru în cazul stabilirii factorului de corespondență, rezultatele în magneziu sînt în plus și cresc proporțional cu scăderea cantității de acid în exces. Erorile de pînă la 2% în determinarea magneziului se datoresc în parte greutății de a manipula două biurete și datorită faptului că în condițiile de lucru (cantitate extrem de mică de KJ) viteza de reacție depinde sensibil și de concentrația în iodată, care nu poate fi reglată precis.

Pentru a avea aceiași cantitate de iodată în exces, atît la stabilirea corespondenței cît și la probele ce conțin magneziu și pentru a avea aproximativ aceiași cantitate de acid titrabil în ambele cazuri, cît și pentru a înlătura eroarea produsă de manipularea a două biurete, s-a procedat astfel:

#### 1. STABILIREA FACTORULUI DE CORESPONDENȚĂ AL TIOSULFATULUI FAȚĂ DE ACIDUL SULFURIC

##### a) Proba de tatonare pentru fixarea cantității de iodată de potasiu.

Pe o probă de acid sulfuric  $n/10$  de factor cunoscut ( $F_{H_2SO_4}$ ), diluată la 120–125 ml, într-un flacon erlenmejer de 250–300 ml cu gît larg, se adaugă un număr de ml soluție  $n/10$  de iodată de potasiu ce corespunde aproximativ cu 10 ml exact  $n/10$ , 1–1,5 ml soluție de amidon și 0,5–1 ml soluție KJ 1%; se titrează apoi în paralel cu două biurete (una cu iodată și ceialaltă cu tiosulfat de același factor  $n/10$ ). Se mențin biuretele în timpul titrării aproximativ la același nivel, astfel ca în momentul virajului numărul de ml soluție de iodată utilizat în timpul titrării să fie aproximativ egal cu cel de tiosulfat.

Pentru 20 ml soluție  $H_2SO_4$   $n/10$  de factor:  $F_{H_2SO_4} = 1,1147$ , s-au întrebuițat 20,7 ml soluție de tiosulfat  $n/10$  de factor:  $F_{Na_2S_2O_3} = 1,12165$ . S-au adăugat inițial 9 ml soluție de iodată de potasiu  $n/10$  de factor:  $F_{KIO_3} = 1,12165$  (egal cu cel al tiosulfatului) ceea ce corespunde aproximativ cu 10 ml exact  $n/10$ .

Cantitatea totală de iodată, pentru a avea aproximativ un exces egal cu 10 ml exact  $n/10$ , este egală cu  $9 + 20,7 = 29,7$  ml. Se va lua deci la fiecare probă un număr întreg de ml soluție de iodată, cel mai apropiat de valoarea calculată (30 ml în loc de 29,7), pentru stabilirea factorului de corespondență al tiosulfatului prin titrare cu o singură biuretă.

b) *Stabilirea factorului de corespondență pentru tiosulfat ( $F'_{Na_2S_2O_3}$ ) prin titrarea cu o singură biuretă.*

La 20 ml soluție n/10 de  $H_2SO_4$  de factor:  $F_{H_2SO_4} = 1,1147$ , se adaugă 30 ml soluție n/10 de  $KJO_3$  de factor:  $F_{KIO_3} = 1,12165$ , se diluează soluția la 120–125 ml, se adaugă 1–1,5 ml soluție amidon și 0,5–1 ml soluție 1% KJ și se titrează cu tiosulfat.

Pentru 7 probe a 20 ml soluție  $H_2SO_4$  s-au utilizat: 21,20 ml, 21,10 ml, 21,10 ml, 21,14 ml, 21,12 ml, 21,12 ml și 21,10 ml soluție de tiosulfat de factor  $F_{Na_2S_2O_3} = 1,12165$ . Deci pentru 20 ml soluție de acid sulfuric s-au întrebuițat în medie 21,11 ml soluție de tiosulfat.

Din datele:

$N = 20$  ml soluție n/10 de  $H_2SO_4$  de  $F_{H_2SO_4} = 1,1147$  și

$N_1 = 21,11$  ml soluție n/10 de tiosulfat se calculează factorul de corespondență al tiosulfatului ( $F'_{Na_2S_2O_3}$ ):

$$N \cdot F_{H_2SO_4} = N_1 \cdot F'_{Na_2S_2O_3}$$

$$F'_{Na_2S_2O_3} = \frac{N}{N_1} \cdot F_{H_2SO_4} = \frac{20}{21,11} \cdot 1,1147 = 1,0561$$

## 2. DETERMINAREA MAGNEZIULUI

a) *Proba de tatonare pentru determinarea cantității de acid ce reacționează cu  $MgNH_4PO_4$  corespunzătoare formării sării primare ce nu pune iod în libertate.*

Într-un flacon erlenmejer de 250–300 ml cu gît larg, peste precipitatul de  $MgNH_4PO_4$  spălat și uscat, se adaugă pe încetul din o biuretă soluție n/10 de  $H_2SO_4$ , agitînd mereu, pînă ce precipitatul se solvă complet. Se mai adaugă apoi în plus 10–15 ml soluție de  $H_2SO_4$ . În continuare se adaugă un număr de ml soluție de  $KJO_3$  ce corespunde aproximativ cu 10 ml exact n/10, se diluează soluția la 120–125 ml, se adaugă 1–1,5 ml soluție amidon și 0,5–1 ml soluție 1% de KJ și se titrează în paralel cu două biurete (una cu iodat și cealaltă cu tiosulfat) ca și în cazul probei de tatonare de la stabilirea factorului de corespondență al tiosulfatului.

De exemplu: Precipitatul de  $MgNH_4PO_4$  provenit din 40 ml soluție de  $MgSO_4$  de titru (exprimat în Mg)  $T_{Mg} = 0,0009905$ , s-a solvit în 50 ml soluție n/10 de  $H_2SO_4$  de factor  $F_{H_2SO_4} = 1,1147$  și s-au întrebuițat pentru titrarea excesului de acid 21,6 ml soluție n/10 de tiosulfat cu factorul de corespondență  $F'_{Na_2S_2O_3} = 1,0561$ . Volumul din soluția de acid sulfuric exact n/10 ( $N_{\text{exact n/10}}$ ) ce a reacționat cu sarea de magneziu, corespunzător formării fosfatului primar ce nu pune iod în libertate este egal cu:

$N_{\text{exact n/10}} = 50 \cdot F_{H_2SO_4} - 21,6 \cdot F'_{Na_2S_2O_3} = 50 \cdot 1,1147 - 21,6 \cdot 1,0561 = 32,924$ . Numărul de ml de acid sulfuric de factor  $F_{H_2SO_4} = 1,1147$  ( $N_{\text{real}}$ ) ce a reacționat ca mai sus, se calculează din relația:

$$N_{\text{exact n/10}} = N_{\text{real}} \cdot F_{H_2SO_4} \text{ de unde } N_{\text{real}} = \frac{32,924}{1,1147} = 29,536$$

S-a determinat astfel că numărul de ml de  $H_2SO_4$  n/10 de factor  $F_{H_2SO_4} = 1,1147$ , ce a reacționat cu  $MgNH_4PO_4$  provenit din 40 ml soluție de  $MgSO_4$ , în condițiile de mai sus, este egal cu : 29,536 ml =  $N_{real}$ . Se calculează apoi ce cantitatea de  $H_2SO_4$  reacționează cu  $MgNH_4PO_4$  (corespunzător formării fosfatului primar ce nu pune iod în libertate) provenit din un număr oarecare de ml soluție de sare de magneziu ( $N_{ml}$ ) :

Dacă la 40 ml sol.  $Mg^{2+}$  .....corespund..... 29, 536 ml sol.  $H_2SO_4$   
Atunci la N ml ,, ,, ..... va corespunde ..... X ml ,, ,,

$$X_{ml H_2SO_4} = \frac{N \cdot 29,536}{40}$$

Pe același raționament se poate calcula și dacă probele inițiale de sare de magneziu sînt date în grame prin cîntărire probă cu probă.

b) *Determinarea magneziului prin titrare cu o singură biuretă.* Precipitatul de  $MgNH_4PO_4$  se solvă în o cantitate de acid sulfuric n/10 (de factor cunoscut) egală cu cantitatea necesară transformării  $MgNH_4PO_4$  în sare primară ce nu pune iod în libertate (X ml) și care a fost stabilită în determinarea anterioară, plus o cantitate de acid sulfuric egală cu cea luată în lucru în cazul stabilirii factorului de corespondență a tiosulfatului (20 ml). Pentru fiecare probă se va lua un număr întreg de ml de  $H_2SO_4$  cel mai apropiat de valoarea calculată. Procedînd astfel, pentru fiecare probă vom avea un exces de acid titrabil aproximativ egal cu cantitatea de acid luată în lucru în cazul determinării factorului de corespondență al tiosulfatului.

De exemplu : Pentru 40 ml soluție inițială de  $Mg^{2+}$  sînt necesari un număr de ml de  $H_2SO_4$  egal cu  $X + 20 = 29,536 + 20 = 49,536$  ml. Precipitatul se va solvi deci în 50 ml soluție de  $H_2SO_4$ .

Pentru 10 ml soluție inițială de sare de magneziu,  $X = 7,38$  ml soluție de  $H_2SO_4$  ce reacționează fără a pune iod în libertate. Pentru a avea deci un exces de 20 ml soluție de  $H_2SO_4$ , precipitatul se va solvi în o cantitate egală cu  $X + 20 = 7,38 + 20 = 27,38$  ml. În acest caz precipitatul se va solvi în 27 ml soluție de  $H_2SO_4$  n/10 de factor cunoscut.

Avînd deci în exces la fiecare probă o cantitate de acid sulfuric practic egală cu cea luată în lucru în cazul stabilirii factorului de corespondență al tiosulfatului (de exemplu 20 ml), la fiecare probă se va adăuga un număr de ml soluție de  $K_2O_3$  n/10 ( $F_{K_2O_3} = F_{Na_2S_2O_3}$ ) egală cu cantitatea adăugată în cazul corespondenței (de exemplu 30 ml). Se adaugă apoi 1–1,5 ml soluție de amidon, 0,5–1 ml soluție 1% KJ și se titrează cu tiosulfat.

c) *Calculul rezultatului analizei (exemplu) :*

$N = 30$  ml soluție  $Mg^{2+}$  luată în lucru ;  $T_{Mg} = 0,00099049$  ( $g = 0,029715$ ).  
Precipitatul s-a solvit în 42 ml sol.  $H_2SO_4$  n/10 ;  $F_{H_2SO_4} = 1,1147$  .  
S-au întrebuițat 21,2 ml soluție  $Na_2S_2O_3$  n/10 ;  $F'_{Na_2S_2O_3} = 1,0561$ .

Diferența =  $42 \cdot F_{H_2SO_4} - 21,2 \cdot F'_{Na_2S_2O_3} = 24,428$  ml.

Această diferență reprezintă cantitatea de acid sulfuric ce a reacționat cu  $MgNH_4PO_4$  corespunzător formării sării primare ce nu pune iod în liber-

tate. La un echivalent de acid folosit în reacția cu fosfatul de magneziu și amoniu corespunde deci un echivalent de magneziu. Cantitatea de magneziu din proba luată în lucru se va calcula din relația :

$$g_{Mg} = \frac{\frac{Mg}{2} \cdot \text{Diferența}}{1000} = \frac{21,16 \cdot 24,428}{1000} = 0,29705$$

## II. MODUL DE LUCRU

### 1. PRECIPITAREA

Soluției ce conține pînă la 0,04 g magneziu, i se adaugă 4—5 g  $NH_4Cl$  și 4—5 picături  $HCl$  conc. Se adaugă apoi o soluție 10% de fosfat secundar de amoniu într-un exces de cca 10—20% față de cantitatea necesară și 2—3 picături soluție de fenolftaleină, după care se diluează soluția la 100—150 ml. Se încălzește soluția și în timp ce fierbe ușor, sub continuă agitare, se aduagă picătură cu picătură o soluție de amoniac 5% pînă ce soluția ia o colorație roșietică. Pînă la apariția precipitatului, se atinge perețele paharului din cînd în cînd cu bagheta pentru a evita formarea unei soluții suprasaturate de  $MgNH_4PO_4$ . După apariția primelor fășii de precipitat pe pereții paharului sau a unei slabe turbureli a soluției, nu se mai ating pereții pahatului cu bagheta pentru a nu se lipi prea mult precipitat de pereți.

Se lasă soluția cu precipitat o jumătate de oră pe baie de apă, agitînd din cînd în cînd, paharul fiind acoperit cu o sticlă de ceas. După răcire se mai adaugă încă 10—15 ml amoniac 10% și se lasă paharul acoperit să stea în repaus cîteva ore (5—7 ore).

### 2. FILTRAREA ȘI SPĂLAREA PRECIPITATULUI

a) Se decantează soluția clară pe filtru, se spală de două ori prin decantare cu o soluție de amoniac 2,5% și se trece tot precipitatul pe filtru cu aceeași soluție de amoniac. Precipitatul de pe pereții paharului se desprinde cu o baghetă cu cauciuc. Se spală pe filtru cu aceeași soluție de amoniac (2,5%) pînă la îndepărtarea ionului de clor. Sînt suficiente 7—8 spălări pe filtru. Se spală apoi de trei ori cu cîte 2—3 ml alcool 75% apoi de 4—6 ori cu cîte 2—3 ml alcool 95%, în principiu pînă la îndepărtarea completă a amoniacului. Verificarea îndepărtării amoniacului se face astfel: o porțiune din filtrat dublat cu apă trebuie să fie insensibil față de hîrtia roșie de turnesol. Verificarea îndepărtării amoniacului se poate face și astfel: o porțiune din filtrat dublat cu apă plus o picătură  $H_2SO_4$  n/10, cîteva pictături de soluție de  $KJ O_3$  n/10 și cîteva picături soluție de  $KJ$ , trebuie să devină galben. Se spală apoi precipitatul de 2—3 ori cu cîte 2 ml eter și se usucă la aer timp de 6—8 ore, respectiv în etuvă la maxim 60° timp de 1—2 ore. Se sparge filtrul cu un vîrf ascuțit de sticlă și precipitatul se trece cu apă, cu ajutorul pisetei, într-un flacon erlenmejer.

b) Filtrarea și spălarea precipitatului se poate face mult mai repede la trompă pe o pîlnie de porțelan conică. Hîrtia de filtru se taie astfel ca să urce cca 1 cm pe pereții pîlniei, făcînd 3—4 cute laterale pentru ca să se poată lipi pe cît posibil și de pereți. Filtrarea la trompă în acest caz se face foarte repede. Spălarea pe filtru se face cu pipeta, lăsînd trompa să tragă încet în timpul spălării pentru a se putea acoperi tot precipitatul cu lichidul de spălare. Înainte de schimbarea lichidului de spălare se trage puternic la trompă și la fel la sfîrșitul spălării. Filtrarea s-a făcut în vase Witt, schimbînd și vasul de colectare odată cu schimbarea lichidului de spălare. În rest, filtrarea, spălarea și uscarea se face la fel ca și la punctul (a) însă mult mai repede.

În acest caz, precipitatul nu se poate îndepărta complet depe hîrtie cu apă, deoarece pătrunde în porii hîrtiei. De aceea, se introduce în continuare precipitatul cu hîrtie cu tot într-un flacon Erlenmeyer, continuînd dizolvarea și titrarea în prezența hîrtiei. Cantitatea de hîrtie fiind mică, față de cazul filtrării obișnuite, nu deranjează mersul titrării.

*Observație.* În cazul că prin spălarea cu alcool avem certitudinea că amoniacul a fost îndepărtat complet și că alcoolul utilizat pentru spălare nu conține componente ce ar influența rezultatul analizei (special  $H^+$  sau  $OH^-$ ), precipitatul se poate prelucra umed după spălare cu alcool, fără a mai fi nevoie de spălare cu eter și de uscare.

### 3. DIZOLVAREA PRECIPITATULUI

Precipitatul se dizolvă în cantitatea de acid sulfuric calculată, astfel ca să avem un exces de acid titrabil aproximativ egal cu cantitatea de acid luată în lucru în cazul stabilirii factorului de corespondență a tiosulfatului. Pentru aceasta se face mai întii o probă de tatonare pentru determinarea aproximativă a cantității de acid ce reacționează cu  $MgNH_4PO_4$  corespunzător formării sării primare ce nu pune iod în libertate (vezi cap. I paragraf 2: Determinarea magneziului, punctele a și b).

### 4. CONDUCEREA TITRĂRII

a) *In cazul probei de tatonare cu două biurete.*

Într-un flacon erlenmejer de 250—300 ml cu gît larg, peste soluția ce conține ionii  $Mg^{2+}$  rezultați prin solvirea  $MgNH_4PO_4$  în exces de  $H_2SO_4$  n/10, se adaugă un număr de ml soluție  $KJ O_3$  n/10 corespunzător cu 10 ml soluție exact n/10, se diluează la 120—125 ml, se adaugă 1—1,5 ml soluție de amidon și 0,5—1 ml soluție 1% de KJ cînd apare culoarea albastră. Se titrează în paralel cu două biurete, una cu iodat și cealaltă cu tiosulfat astfel:

Se pornește mai întii biureta cu iodat și apoi cea cu tiosulfat, agitînd în continuu cu o mîna. Primii 2—3 ml soluție de tiosulfat se lasă să curgă mai încet după care se mărește viteza la 4—5 ml/minut. Biuretele se pornesc la început de la același nivel și pe parcurs iodatul se poate opri sau accelera dacă este cazul, sau se poate adăuga în etape cîte 2—3 ml.



Culoarea soluției trece pe încetul din albastru spre violet-brun, intensificându-se, după care slăbește trecînd mult mai repede prin aceleași culori invers. Cînd culoarea devine slab violetă sau albastră, se oprește brusc tiosulfatul, se dă un avans de cca 2 ml soluție de iodat față de tiosulfat, oprind totodată și picurarea iodatului. Se continuă titrarea cu tiosulfat, micșorînd treptat viteza de scurgere a tiosulfatului după intensitatea culorii albastre, astfel ca decolorarea să se producă cînd tiosulfatul cade în picături rari (să se desprindă o picătură numai după ce cealaltă de dinainte s-a angajat în soluție). În momentul decolorării se oprește brusc scurgerea tiosulfatului și se lasă liniștit timp de două minute. În acest timp se spală gîtul erlenmenjerului și se aduce biureta cu iodat la același nivel ca cea cu tiosulfat. În caz că în acest moment, nivelul soluției cu iodat este sub cel al tiosulfatului, nu se poate aduce la același nivel dar aceasta nu are nici o importanță. Se definitivează apoi virajul cu tiosulfat, cît mai repede posibil. Reapariția ulterioară a culorii nu are nici o importanță.

Din această probă se va calcula cantitatea de acid necesară în cazul titrărilor prescrise cu o singură biuretă (vezi cap. I, paragraf 2: Determinarea magneziului, punctele a și b). La fel se va lucra și în cazul probei de tatonare pentru stabilirea factorului de corespondență al tiosulfatului.

*b) În cazul probelor de titrare cu o singură biuretă.*

Soluției, ce conține un exces de acid sulfuric titrabil aproximativ egal cu cantitatea de acid luată în lucru în cazul stabilirii factorului de corespondență al tiosulfatului, i se adaugă cantitățile corespunzătoare de iodat, amidon și iodură (vezi cap. I, paragraful 2: Determinarea magneziului punctul b) în ordinea enumerată. Se diluează soluția la cca 125 ml și se titrează cu tiosulfat, lăsînd primii doi ml să picure mai rar după care se titrează o viteză constantă de 4—5 ml/minut, sub ușoară agitare continuă. Culoarea trece pe încetul din albastru spre violet-brună închizîndu-se totodată datorită acumulării de iod provenit din iodat, după care slăbește trecînd mult mai repede prin aceleași culori invers. Cînd culoarea devine slab violetă sau albastră, fără însă ca soluția să se decoloreze, se micșorează viteza de scurgerea a tiosulfatului, accelerînd din nou în cazul cînd culoarea soluției se închide sau micșorînd-o dacă slăbește mult. În acest interval se agită ceva mai tare. Se lasă final tiosulfatul să curgă astfel ca în momentul decolorării să nu se desprindă o nouă picătură pînă ce cealaltă dinaintea ei n-a ajuns în soluție. La decolorare, se închide brusc robinetul și se lasă să stea liniștit timp de două minute, în care timp se spală gîtul erlenmejerului. Se definitivează apoi cît mai repede virajul. Definitivarea se face în același mod ca și în cazul primei decolorări, putîndu-se adăuga de la început deodată mai multe picături de tiosulfat după intensitatea culorii. Reapariția ulterioară a culorii nu era nici o importanță. În acest mod se va titra și-n cazul stabilirii factorului de corespondență a tiosulfatului prin titrare cu o singură biuretă.

*Observație.*

Considerînd viteza reacției (3) [vezi (6)] exprimată prin concentrația în iodul pus în libertate în unitate de timp și viteza de scurgere a tiosulfatului ( $V_1$ ) exprimată prin concentrația de iod consumat în unitatea de timp

în reacția (4) [vezi (6)] și ținând cont că în timpul titrării concentrația reală în iod crește pînă la un maxim (punctul A) după care scade iar, rezultă că în momentul în care se atinge acest maxim în concentrația reală de iod (la timpul  $t_1$ ), viteza reacției (3) [vezi (6)] devine egală cu viteza de scurgere a tiosulfatului (punctul B), după care scade sub viteza de scurgere a tiosulfatului (vezi fig. 1).

Cînd culoarea amidonului devine slab violetă sau albastră (la timpul  $t_2$ ), se micșorează viteza de scurgere a tiosulfatului pînă ce final începe să

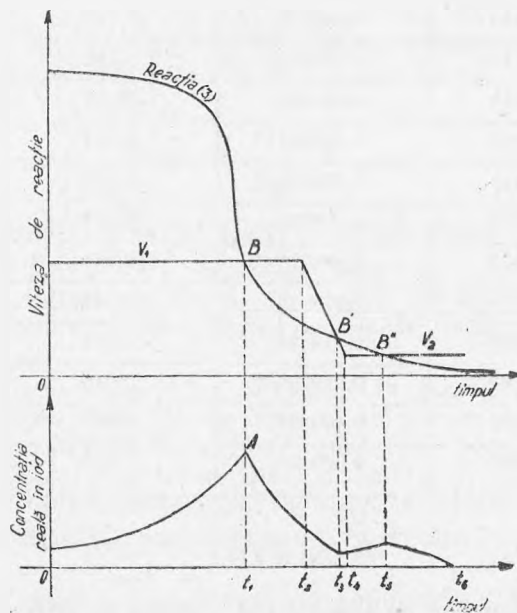


Fig. 1. Variația concentrației reale în iod în funcție de viteza reacției  $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ = 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  și a vitezei de scurgere a tiosulfatului în decursul titrării.

$V_1$  = viteza de scurgere a tiosulfatului.

$V_2$  = viteza de scurgere a tiosulfatului în momentul virajului.

curgă cu o viteză constantă (la timpul  $t_4$ ) astfel ca să nu se desprindă o nouă picătură pînă ce cealaltă dinaintea ei n-a ajuns în soluție. Decolorarea survine la timpul  $t_6$ .

Virajul trebuie prins în condițiile de lucru arătate mai sus și nu la o viteză prea mare de scurgere a tiosulfatului, pentru ca decolorarea să persiste cîteva secunde. Titrarea trebuie condusă fără întrerupere. Timpul de la  $t_2$  la  $t_6$  fiind relativ scurt se va titra ținînd mîna pe robinet și agitînd erlenmeyerul continuu. Se recomandă pentru o mai ușoară manipulare să se lucreze cu biurete cu robinet vertical.

Rezultatele analizelor sînt cuprinse în tabelul nr. 1.

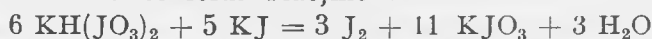
Tabelul nr. 1

Rezultatul analizelor prin noua metodă

Cantitatea în mg luată în lucru		Cantitatea de magneziu găsită	Diferența	Eraoarea în metal
Volumul soluției ml	Cantitatea g			
		g	mg	%
40	0,039619	0,039572	0,047	-0,12%
40	0,039619	0,039804	0,185	+0,46
40	0,039619	0,039585	0,034	-0,08
30	0,029715	0,029691	0,024	-0,08
30	0,029715	0,029703	0,012	-0,04
30	0,029715	0,029793	0,078	+0,26
20	0,019809	0,019778	0,031	-0,15
20	0,019809	0,019762	0,047	-0,24
20	0,019809	0,019926	0,117	+0,59
20	0,019809	0,019796	0,013	-0,06
10	0,009905	0,009886	0,019	-0,19
10	0,009905	0,009865	0,039	-0,40

##### 5. REACTIVI

a) *Soluție de tiosulfat de sodiu n/10*. Soluția se titrează cu biiodat de potasiu acidimetric conform reacțiilor :



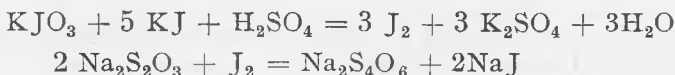
Se cîntărește exact, aproximativ 1 g biiodat de potasiu, într-un flacon erlenmejer cu șlif de 250–300 ml. După solvire se adaugă de odată o soluție concentrată din 2–2,5 g KJ și se agită ușor. Se diluează la 140–150 ml și se lasă sub șlif 1–1  $\frac{1}{2}$  ore după care se titrează cu tiosulfat. După decolo-

rare se lasă la întuneric sub șlif cca 11 ore în care timp culoarea albastră reappare, după care se definitivează virajul. Factorul tiosulfatului se calculează din relația :

$$F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{10.000}{\text{KH}(\text{JO}_3)_2} \cdot \frac{a}{N}$$

în care a = cantitatea în grame de biiodat iar N = numărul de ml soluție de tiosulfat întrebuințat.

b) *Soluție de acid sulfuric n/10*. Soluția se dozează iodometric prin titrare cu tiosulfat de sodiu n/10 de factor cunoscut, conform reacțiilor :



Într-un flacon erlenmejer de 250—300 ml cu șlif, se adaugă o soluție concentrată din cca 2,5 g JK și apoi 20—25 ml soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n/10, măsurat precis cu biureta. Se adaugă cu o pipetă, agitînd ușor, un număr de ml soluție n/10 de  $\text{KJO}_3$  aproximativ egal cu de trei ori numărul corespunzător de ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n/10 luat în lucru (60—75 ml soluție de  $\text{KJO}_3$  n/10). Se lasă să stea sub șlif 20—30 minute, se diluează la 140—150 ml și se titrează cu tiosulfat în prezență de amidon. Factorul soluției de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n/10 se calculează din relația :

$$F_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{N}{N_1} \cdot F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

în care  $N$  = ml soluție tiosulfat și  $N_1$  = ml soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

c) *Soluție de  $\text{KJO}_3$  n/10 de același factor ca și soluția de tiosulfat*. Se pregătește o soluție de  $\text{KJO}_3$  n/10 prin cîntărire la balanța analitică astfel ca factorul soluției să fie mai mare decît al soluției de tiosulfat :  $F_{\text{KIO}_3} > F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ .

Din relația :  $N \cdot F_{\text{KIO}_3} = N_1 \cdot F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , în care  $N_1$  = ml soluție de tiosulfat (de exemplu 1000 ml) iar  $N$  = ml soluție de iodat, se calculează  $N$ . Se măsoară cu o biuretă  $N_1 - N$  ml apă într-un balon jojat a cărui volum este egal cu  $N_1$  ml și se completează cu soluție de iodat pînă la marcă. Soluția de iodat rezultată are același factor și ca soluția de tiosulfat.

d) *Soluție de  $\text{KJ}$  1%*. Se pregătește prin cîntărire la o balanță farmaceutică.

e) *Soluție de amidon 1%*. Se scutură amidonul cu 5—10 ml apă în o eprubetă și se lasă să curgă într-un fir subțire în apă ce fierbe, sub continuă agitare. Se fierbe apoi 3—4 minute și se filtrează după răcire dacă este cazul.

f) *S-a lucrat cu următoarele soluții titrate :*

Soluție de  $\text{MgSO}_4$  de titru exprimat în Mg :  $T_{\text{Mg}} = 0,00099049$  stabilit pe cale gravimetrică prin dozarea magneziului ca  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Soluții de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  n/10 de următorii factori :

$F_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,1147$ ;  $F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 1,12165$ ;  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 1,0561$  în care  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  este factorul de corespondență al tiosulfatului.

### III. CONCLUZII

Noua metodă ce se propune dă rezultate atît exacte (eroarea de la +0,59 la -0,40%) cît și precise (viraj net), dacă se respectă condițiile de lucru. De asemenea prezintă avantaje față de alte metode prin faptul că se consumă o cantitate foarte mică de KJ (0,5—1 centigram) la o probă și

o cantitate minimă de  $KJ\text{O}_3$ , ceea ce permite utilizarea ei pe scară largă. Metoda este deasemenea rapidă, putîndu-se utiliza în special la dozări în serie.

Metoda se poate extinde la dozarea tuturor metalelor bivalente ce formează fosfați de tipul  $\text{MeNH}_4\text{PO}_4$  cît și a dozării anionului  $\text{PO}_4^{3-}$ .

*Catedra de Chimie anorganică și analitică*

#### BIBLIOGRAFIE

1. A. Christensen Z. anal. Chem. **36**, 91 (1897).
2. L. Rosenthaler, Z. anal. Chem. **46**, 714 (1907).
3. J. Valentin, Z. anal. Chem. **54**, 76 (1914).
4. C. Gh. Macarovici, Studii și cercetări științifice Cluj, 1952, nr. 3—4 (iulie-decembrie), p. 54.
5. R. Brandis, Z. anal. Chem. **49**, 155 (1910).
6. C. Liteanu, I. Pîrvu, vezi acest Buletin p. 97.

## ИОДОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ. II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ.

*(Краткое содержание)*

Осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , промытый 75%-ным спиртом, затем 95%-ным спиртом до удаления аммиака, растворяется в избытке  $\text{H}_2\text{SO}_4$  н/10. Избыток серной кислоты и образованной (с первым  $\text{H}^+$ ) фосфорной кислоты определяется иодометрически, используя 5—10 мг  $\text{KI}$  и избыток  $\text{KIO}_3=10$  мл раствор н/10. Получены хорошие результаты, если установлен фактор соответствия для  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ) по отношению к  $\text{H}_2\text{SO}_4$  н/10, работая с тем же количеством  $\text{KI}$  (5—10 мг), с тем же количеством  $\text{KIO}_3$  в избытке (10 мл н/10), с тем же количеством титруемой кислоты (15—20 мл н/10) и с тем же объемом (120—125 мл) как при определении  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  так и в случае образцов, содержащих  $\text{Mg}^{2+}$ .

1. Установление  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  н/10. а)  $X$  мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плюс несколько мл  $\text{KIO}_3=10$  мл точно н/10, плюс 5—10 мл  $\text{KI}$  и крахмал, разбавленный до 120—125 мл, титруется параллельно с двумя бюретками (иодат-тиосульфат того же фактора нормальности) так, что в момент выража объем

иодата, употребленного во время титрования, будет приблизительно равен объему тиосульфата. Предположим, что мы использовали  $Y$  мл тиосульфата точно  $n/10$ . б) Затем установится  $F'_{Na_2S_2O_3}$  на нескольких образцах кислоты титрованием лишь одной бюреткой, так:  $X$  мл  $H_2SO_4$  и  $Z=Y+10$  мл иодат точно  $n/10$ , титруется одним тиосульфатом в вышеуказанных условиях.  $F'_{Na_2S_2O_3} = \frac{x}{N_1} F_{H_2SO_4}$ , где  $N_1$ —мл тиосульфата.

2. *Определение магния.* а). Предварительная проба. Осадок  $MgNH_4PO_4$ , происшедший из  $a_1$  граммов соли, растворяется в  $H_2SO_4$ . После растворения прибавляется избыток кислоты  $n/10$  мл 10—15. Прибавляется 10 мл  $KIO_3$  точно  $n/10$  и титруется двумя бюретками (иодат-тиосульфат) точно как в случае (2). Число мл  $H_2SO_4$  точно  $n/10$ , прореагированных с  $MgNH_4PO_4$  соответствующее образованию первичной соли (не вытесняющей иод), вычисляется из отношений:  $N$  точно  $n/10 = p \cdot F_{H_2SO_4} = p_1 \cdot F'_{Na_2S_2O_3}$ , где  $p$ —мл  $H_2SO_4$  и  $p_1$ —мл тиосульфата. Зная  $F_{H_2SO_4}$  из  $N$  точно  $n/10$  вычисляется реальное число ( $N$  реал) миллилитров употребленной серной кислоты. Из данных:  $a_1$  г первоначальной соли  $Mg$  и  $N$  реал вычисляется для любого количества первоначальной соли число мл ( $N$ )  $H_2SO_4$ , необходимое для превращения осадка  $MgNH_4PO_4$  в первичную соль.

б) *Титрование одной бюреткой.* Осадок  $MgNH_4PO_4$  растворяется в количестве  $H_2SO_4$  равном:  $N$  тот= $N+x$ , где  $N$ —мл  $H_2SO_4$ , реагирующий как выше, а  $x$ —мл  $H_2SO_4$  использованный при установлении  $F'_{Na_2S_2O_3}$ . Поступая таким образом для каждого образца, будем иметь избыток титруемой кислоты приблизительно равный количеству, употребленному в случае установления  $F'_{Na_2S_2O_3}$ . Прибавляется затем то же количество из раствора иодата, как и в случае установления  $F'_{Na_2S_2O_3}$  (параграф б) и продолжается как описано в этом параграфе. *Разность.*  $N$  тот.  $F'_{H_2SO_4}$ ,  $F'_{Na_2S_2O_3}$ , где  $N_1$ —мл | тиосульфата, представляет мл  $H_2SO_4$  точно  $n/10$ , прореагированные с  $MgNH_4PO_4$  с превращением последнего в первичную соль. Одному эквиваленту кислоты соответствует эквивалент магния, это и лежит в основе вычисления количества  $Mg$  из анализируемого образца.

Титрование ведется постоянной скоростью 4—5 мл/минуту, уменьшая скорость к концу титрования так, чтобы в момент обесцвечивания не выделилась новая капля, пока предшествующая ей капля не попала в раствор. После 2 минут устанавливается окончательно вираж, как возможно быстрее. Раствор тиосульфата (для титрования серной кислоты) титровался посредством  $KH/IO_3)_2$  ацидиметрически-иодометрически, устанавливая окончательно вираж после стояния смеси (содержащей выделенный иод) в течение 12 часов в закрытом сосуде.

## MÉTHODES IODOMÉTRIQUES POUR LE DOSAGE DES CATIONS

### NOTE II. DOSAGE DU MAGNÉSIUM

(Résumé)

Le précipité de  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , lavé à l'alcool à 75%, puis à l'alcool à 95% jusqu'à élimination de l'ammoniaque se dissout dans un excès de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n/10. L'excès de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  formé (avec le premier  $\text{H}^+$ ) est dosé iodométriquement (réactions 3 et 4), en employant 5–10 mg KJ et un excès de  $\text{KJO}_3 = 10$  ml n/10. On a obtenu de bons résultats en établissant un facteur de correspondance pour  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ) par rapport à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n/10, ayant la même quantité de KJ (5–10 mg), la même quantité de  $\text{KJO}_3$  en excès (10 ml n/10), la même quantité d'acide titrable (15–20 ml n/10) et le même volume (120–125 ml) tant pour la détermination de  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  que pour les essais avec  $\text{Mg}^{2+}$ .

1. *Détermination de  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  n/10.* a) X ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  plus un certain nombre de ml de  $\text{KJO}_3 = 10$  ml exact n/10, plus 5–10 mg KJ et amidon, dilué à 120–125 ml, sont titrés en parallèle avec deux burettes (iodate-thiosulfate de même facteur de normalité), de sorte qu'au moment du virage le nombre de ml de iodate utilisé durant le titrage soit approximativement égal à celui de thiosulfate. Nous supposons qu'on a utilisé Y ml de thiosulfate exact n/10. b) On détermine ensuite  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , d'après un certain nombre d'essais d'acide par titrage avec une seule burette de la façon suivante : X ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  plus  $Z = Y + 10$  ml de iodate exact n/10 sont titrés seulement à l'aide du thiosulfate dans les conditions ci-dessus.  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{X}{N_1} \cdot F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , où  $N_1 = \text{ml}$  de thiosulfate.

2. *Détermination du magnésium.* a) *Épreuve préliminaire.* Le précipité de  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , provenant de  $a_1$  grammes de sel, est dissous dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en ajoutant après dissolution environ 10–15 ml n/10 en excès. On ajoute un certain nombre de ml  $\text{KJO}_3 = 10$  ml exact n/10 et l'on effectue le titrage avec deux burettes (iodate-thiosulfate) exactement comme dans le cas (2) ci-dessus. La quantité de ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  exact n/10 qui a réagi sur le  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  correspondant à la formation du sel primaire (qui ne libère pas d'iode) se calcule d'après la relation :  $N_{\text{exact n/10}} = n$ .  $F_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_1$ .  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , dans laquelle  $n = \text{ml}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $n_1 = \text{ml}$  thiosulfate. De  $N_{\text{exact n/10}}$   $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  étant connu, on tire le nombre réel ( $N_{\text{réel}}$ ) de ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilisé. D'après les données  $a_1$  g sel initial de Mg et  $N_{\text{réel}}$ , on calcule pour n'importe quelle quantité de sel initial quel est le nombre de ml (N) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nécessaire pour transformer le précipité de  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  en sel primaire.

b) *Titration avec une seule burette.* Le précipité de  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  est dissous dans un nombre total de ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  égal à :  $N_{\text{total}} = N + X$ , où  $N = \text{ml}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui réagit comme ci-dessus, et où  $X = \text{ml}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , utilisé pour la détermination de  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ . En procédant ainsi pour chaque essai, nous obtiendrons un excès d'acide titrable approximativement égal à la quantité mise en oeuvre lors de la détermination de  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ . On ajoute ensuite le même nombre

de ml de solution de iodate que pour la détermination de  $F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  (point b) et l'on continue comme il est décrit sous ce point. *Différence*:  $N_{\text{total}} \cdot F_{\text{H}_2\text{SO}_4} - N_1 \cdot F'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , où  $N_1$  = ml thiosulfate représente ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  exact  $n/10$  qui a réagi sur  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  correspondant à la transformation en sel primaire. À un équivalent d'acide correspond donc un équivalent de magnésium, ce qui constitue aussi la base du calcul de la quantité de Mg incluse dans l'essai mis en oeuvre.

On titre à une vitesse constante de 4–5 ml/minute, en réduisant la vitesse vers la fin, de telle façon qu'au moment de la décoloration aucune autre goutte ne se détache avant que la précédente ne soit parvenue dans la solution. Après une pause de 2 minutes, on rend le virage définitif le plus rapidement possible. La solution de thiosulfate (pour le titrage de l'acide sulfurique) a été titrée au KH  $(\text{JO}_3)_2$  par voie acidimétrique-iodométrique, en rendant définitif le virage après avoir laissé reposer le mélange (qui contient l'iode séparé) durant 12 heures dans un flacon ouvert.





# ALKÁLIKARBONÁT MEGHATÁROZÁSA ALKÁLIHIDROXID MELLETT AMPEROMETRIÁS TITRÁLASSAL

MÁNOK FERENC és KELEMEN MÁRIA

*Bemutatva a Victor Babeş és a Bolyai Tudományegyetem 1958. május 25–29-i tudományos ülészakán*

Az alkálikarbonátok és hidroxidok egymás melletti meghatározására használt legfontosabb volumetriás módszerek a C. I. Winkler és R. B. Warden<sup>1</sup> féle eljárások, melyeket különböző szerzők<sup>2,3</sup> módosítottak. Mindkét módszer közös hibája az, hogy csupán akkor adnak megközelítően pontos eredményeket, midőn a karbonát mennyisége kicsi a hidroxidhoz viszonyítva. Nagyobb karbonáttartalom mellett a meghatározások hibája meghaladja a 6%-ot is<sup>4</sup>.

Egy új meghatározást dolgoztunk ki, amely lehetővé teszi a karbonát meghatározását külön is és alkálihidroxidok jelenlétében is. Eljárásunk szerint a  $\text{CO}_3^{2-}$ -iont  $\text{BaCl}_2$  mérőoldattal titráljuk és a titrálás végpontját amperometriás úton határozzuk meg oly módon, hogy a  $\text{Ba}^{++}$ -ion diffúziós áramának változását követjük. A titrálás végpontját „amperometriás indikátorion” ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) segítségével is jelezhetjük.

A titrálások kivitelezésére igen egyszerűen összeállítható készüléket használtunk. 4 V-os akkumulátor feszültségét potenciométer-hídra kapcsoltuk és csúszóérítkező segítségével beállítottuk a csepegő higanyelektrod polarizálásához szükséges feszültséget. A diffúziós áram mérésére  $1,33 \cdot 10^{-8}$  A/sk° érzékenységű, 1000  $\Omega$  belső ellenállású fényfoltos galvanométert használtunk. A galvanométert változtatható ellenállással söntöltük, és az áramingadozások csökkentésére 2500  $\mu\text{F}$  kapacitású elektrolitkondenzátort kapcsoltunk párhuzamosan. Összehasonlító-elektrodként normál kalomel elektródot alkalmaztunk és a titrálendő oldatot metángáz átbuborékolatásával kevertük. A mérőoldatot 5 ml-es bürettából adagoltuk.

## KARBONÁT ION MEGHATÁROZÁSA

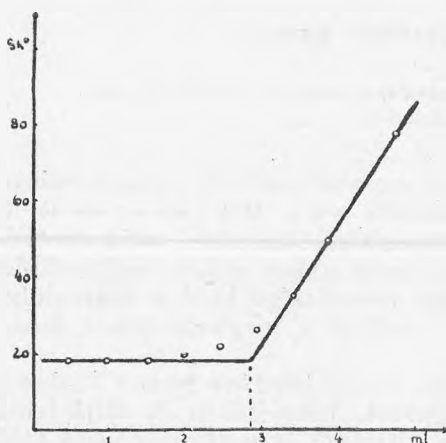
Pro analysi tisztaságú  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -ból törzsoldatot készítettünk és titerét 0,1 n HCl-lel való titrálással ellenőriztük.

A  $\text{CO}_3^{2-}$  meghatározását 0,5 m KCl-t és 0,005% zselatint tartalmazó alapoldatban végeztük, melynek térfogata 15 ml volt. A karbonát koncent-

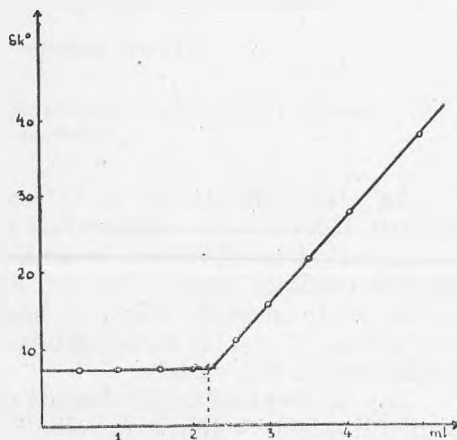
rációt  $6 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-2}$  m/1 értékek között változtattuk. Mérőoldatként 0,05 m-os  $\text{BaCl}_2$  oldatot használtunk, melyet pro analysi tisztaságú  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  pontos bemérésével készítettünk.

A csepegő higanyelektrod potenciálját 2,05 V állandó értéken tartottuk a titrálás alatt (normál kalomelektrodhoz viszonyítva).

A titrálás megkezdése előtt a vízben oldott oxigén eltávolítása céljából metánt buborékolattunk a titrálandó oldaton keresztül, majd állandó keverés közben báriumklorid mérőoldatot adagoltunk hozzá 0,5 ml-es részletekben. Minden mérőoldatrészlet hozzáadása után a gázbuborékoltá-



1. ábra.



2. ábra.

tást megszüntetve egy perc várakozási idő után leolvastuk a galvanométer kitérését.

Az így nyert adatok grafikus kiértékelésekor tekintetbe vettük a térfogatnövekedést oly módon, hogy a galvanométer-kitérés értékeit a hígulási faktoral korigáltuk. Az 1. ábra egy  $10^{-3}$  m/1 koncentrációjú karbonát oldat titrálására vonatkozik.

A titrálási görbéből látszik, hogy az egyenértékpont közelében a csapadék jelentős mértékben oldódik. Az eredmények jól reprodukálhatóak, de az így nyert értékek mintegy 5%-kal alacsonyabbak az elméletileg számított értékeknél. Ez a negatív hiba valószínűleg azért lép fel, mert a titrálás folyamán az oldat pH-ja fokozatosan csökken, és ennek következtében a csapadék oldékonysága nő.

Jobb eredményeket nyerünk akkor, ha a  $\text{BaCO}_3$  csapadék oldékonyságát etilalkohol hozzáadásával csökkentjük. A titrálást olyan alapoldatban végeztük, amely 0,5 m KCl és 0,005% zselatin mellett 25% etilalkoholt is tartalmazott.

A 2. ábrán látható titrálási görbe alakjából kitűnik, hogy az egyenértékpont körül a csapadék oldékonysága igen kismértékű.

A meghatározások eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze. A maximális eltérés 0,6%.

1. táblázat

Sorszám	Bemért $K_2CO_3$ mg	Talált $K_2CO_3$ mg	Különbség mg	Különbség %-ban
1	14,00	13,92	0,06	0,6
2	24,00	21,02	0,01	0,1
3	29,00	27,36	0,12	0,4
4	35,00	34,90	0,20	0,6

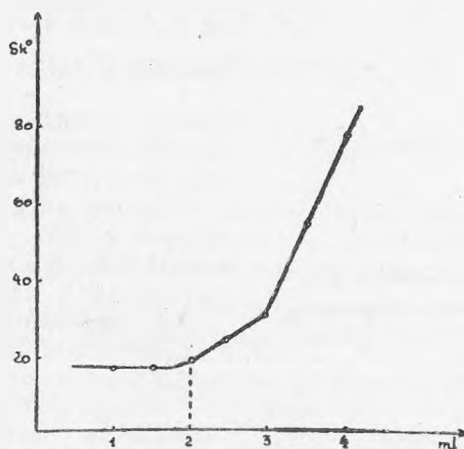
Az alkoholos oldatban végzett titrálások esetében a csapadékképződés igen gyorsan megy végbe, és így minden mérőoldat-részlet hozzáadása után azonnal leolvashatjuk a galvanométer kitéréseket.

#### KARBONÁT MEGHATÁROZÁSA HIDROXID MELLETT

A titrálásokat olyan alapoldatban végeztük, amely 0,2 m NaOH-ot és 0,005% zselatint tartalmazott. A karbonát-koncentrációt  $6 \cdot 10^{-3}$  –  $1,6 \cdot 10^{-2}$  m/l értékek között változtattuk.

A felhasznált NaOH-oldat csupán elhanyagolható mennyiségű karbonátot tartalmazott. Az oldatok készítésére minden esetben kiforralt desztillált vizet használtunk.

Ebben az alapoldatban végzett titrálásra vonatkozik a 3. ábra. A



3. ábra.

titrálási görbe alakjából koprecipitációs jelenségekre következtethetünk. Valószínű, hogy hidroxil ionok jelenlétében bázisos báriumkarbonát képződik és csapódik le a  $BaCO_3$ -tal együtt. Ilyen körülmények között nem kapunk kiértékelhető eredményeket.

A meghatározást olyan alapoldatban folytattuk, amely 25% alkoholt is tartalmazott. Az egyensúly ebben az esetben is igen gyorsan beáll, az eredmények — mint azt a 2. táblázat adatai mutatják — jól reprodukálhatóak és a maximális eltérés  $\pm 0,7\%$ .

2. táblázat

Sorszám	Bemért $K_2CO_3$ mg	NaOH mg	Talált $K_2CO_3$ mg	Különbség mg	Különbség %-ban
1	7,00	8,0	6,95	-0,05	-0,7
2	14,00	8,0	14,07	+0,07	+0,5
3	21,00	8,0	21,05	+0,05	+0,2
4	28,00	8,0	28,15	+0,15	+0,5

### KARBONÁT MEGHATÁROZÁSA INDIKÁTOR ION SEGÍTSÉGÉVEL

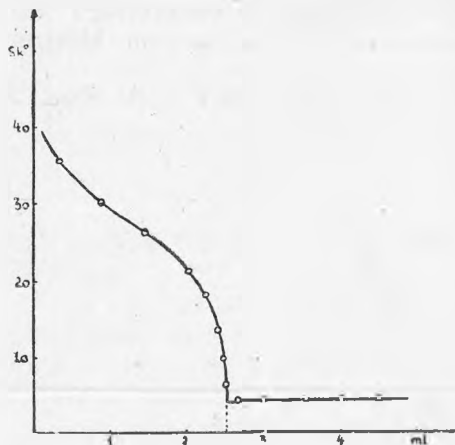
E módszer szerint a karbonáttartalmú oldathoz ismert mennyiségű  $K_2CrO_4$  oldatot adunk, s ez a  $Ba^{+}$  -ionokkal a  $BaCO_3$ -hoz hasonló oldékonyságú csapadékot ad. Az egyenértékpontot (mely a  $CO_3^{-}$  és  $CrO_4^{-}$  összegére vonatkozik) a  $CrO_4^{-}$  ion diffúziósáramának mérése útján állapítjuk meg.

A titrálást NaOH-t és 65% etilalkoholt tartalmazó alapoldatban végeztük, a csepegő higanyelektród potenciálját  $-1,3$  V értéken tartottuk. Zselatin alkalmazása nem szükséges. Az indikátor ion és a karbonát ion koncentrációarányát  $\frac{CrO_4^{-}}{CO_3^{-}}$  0,05–0,5 értékek között változtattuk.

Ilyen körülmények között felvett titrálási görbét ábrázol a 4. ábra.

Az így meghatározott egyenértékpont a  $CO_3^{-}$  és  $CrO_4^{-}$  összegére vonatkozik. A  $CrO_4^{-}$  mennyisége ismert így a  $CO_3^{-}$  tartalom kiszámítható.

A meghatározás eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.



4. ábra.

3. táblázat

Sorszám	Bemért $K_2CO_3$ mg	NaOH mg	$\frac{CrO_4^{-}}{CO_3^{-}}$	Talált $K_2CO_3$ mg	Különbség mg	Különbség %-ban
1	3,50	16	0,1	3,53	+0,03	+0,9
2	7,00	16	0,05	6,97	-0,03	-0,4
3	14,00	16	0,5	14,10	-0,10	+0,7
4	21,00	16	0,2	20,87	-0,13	-0,6

Az indikátor ion alkalmazása egyrészt azért előnyös, mert a csepegő higanyelektrod potenciálját széles intervallumban változtathatjuk, másrészt a maradékáram értéke is kisebb, mivel pozitívabb potenciáloknál dolgozhatunk, mint az előző esetben.

A módszer alkalmazható a karbonát és hidrokarbonát egymás melletti meghatározására is, ha a hidrokarbonátot nátriumhidroxiddal karbonáttá alakítjuk át.

*Szervetlen és analitikai kémiai tanszék*

#### I R O D A L O M

1. Erdely L., *Térfogatos analízis*. Bpest, 1956. 94—95.
2. M. Le Blanc K. Novotny, „Zeitschr. f. anorg. Chem.”. **51**. 188. 1906.
3. I. M. Kolthoff, *Die Massanalyse*, II. köt. Berlin, 1928. 135.
4. Kőszegi D. és Salgó É, „Magyar Kémiai Polyóirat” **7**. 207. 1952.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ КАРБОНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОКСИДОВ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

*(Краткое содержание)*

Разработан новый метод определения щелочных карбонатов в присутствии щелочных гидроксидов.

Метод основан на реакции осаждения иона карбоната хлористым барием. Эквивалентная точка определяется амперометрически, измеряя изменение диффузионного тока иона бария или иона индикатора хромата.

В первом случае основным раствором является 25%-ный спиртовый раствор, содержащий KCl, соответственно NaOH и желатин.

Во втором случае анализируемый раствор содержит, кроме NaOH 65%, этилового спирта.

Использование этого метода имеет преимущества, главным образом, если концентрация иона карбоната значительна, по сравнению с концентрацией гидроксида, так как в этих условиях известные из литературы методы не дают удовлетворительных результатов.

Метод может быть применен и для определения карбонатов в присутствии кислых карбонатов, превращая ионы бикарбоната в карбонат с помощью избытка гидрата окиси натрия.

DIE AMPEROMETRISCHE BESTIMMUNG DES  
ALKALIKARBONATS IN GEGENWART VON ALKALIHYDROXYD  
(Zusammenfassung)

Es wurde eine neue Methode für die Bestimmung des Alkalikarbonats in Gegenwart von Alkalihydroxyd ausgearbeitet.

Die Methode beruht auf der Ausfällungsreaktion des Karbonat-Ions mittels Bariumchlorids. Der Titrationsendpunkt wird dadurch amperometrisch bestimmt, dass man die Diffusionsstromänderung des Bariumions oder Chromat-Indikatorions misst.

Im ersten Falle war die Grundlösung eine 25%-ige ethylalkoholische Lösung, die auch Kaliumchlorid bzw. Natriumhydroxyd und Gelatine enthielt.

Im zweiten Falle enthielt die zu untersuchende Lösung neben NaOH auch 65 % Ethylalkohol.

Die Benützung dieser Methode ist in erster Reihe dann vorteilhaft, wenn die Konzentration des Karbonats in Beziehung auf das Hydroxyd bedeutend ist, da unter diesen Bedingungen die aus der Literatur bekannte volumetrische Methode keine befriedigenden Ergebnisse bietet.

Die Methode kann auch zur Dosierung der Karbonate in Gegenwart von Hydrokarbonaten derarts benützt werden, dass man die Hydrokarbonate mit Hilfe von Natriumhydroxyd-Überschuss in Karbonate umsetzt.

# CONTRIBUȚII LA DOZAREA COMPLEXOMETRICĂ A AMESTECURILOR DE CATIONI

## NOTA I. DOZAREA ALUMINIULUI ȘI CROMULUI

de

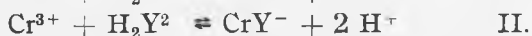
CANDIN LITEANU, ION CRIȘAN și CLEOPATRA CALU

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș” și „Bolyai” din Cluj, din 20–22 mai 1959*

### 1. Considerațiuni generale

Problema dozării aluminiului și cromului în amestec se pune nu numai în cazul analizei de minereuri, dar și în cazul controlului procesului de tăbăcărie cu săruri de crom.

Aluminiul și cromul formează cu complexonul III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ) complecși conform următoarelor reacții :



Stabilitatea celor doi complexonați este mult diferită. Astfel, pentru complexonatul de aluminiu  $K_{\text{AlY}^-} = 1,35 \cdot 10^{16}$  [1] în timp ce pentru cel de crom  $K_{\text{CrY}^-} = 10^{23}$  [2].

Nu numai stabilitățile celor doi complexonați sînt mult diferite, dar și vitezele lor de formare sînt diferite. Viteza de formare a complexonatului de crom este mult mai mică decît a celui de aluminiu. Plecînd de la stabilitatea diferită a celor doi complexonați, de aluminiu și de crom, s-au elaborat o serie de metode pentru dozarea acestor cationi.

*Dozarea complexometrică a cromului.* În general, în toate metodele de dozare complexometrică a cromului se adaugă un exces de complexon III, apoi se aduce la pH ~ 5 cu tampon acetat + acid acetic și se fierbe timp de 5–10 minute. După răcire excesul de complexon III se titrează: cu  $\text{NiSO}_4$  în prezență de murexid la pH ~ 10 [3], cu  $\text{FeCl}_3$  în prezență de produsul de descompunere al verdei lui Bindler la pH ~ 3,5 [4] sau potențiomtric [5] la pH ~ 4,72. Excesul de complexon III se



mai poate titra cu  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  în prezență de erio T la pH  $\sim 10$  (trecerea complexonatului de crom de la violet la albastru, după compensarea prealabilă a culorii complexonatului — albastru — pînă la cenuşiu cu verde erio B și roșu de Congo [5]). Deasemenea excesul de complexon III se mai poate titra cu  $\text{NiSO}_4$  la pH  $\sim 10$  în prezență de murexid [6] sau cu  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  la pH = 4,0–4,5 în prezență de xilenoloranj [7].

*Dozarea complexometrică a aluminiului.* Metodele de dozare complexometrică pentru aluminiu au, în general, același mers ca și cele pentru crom, fiind suficientă o scurtă aducere la fierbere a soluției pentru desăvîrșirea reacției cu complexonul III. Excesul de complexon III se titrează cu  $\text{ZnSO}_4$  în prezență de ditizonă la pH = 4,5 [8], în prezență de erio T la pH  $\sim 7$  [9], cu  $\text{FeCl}_3$  în prezență de acid salicilic la pH  $\sim 6$  [10], etc.

Pentru amestecul cationilor trivalenți ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) s-au propus mai multe metode, care în general prevăd adausul unui exces de complexon și titrarea acestuia cu  $\text{ZnSO}_4$  în tampon de piridină și în prezență de erio T ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) [11], cu  $\text{FeCl}_3$ , potențiomtric în tampon acetat + acid acetic la pH  $\sim 5$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) [12] cu  $\text{FeCl}_3$  în prezență de leucobaza verdelui lui Bindler [13].

În fond, metoda complexometrică a lui R. P a t z a k și G. D o p p l e r [12] pentru analiza amestecului  $\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+}$  se poate folosi și pentru analiza amestecului  $\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ . În acest caz pe o probă se dozează suma  $\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ : se adaugă în exces complexonul III, se aduce la pH  $\sim 5$  cu tampon acetat + acid acetic, se fierbe 5 minute, se răcește și se titrează potențiomtric excesul de complexon cu  $\text{FeCl}_3$ . Pe altă probă se dozează numai  $\text{Cr}^{3+}$  în modul următor: soluției de analizat i se adaugă un exces de complexon III, se aduce la pH  $\sim 5$ , se fierbe 5 minute, se răcește la 50–60°C, se aduce la pH  $\sim 1,5$  cu acid monocloracetic și se titrează potențiomtric excesul de complexon III cu  $\text{FeCl}_3$ .

Într-o altă lucrare a noastră s-a arătat [14] că la pH = 1,5–2,0, prin titrare la 60°C, se obține un viraj net, deoarece în aceste condiții complexonatul de aluminiu nu este integral descompus. Abia la pH  $\sim 1$  complexonatul de aluminiu este practic total descompus, în timp ce gradul de descompunere al complexonatului de crom și de fier este neînsemnat.

În cele ce urmează se descrie o altă metodă pentru dozarea complexometrică a aluminiului și cromului.

## 2. Principiul metodei

Metoda se bazează numai pe viteza diferită de formare a complexonatului de aluminiu și a complexonatului de crom.

Viteza de formare a ambilor complexonați este redusă, totuși, foarte mult diferită. Astfel, în timp ce cu un exces de complexon III formarea complexonatului de aluminiu are loc cantitativ la 40–50°C timp de 5 minute, complexonatul de crom se formează în aceleași condiții (exces de complexon III) abia după o fierbere de 5 minute.

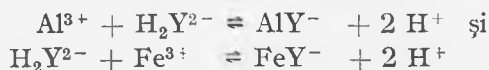
## 3. Modul de lucru

a) *Dozarea aluminiului.* Din soluția analitică se ia un anumit volum (vezi observația de la sfârșit) și i se adaugă un exces dintr-o soluție de complexon III M/50. Se aduce la pH = 5–6 cu o soluție de NaOH, se lasă să stea în baia de apă la 40–50°C timp de 5 minute. În acest interval de timp se controlează pH-ul soluției și cu NaOH sau cu soluție tampon acid acetic + acetat se menține mereu la valoarea inițială (pH = 5–6). După aceasta soluția se răcește (20°C), se adaugă 4–5 picături dintr-o soluție apoasă 1% de indicator tiron (sarea disodică a acidului pirocatechindisulfonic) și se titrează excesul de complexon III cu FeCl<sub>3</sub> M/50 pînă la virajul culorii dela galben la albastru persistent 4–5 secunde (în timpul titrării se formează complexon de fier, galben).

În timpul titrării pH-ul soluției nu trebuie să scadă sub 4; prin adaos de tampon acetat + acid acetic se împiedică micșorarea pH-ului (soluția de tampon se obține: 750 ml soluție M/50 de acetat de sodiu + 250 ml soluție de acid acetic M/50).

Din excesul de complexon III titrat se calculează cantitatea de aluminiu.

Reacțiile ce au loc sînt următoarele:



Cantitatea de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din proba luată în lucru va fi:

$$\text{g Al}_2\text{O}_3 = 50,97 \left( \frac{V_1 \cdot T_1}{336,22} - \frac{V_2 \cdot T_2}{55,84} \right)$$

unde:

V<sub>1</sub> = volumul soluției de complexon III în ml.

T<sub>1</sub> = titrul soluției de complexon III, exprimat în grame sare disodică Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y/ml.

V<sub>2</sub> = volumul soluției de FeCl<sub>3</sub> în ml.

T<sub>2</sub> = titrul soluției de FeCl<sub>3</sub>, exprimat în grame Fe/ml.

Sau, în proba de analizat vom avea:

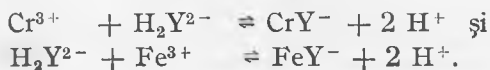
$$\text{mg Al}_2\text{O}_3 = (V_1 - V_2) \cdot 1,0194$$

V<sub>1</sub> și V<sub>2</sub> fiind volumul soluției de complexon III M/50, respectiv de FeCl<sub>3</sub> M/50, în mililitri.

b) *Dozarea cromului.* În aceeași probă în care s-a dozat aluminiul se adaugă un exces din soluția de complexon III M/50, se fierbe 5 minute, se răcește (20°C) și, exact ca și în cazul dozării aluminiului, se titrează excesul de complexon III. În acest scop se adaugă 4–5 picături de soluție 1% indicator tiron și se titrează cu FeCl<sub>3</sub> M/50 pînă la virajul culorii de la violet la albastru persistent 4–5 secunde.

Din excesul de complexon III se calculează cantitatea de crom.

Reacțiile ce au loc sînt următoarele:



Cantitatea de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  din proba luată în lucru va fi:

$$g \text{ Cr}_2\text{O}_3 = 76,01 \left( \frac{V_1 \cdot T_1}{336,22} - \frac{V_2 \cdot T_2}{55,84} \right)$$

unde  $V_1, T_1, V_2, T_2$  au aceleaşi semnificaţii ca în cazul dozării aluminiului.

Sau, în proba de analizat vom avea :

$$\text{mg Cr}_2\text{O}_3 = 1,52(V_1 - V_2)$$

Durata unei analize, dozarea cromului şi aluminiului, nu trece de 20 minute.

În tabelul nr. 1 se dau rezultatele analizelor efectuate după metoda propusă de noi, pe soluţii ce conţineau cantităţi cunoscute de aluminiu şi crom.

Tabelul nr. 1

Nr. crt.	mg $\text{Cr}_2\text{O}_3$		Eroarea %	mg $\text{Al}_2\text{O}_3$		Eroarea %
	luat	găsit		luat	găsit	
1.	5,69	5,71	+0,35	5,78	5,82	+0,70
2.	5,69	5,66	-0,50	4,63	4,63	0,00
3.	5,69	5,70	+0,17	3,48	3,50	+0,57
4.	5,69	5,70	+0,17	2,31	2,31	0,00
5.	5,69	5,71	+0,35	1,15	1,13	-1,60
6.	4,65	4,68	+0,60	5,78	5,82	+0,70
7.	3,41	3,43	+0,60	5,78	5,78	0,00
8.	2,28	2,29	+0,40	5,78	5,80	+0,34
9.	1,14	1,14	0,00	5,78	5,82	+0,70

**Observaţie.** Soluţiile ce se analizează se vor dilua astfel, încît proba de analizat să nu conţină mai mult de 5—7 mg crom/100 ml, deoarece astfel, coloraţia violetă a complexonatului de crom va fi prea intensă şi stînjeneşte virajul indicatorului. Excesul de complexon III se va adăuga astfel, încît să se titreze cu 5—10 ml soluţie de  $\text{FeCl}_3$ .

Se menţionează totodată că în locui tironului se poate folosi şi acidul sulfosalicilic ca indicator (0,5 ml soluţie apoasă 1%). Virajul va fi dela galben la roşu portocaliu (dozarea aluminiului) şi de la violocen la roşu (dozarea cromului).

Catedra de Chimie anorganică şi analitică

#### BIBLIOGRAFIE

1. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*. II. Aufl., Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1956, p. 7.
2. G. Schwarzenbach, J. Sandera, „*Helv. chim. Acta*”, **36**, 1953, p. 1089.
3. R. Weiner, E. Ney, „*Z. anal. Chem.*”, **157**, 1957, p. 105.
4. P. Wehber, „*Z. anal. Chem.*”, **150**, 1956, p. 186.
5. G. Doppler, R. Patzak, „*Z. anal. Chem.*”, **152**, 1956, p. 45.
6. R. Weiner, E. Ney, „*Z. anal. Chem.*”, **157**, 1957, p. 107

7. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, „Chemist Analyst”, **163**, 1958, p. 34.
8. E. Wänninen, A. Ringbon, „Anal. Chim. Acta”, **12**, 1955, p. 308.
9. G. Schwarzenbach, op. cit., p. 83.
10. J. Sajó „Magyar Kém. Foly.”, **60**, 1954, p. 268.
11. Z. Sir, R. Pribil, „Chem. Listy”, **50**, 1956, p. 221.
12. R. Patzak, G. Doppler, „Z. anal. Chem.”, **156**, 1957, p. 254.
13. P. Wehber, „Z. anal. Chem.”, **158**, 1957, p. 334.
14. C. Liteanu, I. Crișan, C. Calu „Revista de Chimie”, X (1959), nr. 6 (iunie), p. 351.

## К КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ СМЕСЕЙ КАТИОНОВ

### I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ХРОМА

#### (Краткое содержание)

Описан новый комплексометрический метод определения хрома и алюминия.

*Принцип метода.* Метод основан только на различной скорости образования комплексонатов алюминия и хрома.

Скорость образования обоих комплексонатов незначительна, все же очень различна. Так, в то время как в присутствии избытка комплексона III образование комплексоната алюминия имеет место количественно при 40—50°C в 5 минут, комплексонат хрома образуется в тех же условиях (избыток комплексона III) лишь после 5-минутного кипячения.

*Определение алюминия.* Из анализируемого раствора берется определенный объем и прибавляется раствор комплексона III м/50 в избытке. pH раствора доводится раствором NaOH до pH = 5—6, оставляется в водяной бане при 40—50°C в течении 5 минут, затем охлаждается (20°C), прибавляется 4—5 капель 1%-ного водного раствора индикатора тирона (двухнатриевая соль пирокатехиндисульфоновой кислоты) и титруется избыток комплексона III посредством хлорного железа н/50 до выража цвета от желтого к синему, не исчезающему 4—5 секунд) во время титрования образуется желтый комплексонат железа).

Во время титрования pH раствора не должен падать под 4; уменьшение pH задерживается прибавлением буферной смеси ацетат+уксусная кислота.

На основании оттитрованного избытка комплексоната III вычисляется количество алюминия.

*Определение хрома.* К тому же образцу, в котором определяется алюминий, прибавляется избыток м/50 раствора комплексона III, кипятится в течении 5 минут, охлаждается (20°) и точно так, как в случае определения алюминия, титруется избыток комплексона III. С этой целью прибавляется 4—5 капель 1%-ного раствора индикатора (тирона) и ти-

труется посредством хлорного железа  $m/50$  до выража цвета от фиолетового к синему, не исчезающему в течении 4—5 секунд.

По избытку комплексона III вычисляется количество хрома.

Продолжительность анализа, определения хрома и алюминия, не превышает 20 минут.

## CONTRIBUTIONS AU DOSAGE COMPLEXOMETRIQUE DES MELANGES DE CATIONS.

### NOTE 1. DOSAGE DE L'ALUMINIUM ET DU CHROME

(Résumé)

Les auteurs exposent une nouvelle méthode complexométrique pour le dosage du chrome et de l'aluminium.

*Principe de la méthode.* La méthode se fonde uniquement sur la vitesse différente de formation des complexonates d'aluminium et de chrome.

Les vitesses de formation des deux complexonates sont réduites, mais cependant très différentes. Ainsi, tandis qu'avec un excès de complexon III la formation du complexonate d'aluminium a lieu quantitativement à 40-50° en 5 minutes, le complexonate de chrome se forme dans les mêmes conditions (excès de complexon III) après une ébullition de cinq minutes au moins.

*Dosage de l'aluminium.* On prend un certain volume de la solution analytique et l'on y ajoute un excès d'une solution de complexon III  $M/50$ . On amène au  $pH = 5 - 6$  à l'aide d'une solution de NaOH, on maintient dans le bain d'eau à 40-50°C pendant 5 minutes, on refroidit ensuite à 20°C, on ajoute 4-5 gouttes de solution aqueuse à 1% d'indicateur tiron (sel disodique d'acide pyrocatechindisulfonique) et l'on titre l'excès de complexon III avec  $FeCl_3$   $M/50$  jusqu'au virage de la couleur du jaune au bleu, persistant 4-5 secondes (pendant le titrage il se forme du complexonate de fer, jaune).

Au cours du titrage le  $pH$  de la solution ne doit pas tomber au-dessous de 4; on empêche cette diminution du  $pH$  en ajoutant un tampon d'acétate + acide acétique.

On calcule la quantité d'aluminium d'après le complexon III titré.

*Dosage du chrome.* Dans le même essai qui a servi au dosage de l'aluminium, on ajoute un excès de la solution de complexon III  $M/50$ , on fait bouillir 5 minutes, on refroidit à 20°C et l'on titre l'excès de complexon III exactement comme pour le dosage de l'aluminium. Pour cela on ajoute 4-5 gouttes de la solution à 1% d'indicateur (tiron) et l'on titre au  $FeCl_3$   $M/50$  jusqu'à virage de la couleur du violet au bleu, persistant 4-5 secondes.

C'est aussi l'excès du complexon III qui permet de calculer la quantité de chrome.

La durée d'une analyse pour la détermination du chrome et de l'aluminium ne dépasse pas 20 minutes.

# UTILIZAREA ACIDULUI SELENIOS LA DOZAREA CERIULUI TRIVALENT

de

Acad. Prof. R. RIPAN și L. VIȚELARU

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș”  
și „Bolyai” din Cluj, 26–28 mai 1958*

Acidul selenios are proprietatea de a forma cu metalele grele seleniți relativ greu solubili. Această proprietate a permis utilizarea ionului selenios ca reactiv în chimia analitică cantitativă. Astfel se dozează beriliul [1], titanul [2], plumbul [3], zirconiu [4], etc. cu acidul selenios sau seleniți alcalini.

Elementele trivalente formează seleniți neutri, acizi sau baze în funcție de pH-ul la care se face precipitarea. În genere pentru elementele bivalente sau tetravalente metodele sînt comode deoarece la calcinarea combinației formate în soluție, trecerea metalului în oxid are loc rapid, anionul de precipitare  $\text{SeO}_3^{2-}$  nu jenează descompunîndu-se cantitativ prin calcinare.

Studiul asupra formării seleniților corespunzători elementelor trivalente a arătat că la  $\text{pH}=4-5$  ceriul în formă de valență trei formează o combinație omogenă destul de greu solubilă. Analiza cantitativă a precipitatului a arătat formarea în aceste condiții a unui selenit acid de forma:  $\text{CeH}(\text{SeO}_3)_2$  (tabel nr. 1).

Tabel nr. 1

Substanță g	Găsit $\text{CeO}_2$ g	Calculat Ce%	Găsit Ce%	Găsit Se g	Calculat Se%	Găsit Se%
0,1433	0,0628	35,46	35,67	0,0574	39,98	40,05
0,1784	0,0782	35,46	35,68	0,0707	39,98	39,63
0,1057	0,0461	35,46	35,50	0,0420	39,98	39,82
0,1756	0,0750	35,46	34,77	0,0692	39,98	39,40

Aceste rezultate corespund pentru combinația  $\text{CeH}(\text{SeO}_3)_2$ .

Seleniul s-a determinat prin reducere cu o soluție de hidrazină saturată cu  $\text{SO}_2$  la selen elementar, iar ceriul prin precipitare cu acid oxalic și calcinare la oxid.

Selenitul uscat menținut la vid în prezența  $H_2SO_4$  conc. nu pierde în greutate.

Metodele existente în literatură pentru dozarea ceriului trivalent pot fi împărțite după forma de cîntărire a combinației de precipitare în următoarele clase:

O primă clasă cuprinde metodele în care ceriul se cîntărește ca  $CeO_2$  indiferent de forma de precipitare, care poate fi:

- a) Precipitare cu acid oxalic, calcinare și cîntărire ca oxid [5].
- b) Precipitare cu iodat de potasiu, transformare în oxalat, calcinare și cîntărire ca oxid [6].
- c) Precipitare sub formă de oxinat  $Ce(C_9H_6ON)_3$ , calcinare și cîntărire ca oxid [7].

A doua clasă de metode sînt acelea în care cîntărirea se face sub forma precipitării. Astfel sînt:

- a) Precipitare cu acid oxalic sau oxalat de amoniu și cîntărire după uscare la  $100^\circ C$  sub formă de  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 3 H_2O$  [8], sau  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 2 H_2O$  [9].
- b) Precipitare cu oxalat de amoniu și cîntărire după uscare la aer sub formă de  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$  [10].
- c) Precipitare cu ferocianură de potasiu și cîntărire după uscare la vid sub formă de  $[Fe(CN)_6]CeK \cdot 4 H_2O$  [11].

d) Precipitare cu 8. oxichinolină în soluție amoniacală de tartrat alcalin și cîntărire după uscare la  $110^\circ$  sub formă de  $Ce(C_6H_6ON)_3$  [12].

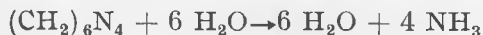
Studiind critic formarea  $CeH(SeO_3)_2$  în comparație cu metodele existente pentru dozarea acestui element și constatînd că formarea selenitului acid de ceriu are cel puțin aceleași calități ca și metodele existente, s-a instituit metoda de dozare a ceriului trivalent cu acest nou reactiv acidul selenios.

Instituirea acestei metode arată că în mediu slab acid,  $pH = 4-5$ , se formează pentru ceriu trivalent selenit acid, cînd se tamponează cu o soluție de urotropină. Avantajul acestui mod de lucru constă în crearea condițiilor de a se obține o combinație sub formă cristalină, care se separă ușor din soluție și se poate ușor spăla. Deasemenea metoda ce propunem față de metodele existente arată aceeași precizie, rapiditate și comoditate de lucru.

#### Principiul metodei

M. S. Jolin a arătat că acidul selenios nu precipită ionul  $Ce^{3+}$  din sarea unui acid mineral ci numai din o soluție de acetat ceros [13]:

S-a constatat că tratînd o soluție de  $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$  cu acid selenios în mediu de urotropină se formează un precipitat gelatinos. Acest precipitat se solvă în  $HCl$  diluat și la cald în urma descompunerii hidrolitice a urotropinei care are loc după reacția:



ionul  $Ce^{3+}$  precipită cantitativ la  $pH = 4-5$  sub formă de  $CeH(SeO_3)_2$ .

## Modul de lucru

Proba de sare ceroasă care conține 0,05—0,1 g ceriu, se diluează la 100—150 cc. cu apă distilată și se adaugă 10 cc. soluție 10% de urotropină. Se precipită la rece cu 20—25 cc. soluție 0,1 molară de acid selenios. Precipitatul gelatinos care se formează se solvă cu HCl diluat, adăugat picătură cu picătură, avînd grijă să nu se adauge în exces. Se încălzește la fierbere și din momentul precipitării se agită soluția. Se lasă să depună precipitatul și se filtrează pe hîrtie de filtru cantitativă Schleicher-Schull cu bandă albastră. Precipitatul de pe pereții paharului se ia cu hîrtie de filtru, sau se solvă cu cîteva picături de HCl dil., se reprecipită ca mai sus și se aduce pe același filtru. Se spală precipitatul pe filtru cu 20—30 cc. soluție 1% urotropină. După uscare se calcinează într-un creuzet de porțelan adus la pondere constantă. Calcinarea se face sub nișe.

S-a folosit o soluție de  $CeCl_3 \cdot 7 H_2O \sim m/10$  al cărei titru în Ce s-a determinat prin precipitare cu acid oxalic și calcinare la oxid.

Rezultatele determinării sînt cuprinse în tabela nr. 2.

Tabel nr. 2

Nr. crt.	g ceriu luat în probă	g $CeO_2$ găsit prin calcinarea $CeH(SeO_3)_2$	g ceriu găsit	E %
1.	0,094017	0,1152	0,093828	-0,2
2.	0,094017	0,1154	0,093935	-0,08
3.	0,094017	0,1151	0,093691	-0,34
4.	0,094017	0,1156	0,094098	+0,07
5.	0,084249	0,1034	0,084167	-0,09
6.	0,084249	0,1032	0,084004	-0,28
7.	0,084249	0,1032	0,084004	-0,28
8.	0,075824	0,0930	0,075702	-0,16
9.	0,075824	0,0932	0,075864	+0,05
10.	0,084249	0,1036	0,084330	+0,09

S-a încercat determinarea cantitativă a ceriului și prin cîntărirea precipitatului ca atare după uscare în etuvă la 110°C, dar rezultatele nu sînt satisfăcătoare din cauza stabilității termice reduse a selenitului.

## Concluzii

În problema cunoașterii seleniților metalici, care este o preocupare a colectivelor noastre, în cercetare, s-au stabilit condițiile de precipitare cantitativă a ionului  $Ce^{3+}$  cu acid selenios în mediu de urotropină, sub formă de  $CeH(SeO_3)_2$  instituindu-se o nouă metodă de determinare gravimetrică a ceriului trivalent prin calcinarea selenitului separat din soluție.

Prin această lucrare s-a lărgit domeniul de utilizare a acidului selenios în problemele analitice.

Catedra de Chimie anorganică și analitică



## BIBLIOGRAFIE

1. Akiyama Tomojuki, Referativnii, Jurnal 1957, 4, p. 248.
2. Berg R., Teitelbaum M., Z. anorg. Chem. 1930, 189, p. 108—110.
3. Ripan R., Vericeanu Ghe., Studii și Cercetări Științifice 1951, 3—4.
4. Simpson, Schumb, J. Am. Soc., 1931, 53, p. 921.
5. Baxter G. P., Daudt H. W., J. Am. Soc. 1908, 30, p. 571.
6. Brinton P. H., James C., J. Am. Soc., 1919, 41, p. 1080—1086.
7. Berg R., Becker E., Zeitsch. für anal. Chem., 1940, 119, p. 1.
8. Gibbs W., Chem. N., 1909, 99, p. 96.
9. Lindeman Th., Hafstad M., Fr., 1927, 70, p. 440
10. Schroder W., Schackmann H., Z. anorg. Chem., 1934, 220, p. 395.
11. Spacu P., Fr., 1936, 104, p. 28.
12. Berg R., Becker E., Zeitsch. für anal. Chem., 1940, 119, p. 1.
13. Jolin M. S., Bull. Soc. Chim. de Paris, 1874, 21, p. 533.

## ПРИМЕНЕНИЕ СЕЛЕНИСТОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ

(Краткое содержание)

Установлено, что трехвалентный церий осаждается селенистой кислотой в уротропиновой среде в виде студенистого осадка. Этот осадок растворяется в разбавленной соляной кислоте и на повышенной температуре, в результате гидролитического разложения уротропина, ион  $Ce^{3+}$  осаждается количественно при  $pH=4-5$  в виде белого кристаллического осадка кислой селенистокислой соли  $CeH(SeO_3)_2$ . Предложен новый весовой метод определения трехвалентного церия прокаливанием селенита.

## L'UTILISATION DE L'ACIDE SÉLÉNIEUX POUR LE DOSAGE DU CÉRIUM TRIVALENT

(Résumé)

On a constaté que le cérium trivalent se précipite avec de l'acide sélénieux dans un milieu d'urotropine sous forme de précipité gélatineux. Ce précipité se dissout dans l'acide chlorhydrique dilué et à chaud; par suite de la décomposition hydrolytique de l'urotropine, l'ion  $Ce^{3+}$  se précipite quantitativement, pour  $pH=4-5$ , sous forme de sélénite acide,  $CeH(SeO_3)_2$ , précipité blanc cristallin; il a été créé en outre une nouvelle méthode de détermination gravimétrique du cérium trivalent par calcination du sélénite.

## STUDIUL ASUPRA SULFAMIDELOR (XIII)

### ASUPRA TITRĂRII DIRECTE ȘI INDIRECTE A SULFAMIDELOR

de

CONST. GH. MACAROVICI și AUREL DORUȚIU

În note anterioare, C. Gh. Macarovici, D. Ceașescu [1] și I. Munteanu [2], au arătat posibilitatea titrării conductometrice a sulfamidelor cu NaOH apos, cu  $HJO_3$  și cu  $AgNO_3$ .

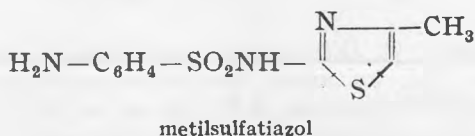
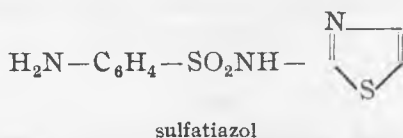
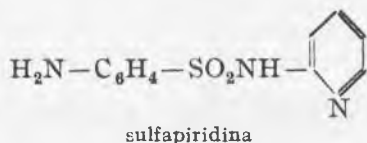
În lucrarea de față, s-a urmărit titrarea volumetrică directă și indirectă a sulfamidelor cu NaOH, cu  $HJO_3$  și cu  $AgNO_3$ , precum și aplicarea acestor metode la controlul sulfamidelor din comprimatele aflate în comerț.

#### I. TITRAREA DIRECTĂ A SULFATIAZOLULUI ȘI METILSULFATIAZOLULUI ÎN SOLUȚIE ALCOOLICĂ CU NaOH APOS

Într-o notă anterioară, C. Gh. Macarovici [1] și D. Ceașescu [1] au arătat că sulfanilamida, ulironul, albucidul, sulfapiridina, sulfatiazolul metilsulfatiazolul și alte sulfamide în soluții alcoolice și acetone, se pot titra conductometric atât cu NaOH cît și cu HCl, deoarece sulfamidele au un caracter amfoter, avînd în molecula lor o funcție bazică (gruparea aminică) și alta acidă (gruparea sulfonamidică). Sulfonamidele menționate, cu acizii tari dau acidhidrați, iar cu hidroxizii alcalini, dau săruri alcaline solubile.

Sulfanilamida nu se poate titra însă volumetric nici cu NaOH nici cu HCl. Încercînd să titrăm sulfanilamida în soluție alcoolică 0,1 m cu NaOH apos n sau 0,1 n în prezență de fenolftaleină, timolftaleină sau galben de alizarină, s-a observat că indicatorii virează foarte curînd, corespunzînd la abia 1—2% sulfamidă. De asemenea, căutînd să aplicăm titrarea în soluție alcoolică cu KOH alcoolic, sau în soluție alcoolică în prezență de aldehidă formică, precum și în soluție acetonică, metode folosite la titrarea amino-acizilor, nu s-a ajuns la rezultate utilizabile, deoarece la sulfanilamidă, în comparație cu funcția aminică, slab bazică, gruparea sulfonamidică este foarte slab acidă.

În schimb, sulfapiridina, sulfatiazolul și metilsulfatiazolul, au o aciditate mai tare decât sulfamilamida, datorită ciclului piridinic sau tiazolic imediat alături de gruparea sulfonamică, la care un atom de hidrogen a fost substituit cu unul din aceste cicluri :



Din această cauză, după cum a arătat încă din anul 1940 W. Iwanova [3], sulfapiridina dizolvată la cald în acetonă în diluție de 0,04 m, se poate titra volumetric cu NaOH în prezență de timolftaleină ca indicator. Acetona blocând funcția aminică chiar în mediu apos, înlătură hidroliza funcției aminice din sulfonamidă.

Dintre sulfamidele menționate mai sus, sulfatiazolul și metilsulfatiazolul se pot titra direct în mediu alcoolic (cca 80% alcool) cu NaOH 0,05 n în prezență de fenolftaleină sau timolftaleină.

Modul de lucru. Cîte 10—25 ml soluții alcoolice (95%) de sulfatiazol sau metilsulfatiazol, se titrează în prezență de fenolftaleină pînă la roz, sau în prezență de timolftaleină pînă la slab albastrui, cu NaOH 0,05 n apos. Ca lichid de spălare se folosește tot alcool (10—20 ml), astfel ca final să nu se ajungă la o concentrație de alcool mai mică de 70—80%, ceea ce ar provoca hidroliza substanței. Din cantitatea de NaOH întrebuițată se scade cantitatea de NaOH consumată de alcool (de ex. 30 ml alcool + + 10 ml apă distilată consumă aproximativ 0,15 ml NaOH 0,05 n în prezență de fenolftaleină). Pentru stabilirea corecției se efectuează o probă în alb : se titrează cu NaOH apos 0,05 n un volum egal de alcool cu cel folosit în lucru, la care se adaugă cantitatea de apă distilată egală cu volumul de NaOH folosit și un număr egal de picături de indicator, pînă ce se ajunge la aceeași culoare ca și la titrarea soluției de sulfamidă.

Lucrînd astfel, s-au obținut rezultate mulțumitoare cu erori de ±1%.

Tabloul 1

## Titrare soluției de sulfatiazol și metilsulfatiazol cu NaOH 0,05 n

Cantitatea de NaOH folosită reprezintă cantitatea consumată de către sulfatiazol, respectiv metilsulfatiazol, după ce s-a scăzut corecția datorită alcoolului.

Nr. crt.	ml soluție sulfatiazol (metilsulfatiazol) luați în lucru	g sulfatiazol (metilsulfatiazol) luate în lucru	ml NaOH folosiți	g sulfatiazol (metilsulfatiazol) găsit	eroare %	indicator	Observații
a) Sulfatiazol							
1.	10	0,06152	4,85	0,06178	+0,04%	fenolftaleină	soluție alcoolică
2.	20	0,12096	9,55	0,1217	+0,6	„	„
3.	20	0,12096	9,60	0,1223	+1,1	„	„
4.	20	0,12096	9,50	0,1210	+0,03	timolftaleină	„
5.	10	0,04014	2,60	0,03979	-0,8	fenolftaleină	soluție acetonică
6.	20	0,08028	5,25	0,08035	+0,08	timolftaleină	„
7.	25	0,14885	9,13	0,1474	-0,9	fenolftaleină	soluție alcoolică
8.	25	0,14885	9,13	0,1474	-0,9	„	„
b) Metilsulfatiazol							
9.	10	0,04966	4,50	0,04935	-0,6	fenolftaleină	soluție alcoolică
10.	10	0,04966	4,50	0,04935	-0,6	„	„
11.	10	0,06046	3,78	0,06102	+0,8	„	„
12.	20	0,12092	7,56	0,12204	+0,8	„	„
13.	10	0,06046	3,68	0,05941	-1,7	„	„
14.	20	0,12092	7,35	0,1110	-1,8	„	„
15.	10	0,05608	4,30	0,05709	+1,7	„	„

La probele nr. 1—4 s-a folosit NaOH 0,05 n cu  $T = 0,001996$   
 „ „ nr. 5—6 și 11—14 „ „ „ cu  $T = 0,002398$   
 „ „ nr. 7—8 „ „ „ cu  $T = 0,002530$   
 „ „ nr. 9—10 „ „ „ cu  $T = 0,001629$   
 „ „ nr. 15 „ „ „ cu  $T = 0,001972$

**Controlul sulfatiazolului și metilsulfatiazolului din pastile  
prin titrare directă cu NaOH**

Se cântărește cantitatea necesară din pulberea de pastile fin mojarată pentru a obține o soluție de cca 0,02 m substanță activă, într-un balon cotoat de 100—250 ml. După adăugare de alcool sau acetonă, se lasă la fierbere 1—2 ore pe baia de apă.

Soluția de sulfamidă obținută, filtrată sau nu, se titrează direct cu NaOH apos, în prezență de fenolftaleină sau timolftaleină, după modul de lucru arătat mai sus. Din cantitatea de NaOH folosită la titrare, se scade corecția de alcool.

Tabloul II

S-au luat în lucru 10–20 ml soluție filtrată de pastile de sulfatiazol, respectiv metilsulfatiazol, cca 0,02 m în alcool 95% și s-au titrat cu NaOH apos 0,05 n.

Nr. crt.	ml soluție sulfatiazol (metilsulfatiazol) luați în lucru	g pulbere pastile sulfatiazol (metilsulfatiazol) luate în lucru	ml NaOH folosiți	g sulfatiazol (metilsulfatiazol) găsit	% sulfatiazol (metilsulfatiazol) găsit	Indicator	Observații
<b>a) Sulfatiazol</b>							
1.	10	0,06682	4,34	0,05462	81,7	fenolftaleină	sol alcool. nefiltrată.
2.	10	0,06682	4,34	0,05462	81,7	„	„
3.	20	0,13166	6,67	0,1077	81,8	„	sol. alcool. filtrată
4.	20	0,13150	6,73	0,10865	82,6	„	„
5.	20	0,13166	6,75	0,10897	82,7	timolftaleină	„
6.	20	0,13166	6,75	0,10897	82,7	„	„
<b>b) Metilsulfatiazol</b>							
7.	10	0,07772	4,85	0,06440	82,8	fenolftaleină	sol. alcool. filtrată
8.	10	0,07772	4,85	0,06440	82,8	„	„
9.	10	0,07772	4,90	0,06506	83,7	timolftaleină	„
10.	10	0,07772	4,90	0,06506	83,7	„	„

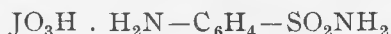
Greutatea medie a pastilelor cca 0,6 g ; după prescripție conține 0,5 g substanță activă (83,4%).

La probele nr. 1–2 și 7–10 s-a folosit NaOH 0,05 n cu  $T = 0,001972$

„ „ nr. 3–6 „ „ NaOH 0,05 n cu  $T = 0,002530$

## II. TITRAREA INDIRECTĂ A SULFANILAMIDEI ÎN SOLUȚIE ALCOOLICĂ CU $\text{HJO}_3$

După cum au arătat C. Gh. Macarovici și I. Munteanu într-o notă anterioară [2], sulfanilamida, sulfatiazolul, metilsulfatiazolul și sulfapiridina, precipită cu  $\text{HJO}_3$  în mediu alcoolic apos. Cu sulfanilamida formează iodathidratul:



Sulfanilamida și sulfatiazolul se pot doza conductometric cu  $\text{HJO}_3$  cu erori cuprinse între  $-2$  și  $-5\%$ .

De asemenea și sulfaguanidina precipită cu  $\text{HJO}_3$ . Precipitate se pot obține și cu acidul periodic, dar precipitatele sînt mai instabile, descompunîndu-se parțial cu separare de iod.

**Modul de lucru.** Sulfanilamida nu se poate titra direct cu  $\text{HJO}_3$  în prezență de indicatori care virează în mediu acid, deoarece schimbarea de culoare se produce la adăugarea de numai 1–2 picături de acid. De aceea s-a procedat la titrarea indirectă a sulfanilamidei în soluție alcoolică, adăugîndu-se un exces de  $\text{HJO}_3$  solvit în alcool apos sau în apă, într-un balon cotate. După completare cu alcool pînă la marcă și filtrarea precipitatului, se titrează excesul de  $\text{HJO}_3$  pe o cotă parte, iodometric cu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , sau acidimetric cu  $\text{NaOH}$  în prezență de fenolftaleină. Titrarea indirectă cu acid iodic se poate aplica numai la sulfanilamidă, al cărui iodat-hidrat este mai greu solubil și cristalin, putîndu-se filtra mai ușor. Iodathidratul sulfatiazolului trece prin hîrtia de filtru și se descompune parțial, iar metilsulfatiazolul precipită numai parțial cu  $\text{HJO}_3$ .

Soluția de acid iodic trebuie să fie recent făcută, imediat înaintea executării titrării sau cel mult din acea zi.

Cele mai bune rezultate s-au obținut la sulfanilamidă în următoarele condiții:

1. Concentrația sulfamidei luată în lucru să nu fie prea mare, pentru o mai rapidă filtrare a precipitatului. S-au luat în lucru cîte 5–10 ml dintr-o soluție alcoolică 95% de sulfanilamidă 0,05 m într-un balon cotate de 50 ml.
2. Precipitarea se face adăugînd în exces și sub agitare  $\text{HJO}_3$  0,1–0,05 m în alcool apos 70–80% sau  $\text{HJO}_3$  m apos. Cantitatea de  $\text{HJO}_3$  să nu fie prea mare (s-a adăugat aproximativ de 2 ori mai mult decît este necesar pentru precipitare), dar nici prea mică, pentru a nu avea erori prea mari la reținerea excesului de acid.
3. Final să nu se ajungă în balonul cotate la o concentrație mai mică în alcool decît 85–90%, precipitatul fiind solubil în apă.
4. Filtrarea se poate face într-un vas uscat sau direct în biuretă cu o hîrtie de filtru avînd porii mai mici decît hîrtia de filtru cu pori medii (bandă albă) și mai mari decît aceea cu pori mici (bandă albastră).

Respectînd condițiile de mai sus, se pot obține rezultate destul de bune, cu erori variînd între  $+1\%$  și  $-2\%$ .

Tabloul III

S-au luat în lucru câte 8—10 ml soluție alcoolică de sulfanilamidă. Retitrarea excesului de  $HJO_3$  s-a făcut cu  $NaOH$  0,05 n în prezență de fenolftaleină.

Nr. crt.	g sulfanilamidă luate în lucru	ml $HJO_3$ adăugați la o probă	Titrul soluției de $HJO_3$	Corespondența ml $HJO_3$ /ml $NaOH$	ml $HJO_3$ reacționați	g sulfanilamidă găsită	Eroare %
a) Titrarea indirectă a sulfanilamidei aproximativ 0,05 m în soluție alcoolică 95% cu $HJO_3$ 0,1—0,05 m în alcool apos 70—80%.							
1.	0,04391	10	0,01605	10/18,25	2,82	0,04433	+0,9
2.	0,04391	20	0,00998	20/22,7	4,41	0,04304	-1,9
3.	0,04391	15	0,01134	10/12,9	3,91	0,04347	-1
4.	0,07228	10	0,02044	10/23,25	3,63	0,07274	+0,69
5.	0,04391	15	0,01134	10/12,9	3,95	0,04390	-0,02
b) Titrarea indirectă a sulfanilamidei în soluție alcoolică 95% cu $HJO_3$ apos 1 m.							
6.	0,07858	1	0,1679	1/19,23	0,48	0,07888	+0,38
7.	0,07858	1	0,17872	1/21,35	0,43	0,07819	-0,49
8.	0,06286	1	0,17112	1/19,6	0,38	0,06238	-0,8
9.	0,06286	1	„	„	0,37	0,06153	-2
10.	0,09219	1	0,19488	1/23,25	0,49	0,09229	+0,1
11.	0,09219	1	„	„	0,48	0,09065	-1,6
12.	0,06453	2	0,09555	1/11,4	0,68	0,06317	-2,1
13.	0,07850	1	0,1479	1/14,2	0,54	0,07730	-1,5

La probele nr. 1—5 s-a folosit  $NaOH$  0,05 n cu  $T = 0,002000$   
 „ „ nr. 6—9 „ „ „ „ cu  $T = 0,001986$   
 „ „ nr. 10—12 „ „ „ „ cu  $T = 0,001906$   
 „ „ nr. 13 „ „ „ „ cu  $T = 0,002370$

#### Controlul sulfanilamidei din pastile prin titrare indirectă cu $HJO_3$

Substanța activă aflată în pastile se aduce în soluție, în același mod cum a fost indicat la titrarea directă cu  $NaOH$ .

Se determină cantitatea de sulfanilamidă prin titrare indirectă cu  $HJO_3$ , respectînd condițiile de lucru arătate mai sus la substanța pură.

Tabloul IV

S-a luat în lucru câte 8–10 ml soluție filtrată de sulfamidă în alcool 95% și s-a precipitat cu  $HJO_3$  în alcool apos 70–80%. Excesul de  $HJO_3$  s-a precipitat cu  $HJO_3$  în alcool apos 70–80%. Excesul du  $HJO_3$  s-a retitrat cu  $NaOH$  0,05 n ( $T = 0,001996$ ).

Nr. crt.	g pulbere de pastile luate în lucru	ml $HJO_3$ adăugați la o probă	Titrul soluției de $HJO_3$	Correspondența ml $HJO_3$ /ml $NaOH$	ml $HJO_3$ reacționați	g sulfanilamidă găsită	% sulfanilamidă găsită
1.	0,11588	1 (apos)	0,2026	1/19,45	0,47	0,09129	78,7
2.	0,14238	10	0,02462	10/28,05	4,66	0,1121	78,7
3.	0,14238	10	0,02462	„	4,66	0,1121	78,7
4.	0,11771	10	0,02035	10/23,15	4,61	0,9250	77,7
5.	0,11771	10	0,02035	10/23,2	4,66	0,09279	78,8
6.	0,11771	10	0,02099	10/23,9	4,57	0,09365	79,5

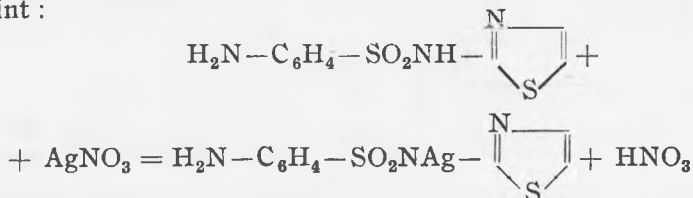
Greutatea medie a unei pastile 0,6 g; după prescripție conține 0,5 g sulfanilamidă (83,4%).

### III. TITRAREA INDIRECTĂ A SULFATIAZOLULUI ȘI METILSULFATIAZOLULUI CU $AgNO_3$

C. G. h. M a c a r o v i c i și D. C e a u ș e s c u au arătat în note anterioare, posibilitatea titrării conductometrice [4] și volumetrică cu indicatori de adsorbție [5] a unor sulfamide în soluție alcoolică cu  $AgNO_3$  apos.

În timp ce sulfanilamida nu precipită direct cu  $AgNO_3$ , ci numai în mediu alcalin, deoarece sarea sa de argint nu se obține decât plecând de la sarea de sodiu respectivă:

$H_2N-C_6H_4-SO_2NHNa + AgNO_3 = H_2N-C_6H_4-SO_2NHAg + NaNO_3$   
sulfatazolul și metilsulfatazolul precipită direct cu  $AgNO_3$  rezultând sarea de argint:



În lucrarea de față s-a urmărit titrarea indirectă cu  $AgNO_3$  numai a sulfatazolului și metilsulfatazolului, deoarece, așa cum s-a arătat, sulfanilamida nu precipită cu  $AgNO_3$  decât în mediu alcalin. Sulfaguanidina nu precipită cu acest reactiv.

S-a urmărit de asemenea controlul sulfatazolului și metilsulfatazolului din pastilele din comerț, prin metoda argentometrică.

Modul de lucru. 10–40 ml soluție alcoolică sau acetonică, aproximativ 0,02 m de sulfatazol sau metilsulfatazol, se precipită într-un balon cotat de



50—100 ml cu un exces cunoscut de  $\text{AgNO}_3$  0,1—0,05n apos. Se completează cu apă distilată pînă la marcă. Completarea cu alcool, acetonă sau soluție de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  dă aceleași rezultate. După filtrarea precipitatului direct în biuretă printr-o hîrtie de filtru cantitativă cu pori medii (bandă albă), se retitrează excesul de  $\text{AgNO}_3$  pe cotă parte cu  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , după metoda Volhard. S-au obținut astfel rezultate mai bune decît prin titrarea argentometrică directă cu indicatori de adsorbție, care dă erori de  $\pm 4\%$ . Erorile de aproximativ  $-1\%$  se datoresc acidului azotic ce rezultă din reacție înainte de filtrare.

Tabloul V

**Titrare indirectă a sulfatiazolului și nesulfatiazolului aproximativ 0,02 m în soluție alcoolică 96% cu  $\text{AgNO}_3$  apos 0,1—0,05 n.**

Nr. crt.	ml sulfatiazol (metil-sulfatiazol) luați în lucru	g sulfatiazol (metil-sulfatiazol) luate în lucru	ml $\text{AgNO}_3$ adăugați	ml $\text{AgNO}_3$ reacționați	g sulfatiazol (metil-sulfatiazol) găsit	Eroare %	Observații
a) Sulfatiazol							
1.	20	0,15868	20	6,14	0,15835	-0,2	Se compl. cu $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1n la 50 ml
2.	20	0,15868	20	6,09	0,15706	-1	„
3.	20	0,15868	40	6,15	0,15861	-0,05	Se completează cu apă la 100 ml
4.	20	0,15868	20	6,05	0,15603	-1,6	Se compl. cu alcool la 50 ml
5.	20	0,15868	20	6,09	0,15706	-1	„
6.	20	0,11908	30	9,45	0,11878	-0,2	Se compl. cu apă la 50 ml
7.	20	0,11908	20	9,43	0,11853	-0,4	Se compl. cu $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1n, la 50 ml
8.	20	0,11908	20	9,43	0,11853	-0,4	„
9.	21	0,12503	30	9,81	0,12331	-1,4	Se compl. cu apă la 50 ml
10.	40	0,23816	50	18,75	0,23568	-1	Se compl. cu apă la 100 ml
b) Metilsulfatiazol							
11.	10	0,04966	20	1,81	0,04925	-0,8	Se compl. cu apă la 50 ml
12.	20	0,12744	20	4,65	0,12652	-0,7	Se compl. cu $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1n la 50 ml
13.	20	0,12744	20	4,65	0,12652	-0,7	„
14.	20	0,13860	20	5,09	0,13849	-0,08	„

La probele nr.1—5 și 11—14 s-a folosit  $\text{AgNO}_3$  0,1n cu  $T = 0,01716$

La 20 ml  $\text{AgNO}_3$  corespund 17,25 ml  $\text{NH}_4\text{SCN}$

La probele nr.6—10 s-a folosit  $\text{AgNO}_3$  0,05 n cu  $T = 0,008365$ .

La 30 ml  $\text{AgNO}_3$  corespund 25,25 ml  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Controlul sulfatiazolului și metilsulfatiazolului din comprimatele atate  
în comerț prin titrare argentometrică indirectă.

Soluția de substanță activă se obține ca și în metodele precedente.  
Se execută dozarea sulfonamidei după metoda argentometrică descrisă.

Tabloul VI

S-au luat în lucru cite 10–40 ml soluție filtrată de sulfatiazol, respectiv metilsulfatiazol, aproximativ 0,02 m în alcool 95% și s-a precipitat cu 20–50 ml  $\text{AgNO}_3$  apos 0,1–0,5 n. Excesul de  $\text{AgNO}_3$  s-a titrat pe cotă parte cu  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Nr. crt.	ml sol. sulfatiazol (metilsulfatiazol) luați în lucru	g pulbere pastile sulfatiazol (metilsulfatiazol) luate în lucru	ml $\text{AgNO}_3$ adăugați	ml $\text{AgNO}_3$ reacționați	g sulfatiazol (metilsulfatiazol) găsit	% sulfatiazol (metilsulfatiazol) găsit	Observații
a) Sulfatiazolii							
1.	20	0,11541	20	3,66	0,09439	81,7	Se completează cu alcool la 50 ml
2.	10	0,05700	20	1,80	0,04642	81,4	„
3.	20	0,13166	20	4,29	0,10785	81,9	Se compl. cu $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1n la 50 ml
4.	20	0,13166	20	4,20	0,10558	80,4	„
5.	20	0,13166	20	4,24	0,10659	80,9	Se completează cu apă la 50 ml
6.	20	0,13166	20	4,27	0,10734	81,5	„
7.	20	0,13166	40	4,20	0,10558	80,4	Se completează cu apă la 100 ml
8.	40	0,26301	50	17,07	0,21456	81,5	„
9.	20	0,13150	30	8,57	0,10770	81,9	Se completează cu apă la 50 ml
10.	20	0,13150	30,35	8,49	0,10672	81,1	„
11.	20	0,13150	20	8,64	0,10860	82,6	Se compl. cu $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1n la 50 ml
b) Metilsulfatiazol							
12.	20	0,15544	20	4,65	0,12652	81,4	Se compl. cu apă și 5 ml $\text{CH}_3\text{COONa}$ la 50 ml
13.	20	0,15544	20	4,65	0,12652	81,4	„
14.	20	0,15544	20	4,70	0,12788	82,2	Se completează cu apă la 50 ml
15.	20	0,15544	40	4,64	0,12625	81,2	Se completează cu apă la 100 ml

La probele nr. 1—2 și 12—15 s-a folosit  $\text{AgNO}_3$  0,1 n cu  $T = 0,01716$ .

La 20 ml  $\text{AgNO}_3$  corespund 17,25 ml  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

La probele nr. 3—7 s-a folosit  $\text{AgNO}_3$  0,1 n cu  $T = 0,1673$ . La 20 ml  $\text{AgNO}_3$  corespund 16,8 ml  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

La probele 8—11 s-a folosit  $\text{AgNO}_3$  0,05 n cu  $T = 0,008365$ . La 30 ml  $\text{AgNO}_3$  corespund 25,25 ml  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Greutatea medie a pastilelor : 0,6 g ; după prescripție conține 0,5 g sulfamidă (83,4%).

## CONCLUZII

1. În lucrarea de față s-a arătat posibilitatea titrării directe a sulfatazoluului și metilsulfatazoluului în soluție alcoolică cu  $\text{NaOH}$  apos.

2. S-a stabilit o metodă indirectă de dozare a sulfanilamidei în soluție alcoolică prin precipitare cu  $\text{HJO}_3$  în soluție alcoolică sau apoasă.

3. S-a stabilit o metodă indirectă de dozare a sulfatazoluului și metilsulfatazoluului în soluții apoase prin precipitare cu  $\text{AgNO}_3$  în soluție apoasă.

4. Toate metodele arătate mai sus s-a aplicat pentru controlul comprimatelor acestor sulfamide care se găsesc în comerț.

Pentru determinării în serie, în general rezultatele sînt bune. Mai puțin bun este metoda indirectă cu acid iodic pentru sulfamidă.

*Catedra de Chimie generală*

## BIBLIOGRAFIE

1. C. Gh. Macarovici și D. Ceaușescu, An. Acad. R.P.R., Ser. Mat., Fizică, Chim. t. II, 849—882 (1949).
2. C. Gh. Macarovici și I. Munteanu, Studii cercetări știint. Ser. I. (Cluj) 1—2, 24—31, (1952).
3. W. Iwanova, Pharmazie J., 1940, nr. 9/10, 28—29; (C. 1941, II, 923).
4. C. Gh. Macarovici și D. Ceaușescu, An. Acad. R.P.R., Ser. Mat., Fizică, Chim. t. II, 899-912 (1949).
5. C. Gh. Macarovici și D. Ceaușescu, An. Acad. R.P.R., Ser. Mat., Fizică, Chim. t. III, 479—488 (1950).

## ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФАМИДОВ. XIII.

К ПРЯМОМУ И КОСВЕННОМУ ТИТРОВАНИЮ СУЛЬФАМИДОВ

*(Краткое содержание)*

Авторами изучены прямое и косвенное объемные титрования сульфамидов посредством  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HIO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$ , применяя эти методы к проверке продажных сульфамидов.

1. Установлены условия прямого титрования сульфатиазола и метилсульфатиазола в спиртовой среде (около 80% спирта) водным раствором NaOH в присутствии фенолфталеина или тимолфталеина. Как в случае чистых веществ, так и в случае продажных таблеток, получены удовлетворительные результаты, с ошибкой  $\pm 1\%$  (табл. I и II).

2. Установлены условия косвенного титрования посредством  $\text{HIO}_3$  сульфамида, осаждающегося в спиртовой среде в виде иодат-гидрата. Ошибка титрования  $[+1 - (-2\%)]$  табл. III и IV.

3. Установлены также условия косвенного титрования сульфатиазола и метилсульфатиазола посредством  $\text{AgNO}_3$  которые осаждаются в виде осадков, указанных на стр. 121. Ошибка титрования около  $-1\%$  (табл. V и VI).

Косвенные титрования посредством  $\text{AgNO}_3$  производятся в спиртовых или ацетоновых растворах сульфамида. В порции раствора оттитровывается избыток  $\text{AgNO}_3$  по методу Фольгарда.

## RECHERCHES SUR LES SULFAMIDES (XIII).

### SUR LE TITRAGE DIRECT ET INDIRECT DES SULFAMIDES

#### (Résumé)

Les auteurs sont parvenus à effectuer le titrage volumétrique direct et indirect des sulfamides avec NaOH,  $\text{HIO}_3$  et  $\text{AgNO}_3$ , appliquant ces méthodes au contrôle des sulfamides qui se trouvent dans le commerce.

1. On a établi les conditions de titrage direct du sulfathiazol et du méthylsulfathiazol en milieu alcoolique (env. 80% d'alcool) avec NaOH aqueux en présence de phénolphthaléine ou de thymolphthaléine. Aussi bien avec les comprimés du commerce qu'avec les substances pures, on a obtenu des résultats satisfaisants, avec une erreur de  $\pm 1\%$  (tableaux I et II).

2. On a établi les conditions de titrage indirect au  $\text{HIO}_3$  du sulfamide, lequel se précipite en milieu alcoolique sous forme de iodate-hydrate. Les erreurs sont comprises entre +1 et  $-2\%$  (tableaux III et IV).

3. De même on a établi les conditions de titrage indirect avec  $\text{AgNO}_3$  du sulfathiazol et du méthylsulfathiazol, qui donnent des précipités de la forme de ceux indiqués page 121. L'erreur de titrage est d'environ  $-1\%$  (tableaux V et VI).

Les titrages indirects avec  $\text{AgNO}_3$  se font en solutions alcooliques ou acétoniques de sulfamides. Sur la partie aliquote on retitre l'excès de  $\text{AgNO}_3$  d'après la méthode Volhard.

The first part of the paper is devoted to a general consideration of the problem, and to a discussion of the various methods which have been proposed for its solution. It is shown that the problem is one of the greatest importance, and that it has attracted the attention of many of the most distinguished mathematicians of the present age. The author then proceeds to give a detailed account of his own method, which he claims to be the most general and the most powerful of any yet proposed. He then applies his method to the solution of the problem of the motion of a rigid body, and shows that it leads to results which are in perfect agreement with those obtained by the methods of Lagrange and Hamilton.

The second part of the paper is devoted to a detailed account of the author's method, and to a discussion of its various applications. It is shown that the method is applicable to a wide range of problems, and that it leads to results which are in perfect agreement with those obtained by the methods of Lagrange and Hamilton. The author then applies his method to the solution of the problem of the motion of a rigid body, and shows that it leads to results which are in perfect agreement with those obtained by the methods of Lagrange and Hamilton.

# METODE RAPIDE DE ANALIZĂ

## NOTA I. O NOUĂ METODĂ PENTRU ANALIZA RAPIDĂ A SILICAȚILOR

de

CANDIN LITEANU și SIMION BRAN

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „V. Babeș” și „Bolyai”  
din Cluj, din 25—28 mai 1958*

Fără îndoială că analiza chimică a silicaților constituie una dintre problemele importante ale chimiei analitice. Pentru industrie în special, de mare actualitate sînt metodele rapide de analiză. Așa se și explică apariția în publicațiile de specialitate a unei serii de metode rapide pentru analiza acestor deosebit de importante materii prime sau fabricate [1,2,3,4,5,6, etc].

În cele ce urmează se descrie o nouă metodă rapidă, care se bazează pe insolubilizarea rapidă a silicei cu glicerină [7] și pe determinarea volumetric-complexometrică a fierului, aluminiului, calciului și magneziului. Titanul se determină colorimetric cu apă oxigenată.

### MODUL DE LUCRU

#### 1. Determinarea $SiO_2$

1 g substanță fin pulverizată se dezagregă, prin topire într-un creuzet de platină, cu 7—8 g amestec de carbonați alcalini sau carbonat de sodiu anhidru.

Pentru ca topitura să fie scoasă ușor din creuzet, acesta este răcit brusc, după ce topirea s-a întărit și creuzetul nu mai este roșu, într-un vas cu apă distilată (în felul acesta creuzetul nu se deformează). Topitura se trece cantitativ într-o capsulă de porțelan cu apă distilată.

În continuare pentru insolubilizarea rapidă a silicei se lucrează în modul următor [7].

Topiturii macerate i se adaugă HCl de 37% pînă la slab acid,  $pH = 2-3$  (nu se acidulează prea puternic).

Soluția se evaporă pe baia de apă pînă la consistența solidă, se adaugă 15 ml glicerină, se încălzește pe sita de asbest, agitînd ușor cu un termometru,

pînă la 160—170° C; se ține la această temperatură 3—5 minute. Cînd soluția începe să se închidă la culoare (înegrire) se ia de pe foc. După răcire se adaugă 2—3 ml HCl conc. și 30 ml apă fierbinte, se agită și se filtrează la trompă pe o pîlnie Büchner prin hîrtie de filtru bandă albastră (hîrtia se întinde pe pereții pîlniei).

Se spală de 5—6 ori cu o soluție caldă de HCl 5% și la urmă de 4 ori cu apă fierbinte. Filtratul (a) se prinde într-un balon cotate de 250 ml.

Filtrul împreună cu precipitatul de acid silicic se arde, apoi se calcinează și se cîntărește. Se evaporă cu HF și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se calcinează și iar se cîntărește. Prin diferență se determină SiO<sub>2</sub>:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100$$

G = greutatea substanței luate pentru determinare, în grame.

G<sub>1</sub> = greutatea bioxidului de siliciu cu impurități, în grame.

G<sub>2</sub> = greutatea impurităților obținute după volatilizarea bioxidului de siliciu, în grame.

Reziduul din cruzetul de platină, rămas după volatilizarea bioxidului de siliciu, se amestecă cu 2 g de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, se dezagregă prin topire, se dizolvă în apă caldă și puțin HCl și se adaugă la filtratul (a).

Insolubilizarea acidului silicic cu glicerină la 160—170°C are următoarele avantaje:

- se face repede și complet;
- precipitatul de acid silicic este afinat și ușor de filtrat și spălat;
- reziduul după evaporarea cu HF și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> este foarte redus, neglijabil, deoarece cationii prezenți nu sînt coprecipitați, fiind complexați de glicerină;
- precipitatul, prin calcinare, se aduce ușor la greutate constantă.

## 2. Determinarea Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Într-o cotă parte, mai mare-100 ml, din filtratul (a) de la insolubilizarea silicei, fierul, aluminiul și titanul se precipită ca hidroxizi cu urotropină. În acest scop soluția se neutralizează cu NaOH pînă cînd precipitatul format se redizolvă mai greu. Se adaugă 10 ml dintr-o soluție 10% de urotropină și se aduce la fierbere. Precipitatul de hidroxizi, după ce s-a așezat, se filtrează prin hîrtie de filtru bandă neagră, filtratul (b) prinzîndu-se într-un balon cotate de 250 ml. Se spală cu o soluție fierbinte 0,5% de urotropină, apoi precipitatul de hidroxizi se dizolvă cu HCl 1:1 sau cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:3 dacă se dozează și titanul colorimetric. Soluția se prinde într-un balon cotate de 250 ml, filtratul (c).

În 100 ml din filtratul (c) se determină Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, după ce soluția se neutralizează cu NaOH pînă cînd precipitatul de hidroxizi se dizolvă greu (pH ~ 2),

prin titrarea  $\text{Fe}^{3+}$  cu o soluție  $10^{-2}$  m de complexon III în prezență de 2–3 ml acid sulfosalicilic 1%, pînă cînd culoarea trece de la violaceu la galben [8].

1 ml complexon III  $10^{-2}$  m corespunde la 0,0007984 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,0007984 \cdot V \cdot 6,25}{g} \cdot 100$$

V = volumul soluției de complexon III  $10^{-2}$  m folosit la titrare, în ml.

g = greutatea substanței luată pentru analiză, în grame.

Obs. Fierul se poate doza, în aceleași condiții, în 100 ml din filtratul (a); în acest caz:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,0007984 \cdot V \cdot 2,5}{g} \cdot 100$$

### 3. Determinarea $\text{TiO}_2$ [9]

50 ml soluție sulfurică din filtratul (c) se introduce într-un cilindru gradat de 100 ml din sticlă incoloră și cu dop rodat. Se adaugă acid fosforic picătură cu picătură, pînă cînd soluția se decolorează, și apoi 2–3 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%.

În alt cilindru gradat identic cu primul, se introduc 1 ml acid clorhidric, 49 ml apă, atîtea picături de acid fosforic cîte s-au pus în primul cilindru și 2 ... 3 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%.

Se adaugă picătură cu picătură, dintr-o biuretă, soluție etalon de bioxid de titan pînă cînd se obține o colorație identică cu cea din primul cilindru.

1 ml soluție etalon de bioxid de titan corespunde la 0,00019 bioxid de titan.

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{0,0001 \cdot V \cdot 12,5}{g} \cdot 100$$

V = volumul soluției etalon de  $\text{TiO}_2$ , în grame.

g = greutatea substanței luată pentru analiză, în grame.

### 4. Determinarea $\text{Al}_2\text{O}_3$

În soluția în care s-a titrat  $\text{Fe}^{3+}$  se poate titra complexometric suma  $\text{Al}^{3+} + \text{Ti}^{4+}$  după una din metodele:

a) Se adaugă soluției un exces de complexon III  $5 \cdot 10^{-2}$  m, se aduce la pH ~ 5 cu o soluție tampon de acetat de sodiu și acid acetic (450 ml acid acetic 1 m + 500 ml acetat de sodiu 1 m), se aduce la fierbere scurt timp (1 minut) și după răcire de aduce la pH = 7–8 cu o soluție tampon de amoniac și clorură de amoniac (500 ml soluție amoniac  $2 \cdot 10^{-2}$  m + 500 ml soluție  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2m). Excesul de complexon III se retitreză rapid cu o soluție de  $\text{ZnSO}_4$   $5 \cdot 10^{-2}$  m în prezență de negru eriocrom T pînă ce culoarea trece de la albastru la roșu [10].



1 ml complexon III  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  corespunde la  $0,0025485 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ , respectiv la  $0,003995 \text{ g TiO}_2$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,0025485 \cdot V_1 - (V_2 + V_3)6,25}{g} \cdot 100$$

$V_1$  = volumul soluției de complexon III  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  adăugat inițial în ml

$V_2$  = volumul soluției de  $\text{ZmSO}_4$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  folosit la retitrarea excesului de complexon, în ml

$V_3$  = volumul soluției de complexon III  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , în ml corespunzător  $\text{TiO}_2$  și care se calculează după formula :

$$V_3 = \frac{\% \text{ TiO}_2 \cdot g}{6,25 \cdot 100 \cdot 0,003995}$$

$g$  = greutatea substanței luate pentru analiză, în grame.

b) Se adaugă soluției un exces de complexon III  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , se aduce la  $\text{pH} \sim 5$  cu soluția tampon de acetat și acid acetic, se fierbe scurt timp și după răcire ( $20^\circ \text{ C}$ ) se titrează cu o soluție  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m FeCl}_3$  în prezență de 2–3 ml acid sulfosalicilic 1% ca indicator ; culoarea trece de la galben la violaceu.

Pentru ca  $\text{pH}$ -ul soluției în decursul titrării cu  $\text{FeCl}_3$  să nu scadă sub 4, se adaugă la nevoie amestec tampon, iar soluția de  $\text{FeCl}_3$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  se prepară cu amestec tampon acid acetic acetat pentru ca să aibă  $\text{pH} \sim 2,5$ .

Titulul soluției de  $\text{FeCl}_3$  se stabilește pe cale gravimetrică, ca  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  prin calcinarea  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  rezultat la precipitarea soluției de  $\text{FeCl}_3$  cu amoniac.

Titulul soluțiilor de complexon III se stabilește cu  $\text{FeCl}$  în același condiții de lucru ca la titrarea fierului (punctul 2).

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,0025485 \cdot V_1 - (V_2 + V_3) \cdot 6,25}{g} \cdot 100$$

$V_1$  = volumul soluției de complexon III  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  adăugat inițial în ml

$V_2$  = volumul soluției de  $\text{FeCl}_3$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  folosit la retitrarea exesului de complexon, în ml

$V_3$  = volumul soluției de complexon III  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , în ml, corespunzător  $\text{TiO}_2$ , se calculează după formula :

$$V_3 = \frac{\% \text{ TiO}_2 \cdot g}{6,25 \cdot 100 \cdot 0,003995}$$

$g$  = greutatea substanței luată pentru analiză, în grame.

## 5. Dozarea $\text{CaO}$

În 100 ml soluție din filtratul de la precipitarea cu urotropină, filtratul (b), se adaugă 10 ml  $\text{NaOH}$  1 n ( $\text{pH} \sim 13$ ) și se titrează  $\text{Ca}^{2+}$  cu complexon III  $10^{-2} \text{ m}$  în prezență de murexid (0,3 g dintr-un amestec de 1 p indicator + 100 p  $\text{NaCl}$ ), pînă ce culoarea trece de la roșu la violet [11].

1 ml complexon  $10^{-2}m$  corespunde la 0,0005608 g CaO.

$$\% \text{ CaO} = \frac{0,0005608 \cdot V \cdot 6,25}{g} \times 100$$

V = volumul soluției de complexon  $10^{-2}m$  folosit la titrare, în ml

g = greutatea substanței luate pentru analiză, în grame.

### 6. Dozarea MgO

100 ml soluție din filtratul (b) se aduc la pH  $\sim 10$  cu amestec tampon amoniac + clorură de amoniu (70 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 570 ml amoniac cu  $d=0,90$ ; se aduce apoi cu apă la un litru) și apoi se titrează suma  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  cu complexon III  $10^{-2}m$  în prezență de negru eriocrom T. Culoarea indicatorului trece de la roșu-violet la albastru curat [12].

1 ml complexon  $10^{-2} m$  corespunde la 0,0004032 g MgO

$$\% \text{ MgO} = \frac{0,0004032 \cdot (V_1 - V_2)}{g} \cdot 100$$

$V_1$  = volumul soluției de complexon III  $10^{-2} m$  consumat la titrarea în prezență de negru eriocrom T, în ml

$V_2$  = volumul soluției de complexon III  $10^{-2} m$  consumat la titrarea  $\text{Ca}^{2+}$  (în prezență de murexid)

g = greutatea substanței luate pentru analiză în grame.

Pentru determinarea și a calciului în această probă (indicator eriocrom negru T), este necesară și prezența magneziului. De aceea în caz contrar sau în cazul în care se găsește în cantități prea mici, probei de titrat i se adaugă 1 ml dintr-o soluție  $10^{-1} m$  de complexonat de magneziu,  $\text{MgY}^{2-}$ . (Soluția de complexonat de magneziu  $10^{-1} m$  se prepară prin amestecarea în volume egale a unei soluții  $2 \cdot 10^{-1} m$  de  $\text{MgCl}_2$  cu o soluție  $2 \cdot 10^{-1} m$  de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ . O porțiune — 2—3 ml — din soluția astfel obținută, la pH  $\sim 10$ , în prezență de puțin negru eriocrom T trebuie să nu fie nici roșie — exces de  $\text{Mg}^{2+}$ , nici albastră — exces de complexon III. În caz contrar se adaugă în picături fie complexon III, fie  $\text{MgCl}_2$ , controlându-se evident pe porțiuni aparte).

Metoda descrisă a fost verificată atât pe amestecuri sintetice, conform datelor din tabelul nr. 1 cât și pe silicați de diferite proveniențe, conform datelor din tabelul nr. 2.

**Observație.** Volumul soluțiilor cu care se lucrează (cote părți a filtratelor la balon cotat), depind evident de natura silicatului, respectiv de proporția componentelor ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , CaO și MgO) substanței de analizat.

Tabelul nr. 1

După STAS 166-54	Metoda cu glicerina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TiO <sub>2</sub>		CaO		MgO	
SiO <sub>2</sub> rest HF mg	SiO <sub>2</sub> rest HF mg	luat mg	găsit mg	luat mg	găsit mg	luat mg	găsit mg	luat mg	găsit mg	luat mg	găsit mg
523,1 5,1	522,5 1,5	318,0	310,0	4,0	4,0	8,0	8,1	5,6	5,1	2,0	1,9
524,7 5,1	522,9 2,2	—	319,8	—	4,4	—	8,2	—	5,5	—	1,9
524,2 5,0	521,4 2,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
746,3 4,7	745,6 2,6	106,0	106,0	16,0	16,2	4,0	4,3	2,8	2,7	4,0	3,4
747,8 5,3	744,0 1,6	—	105,5	—	16,1	—	4,1	—	2,4	—	3,9

Tabelul nr. 2

Silicatul	Metoda de analiză	P.C. %	SiO <sub>2</sub> %	Rest evap. cu HF %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	CaO %	MgO %
Caolin de Aghireș	STAS 166-54	11,08	54,06	0,74	32,29	1,33	0,15	1,18	0,29
		11,07	54,10	1,04	32,17	1,30	0,17	1,07	0,26
	propusă	11,14	54,08	0,28	32,76	1,18	0,17	1,16	0,26
		11,15	53,92	0,32	32,07	1,24	0,19	1,26	0,20
Bentonită de Valea Chioarului	STAS 166-54	4,09	73,79	0,77	14,12	1,69	0,22	1,95	2,76
		4,06	73,61	1,79	13,53	1,72	0,24	2,10	3,03
	propusă	4,09	73,36	0,31	14,01	1,56	0,27	2,10	2,93
		4,11	73,56	0,38	14,07	1,59	0,26	2,23	2,65
Feldspat Muntele Rece	STAS 166-54	0,62	64,81	1,41	20,17	0,40	nus-a dat	1,48	0,30
		0,62	64,59	1,54	20,09	0,41	—	1,52	0,19
	propusă	0,62	64,97	0,26	20,33	0,38	—	1,38	0,20
		0,63	64,97	0,29	20,00	0,36	—	1,40	0,25

## CONCLUZII

Se descrie o nouă metodă de analiză a silicaților mult mai rapidă decât cea clasică. Durata analizei este redusă atât de mult din următoarele motive:

1. Rapida insolubilizare a silicei.

2. Precipitarea omogenă cu urotropină a hidroxizilor de fier, aluminiu și titan care prezintă următoarele avantaje:

- este completă
- filtrarea și spălarea se face ușor,
- separarea de calciu și magneziu după o singură operație fiind practic totală, la separarea prin precipitarea omogenă, coprecipitarea este practic înlăturată.

3. Determinarea aluminiului volumetric.

4. Determinarea volumetrică a fierului direct în soluție, ne mai fiind necesară topirea  $R_2O_3$  cu pirosulfat.

5. Din cauza conținutului scăzut în săruri de amoniu, deoarece  $R_2O_3$  s-a precipitat cu urotropină, pentru dozarea complexometrică a  $Ca^{2+}$  în prezență de murexid nu mai este necesară fierberea îndelungată cu NaOH pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu.

6. Dozarea directă a calciului în prezența magneziului, respectiv dozarea directă a magneziului în prezența calciului.

7. Pentru o exactitate mai puțin riguroasă, din cauza coprecipitării neglijabile a cationilor prezenți de către gelul de acid silicic, evaporarea silicei cu HF nu mai este necesară.

Din experiența noastră reiese că durata unei analize de argilă — una probă, deci una cântărire — fără determinarea alcaliilor ( $Na_2O$  și  $K_2O$ ), este în medie de 8 ore.

Pentru lucru în serie de 6 probe, deci 6 cântăriri, durata analizelor este de aproximativ 20 ore, adică aproximativ 3,5, ore pentru o probă — 1 cântărire.

*Catedra de Chimie anorganică și analitică*

și

*Întreprinderea minieră Cluj*

#### BIBLIOGRAFIE

1. F. Hagemann, H. Zoellner, Ber. dtsh. keram. Ges. **29**, 68 (1952).
2. A. Herman, O. Sedlackova, Chem. Zvesti, **10**, 375 (1956)
3. V. Patrovsky, M. Huka, Collect. **22**, 37 (1957).
4. J. Joshimura, H. Waki, Jap. Analyst, **6**, 362 (1957).
5. I. A. Voinovici, Chimie analytique, [4] **39**, 454 (1957).
6. J. P. Riley, Anal. Chim. Acta, **19**, 413 (1958).
7. C. Liteanu, Gh. Rusu, C. Strusievici, Studii și cercetări de Chimie, **3**, 35 (1955).
8. P. Wehber, Z. anal. Chem. **158**, 329 (1957).
9. A. Weller, Ber. dtsh. chem. Ges., **15**, 2592 (1882).
10. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II. Auflage, Stuttgart (1956), 83.
11. R. D. Bond, B. M. Tucker, Chem. and Industry, 1236, (1954).
12. J. Banks, Analyst, **77**, 484 (1952).

## БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

## I. НОВЫЙ МЕТОД БЫСТРОГО АНАЛИЗА СИЛИКАТОВ

*(Краткое содержание)*

Описан новый метод быстрого анализа силикатов. В основе метода лежит то, что кремнезем делается нерастворимым с помощью глицерина (7), а железо, алюминий, калий и магний определяется объемным комплексометрическим методом. Титан определяется колориметрически перекисью водорода. Ход анализа следующий: 1 г хорошо растертого вещества разлагается обычным способом посредством  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Расплав растворяется в воде, нейтрализуется соляной кислотой, а затем pH доводится до  $\text{pH} \sim 2-3$ . Для того, чтобы сделать кремнезем нерастворимым, используется глицериновый метод (7). Ввиду этого испаряется почти до сухого, прибавляются 15—20 мл глицерина и нагревается до  $170^\circ$  электрической плитой или на бане с ситом, непрерывно перемешивая до  $170^\circ$ . После охлаждения прибавляются 2 мл концентрированной соляной кислоты и 30 мл горячей воды. Фильтруется в вакууме через бамагу с синей лентой. Бумага натягивается на стенку воронки. Промывается 5—6 раз теплым 5%-ным раствором  $\text{HCl}$ , затем 4 раза горячей всдой. Фильтрат собирается в мерной колбе.

Фильтр с осадком кремневой кислоты сжигается, а потом прокаливается взвешивается. Испаряется с  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Остаток после испарения с  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обычно небольшой (меньше, чем в случае, когда кремнезем делается нерастворимым посредством перхлорной кислоты) вследствие комплексования присутствующих катионов глицерина. Таким образом, в случае менее претенциозных анализов, можно оказаться от выпаривания кремнезема.

В части фильтрата, полученного при переведении кремнезема в нерастворимый вид, осаждается железо, алюминий и титан 10%-ным раствором уротропина. Осадок, содержащий гидроксиды, промывается 0,5%-ным раствором уротропина. Кальций и магний растворяются.

Осадок гидроксидов растворяется в  $\text{HCl}$  1:1 или же  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:3 в случае колориметрического определения титана посредством  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Железо титруется в образце при  $\text{pH} \sim 2$  комплексоном III в присутствии сульфосалициловой кислоты, а затем в том же образце определяется сумма алюминий+титан С этой целью прибавляется (к тому же образцу) избыток комплексона III, pH раствора доводится до  $\text{pH} \sim 5$ , кипятится минуту и после охлаждения титруется избыток комплексона III посредством  $\text{FeCl}_3$  в присутствии сульфосалициловой кислоты (вираж от желтого к красному). Избыток комплексона может быть титрован и хлористым циклом при  $\text{pH} = 7-8$  в присутствии эриохромчерного Т (вираж от синего к красному).

Титан определяется колориметрически посредством  $\text{H}_2\text{O}_2$  в другом образце сернокислого раствора.

В образце фильтрата от разделения осажденных уротропином гидроксидов определяется сумма магний+кальций посредством титро-

вания комплексом III при  $\text{pH} \sim 10$ , в присутствии эриохромчерного Т (вираж от красного к синему). В другом образце определяется кальций посредством титрования комплексом III при  $\text{pH} \sim 13$  в присутствии мурексида (вираж от красного к синефиолетовому).

Продолжительность анализа (одно взвешивание) не превышает 8 часов, по сравнению с 40 часами по классическому методу. В случае серийных анализов с 6 образцами (6 взвешиваний) продолжительность анализа не превышает 20 часов, то-есть около 3,5 часов на образец.

Конечно, объем обработанных растворов (образцов) зависит от анализируемых силикатов, то-есть от содержания различных их компонентов.

## MÉTODES RAPIDES D'ANALYSE

### NOTE I. UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR L'ANALYSE DES SILICATES

#### (Résumé)

On décrit une nouvelle méthode pour l'analyse rapide des silicates. La base de la méthode est constituée par l'insolubilisation rapide de la silice avec la glycérine (7) et la détermination volumétrique-complexométrique du fer, de l'aluminium, du calcium et du magnésium. Le titane se détermine colorimétriquement à l'eau oxygénée. La marche de l'analyse est la suivante: 1 g de substance finement pulvérisée se désagrège, comme l'on sait, au  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le résultat est repris à l'eau, neutralisé au HCl et amené finalement au pH 2—3. Pour l'insolubilisation de la silice on emploie la méthode à la glycérine (7). À cette fin on fait évaporer approximativement à sec, on ajoute 15—20 ml de glycérine et l'on chauffe au réchaud électrique ou au bain avec tamis, en agitant sans cesse, jusqu'à  $170^\circ$ . Après refroidissement on ajoute 2 ml de HCl conc. et 30 ml d'eau bouillante. On filtre à la trompe à travers du papier bande bleu; le papier est étendu sur les parois de l'entonnoir. On lave 5 ou 6 fois avec une solution chaude de HCl 5% et, ensuite 4 fois à l'eau bouillante. Le filtrat est recueilli dans un ballon coté.

On brûle le filtre avec le précipité d'acide silicique, puis on calcine et l'on pèse. On évapore avec HF et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Le résidu de l'évaporation avec HF et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est en général faible (plus réduit que dans le cas d'insolubilisation à l'acide perchlorique) à cause de la complexation des cations présents par la glycérine. C'est pourquoi, pour les analyses moins exigeantes, on peut renoncer à l'évaporation de la silice.

Dans une quote-part du filtrat de l'insolubilisation de la silice on précipite le fer, l'aluminium et le titane avec une solution d'urotropine à 10%. Le précipité d'hydroxydes est lavé avec une solution d'urotropine à 0,50%, le calcium et le magnésium passent dans la solution.

Le précipité d'hydroxydes se dissout soit dans HCl 1 : 1, soit dans  $H_2SO_4$  1 : 3 dans le cas de détermination colorimétrique, avec  $H_2O_2$ , du titane également.

Le fer est titré dans une quote-part à pH  $\sim 2$  avec du complexon III en présence d'acide sulfosalicylique; ensuite, sur le même essai, on détermine la somme aluminium + titane. A cette fin on ajoute un excès de complexon III, on amène au pH  $\sim 5$ , on fait bouillir une minute et, après refroidissement, on titre l'excès de complexon avec  $FeCl_3$ , en présence d'acide sulfosalicylique (virage du jaune au rouge), ou de tiron (virage du jaune au bleu). L'excès de complexon peut aussi être titré avec  $ZnCl_2$  à pH = 7—8 en présence de noir ériochrome T (virage du bleu au rouge).

Le titane se détermine colorimétriquement avec  $H_2O_2$  mis à part dans une autre quote-part de la solution sulfurique.

Dans une quote-part du filtrat provenant de la séparation des hydroxydes précipités à l'urotropine, on dose la somme magnésium + calcium par titrage au complexon III à pH  $\sim 10$ , en présence de noir ériochrome T (virage du rouge au bleu). Dans une autre quote-part on dose le calcium par titrage au complexon III à pH  $\sim 13$  en présence de murexide (virage du rouge au bleu violet).

La durée d'une analyse (une pesée) ne dépasse pas 8 heures, au lieu des 40 heures réclamées par la méthode classique. Pour le travail en série sur 6 essais (6 pesées), la durée d'une analyse ne dépasse pas 20 heures, soit approximativement 3,5 heures pour un essai.

Il est vrai que le volume des diverses solutions avec lesquelles on travaille (quotes-parts) dépend de la nature du silicate analysé, c'est à-dire du contenu de ses divers composants.

## METODE RAPIDE DE ANALIZĂ

### NOTA II. DETERMINAREA GRADULUI DE SULFATARE AL ULEIURILOR SULFATATE

de

CANDIN LIŢEANU și LADISLAU ELŐPATAKI

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș”  
și „Bolyai” din Cluj, din 25—28 mai 1958*

Uleiurile sulfatate sînt compuși esterici ai uleiurilor vegetale sau animale, ce se formează prin tratarea lor cu acid sulfuric concentrat în condiții determinate.

Acidul sulfuric se adăunează la dubla legătură :



sau esterifică parțial grupele hidroxilice :



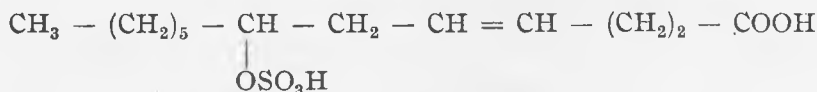
Uleiurile sulfatate se deosebesc de uleiurile sulfonate conținînd acizi sulfonici prin faptul că sub acțiunea acizilor, la fierbere, esterii acidului sulfuric se scindează prin formarea de acid sulfuric și acizi grași liberi.

Gradul de sulfatare exprimă cantitatea de acizi grași sulfatați, raportată la cantitatea totală de acizi grași, presupunînd că acidul sulfuric legat de compușii organici există sub formă de monoester sulfuric [1]. Exprimarea acidului sulfuric se face în  $\text{SO}_3$  iar a acizilor grași în acid ricinoleic, în cazul uleiului de ricin, iar pentru celelalte uleiuri, în acid oleic.

Principial, gradul de sulfatare se determină în felul următor: o cantitate determinată de ulei se tratează la fierbere cu acid clorhidric și acizii grași formați se separă cu un dizolvant adecuat ; după spălare, din soluția apoasă se determină apoi gravimetric acidul sulfuric rezultat, sub formă de sulfat de bariu. Sulfatul de bariu obținut se recalculează în procente  $\text{SO}_3$  raportate la cantitatea de ulei luat în analiză, obținîndu-se astfel procente de  $\text{SO}_3$  total.



O altă cantitate de ulei se tratează direct cu dizolvanți, se separă partea uleioasă, și în partea apoasă se determină, tot gravimetric, acidul sulfuric. Din sulfatul de bariu obținut, exprimat în  $\text{SO}_3$  și raportat la cantitatea de ulei cântărit, rezultă conținutul de  $\text{SO}_3$  liber. Diferența între conținutul de  $\text{SO}_3$  total și  $\text{SO}_3$  liber reprezintă conținutul (în %) de  $\text{SO}_3$  legat. Separat se determină conținutul total de materii grase. Din datele obținute se calculează gradul de sulfatare, considerînd că în cazul acidului ricinoleic, de exemplu, se formează monoesterul de următoarea constituție :



Metoda ce se va descrie este o metodă rapidă, volumetrică care scurtează mult durata determinărilor. Principial se lucrează ca și mai sus cu diferența că acidul sulfuric se determină complexometric [2].

*Determinarea conținutului de  $\text{SO}_3$  total.* Se cântărește prin diferență la o balanță analitică, într-un Erlenmayer, aproximativ 2 g ulei, se adaugă 40 ml apă și 40 ml HCl conc. și se fierbe aproximativ 30 minute pînă ce toată cantitatea de materii grase se adună la suprafața lichidului. După răcire se trece totul într-o pîlnie de separare și se extrage de două ori cu cîte 10 ml eter etilic. Se separă stratul apos și se spală partea eterică cu apă, pînă ce apele de spălare nu mai au reacție acidă. Apele de spălare se unesc (aproximativ 400 ml) și se tratează la cald cu 25 ml soluție de  $\text{BaCl}_2$ , aproximativ  $2 \cdot 10^{-1}$  m. După o variantă se filtrează și se aduce la 1000 ml într-un balon cotat, după cealaltă, se lucrează fără filtrare. (În tabela 1, variantele fără filtrare sînt notate cu o stea.)

Din această soluție se iau 50 ml într-un vas Erlenmayer, se neutrealizează cu NaOH 20% pînă la pH 5—8 (pentru a evita folosirea unui indicator care ar deranja la titrare virajul, se iau separat 50 ml soluție și se neutralizează cu NaOH 20% în prezența fenolftaleinei; la neutralizare se folosește cu 4—5 picături mai puțin hidroxid de sodiu decît cantitatea folosită în operația auxiliară). Se adaugă 20 ml complexonat de zinc  $5 \cdot 10^{-2}$  m, 1 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 m, 3—4 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrat (25%), un vîrf de cuțit de indicator eriocrom negru T (dilat cu NaCl 1 : 500) și se titrează cu complexon III  $10^{-2}$  m pînă la virajul culorii de la roșu la albastru.

*Determinarea conținutului de  $\text{SO}_3$  liber.* Se cântărește la balanța analitică o cantitate de aproximativ 7,5 g ulei sulfatat și se introduce într-o pîlnie de separare. Se adaugă un amestec de 10 ml eter etilic și 15 ml alcool amilic, peste care se adaugă 10 ml soluție saturată de NaCl (liberă de sulfat). Se agită, se separă stratul apos și se mai spală de trei ori cu cîte 10 ml soluție saturată de NaCl. Se unesc extractele apoase, se diluează pentru evitarea cristalizării sării și se precipită la fierbere cu 25 ml soluție de  $\text{BaCl}_2$  aproximativ  $2 \cdot 10^{-1}$  m. În continuare se procedează ca la determinarea conținutului de  $\text{SO}_3$  total.

Titru soluției de clorură de bariu aproximativ  $2 \cdot 10^{-1}$  m. întrebuițat pentru precipitare se determină tot complexometric.

*Modul de calcul.* Calculul se bazează pe relația de echivalență după care la 1 mol complexon III corespunde 1 mol  $\text{BaCl}_2$  respectiv 1 mol  $\text{BaSO}_4$ , unde :

$$X - Y = Z$$

X este sare de  $\text{Ba}^{2+}$  adăugată pentru precipitare exprimată în g  $\text{BaSO}_4/1$

Y = sare de  $\text{Ba}^{2+}$  rămasă în exces după precipitare, exprimată în g  $\text{BaSO}_4/1$

Z =  $\text{BaSO}_4$  format, în g/1

Y se calculează după cum urmează :

$$Y = \frac{\text{ml complexon. f. } 2,3342 \cdot 1000}{50} = \text{g BaSO}_4$$

2,3342 este echivalentul sulfatului de bariu.

$$\% \text{SO}_3 \text{ total} = \frac{Z \cdot 0,3427 \cdot 100}{\text{g materii grase}}$$

0,3427 este factorul de transformare a  $\text{BaSO}_4$  în  $\text{SO}_3$ .

Calculul %  $\text{SO}_3$  liber se face în același mod. Din diferența între cele două valori rezultă %  $\text{SO}_3$  legat, deci :

%  $\text{SO}_3$  total - %  $\text{SO}_3$  liber = %  $\text{SO}_3$  legat. În continuare

$$\frac{\% \text{SO}_3 \text{ legat. } 373}{\% \text{ materii grase totale}} = \text{grad de sulfatare}$$

373 este factorul de transformare, avînd la bază greutatea moleculară a acidului ricinoleic [3],

Pentru exemplificare se redă modul de calcul la determinarea gradului de sulfatare al uleiului sulfatat MVP poziția 1 (tabel).

Calculul %  $\text{SO}_3$  total :

S-a cîntărit 2,0740 g ulei.

S-a titrat I. 20,7 ml

II. 20,8 ml

media = 20,75 ml complexon III  $10^{-2}$  m cu f = 1,191

deci :  $\frac{20,75 \cdot 1,191 \cdot 2,3342 \cdot 1000}{50} = 1154$  mg  $\text{BaSO}_4$  corespunzător ex-

cesului de  $\text{Ba}^{2+}$ .

Pentru precipitare s-au folosit 25 ml  $\text{BaCl}_2$  aproximativ  $2 \cdot 10^{-1}$  m ceea ce corespunde la 1317 mg  $\text{BaSO}_4$ ; în consecință s-a precipitat  $1317 - 1154 = 163$  mg  $\text{BaSO}_4$ .

Rezultă : deci :

$$\frac{163 \cdot 0,3427 \cdot 100}{2,074 \cdot 1000} = 2,687 \% \text{SO}_3 \text{ total}$$

Nr. crt.	Determinarea se referă la SO <sub>3</sub>	Metoda complexometrică				
		Ulei luat în analiză g	Sare de Ba <sup>2+</sup> adăugată pentru precipitare expr. în mg BaSO <sub>4</sub>	ml K III folosit la titrare	Exces de Ba <sup>2+</sup> expr. în mg BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub> precipitat mg/l
I	Total	2,0710	1317	20,75	1154	163
	Liber	7,5006	1317	22,5	1251	66
	Legat					
II	Total	2,0860	1317	20,4	1134	183
	Liber	7,7145	1317	16,6	927	390
	Legat					
III*	Total	2,4800	1317	18,9	1051	266
	Liber	7,2300	1317	21,8	1213	104
	Legat					
IV*	Total	2,5255	1317	18,1	1007	310
	Liber	7,9990	1317	20,4	1134	183
	Legat					
V*	Total	2,8214	1317	21,0	1168	149
	Liber	6,5333	1317	21,9	1217	100
	Legat					
VI*	Total	2,6440	1317	20,0	1112	205
	Liber	7,3500	1317	21,6	1201	116
	Legat					
VII	Total	1,6001	1317	20,6	1146	171
	Liber	7,0001	1317	18,0	1217	100
	Legat					
VIII	Total	2,9500	1317	20,0	1112	205
	Liber	8,5003	1317	20,9	1162	155
	Legat					
IX*	Total	2,1002	1317	19,7	1095	222
	Liber	7,1501	1317	22,2	1236	81
	Legat					
X*	Total	2,0240	1317	20,3	1129	188
	Liber	6,6500	1317	22,1	1229	88
	Legat					
XI*	Total	2,2530	1317	19,15	1064	253
	Liber	6,6542	1317	22,2	1235	82
	Legat					
XII*	Total	2,2601	1317	19,7	1098	219
	Liber	7,2008	1317	22,3	1240	77
	Legat					

Tabela nr. 1

% SO <sub>3</sub>	Grad de sulfatare	Metoda gravimetrică				Diferența găsită
		g ulei luat în analiză	BaSO <sub>4</sub> precipitat g	% SO <sub>3</sub>	Grad de sulfatare	
2,69 0,30 2,39	16,40	2,5548	0,2035	2,73	16,03	+0,37
		6,2210	0,0624	0,34		
				2,39		
3,01 1,73 1,28	7,39	2,4460	0,2015	2,82	7,72	-0,42
		7,4342	0,3709	1,71		
				1,11		
3,68 0,50 3,18	18,23	2,2260	0,2457	3,74	18,70	-0,47
		7,1599	0,1009	0,48		
				3,26		
4,21 0,79 3,42	19,64	2,3464	0,2828	4,13	19,03	+0,61
		8,2451	0,1951	0,81		
				3,32		
1,81 0,52 1,29	7,38	2,6441	0,1382	1,79	6,82	+0,56
		7,2349	0,1268	0,60		
				1,19		
2,64 0,54 2,18	11,92	3,4240	0,2752	2,75	12,76	-0,84
		6,9288	0,1073	0,53		
				2,22		
3,66 0,49 3,17	18,20	2,2440	0,2340	3,57	17,74	+0,46
		6,9541	0,0975	0,48		
				3,09		
2,38 0,63 1,75	10,85	2,2202	0,1609	2,48	10,85	0,00
		8,3253	0,1435	0,59		
				1,89		
3,62 0,39 3,23	18,56	1,9909	0,2030	3,49	17,70	+0,86
		0,8879	0,0129	0,40		
				3,09		
3,18 0,45 2,73	15,65	1,9288	0,1850	3,29	16,13	-0,48
		7,2462	0,1009	0,48		
				2,81		
3,84 0,42 3,42	19,61	2,8763	0,3359	4,00	20,03	-0,58
		6,7854	1,0009	0,51		
				3,49		
3,32 0,37 2,95	16,94	2,1800	0,2080	3,29	16,58	+0,36
		6,9765	0,0815	0,40		
				2,89		

Calculul %  $\text{SO}_3$  liber :

S-a cîntărit 7,5006 g ulei

S-a titrat I. 22,4 ml

II. 22,6 ml

media = 22,5 ml complexon III  $10^{-2}$  m cu  $f = 1,191$ ,

deci: 
$$\frac{22,5 \cdot 1,191 \cdot 2,3342 \cdot 1000}{50} = 1254 \text{ mg BaSO}_4 \text{ corespunzător exce-}$$

sului de  $\text{Ba}^{2+}$ .

Pentru precipitare s-au folosit ca și mai sus 25 ml  $\text{BaCl}_2$  aproximativ  $2 \cdot 10^{-1}$  m, ceea ce corespunde la 1317 mg  $\text{BaSO}_4$ ; în consecință s-a precipitat  $1317 - 1251 = 66$  mg  $\text{Ba SO}_4$ .

Rezultă deci :

$$\frac{66 \cdot 0,3427 \cdot 100}{7,5006 \cdot 1000} = 0,301 \text{ \% SO}_3 \text{ liber}$$

Calculul gradului de sulfatare :

$2,687 - 0,301 = 2,386 \text{ \% SO}_3 \text{ legat.}$

$$\frac{2,386 \cdot 373}{55,5} = 16,4 = \text{gradul de sulfatare al uleiului analizat.}$$

Rezultatele obținute sînt indicate în tabela nr. 1.

Mostrele folosite la determinări s-au luat din diferite loturi de uleiuri sulfatare tip M. V. P. — deci avînd la bază ulei mixt vegetal și de pește. Unele din mostre au fost amestecate înainte de a fi luate în analiză, cu uleiuri naturale pentru a varia gradul de sulfatare. Încercările au fost făcute atît cu complexon  $5 \cdot 10^{-2}$  m cît și cu complexon  $10^{-2}$  m. Probele paralele au fost determinate gravimetric. Cifrele rezultate prin titrare cu complexon III  $5 \cdot 10^{-2}$  m nu sînt trecute în tabelă, avînd în vedere diferențele cu totul neglijabile între ele. Se menționează însă că virajul în cazul soluțiilor  $5 \cdot 10^{-2}$  m este mult mai net decît în cazul soluțiilor  $10^{-2}$  m.

Gradul de sulfatare în afară de proba nr. 1 din tabelă, la toate probele s-a raportat la un conținut de materie grasă arbitrară și anume de 65%. La proba nr. 1 s-a luat în considerare valoarea găsită în materii grase totale și anume 55,5%.

Toate titrările atît cu complexon III  $10^{-2}$  m cît și cu complexon III  $5 \cdot 10^{-2}$  m s-au făcut în paralel. Din examinarea rezultatelor reiese că între două titrări paralele există o concordanță foarte bună. Uleiurile supuse analizei au prezentat o gamă întregă de variații în ceea ce privește gradul de sulfatare, limita inferioară fiind de 6,82 și cea superioară de 20,03.

După cum reiese din datele tabelii nr. 1 concordanța între metoda gravimetrică și metoda descrisă în prezenta lucrare este satisfăcătoare.

Metoda complexometrică se poate folosi în consecință pentru determinarea gradului de sulfatare.

Avantajul metodei este rapiditatea pe care o prezintă, eliminîndu-se procedura lungă caracteristică metodei gravimetrice. O determinare cu metoda gravimetrică durează circa 8 ore și cu metoda complexometrică circa 1 oră.

Tot așa, în rezultatele obținute prin varianta filtrare, nu există o diferență față de cele obținute prin varianta în care nu s-a filtrat.

În consecință se recomandă a se titra excesul de  $BaCl_2$ , fără a se filtra precipitatul de  $BaSO_4$ , deoarece aceasta ar aduce o scădere a timpului necesar analizei.

Catedra de Chimie anorganică și analitică  
și  
Uzinele „János Herbak” Cluj

#### BIBLIOGRAFIE

1. A. Kuntzel, *Gerbereichemisches Taschenbuch* 1943, p. 214.
2. R. Sijderius, *Anal. Chim. Acta* **10**, 517 (1954)
3. L. Mihálffy, *Bőripari laboratóriumi gyakorlatok*, 1953, II, p. 71.

### БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ МАСЕЛ

(Краткое содержание)

Описан новый быстрый метод определения степени сульфатирования сульфатированных масел. На одном образце определяется полное количество серной кислоты, после предварительного гидролиза сернокислого эфира кипячением с соляной кислотой. На другом образце определяется свободная серная кислота после предварительного разделения жировых веществ, извлекая их этиловым эфиром. По различности этих двух определений вычисляется количество связанной серной кислоты. Содержание выражается в  $SO_3$ .

Определение серной кислоты делается комплексометрически. К анализируемому раствору прибавляется при кипячении избыток титрованного раствора  $BaCl_2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$  м или  $10^{-2}$  м. После охлаждения без фильтрования осадка, титруется избыток  $BaCl_2$  с комплексомом III в присутствии индикатора эриохромчерного Т и после предварительного прибавления комплексопата цинка (заместительное титрование).

Полученные комплексометрическим путем результаты сравнились с теми, полученными весовым путем. Соответствие хорошее.

Продолжительность анализа (тотальный  $SO_3$  и связанный  $SO_3$ ) не превышает часа.

## MÉTHODES RAPIDES D'ANALYSE.

## NOTE II.

## DÉTERMINATION DU DEGRÉ DE SULFATATION DES HUILES SULFATÉES

## (Résumé)

La note décrit une méthode rapide pour la détermination du degré de sulfatation des huiles sulfatées. On dose sur un essai l'acide sulfurique total après hydrolyse préalable de l'ester sulfurique en le faisant bouillir avec l'acide chlorhydrique. Sur un autre essai on dose l'acide sulfurique libre après séparation préalable des matières grasses par leur extraction à l'aide d'éther éthylique. On calcule l'acide sulfurique lié d'après la différence des deux déterminations. Le contenu s'exprimera en  $\text{SO}_3$ .

La détermination de l'acide sulfurique se fait par voie complexométrique. À la solution à analyser on ajoute, à l'ébullition, un excès d'une solution titrée de  $\text{BaCl}_2$   $2 \cdot 10^{-2}$  m ou  $10^{-2}$  m. Après refroidissement sans filtrage du précipité, on titre l'excès de  $\text{BaCl}_2$  avec le complexon III en présence de noir eriochrome T comme indicateur et après addition préalable de complexonate de zinc (titrage par substitution).

Les résultats obtenus par voie complexométrique ont été comparés aux résultats obtenus par voie gravimétrique. La concordance est bonne.

La durée d'une analyse ( $\text{SO}_3$  total et  $\text{SO}_3$  lié) ne dépasse pas une heure.

# DESPRE ACRIDONE (XXI). STUDIUL UNOR IOD—DERIVAȚI ACRIDONICI SUBSTITUIȚI

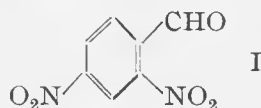
de

**Aead. ION TĂNĂSESCU** și **ZOLTAN FRENKEL**

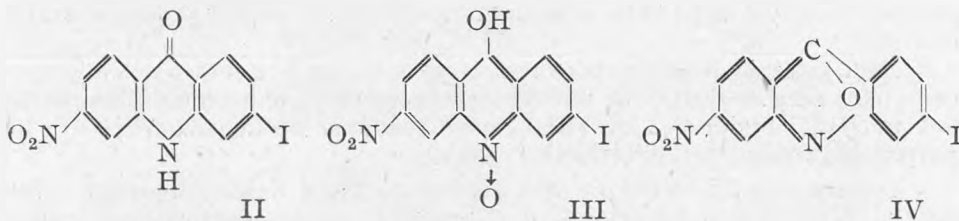
*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș” și „Bolyai” din Cluș, din 20 mai 1959*

În lucrările anterioare [1,2] s-a făcut un studiu sistematic asupra produșilor de reacție obținuți prin condensarea 2,4 dinitro-benzaldehidei cu clor și brom-benzen, cât și asupra mecanismului acestor reacții. Unii din acești produși s-au dovedit a fi substanțe de plecare prețioase în sinteza unor bactericide.

Deoarece prezența iodului în molecula unor medicamente mărește deobicei acțiunea lor terapeutică, s-a crezut util efectuarea unui studiu asupra iodderivațiilor obținuți prin condensarea 2, 4-dinitrobenzaldehydei (I) cu iodbenzen.



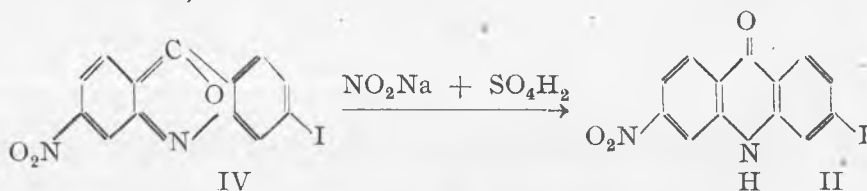
Executând condensarea în prezența nitritului de sodiu, s-a reușit izolarea următorilor produși de reacție: 3-nitro-6-iod-acridona (II), 3-nitro-6-iod-N-oxo-C-oxi acridina (III) și 3 nitro p.iod-fenilantranilul (IV).



Dacă condensarea se execută în absența nitritului, dintre produșii de reacție de mai sus se mai formează 3-nitro-6-iod-acridona (II). Mecanismul de formare a acestor produși este identic cu cel al bromderivațiilor corespunzătoare.

tori [2]. Foarte probabil și în acest caz acridona (II) se formează nu direct prin condensare, ci prin izomerizarea parțială a 3-nitro p. iod-fenilantranilului (IV) anterior format, sub influența vaporilor nitroși.

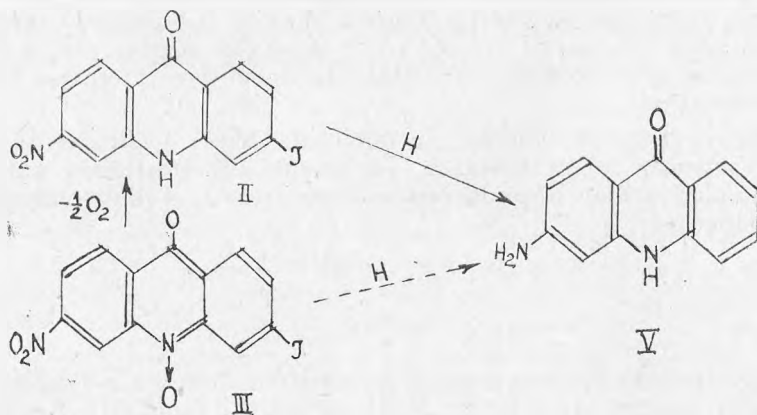
Schema reacției ar fi următoarea :



Argumentele care pledează pentru acest mecanism de reacție sînt descrise în mod amănunțit în cazul 3-nitro-6-brom-acridonei [2].

Toți iodderivații amintiți mai sus sînt substanțe noi, nedescrise în literatură. Proprietățile lor se aseamănă cu cele ale clor- și brom-derivaților corespunzători studiați anterior [1,2].

Prin reducerea 3-nitro-6-iod-acridonei (II) cît și a N-oxidului (II) corespunzător, cu pulbere de zinc în mediu alcoolic apos în prezența unei mici cantități de clorură de calciu ia naștere 3-amino-acridona (V) :



În cazul N-oxidului (III), în prima fază are loc probabil pierderea oxigenului N-oxidic, după care acridona formată (II) se reduce în modul arătat mai sus.

Deci, în cazul iodderivaților reducerea este însoțită și de o dehalogenare completă, ceea ce ilustrează mobilitatea deosebită a halogenului din poziția 6 a nucleului acridonic. De altfel, acest fenomen de dehalogenare are loc parțial și în cazul bromderivaților analogi.

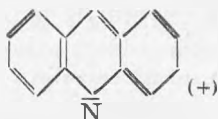
Deoarece în literatură nu sînt semnalate astfel de dehalogenări reductive a 6-halogen-acridonelor sau N-oxidilor corespunzători, s-a căutat elucidarea mecanismului intim al acestor reacții.

La acridinine, o astfel de dehalogenare este semnalată de Albert și Royer [3], care încercînd să obțină 3-clor-acridanul prin reducerea



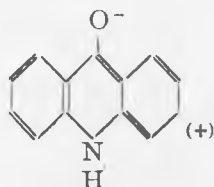
catalitică a 3-clor-acridinei, observă că reducerea duce și la pierderea halogenului.

În acest caz fenomenul se explică prin posibilitatea acridinei de a reacționa în următoarea formă electromeră :

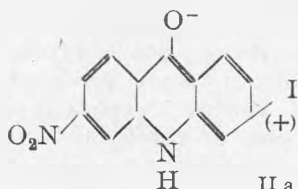


Lacuna electronică din poziția 6 favorizează scindarea reductivă a halogenului.

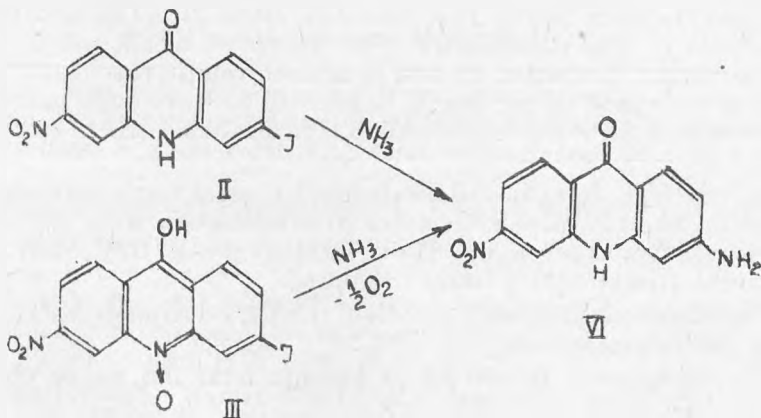
Acridonele pot reacționa și ele într-o formă electromeră asemănătoare [5].



Forma electromeră a 3-nitro-6-iod-acridonei (II a), avînd și ea o lacună electronică în poziția 6, explică în mod plauzibil reacția de scindare reductivă a halogenului.



Prin aminarea 3-nitro-6-iod-acridonei (II) cît și a N-oxidului corespunzător în condițiile date în partea experimentală a lucrării, se obține 3-nitro-6-amino-acridona (VI).



În cazul N-oxidului, datorită temperaturii de reacție, are loc și eliminarea oxigenului N-oxidic.

Mecanismul intim al acestei reacții este analog cu cel descris într-o lucrare anterioară [6] la explicarea substituției 6-halogen-acridonelor (3-amino-6-brom- sau clor-acridonei) cu funcția amino.

Randamentele mici la aminare indică o descompunere termică accentuată a substanțelor de plecare în timpul reacției.

Datorită pozițiilor favorabile a substituenților, cât și a prezenței iodului mobil în moleculă, aceste iod-acridone au probabil și efecte terapeutice.

Încercările biologice ulterioare urmează să confirme această presupunere.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### 3-nitro-6-iod-acridona (II)

La o soluție de 5 g 2, 4-dinitrobenzalhidă în 25 cc. iodbenzen se adaugă 25 cc. acid sulfuric conc. p. a. și câteva vîrfuri de spatulă de nitrit de sodiu. Amestecul format se lasă la temperatura camerei 48 ore, agitînd cît mai des posibil. După aceea stratul superior, iodbenzenic, se decantează, iar cel inferior, sulfuric, se spală încă de 2—3 ori cu cîte 30-40 cc. benzen, decantînd de fiecare dată stratul benzenic. După spălare, stratul sulfuric se toarnă în cca 2 l apă distilată sub continuă agitare. Precipită imediat o masă brună vîscoasă (cca 8 g). După filtrare și uscare, produsul brut se fierbe cu benzen (de 3—4 ori cu cîte 250 cc.), pentru a separa 3-nitro-p-iod-fenil-antranilul (IV). solubil de restul produșilor de reacție insolubili. Soluția benzenică se păstrează pentru prelucrare ulterioară.

După uscare, partea insolubilă în benzen se fierbe cu ester acetic (de 3—4 ori cu cîte 250 cc.), pentru a separa 3-nitro-6-iod-N-oxo-C-oxi-acridina (III) solubilă de 3-nitro-6-iod-acridona insolubilă.

3-nitro-6-iod-acridona (II) este o substanță galben-verzuie amorfă, cu punct de topire peste 360°C. Este greu solubilă în alcool la cald, cu o colorație galbenă și fără fluorescență. Prin adaus de alcalii soluția alcoolică devine portocalie. La adaus de acid la această soluție reprecipită acridona. Se solvă greu în acid acetic glacial la fierbere cu o colorație galben-brună, fără fluorescență. Este foarte greu solubilă în alcalii la fierbere cu o colorație portocalie.

Este insolubilă în apă, acid clorhidric 2 n, ester acetic, benzen și în ceilalți solvenți organici uzuali. Se solvă în acid sulfuric conc. cu o colorație galben-brună fără fluorescență. Prin încălzire pe la 320°—330°C începe să sublimeze trecînd într-o formă cristalină.

La condensarea descrisă s-a obținut 1,75 g 3-nitro-6-iod-acridonă (II), deci cu un randament de cca 19%.

Dacă condensarea se execută în absența nitritului, nu se obține acridona (II).

*Analiza elementară*  $C_{13}H_7O_3N_2I$ 

<i>Substanța</i>	<i>Volumul</i>	<i>Presiunea</i>	<i>Temperatura</i>
3,438 g	0,242 cc	731 mm	25°C
<i>Calculat</i> N% = 7,65		<i>Găsit</i> N% = 7,59	

**3-nitro-6-iod-N-oxo-C-oxi-acridina (III)**

Prin concentrarea soluțiilor esterice rămase după separarea 3 nitro-6-iod-acridonei (II), depune 3-nitro-6-iod-N-oxo-C-oxi-acridina (III) o substanță amorfă de culoare brună închisă avînd punctul de topire peste 360°C. 3-nitro-6-iod-N-oxo-C-oxi-acridina (III) este solubilă la cald în alcalii cu o colorație roșie, iar în soluție alcoolică alcalină cu o colorație roșie-vișinie (violacee). Se solvă în alcool la cald cu o colorație galbenă fără fluorescență. Este solubilă în ester acetic la cald cu o colorație portocalie, în acid sulfuric cu o colorație brună, iar la acid acetic glacial la cald cu o colorație roșie-portocalie. Prin adaus de alcalii la soluția alcoolică reprecipită acridina, ceea ce dovedește caracterul acid al N-oxo-C-oxi-derivatului. Este insolubilă în benzen. Prin încălzire peste 300° începe să sublimaze, trecînd în 3-nitro-6-iod-acridona cristalină. În condensarea studiată s-a format 0,95 g N-oxo-C-oxi derivat (III), deci cu un randament de cca 10%. Dacă condensarea se execută în absența nitritului se obține 0,75 g 3-nitro-6-iod-N-oxo-C-oxi-acridina, ceea ce reprezintă un randament de cca 8%.

*Analiza elementară*  $C_{13}H_7O_4N_2I$ 

<i>Substanța</i>	<i>Volumul</i>	<i>Presiunea</i>	<i>Temperatura</i>
6,460 mg	0,43 cc	736 mm	23°C
<i>Calculat</i> N % = 7,32		<i>Găsit</i> N % = 7,28	

**3-Nitro-para-iod-fenil-antranilul (IV)**

Soluțiile benzenice rămase după separarea derivaților iod acridonici (vezi sinteza 3-nitro-6-iod-acridonei) se distilă și ulterior se evaporă la sec. Astfel se separă 5 g de 3-nitro-para-iod-fenil-antranil brut (randament cca 54%).

Prin recristalizări repetate din eter de petrol anhidru se obține 3-nitro-para-iod-fenil-antranilul pur, o substanță de culoare galbenă cu punct de topire 200°C.

Proprietățile lui sînt asemănătoare cu ale clor- și bromderivatului corespunzător. Dacă condensarea se execută în absența nitritului, se formează 7,5 g fenil-antranil (IV) brut. Randament cca 80%.

Prin izomerizarea 3-nitro-p-iod-fenil-antranilului în mediu de acid sulfuric ia naștere 3-nitro-6-iod-acridona (II).

*Analiza elementară*  $C_{13}H_7O_3N_2I$ 

<i>Substanța</i>	<i>Volumul</i>	<i>Presiunea</i>	<i>Temperatura</i>
3,926 mg	0,283 cc	735 mm	23°
<i>Calculat N % = 7,65</i>		<i>Găsit N % = 7,87</i>	

**3-amino-acridona (V)**

Această substanță rezultă prin reducerea 3-nitro-6-iod-acridonei (II) sau a N-oxidului corespunzător (III).

a) La 0,2 g 3-nitro-6-iod-acridonă (II) se adaugă 8 cc. apă fierbinte, 3,5 g pulbere de zinc, 4 cc. alcool 96% și un grăuncior de clorură de calciu. Amestecul se fierbe energic pe sită timp de 3,5 ore. După filtrare și răcire depune un precipitat brun care cântărește 0,05 g. Precipitatul cu zinc rămas după filtrare se extrage de două ori cu câte 20 cc. alcool la fierbere. Prin concentrarea soluției alcoolice depune încă 0,02 g de 3-amino-acridonă brută. Produsul brut se purifică prin recristalizare din apă. Astfel se obțin 0,03 g de 3-amino-acridonă pură. Randament cca 17%. După purificare 3-amino-acridona are punctul de topire 290°C în concordanță cu datele din literatură [7]. 3-amino-acridona se solvă în alcool și în apă fierbinte cu o fluorescență violetă, în acid clorhidric 2 n cu o colorație galbenă verzuie. Soluția alcoolică acidă (HCl 2 n) are o foarte puternică fluorescență verde deschisă. Se solvă la cald în ester acetic. Este solubilă în acid sulfuric conc. cu o colorație portocalie roșcată și o foarte puternică fluorescență albastră (verzuie). Soluția acetică are o puternică fluorescență verde.

b) Reducerea 3-nitro-6-iod-N-oxo-C-oxi acridinei (III) se face în condițiile descrise la reducerea anterioară. 3-Amino-acridina se obține cu un randament de cca 12%.

*Analiza elementară*  $C_{13}H_{10}ON_2$ 

<i>Substanța</i>	<i>Volumul</i>	<i>Presiunea</i>	<i>Temperatura</i>
2,050 mg	0,25 cc	727 mm	21°C
<i>Calculat N % = 13,33</i>		<i>Găsit N % = 13,27</i>	

**3-nitro-6-amino-acridona (VI)**

3-nitro-6-amino-acridona (VI) poate fi obținută prin aminarea 3-nitro-6-iod-acridonei (II) sau a N-oxidului corespunzător (III).

a) 0,2 g 3-nitro-6-iod-acridonă (II), 15 cc. amoniac apos 45% și câteva cristale mici de sulfat de cupru se încălzesc într-o autoclavă timp de 12 ore la temperatura de 170—175°C. Produsul brut de aminare se extrage cu 50 cc. de apă fierbinte. După răcire din soluția apoasă se depun 0,01 g de 3-nitro-6-amino-acridonă (VI). Randament cca 8%. 3-Nitro-6-amino-acridona este o substanță cristalină aciculară de culoare galben crem. Se

solvă în alcool, acid acetic glacial și apă fierbinte cu o fluorescență verde, în acid sulfuric conc. cu o puternică fluorescență albastră violacee.

Se solvă în acid clorhidric 2 n cu o colorație verde; prin adaus de amoniac la soluția acidă reprecipită acridona.

Este greu solubilă în ester acetic, cu o fluorescență albastră-verzuie. Se solvă greu în benzen, din care se și poate recristaliza. Are punctul de topire peste 360°C.

Amoniacul apos de cca 45% se obține prin barbotare de amoniac gazos într-o soluție răcită sub 0°C de amoniac concentrat.

b) Aminarea în condiții asemănătoare a 3-nitro-6-iod-N-oxo-C-oxi-acridinei (III) duce la formarea unei mici cantități de 3-nitro-6-amino-acridonă (VI). Randament de aminare cca 2—3%.

*Analiza elementară*  $C_{13}H_9O_3N_3$

<i>Substanța</i>	<i>Volumul</i>	<i>Presiunea</i>	<i>Temperatura</i>
3,347 mg	0,511 cc	727 mm	20°C
<i>Calculat N % = 16,47</i>		<i>Găsit N % = 16,67</i>	

*Catedra de Chimie organică*

#### BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu și Z. Frenkel, Studii și cercetări de chimie (Cluj) 4 nr. 3—4, 227 (1956)
2. I. Tănăsescu și Z. Frenkel, *Despre acridone (XIX). Sintezele și comportările unor bromderivați acridonici substituiți*. Sesiunea științifică a Univ. „V. Babeș” și „Bolyai” 27 mai 1958 (Redactată pentru tipar).
3. R. M. Acheson, *Acridines*, New-York, 1956, p. 63.
4. A. Albert, *The acridines*, London, 1951, p. 107.
5. R. M. Acheson, *Acridines*, New-York, 1956, p. 177.
6. I. Tănăsescu și Z. Frenkel, *Despre acridone (XX) Inlocuirea halogenului din acridonele disubstituite cu funcția amino. O nouă sinteză a 3,6 diamino acridonei*. Sesiunea științifică a Univ. „V. Babeș” și „Bolyai” 27 mai 1958 (Redactată pentru tipar).
7. I. Tănăsescu și V. Fărcășan, An. Acad. R.P.R. Ser. A. 2, Mem. 16, (1949).

#### ИЗУЧЕНИЕ ОБ АКРИДОНАХ (XXI). НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ АКРИДОНОВЫХ ИОД-ПРОИЗВОДНЫХ

(Краткое содержание)

Конденсированием 2,4-динитробензальдегида с нодобензолом в присутствии катализатора нитрата натрия, образуются 3-нитро-6-йод-акридон, 3-нитро-6-йод-N-оксо-C-окси-акридин и 3-нитро-пара-йод-фенил-антринил, все неизвестные в литературе вещества.

В отсутствии катализатора 3-нитро-6-иод-акридон не образуется. Восстановлением 3-нитро-6-иод-акридона и соответствующего N-оксида посредством цинка, образуется 3-амино-акридон. Эта реакция показывает значительную подвижность иода из молекулы этих акридонов.

Аминированием 3-нитро-6-иод-акридона и соответствующей N-оксида, образуется 3-нитро-6-амино-акридон.

## SUR LES ACRIDONES (XXI). ÉTUDE DE CERTAINS IODE-DÉRIVÉS ACRIDONIQUES SUBSTITUÉS

(Résumé)

Par condensation du 2, 4-dinitrobenzaldéhyde avec de l'iodebenzène en présence du nitrite de sodium catalysateur, il se forme de la 3-nitro-6-iode-N-oxo-C-oxy-acridine et de la 3-nitro-para-iode-phénil-anthranile, toutes substances inconnues dans la littérature de spécialité.

En l'absence de catalysateur, la 3-nitro-6-iode-acridone ne se forme plus.

Par la réduction avec le zinc de la 3-nitro-6-iode-acridine ainsi que le N-oxyde correspondant, il se forme de la 3-amino-acridone. Cette réaction indique la grande mobilité de l'iode de la molécule de ces acridones.

Par amination de la 3-nitro-6-iode-acridone et du N-oxyde correspondant prend naissance la 3-nitro-6-amino-acridone.

# SINTEZA ȘI TRANSFORMĂRILE $\alpha$ -AMINO-IMINO-ETERILOR N-DISUBSTITUIȚI

de

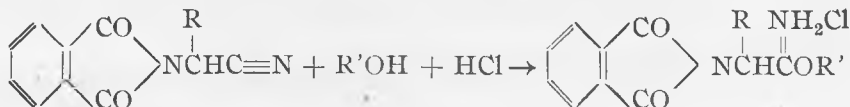
EUGEN VARGHA, ANTON BALOG și ILEANA BALĂZS

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „V. Babeș” și „Bolyai”  
din 25—29 mai 1958*

În literatură există câteva lucrări despre studiul N-acil-amino-imino-eterilor [1—3], în schimb însă  $\alpha$ -N,N-diăcil-amino-imino-eterii nu sînt studiați pînă în prezent aproape de loc.

Într-o lucrare anterioară [4] am arătat că N-ftalil-amino-acetonitrilul se poate transforma în imino-eter după metodele obișnuite de sinteză a imino-eterilor. În 1957 a apărut o lucrare a lui P e t e r s o n și N i e m a n n [5] în care se confirmă posibilitatea de sinteză a  $\alpha$ -N-ftalil-amino-imino-eterilor. În această lucrare se dă sinteza clorhidratului de DL- $\alpha$ -ftalil-amino- $\beta$ -fenil-propionimino-metil-eter. Această sinteză pornește de la DL- $\alpha$ -ftalil-amino- $\beta$ -fenil-propionitril, lucrîndu-se în soluție benzenică.

În lucrarea de față se tratează despre prepararea și transformările unei serii de N-ftalil-, respectiv N-succinil-amino-imino-eteri. Pentru sinteza acestor imino-eteri ne-am bazat pe metoda descrisă de F r e u d e n b e r g și colaboratorii [1]. Într-o soluție de solvent inert (clorofom sau benzen) a N-ftalil-, respectiv N-succinil- $\alpha$ -amino-nitrilului și a alcoolului (luați în cantități echimolare), se introduce acid clorhidric gazos pînă la saturare, temperatura menținîndu-se sub 0°. Imino-eterii se pot izola sub formă de clorhidrați cu un randament de 62—100 %. În general separarea sărurilor de imino-eteri se favorizează prin adăugarea eterului absolut.



R = H sau CH<sub>3</sub>.

Ca nitrili de plecare s-au folosit N-ftalil-amino-aceto-nitrilul, N-ftalil- $\alpha$ -amino-propionitrilul și N-succinil-amino-acetonitrilul, iar dintre alcooli am utilizat alcooli primari și secundari, și anume metanolul, etanolul, alcoolul benzilic și izopropilic. La sinteza imino-eterilor de acest tip alcoolii se pot înlocui și cu fenoli.

Folosind alcooli primari, clorhidrații imino-eterilor se obțin în stare pură. Folosind însă alcool secundar sau fenol, pe lângă imino-eter se formează și amida N-ftalil-amino-acidului respectiv. Din acest motiv datele analitice ale imino-eterilor sînt mai ridicate pentru azot și mai scăzute pentru clor.

Pornind de la N-ftalil-amino-acetonitril am preparat următorii imino-eteri :

- Clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-metil-eterului (I).
- Clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-etil-eterului (II).
- Clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-izo-propil-eterului (III).
- Clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-fenil-eterului (IV).
- Clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-benzil-eterului (V).

Pe lângă aceste substanțe s-au mai preparat și clorhidratul  $\alpha$ -N-ftalil-amino-propionimino-etileterului (VI), precum și clorhidratul N-succinil-amino-acetimino-etil-eterului (VII), pornindu-se din nitrilul respectiv.

Clorhidrații N-ftalil-, respectiv N-succinil-amino-imino-eterilor prezintă proprietățile generale ale imino-eterilor. Sînt substanțe cristaline, greu solubile în solvenți organici apolari, fapt care ușurează atât formarea, cât și izolarea lor din acești solvenți. Se pot recristaliza după metodă dată de H o u b e n și P f a n n k u c h [6], dizolvînd clorhidrații imino-eterilor în acid acetic glacial și precipitîndu-i apoi cu eter absolut, sau mai bine cu eter de petrol.

Atît prin încălzire, cît și la temperatura camerei, după o păstrare mai îndelungată, sărurile imino-eterilor se descompun în general în amide și cloruri de alchil [7—8].

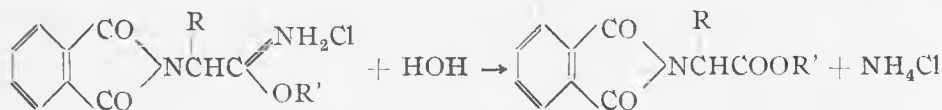


Această descompunere este denumită în literatură „scindare Pinner” sau „transpoziție Pinner”. Ea a fost cercetată mai profund în ultimii zece ani [9—12] și este interpretată ca o substituție nucleofilă, care se petrece pe atomul de carbon alcoxilic. Conform acestui mecanism de reacție, substituenții electrofili din poziția  $\alpha$  a grupării imino-eterice, trebuie să grăbească transpozițiile de acest tip. În realitate imino-eterii cu doi sau mai mulți substituenți electrofili, sînt atît de sensibili față de acizi, încît ei nici nu se pot obține în condițiile obișnuite de sinteză a imino-eterilor. În aceste cazuri în loc de imino-eteri se obțin amidele respective [13].

Clorhidrații N-ftalil-amino-acetimino-eterilor sînt relativ stabili, nedescompunîndu-se complet nici după o păstrare de 6—8 luni. Prin încălzirea lor se descompun însă între 130—200° în N-ftalil-glicin-amidă. Astfel această reacție poate fi folosită pentru prepararea amidelor  $\alpha$ -N-ftalil-amino-acizilor, respectiv a amino-acizilor liberi, prin scindarea ulterioară a grupei ftalil. Importanța amidelor amino-acizilor este dovedită prin faptul că ele intră în compoziția unor polipeptide naturale de o mare importanță biologică (de ex. oxitocina, vasopresinele etc.).



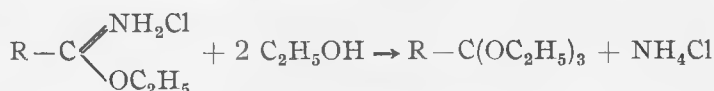
Pe cînd imino-eterii liberi sînt stabili, sărurile lor sînt foarte sensibile față de apă. Sub acțiunea apei clorhidrații imino-eterilor se transformă în esterii corespunzători și în clorură de amoniu [14, 15]. Tratîndu-se cu apă la cald (în unele cazuri și la rece) clorhidrații  $\alpha$ -N-ftalil-amino-imino-eterilor se transformă în esterii ai  $\alpha$ -N-ftalil-amino-acizilor corespunzători:



Pe această cale am preparat esterul metilic, etilic, izopropilic, fenilic, și benziic al N-ftalil-glicinei. În mod analog am obținut esterul etilic al DL-N-ftalil-alaninei. Toate aceste substanțe cu excepția esterului izo-propilic sînt cunoscute în literatură, dar au fost preparate pe alte căi.

Esterul etilic al N-ftalil-glicinei a fost preparat și după o metodă folosită de noi pentru sinteza  $\alpha$ -N-ftalil-amino-nitrililor [4, 16] și anume pornind de la clorura de ftalil și clorhidratul esterului etilic al glicinei, încălzind amestecul la  $120^\circ$ .

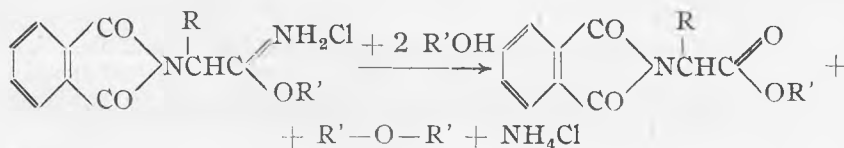
O altă reacție caracteristică pentru clorhidrații imino-eterilor este alcooliza lor. Tratînd clorhidrații imino-eterilor cu alcoolii, ei se descompun în general în orto-esteri și clorură de amoniu [7, 17-19]:



Reacția de mai sus a fost întrebuițată pe o scară largă pentru obținerea diferiților orto-esteri. M c E l v a i n și colaboratorii [20] în urma unor serii de lucrări consacrate studiului alcoolizei sărurilor de imino-eteri, au constatat că prin alcooliza imino-eterilor cu 2 substituenți în poziția  $\alpha$  sau  $\beta$ , pe lângă orto-esteri se formează concomitent și alți produși de reacție, ca esterii normali, amide etc.

Studiind reacția de alcooliză la sărurile N,N-diacil-amino-imino-eterilor am constatat următoarele:

N-ftalil-amino-metil-eterii, respectiv etil-eterii se dizolvă ușor în metanol și în etanol absolut transformîndu-se aproape cantitativ în esterii normali corespunzători:



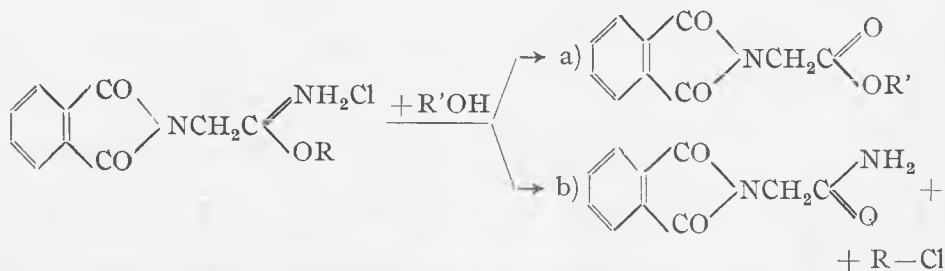
R = H sau  $\text{CH}_3$ .

R' =  $\text{CH}_3$  sau  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

Este interesant faptul că de exemplu în cazul N-ftalil-amino-acetimino-metil-eterului cit și a etil-eterului, în poziția  $\alpha$ -față de gruparea imino-eterică se află un singur substituent, totuși în urma alcoolizei cu metanol

sau cu etanol, se formează — în loc de orto-ester — esterul metilic, respectiv etilic, al N-ftalil-glicinei. În mod analog se formează esterul etilic al N-ftalil-DL-alaninei din clorhidratul  $\alpha$ -ftalil-amino-propion-imino-etil-eterului. În cazul alcoolizei clorhidratului N-succinil-amino-acetimino-etil-eterului cu etanol absolut, am obținut esterul etilic al N-succinil-glicinei.

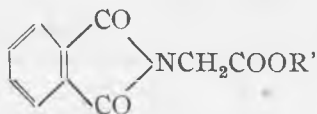
Pornind de la imino-eterii obținuți cu ajutorul alcoolilor cu trei sau mai mulți atomi de carbon, respectiv cu fenol, am constatat că în urma alcoolizei se formează concomitent esterul normal și amida corespunzătoare :



$\text{R} = i-\text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5.$

$\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$

Din cele de mai sus reiese că direcția reacției de alcooliză depinde și de natura radicalului R din grupa alcoxilică a imino-eterului. În cazul când R din gruparea imino-eterică nu este identică cu R' din alcoolul folosit pentru alcooliză, structura esterului format corespunde formulei :



Astfel se formează pe lângă N-ftalil-glicin-amidă (p.t. 256°) și esterul metilic al ftalil-glicinei (p.t. 112°) prin reacția metanolului absolut cu clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-izopropil-eterului. În urma reacției etanolului absolut cu clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-fenil-eterului se formează N-ftalil-glicin-amidă și esterul etilic al N-ftalil-glicinei.

În condițiile de mai sus ale alcoolizei nu s-a observat în nici un caz formare de orto-esteri.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### I. TRANSFORMĂRI CU N-FTALIL-AMINO-ACETONITRIL

#### I. a) Clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-metil-eterului (I).

Se dizolvă 3,72 g (0,02 M) ftalil-amino-acetonitril în 30 ml cloroform anhidru ; se adaugă soluției 0,8 ml (0,02 M) metanol absolut și 10 ml eter uscat. Se barbotează prin soluție acid clorhidric gazos uscat, timp de 15 minute, ținându-se amestecul în baie de gheață. Clorhidratul imino-eterului

începe să precipite deja după 2—3 minute de barbotare cu HCl. Amestecul se lasă 6 ore în repaos, apoi se filtrează repede precipitatul alb format, se spală cu eter uscat și se usucă în vid peste pentoxid de fosfor și hidroxid de sodiu.

Randament 5 g, aproape cantitativ. Punctul de descompunere cca 190° (măsurat cu baie de acid sulfuric preîncălzită la 190°). P.t. 254—255° (încălzit treptat pe baie de acid sulfuric)

Analiza :

$C_{11}H_{11}ClN_2O_3$			G.M.	254,68
Calculat :	N%	11,00	Cl%	13,92
Găsit :		10,97		13,69
		11,05		13,47

#### b) Esterul metilic al N-ftalil-glicinei

a) *Hidroliza imino-eterului I*. Se tratează 0,5 g clorhidrat de N-ftalil-amino-acetimino-metil-eter cu 50 ml apă. Imino-eterul se solvă imediat, apoi precipită brusc produsul de hidroliză. Prin recristalizare din apă fierbinte se obține 0,3 g (70%) produs cu p.t. 109—110°.

b) *Alcooliza imino-eterului I*. Se adaugă 10 ml metanol absolut la 0,5 g clorhidrat de N-ftalil-amino-acetimino-metil-eter. Imino-eterul se solvă prin agitare în 15—20 minute. Mai târziu se separă din soluție cristale aciculare incolore. Produsul obținut după filtrare și uscare are p.t. 112—113°. Randament 0,32 g (74%).

Amestecul format din produsul obținut prin hidroliză (p.t. 109—110°) și din produsul de la alcooliză (p.t. 112—113°), nu prezintă depresiunea punctului de topire. P.t. amestec 110—111,5°.

Conform datelor analitice cele două substanțe sînt identice între ele și corespund esterului metilic al N-ftalil-glicinei.

Analiza :

$C_{11}H_9NO_4$			G.M.	219,20
Calculat :	N%	6,39		
Găsit :		6,20		
		6,23		

#### 2. a) Clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-etil-eterului (II)

S-a preparat ca mai sus, cu un randament de 88 %.

P.t. 228—230° [4]

#### b) Esterul etilic al N-ftalil-glicinei

a) *Hidroliza imino-eterului II*. Se tratează 1 g clorhidrat de N-ftalil-amino-acetimino-etil-eter cu 50 ml apă. Substanța se dizolvă imediat și după cîteva secunde apare un precipitat. După recristalizare din

etanol p.t. 111—112°. P. t. dat în literatură 112—113°, respectiv 111° [21—23].

Randament 70 %.

b) *Alcooliza imino-eterului II*. Se încălzește 1 g clorhidrat de N-ftalil-amino-acetimino-etil-eter cu 10 ml etanol absolut. Substanța se dizolvă, iar după răcire se cristalizează esterul etilic al N-ftalil-glicinei. P. t. 112—113°.

c) *Ftalilarea esterului etilic al glicinei*. Se încălzește pe baie de ulei la temperatura de cca. 120°, un amestec de 2,03 g (0,01 M) clorură de orto-ftalil și 1,4 g (0,01 M) clorhidrat de etil-glicinat, timp de 3 ore. Se observă degajare de acid clorhidric. Produsul de reacție galben închis se recrystalizează din 400 ml apă fierbinte.

Randament : (după recrystalizare) 1,85 g (79%), p. t. 111,5—112°.

Analiza :

$C_{12}H_{11}NO_4$

G.M. 233,23

Calculat : N% 6,00

Găsit : 6,05

### 3. a) Clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-izo-propil-eterului (III)

Se amestecă 3,72 g (0,02 M) N-ftalil-amino-acetonitril cu 30 ml clorofom uscat, 1,54 ml (0,02 M) alcool izo-propilic și 15 ml eter absolut. Se barbotează în amestec acid clorhidric gazos uscat, timp de 20 de minute, răcind balonul de reacție cu apă cu gheață. Ftalil-amino-acetonitrilul se dizolvă în decursul barbotării. După un repaos de 6 ore, se adaugă amestecului de reacție 30 ml eter uscat. Se filtrează și se usucă ca mai sus precipitatul obținut.

Randament : 4 g (70,9%) ; p. t. 255°. Punându-se tubușorul de punct de fuziune în baie preîncălzită la 190°, substanța se descompune.

Clorhidratul imino-eterului se solvă la rece în acid acetic glacial. Prin adăugarea eterului uscat precipită din nou clorhidratul imino-eterului. Astfel, imino-eterul se poate recrystaliza.

Analiza :

$C_{13}H_{15}ClN_2O_3$

G.M. 282,73

Calcul : N% 9,90

Cl% 12,54

Găsit : 10,02

11,02

Observație : imino-eterul nu se obține nici după recrystalizare în stare pură ci amestecat cu N-ftalil-glicin-amidă.

### b) Esterul izo-propilic al N-ftalil-glicinei

Se amestecă 0,5 g clorhidrat de N-ftalil-amino-acetimino-izo-propil-eter cu 20 ml apă. O parte din substanța de plecare se solvă, dar apare imediat și un precipitat floconos. După filtrare și uscare se extrage precipitatul

cu eter. Prin evaporarea eterului se obține 0,1 g substanță cristalină. După o recristalizare din etanol-apă p.t. 102–103°.

Analiza :

$C_{13}H_{13}NO_4$	G.M. 247,25
Calculat : N%	5,66
Găsit :	5,67
	5,60

Se recristalizează rezidiul rămas după extracția eterică din apă fierbinte. Se obține 0,18 g substanță cu p. t. 244°. Această substanță amestecată cu un preparat pur de N-ftalil-glicin-amidă (p. t. 256–257°) nu prezintă depresiunea punctului de topire, p. t. amestecului fiind 247–251°.

#### c) Reacția imino-eterului III cu metanol

Se amestecă 0,5 g clorhidrat de N-ftalil-amino-acetimino-izo-propil-eter cu 10 ml metanol absolut. Se păstrează amestecul la temperatura camerei timp de 24 ore. După filtrare și uscare se obține 0,15 g substanță cu p. t. 256°. Amestecat cu N-ftalil-glicil-amidă nu prezintă depresiunea punctului de topire.

Filtratul metanolic se concentrează pînă la sicitate. Din reziduu s-a izolat cu eter 0,17 g substanță cu p. t. 109–110°. Amestecul acestui produs cu esterul izo-propilic al N-ftalil-glicinei prezintă depresiunea punctului de topire, p. t. amestecului fiind 81–83°. Cu esterul metilic al N-ftalil-glicinei nu prezintă depresiunea punctului de topire, p. t. amestecului fiind 109–110°.

#### 4. a) Clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-fenil-eterului (IV)

Se barbotează acid clorhidric gazos uscat, timp de 30 minute, într-un amestec format din 3,72 g (0,02 M) ftalil-amino-acetonitril, 1,88 g (0,02 M) fenol, 30 ml cloroform uscat și 10 ml eter absolut. Tot timpul barbotării amestecului de reacție se ține în baie de apă cu gheață. În câteva minute soluția se clarifică și după o ședere de 3 ore în frigider se filtrează cristalele separate și se spală cu eter absolut.

Randament : 5,2 g (82 %) ; p. t. 157–158°. În caz că p.t. se ia în baia preîncălzită, substanța se descompune deja la 120°.

Analiza :

$C_{16}H_{13}ClN_2O_3$	G.M. 316,75
Calculat : N%	8,84
Găsit :	9,57
	9,66
	Cl % 11,19
	8,02
	7,99

Nu se obține substanță unitară.

## b) Esterul fenilic al N-ftalil-glicinei

Se tratează 1,15 g clorhidrat de imino-fenil-eter (IV) cu 25 ml apă fierbinte. După o fierbere de câteva minute, substanța nedizolvată se filtrează la cald. Din filtrat, după răcire, se separă 0,15 g substanță cristalină cu p. t. 251°, care în amestec cu amida ftalil-glicinei nu prezintă depresiunea punctului de topire. Substanța ce nu s-a solvit în apă la fierbere (0,48 g) cu p. t. 118—119° s-a recristalizat succesiv din alcool și eter. După recristalizare p.t. 123—124°, care corespunde punctului de topire dat în literatură pentru esterul fenilic al N-ftalil-glicinei [12, 24].

Analiza :

$C_{16}H_{11}NO_4$   
 Calculat : N% 4,98  
 Găsit : 4,95

G.M. 281,27

## c) Reacția imino-eterului (IV) cu etanol-absolut

Se amestecă 1 g clorhidrat al imino-fenil-eterului (IV) cu 10 ml etanol absolut. Amestecul se păstrează 2 zile la temperatura camerei. Cea mai mare parte a imino-eterului nu se solvă. După filtrare și uscare se obține o substanță cu p. t. 229—231°. După recristalizare din alcool etilic punctul de topire se ridică la 249—250°. Substanța amestecată cu N-ftalil-glicinamidă nu prezintă depresiunea punctului de topire.

După îndepărtarea etanolului absolut din filtrat, rămîne o substanță cu p. t. 109—110°, care cu esterul etilic al ftalil-glicinei nu prezintă depresiunea punctului de topire.

## 5. a) Clorhidratul N-ftalil-amino-acetimino-benzil-eterului (V)

Se barbotează acid clorhidric gazos uscat, într-un amestec format din 3,72 g (0,02 M) ftalil-amino-acetonitril, 30 ml cloroform uscat, 2,1 ml alcool benzilic și 10 ml eter absolut, timp de 25 minute. Barbotarea se face sub răcire cu amestec de gheață și sare. În timpul barbotării se formează un precipitat abundent. Amestecul se lasă 2 ore în frigider. Precipitatul filtrat și spălat cu eter absolut se usucă în exicator de vid.

Randament : 6,2 g (93, 7%); p. t. 251—252°, cu descompunere și carbonizare.

Analiza.

$C_{17}H_{15}ClN_2O_3$   
 Calculat : N % 8,47  
 Găsit : 8,55  
 8,48

G.M. 330,78  
 Cl % 10,72  
 10,83

## b) Eterul benzilic al N-ftalil-glicinei

Se adaugă 20 ml apă la 1 g clorhidrat de imino-benzil-eter (V). Înainte de solvirea totală a imino-eterului, începe să separe un precipitat alb. După un repaos de o zi se filtrează și se usucă precipitatul.

Randament : 0,6 g (66 %) substanță brută, are p. t. 70°. După recristalizări repetate din alcool, punctul de topire se ridică la 102—103°.

Analiza :

$C_{17}H_{13}NO_4$

G.M. 295,29

Calculat : N% 4,74

Găsit : 4,76

4,82

Observație : După un repaos de 4 săptămâni s-a făcut un amestec din 3,35 g clorhidrat de N-ftalil-amino-acetimino-benzil-eter și 60 ml apă și s-a ținut amestecul câteva minute în fierbere, apoi s-a filtrat fierbinte. Din soluția apoasă s-a obținut 0,43 g produs cristalin, cu p. t. 248—249°, ce arată că această fracțiune de substanță se compune în cea mai mare parte din ftalil-glicin-amidă. Recristalizând substanța nesolvită în apă fierbinte din etanol, s-a obținut 1,8 g substanță cristalină cu p. t. 102—103°. Această substanță este deci esterul benzilic al N-ftalil-glicinei.

#### c) Reacția imino-eterului V cu etanol absolut

Se tratează 1 g clorhidrat de ftalil-amino-acetimino-benzil-eter cu 20 ml etanol absolut. Imino-eterul nu se solvă în alcool. După un repaos de 24 ore substanța filtrată se usucă. S-a obținut 0,7 g substanță cu p. t. 251—252°. Cu N-ftalil-glicin-amidă nu prezintă depresiunea punctului de topire.

## II. TRANSFORMĂRI CU DL- $\alpha$ -N-FTALIL-AMINO-PROPIONITRIL

### 1. a) Clorhidratul N-ftalil-amino-propionimino-etil-eterului (VI)

Se amestecă 0,4 g (0,002 M)  $\alpha$ -ftalil-amino-propionitril, 15 ml benzen uscat și 0,11 ml etanol absolut. Nitrilul se solvă aproape complet în benzen. Se barbotează acid clorhidric gazos uscat în amestec, timp de 30 minute, sub răcire cu apă cu gheață. Amestecul de reacție se lasă 10 ore în repaos. Se adaugă cca 20 ml eter uscat și se filtrează precipitatul format.

Randament : 0,35 g (62,5%) ; p.t. 210,5—211°.

Analiza :

$C_{13}H_{15}ClN_2O_3$

G.M. 282,73

Calculat : N% 9,90

Cl % 12,54

Găsit : 10,20

12,69

### b) Esterul etilic al DL-N-ftalil-alaninei

Se adaugă 4—5 ml apă la 0,1 g clorhidrat de ftalil-amino-propionimino-etil-eter. Imino-eterul se solvă complet și peste puțin timp se observă formarea unui precipitat. Se lasă amestecul o zi în repaos și apoi se filtrează cristalele separate.

P. t. 64—65°, în literatură pentru punctul de topire al esterului DL-N-ftalil-alaninei se dă 62—64° [25].

Analiza :

$C_{13}H_{13}NO_4$	G.M. 247,25
Calculat : N %	5,66
Găsit :	5,68

### c) Alcooliza imino-eterului (VI)

La 0,1 g clorhidrat al imino-etil-eterului VI s-a adăugat 4 ml etanol absolut. Sarea imino-eterului se solvă complet la rece. După un repaos de câteva ore, se adaugă apă la soluția limpede, pînă cînd apare o turbureală. După o ședere de o zi se filtrează cristalele separate și se usucă.

P.t. 58°, amestecul substanței obținute cu produsul de la hidroliză (p.t. 64—65°) nu prezintă depresiunea punctului de topire.

## III. TRANSFORMĂRI CU N-SUCCINIL-AMINO-ACETONITRIL

### 1. a) Clorhidrat de N-succinil-amino-acetonitril (VII)

În amestecul format din 1,38 g (0,01 M) N-succinil-amino-acetonitril, 10 ml cloroform uscat și 0,8 ml etanol absolut, se barbotează, sub răcire cu gheață, acid clorhidric gazos uscat, timp de 15—20 de minute. În timpul barbotării nitrilul se solvă complet. După un repaos de 20 minute se poate observa formare de precipitat. Se păstrează amestecul de reacție 12 ore în frigider, apoi se filtrează și se usucă precipitatul format.

Randament : 1,6 g (72,7%). Punct de descompunere 117—118°. Dacă sarea imino-eterului se pune în baie preîncălzită descompunerea are loc deja la 98—99°.

Analiza :

$C_8H_{13}ClN_2O_3$	G.M. 220,66
Calculat : N %	12,69
Găsit :	12,32
Găsit	12,35
	Cl % 16,07
	15,07
	15,04

### b) Esterul etilic al N-succinil-glicinei. Alcooliza imino-eterului (VII)

Se amestecă clorhidratul N-succinil-amino-acetimino-etil-eterului cu alcool absolut. Cristalele de clorură de amoniu formate se filtrează și filtratul se evaporă. Se recristalizează reziduul din eter.

P.t. 62—64°. În literatură p.t. dat 66° [26].

Analiza :

$C_8H_{11}NO_4$	G.M. 185,21
Calculat : N %	7,56
Găsit :	7,55



## BIBLIOGRAFIE

1. K. Freudenberg, H. Eichel și F. Leutert, Ber. dtsch. chem. Ges., **65**, 1183 (1932).
2. A. A. Goldberg, Brit. 605. 952 (1948), C. A. **42**, 1193 (1948).
3. M. Mengelberg, Chem. Ber., **89**, 1185 (1956); **90**, 451 (1957).
4. A. Balogh, E. Vargha și I. Balázs, A kolozsvári Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, (1956) pag. 65; Studii și cercetări de biochimie, **1**, 97 (1958).
5. P. E. Peterson și C. Niemann, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1394 (1957).
6. J. Houben și E. Pfankuch, Ber. dtsch. chem. Ges., **59**, 2302 (1926).
7. A. Pinner, *Die Iminoäther und ihre Derivate*, Verlag R. Oppenheimer, Berlin 1892.
8. A. Pinner și F. Klein, Ber. dtsch. chem. Ges., **10**, 1892 (1877).
9. F. Cramer, K. Pawelzik și H. J. Baldauf, Chem. Ber. **91**, 1049 (1958).
10. S. M. McElvain și B. E. Tate, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1815, 2233 (1951).
11. C. L. Stevens, D. Morrow și J. Lawson, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2341 (1955).
12. P. Karrer și H. Heynemann, Helv. Chim. Acta, **31**, 398 (1948).
13. W. Steinkopf și W. Malinowski, Ber. dtsch. chem. Ges., **44**, 2898 (1911).
14. A. Pinner, *Die Iminoäther und ihre Derivate*, Berlin, 1892, p. 5-13.
15. M. Mengelberg, Chem. Ber., **87**, 1425 (1954).
16. A. Balogh, E. Vargha și I. Balázs. Studia Univ. Victor Babeș et Bolyai, vol. III nr. 4 (Series I) pag. 175 (1958).
17. A. Pinner, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 356, 1654 (1883).
18. E. Hess și H. Reiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3025 (1907).
19. Sah. J. Amer. Chem. Soc. **50**, 516 (1928).
20. S. M. McElvain și colab. J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1825, 1963 (1942), **67**, 690 (1945), **68**, 1917 (1946), **69**, 2663 (1947), **71**, 40 (1949), **72**, 1664 (1950), **73**, 2233 (1951).
21. S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 242 (1908).
22. K. Bose, F. Greer și Ch. Price, J. Org. Chem. **23**, 1335 (1958).
23. G. Wanag și A. Veinbergs, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1560 (1942).
24. M. Bodánszky, Nature, London, **175**, 685 (1955).
25. S. Gabriel și J. Colman, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 988 (1900).
26. R. Radenhausen, I. prakt. Chem. [2] **52**, 440 (1895).

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ N- ДВУХ ЗАМЕЩЕННЫХ $\alpha$ -АМИНО-ИМИНО-ЭФИРОВ

(Краткое содержание)

В настоящей работе показано, что классический синтез имино-эфиров, разработанный Пиннером (7) и расширенный Фрейденобергом (I) для получения N-ацил-амино-имино-эфиров, может быть применен и для синтеза N-фталил- соответственно N-сукцинил-амино-имино-эфиров. Дан синтез хлоргидратов N-фталил-амино-ацетимино-метилового-, -этилового-, изопропилового-, -фенилового- и бензилового эфира, хлоргидрата N-фталил-амино-пропиониимино-этилового эфира, и также хлоргидрата N-сукцинил-амино-ацетимино-этилового эфира. Выходы между 62—100%.

Хлоргидраты N-диацил-амино-имино-эфиров превращаются Пиннеровским расщеплением в соответствующие амиды. Гидролиз имино-эфиров имеет место нормально с образованием соответствующих сложных эфиров. Таким образом получены новым путем следующие сложные эфиры: метиловый, этиловый, изопропиловый, фениловый и бензиловый

эфиры N-фталил-глицина, этиловый эфир N-фталил-DL-аланина и N-сукцинил-глицина.

Изучена и реакция алькоголиза N-диацил-амино-имино-эфиров. Полученные результаты находятся в согласии с наблюдениями МекЭллена и сотр. (20). Таким образом, в случае N-диацил-амино-имино-метилового и имино-этилового эфиров, в результате алькоголиза посредством метилового или этилового спирта, получены, почти количественно, сложные эфиры. Исходя из имино-эфиров полученных с помощью алькоголей с тремя или более углеродными атомами, или с фенолом, получены посредством алькоголиза сложные эфиры и амиды. Установлено, что направление реакции зависит и от природы алькоксильной группы имино-эфира. В условиях, в которых авторы производили алькоголиз имино-эфиров, не наблюдалось образование орто-эфиров.

## SYNTHÈSE ET TRANSFORMATIONS DES $\alpha$ -AMINO-IMINO-ÉTHERS-N-DISUBSTITUÉS

(Résumé)

Le présent travail montre que la synthèse classique des imino-éthers, élaborée par Pinner [7] et élargie par Freudenberg [1] pour la préparation des N-acyl-amino-imino-éthers, peut s'appliquer aussi à la synthèse tant des N-phtalyl- que des N-succinyl-amino-imino-éthers. On donne la synthèse des chlorhydrates de N-phtalyl-amino-acétimino-méthyl-éther, -éthyl-éther, -isopropyl-éther, -phényl-éther et -benzyl-éther, du chlorhydrate de N-phtalyl-amino-propionimino-éthyl-éther, ainsi que du chlorhydrate de N-succinyl-amino-acétimino-éthyl-éther. Les rendements sont entre 62 et 100 %.

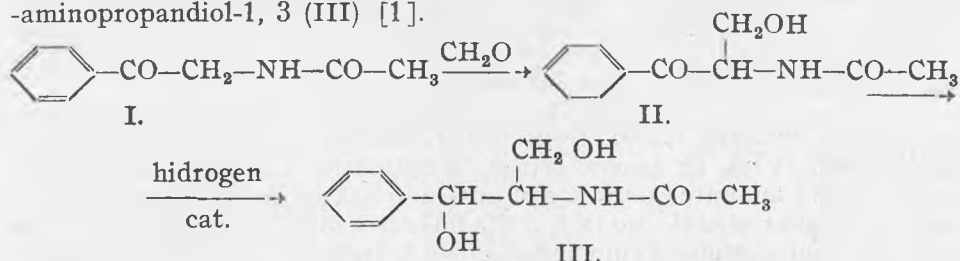
Par scission-Pinner, les chlorhydrates des N-diacyl-amino-imino-éthers se transforment dans les amides respectifs. L'hydrolyse des imino-éthers s'effectue normalement avec formation des esters correspondants. On a obtenu ainsi par une voie nouvelle les esters suivants : l'ester méthylique, éthylique, iso-propylique, phénylique et benzylique de l'N-phtalyl-glycine, l'ester éthylique de l'N-phtalyl-alanine et de l'N-succinyl-glycine.

On a étudié aussi la réaction d'alcoololyse des N-diacyl-amino-imino-éthers. Les résultats obtenus concordent avec les constatations de McElvain et ses collaborateurs [20]. Ainsi dans le cas des N-diacyl-amino-imino-méthyl- et imino-éthyl-éthers à la suite de l'alcoololyse au méthanol ou à l'éthanol, on a obtenu presque quantitativement des esters. En portant des imino-éthers obtenus à l'aide des alcools à trois atomes ou plus de carbone, ou avec phénol, on a obtenu par alcoololyse des esters et des amides. On constate que la direction de la réaction dépend aussi de la nature du groupement alcoolique de l'imino-éther. Dans les conditions employées par les auteurs pour l'alcoololyse des imino-éthers, on n'a pas observé la formation d'ortho-esters.

## CONTRIBUȚIUNI LA SINTEZA CLOROMICETINEI

de  
ANA VĂNYOLÓS

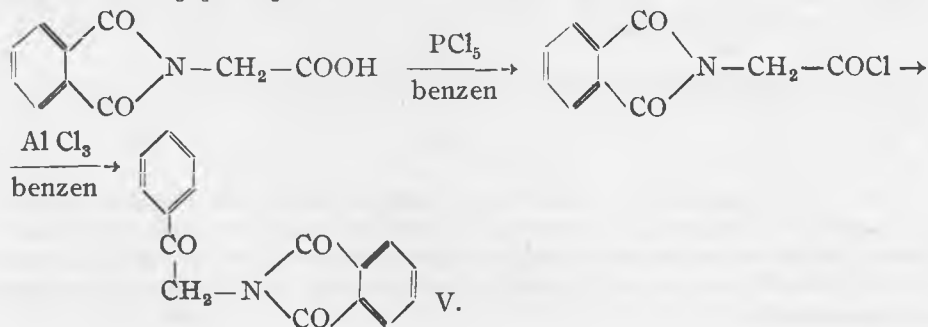
$\omega$ -acetyl-amino-acetofenonă (I) poate fi considerată ca un produs intermediar important în sinteza industrială a cloromicetinei. Prin hidroximetilarea ei cu formaldehida, se obține în condițiuni simple  $\omega$ -hidroxi- $\beta$ -acetyl-amino-propiofenonă (II), care hidrogenată, trece în 1-fenil-2-acetylaminopropandiol-1, 3 (III) [1].



$\omega$ -amino-acetofenona (III), sub formă de clorhidrat, se poate obține pe diferite căi, descrise în literatură [2-5]. Una din aceste sinteze este cea dată de Gabriel [6], în care  $\omega$ -amino-acetofenona (IV) rezultă sub formă N-ftaloilată (V). Gabriel o prepară din brom-acetofenonă și ftalimida potasată [6].

Obiectul prezentei comunicări îl formează descrierea unei noi metode simple de preparare a N-ftaloil  $\omega$ -amino-acetofenonei (V).

Pentru prepararea acestei substanțe s-a folosit metoda Friedel-Crafts ca substanță de plecare servind clorura ftaloil-glicinei și lucrând în mediu benzenic cu  $\text{PCl}_5$  [7-8].



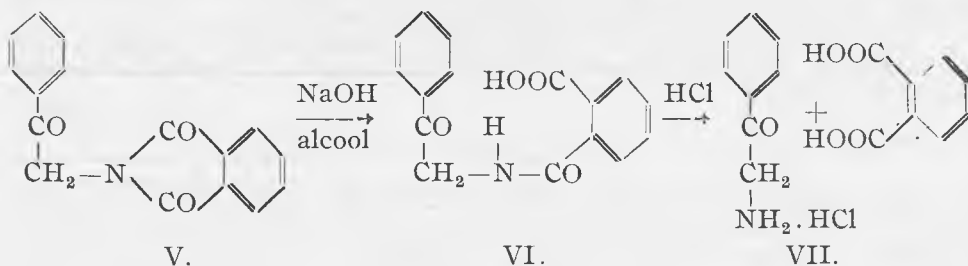
Ftaloil-glicina folosită la această sinteză a fost preparată printr-o simplă modificare a metodei cunoscute [9—11], prin topirea acidului ftalic cu glicina, la temperatura de 200°, randamentul fiind 98%.

Ftaloil-glicina transformată în clorură acidă a fost supusă — fără izolare — unei condensări Friedel-Crafts (vezi descrierea la partea experimentală). Condensarea are loc normal, iar randamentele sînt bune: 80—86%,  $PT = 163^\circ$ , iar după recristalizare din acid acetic glacial este  $167^\circ$ , în concordanță cu datele lui G a b r i e l [6].

S-au executat o serie de încercări de condensare a  $\omega$ -ftaloil-amino-acetofenonei cu formaldehidă, în diferite condițiuni, descrise la sinteza clorometinei [1]. În toate cazurile  $\omega$ -ftaloil-amino-acetofenona a rămas neschimbată. Aceleași rezultate negative s-au constatat și în cazul  $\omega$ -succinil-amino-acetofenonei. Se poate trage deci concluzia că, condensarea  $\omega$ -amino-cetonelor cu formaldehida este condiționată de prezența unui atom de hidrogen legat de atomul de azot, această condensare nedepinzînd de caracterul solvenților folosiți pentru condensare. Solubilitatea  $\omega$ -succinil-amino-acetofenonei în diferiți solvenți (apă, alcool, acid acetic diluat etc.) este apropiat de solubilitatea  $\omega$ -acetil-diclor-acetil-benzoil-amino-acetofenonei în cazul căreia condensarea are loc în mod normal. Insuccesul se explică deci foarte probabil prin lipsa hidrogenului amidic.

În urma rezultatelor negative descrise mai sus, s-a trecut la scindarea hidrolitică a grupării ftaloil, respectiv la izolarea clorhidratului  $\omega$ -amino-acetofenonei (VII). În general scindarea hidrolitică a  $\omega$ -ftaloil-amino-cetonelor prezintă anumite greutăți, atît prin hidroliză acidă cît și prin hidroliză bazică [12] și în special cînd este vorba de hidroliza  $\omega$ -ftaloil-amino-acetonei [12]. În cazul  $\omega$ -ftaloil-amino-acetofenonei hidroliza are loc în mod normal.

Rezultate bune se obțin în cazul hidrolizei  $\omega$ -ftaloil-amino-acetofenonei (V), folosind procedeul indicat de G. B a r g e r și colaboratorii, respectiv de W i n d u s și colaboratorii la sinteza metioninei [13—15], hidroliza efectuîndu-se în două etape. Atît semihidroliza alcalină efectuată în soluție alcoolică, cît și hidroliza totală cu acid clorhidric 20%, dau randamente foarte bune.



În cursul hidrolizei, acidul ftalic obținut se separă cristalin, aproape cantitativ. Lucrîndu-se cu benzen fără tiofen, clorhidratul  $\omega$ -amino-acetofenonei (VII) se obține sub formă de cristale albe, cu  $PT = 186^\circ$ , corespunzător datelor din literatură, putînd fi întrebuițat la acilare fără recristalizare prealabilă.

În cazul benzenului tehnic, la hidroliza acidă apare o substanță rășinoasă foarte solubilă în apă, de culoare intensă albastră. În acest caz, clorhidratul trebuie separat de colorant. Separarea prin recristalizare — fie din alcool, fie din apă — este legată de pierderi mari.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### I. $\omega$ -ftaloil-amino-acetofenona (V)

a) *Ftaloil-glicina*. Se încălzesc 498 g (3 moli) acid ftalic cu 229 g glicocol, la temperatura de 200°, pînă la topirea amestecului de reacție. Continuînd încălzirea încă 20—30 minute, randamentul se mărește în mod considerabil, cu cca 15%. După răcire, înainte de întărirea produsului de reacție, se adaugă, agitînd, cca 500 ml apă. Cristalele obținute se filtrează. Randamentul este 600 g, adică 98%, punctul de topire fără recristalizare este 193°, identic cu cel din literatură.

b) *Clorura ftaloil-glicinei*. Se tratează 400 g ftaloil-glicină agitînd mecanic, cu 600 g  $\text{PCl}_5$  în 3200 ml benzen absolut. După încetarea reacției, se încălzește pe baie de ulei, agitînd continuu pînă cînd încetează degajarea de acid clorhidric.

c)  *$\omega$ -ftaloil-amino-acetofenona (V)*. Produsului brut obținut mai sus i se adaugă 320 ml benzen absolut. Nu se separă clorura acidului, pentru că oxiclorigura de fosfor pe care o conține catalizează reacția Friedel-Crafts. Amestecul obținut mai sus se tratează în 4 porțiuni cu 100 g  $\text{AlCl}_3$ , agitînd mereu și refluxînd amestecul pe baia de ulei încă timp de 4 ore [8]. Produsul de reacție rezultat se toarnă cu precauțiune pe gheață, se filtrează, obținîndu-se 405 g  $\omega$ -ftaloil-amino-acetofenonă (V) cu  $\text{PT} = 163^\circ$  (în literatură 167°). Soluția se concentrează în vid, recuperînd astfel încă o cantitate considerabilă de substanță și anume 45 g. Randamentul total este deci 86%.

### II. Clorhidratul $\omega$ -amino-acetofenonei (VII)

Hidroliza  $\omega$ -ftaloil-amino-acetofenonei se execută în două etape:

a) *Hidroliza parțială* [13]. Se încălzește cu reflux, timp de 2 ore, amestecul format din 372 g  $\omega$ -ftaloil-amino-acetofenonă, 1000 ml alcool etilic 95% și 1116 ml soluție de NaOH 5N. Se răcește totul la 0° și se adaugă 1900 ml HCl 10%, menținînd temperatura coborîtă. Precipitatul obținut se filtrează, se spală cu apă rece. Randament 356 g (88%),  $\text{PT} = 158^\circ$  cu descompunere (identic cu cel din literatură).

*Observație*. Dacă se lucrează cu benzen care conține tiofen, substanța VI rezultată prin hidroliză parțială, are punctul de topire 152°; prin recristalizarea ei din alcool etilic se produc pierderi considerabile; astfel: din 100 g de produs brut de hidroliză parțială recristalizată din 1000 ml alcool etilic 95%, se obține 54,5 g de produs pur.

b) *Hidroliza totală* [14—15]. 20 g produs de hidroliză parțială (VI) se suspendă în 900 ml apă distilată fierbinte și se încălzește cu reflux. Se adaugă apoi 100 ml HCl conc. (1,19), cînd substanța se dizolvă. Se mai fierbe 1,5 ore, se mai adaugă 500 ml acid clorhidric concentrat (1,19), fier-

bera continuându-se încă timp de 45 minute. După răcire, prin filtrări și concentrări în vid succesive, se îndepărtează complet acidul ftalic. Soluția rămasă se evaporă în vid la sec, produsul obținut fiind clorhidratul  $\omega$ -amino-acetofenonei (VII). Randament 96 g (80%) cu  $PT = 187^\circ$  cu descompunere (identic cu cel din literatură).

### III. $\omega$ -acetil-amino-acetofenona (I)

70 g clorhidrat de  $\omega$ -amino-acetofenonă (VII) se dizolvă în 400 ml apă și 40 ml anhidridă acetică. Se răcește totul la  $0^\circ$  și se adaugă, cu agitare,  $NaHCO_3$ , pînă cînd nu se mai produce efervescentă. Se filtrează, se spală de mai multe ori cu apă cu gheață. Se obțin 42,5 g (60%) de acetil derivat (I), cu  $PT = 86-87^\circ$  (în literatură  $87^\circ$ ).

*Catedra de Chimie organică*

### BIBLIOGRAFIE

1. Long, Troutman, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2473 (1949); P. G. 814448; P. Amer. 2538766.
2. Kindler, P. G. 571, 795, C. A. **27**, 4245 (1933).
3. Neber, Huh, Liebigs Ann. Chem., **515**, 292 (1935).
4. Neber P. F. 768, 604, C. A. **29**, 475 (1935).
5. Tiffeneau, Orekoff, Roger, Bull. Soc. Chim. France, **49**, 1761 (1931).
6. Gabriel, Ber. dtsh. chem. Ges., **40**, 2648 (1907).
7. L. Heslingen, J. F. Arenus, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **76**, 982, (1957).
8. A. Hildesheimer, Ber. dtsh. chem. Ges., **43**, 2797 (1910).
9. J. C. Sheehan și V. S. Frank, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1856 (1949).
10. Reese Liebigs Ann. Chem., **242**, 1 (1887).
11. F. E. King, Clark-Levis, Wade și Swindin, J. Chem. Soc. (London), **1957**, 875.
12. Gabriel, Colman, Ber. dtsh. chem. Ges., **35**, 3805 (1902).
13. G. Barger și Cogne, Biochem. J., **22**, 1417 (1928).
14. G. Barger și T. E. Weichselbaum, Biochim. J., **25**, 997 (1931).
15. Windus și Marvel, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 2575, (1930).

### К СИНТЕЗУ ХЛОРОМИЦЕТИНА

(Краткое содержание)

Синтезирован  $\omega$ -ацетил-амино-ацетофенон (I), исходя из фталоил-глицина и проходя следующие фазы: получение хлорида фталоил-глицина посредством  $PCl_5$  в бензоловой среде, конденсирование Фридель-Крафтса

полученного кислого хлорида с бензолом, ввиду получения  $\omega$ -фталойл-амино-ацетофенона (V), гидролиз продукта конденсирования (V), исполненный в двух этапах (частичный (VI) и полный (VII)) и ацелирование полученного при гидролизе продукта.

## CONTRIBUTIONS À LA SYNTHÈSE DE LA CHLOROMYCÉTINE

(Résumé)

On a synthétisé l' $\omega$ -acétyl-amino-acétophénone (I) en partant de la phtaloil-glycine et en parcourant les phases suivantes : préparation du chlorure de phtaloil-glycine à l'aide de  $\text{PCl}_5$  en milieu benzénique, en vue d'obtenir de l' $\omega$ -phtaloil-amino-acétophénone(V), hydrolyse du produit de condensation (V) laquelle s'est effectuée en 2 étapes, partielle (VI) et totale (VII), et acétylisation du produit obtenu par hydrolyse.

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...



## DERIVAȚI AI CLOROMICETINEI

### NOTA I. SINTEZA 3-BROM-4-NITRO-ACETOFENONEI

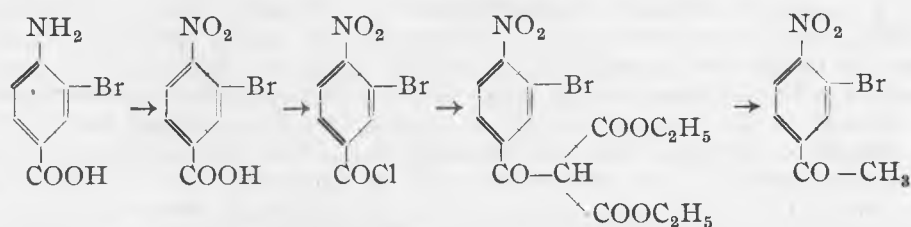
de

E. HAJDU și A. BALOG

În lucrarea de față s-a propus sinteza unei serii de substanțe cu structura analoagă cu cloromicetina, precum și studiul relațiilor dintre activitatea biologică și structura chimică. În literatură se cunosc foarte mulți compuși de acest fel [1], care, în majoritate, se caracterizează prin faptul că, una sau mai multe grupe funcționale de pe grupa fenilică, sau din catena propanică a cloromicetinei (1 (p-nitro-fenil)-2-dicloracetamido-1-3-propandiol), este înlocuit cu alte grupe funcționale. După cum reiese din literatură, activitatea bacteriostatică a acestor derivați este mai mică decât a cloromicetinei.

Ipoteza de la care am pornit a fost că prin halogenarea grupării p-nitro-fenil din cloromicetină, vor rezulta derivați cu activitate biologică mai puternică sau mai largă (vezi aureomicina, teramicina și tetracilina, unde grupa halogen schimbă puterea și spectrul bacteriostatic) [2].

Primul derivat propus pentru studiu este 3-brom-cloromicetina. În acest scop am realizat sinteza 3-brom-4-nitro-acetofenonei. Metoda folosită este adaptarea sintezei clasice a cloromicetinei de L o n g - T r o u t m a n [3] după următoarea schemă :



Acidul 3-brom-4-amino-benzoic [4] a fost obținut din p-toluidină prin bromurare [5] și apoi oxidare [6].

Acidul 3-brom-4-nitro-benzoic [7] a fost obținut printr-o reacție Sadmayer dată în literatură [8] și adaptată de noi.

Clorura acidului 3-brom-4-nitro-benzoic care nu este descrisă în literatură, a fost obținută prin tratarea acidului cu clorură de tionil și purificată prin distilare în vid.

Pentru obținerea 3-brom-4-nitro-acetofenonei s-a folosit o metodă dată pentru sinteza aril-cetonelor [9] din cloruri acide cu esterul-malonic-etoxi-magnezian. Esterul 3-brom-4-nitro-benzoil-malonic a fost supus hidrolizei fără izolare, obținându-se 3-brom-4-nitro-acetofenona cristalizată. Substanța a fost identificată și prin prepararea oximei și tiosemicarbazonei.

## PARTEA PRACTICĂ

### 1. Prepararea acidului 3-brom-4-nitro-benzoic

Se dizolvă 0,032 Moli acid 3-brom-4-amino-benzoic în 20 ml HCl conc. și 100 ml apă. Soluția se tratează prin agitare energetică cu 3,7 g  $\text{NaNO}_2$  în 15 ml apă, apoi se neutralizează cu 10 g de  $\text{CaCO}_3$ .

Se prepară la temperatura de  $60^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$ , cu agitare energetică, un amestec omogen din 75 g  $\text{NaNO}_2$ , 15 g  $\text{CuSO}_4$ , 73 g cupru praf și 100 ml apă. La acest amestec, la cald și prin agitare se adaugă în timp de 4 minute prima soluție. După ce se termină degajarea de  $\text{N}_2$  se așează în baie caldă și se răcește la temperatura camerei. Acidul 3-brom-4-nitro-benzoic format este în soluție sub formă de sare. Amestecul se filtrează, filtratul se purifică cu cărbune, iar după filtrare se precipită cu HCl conc. și se recrystalizează din alcool apos 50%. Randament 58%.

### 2. Obținerea clorurii acidului 3-brom-4-nitro-benzoic

0,125 Moli din acidul 3-brom-4-nitro-benzoic se fierb timp de 1 oră cu 0,6 Moli clorură de tionil, apoi se distilă excesul de clorură de tionil. Purificarea substanței s-a făcut prin distilare în vid. Clorura acidului 3-brom-4-nitro-benzoic distilă între  $154\text{--}170^\circ\text{C}$ , la un vid de 10 mm Hg, temperatura băii de ulei fiind de  $170\text{--}210^\circ\text{C}$ . Substanța distilă sub formă de ulei de culoare verzui, care după răcire completă se cristalizează dând cristalele verzui transparente. Randament 65%.

### 3. Sinteza 3-brom-4-nitro-acetofenonei

2 g șpan de magneziu proaspăt obținut se activează prin tratare la cald cu  $\text{CCl}_4$ , apoi se acoperă cu 6,1 ml benzen și 6 ml alcool absolut. Se încălzește cu refrigerent ascendent și se adaugă treptat o soluție de 12 g ester-malonic în 17 ml benzen și 4 ml alcool absolut. Magneziul se dizolvă complet. Se răcește la gheață amestecul și se adaugă treptat și agitând 0,075 Moli de clorură a acidului 3-brom-4-nitro-benzoic, având grije ca temperatura să rămână sub  $35^\circ\text{C}$ . Amestecul se agită în continuare 40 de minute, la temperatura de  $35^\circ\text{C}$ . În aceste condiții se formează esterul 3-brom-4-nitro-benzoil-malonic. Pentru a separa de produșii secundari, se tratează cu o soluție rece de 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. în 3,5 ml apă. Amestecul se aduce într-o pîlnie de separare, se separă stratul benzenic, iar stratul apos se extrage încă de două ori cu benzen. Extractul se usucă cu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sicc., apoi se distilă benzenul în vid. Esterul 3-brom-4-nitro-benzoil-malonic astfel obținut se supune hidrolizei și decarboxilării, fără purificare. În acest scop se adaugă 24 ml acid acetic glacial, 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. și 16 ml apă și se fierbe la reflux timp de 19 ore, apoi se toarnă peste 100 g gheață și apă.

Produsul solid se filtrează și se spală cu apă rece. Pentru îndepărtarea acidului netransformat se topește sub apă, se adaugă 2 g de  $\text{NaHCO}_3$ , agitând bine și fierbînd. După răcire se filtrează 3-brom-4-nitro-acetofenona.

Substanța obținută este solubilă în eter, benzen și alcool. Se poate recristaliza din alcool apos 70% cînd se formează cristale aciculare de culoare slab gălbuie, avînd punctul de topire  $63^\circ\text{C}$ . Randament 65%.

Pentru identificare s-a preparat oxima și tiosemicarbazona.

#### 4. Rezultatele analizei

##### a) 3-brom-4-nitro-acetofenona

— C %	calculat 39,3	găsit 39,7
— H %	„ 2,4	„ 2,5
— N %	„ 5,7	„ 5,5
— Br %	„ 32,6	„ 32,1

##### b) oxima-3-brom-4-nitro-acetofenonei p.t. $132^\circ$

— C %	calculat 37,2	găsit 37,0
— H %	„ 2,3	„ 2,4
— N %	„ 10,7	„ 10,8

Catedra de Chimie organică

#### BIBLIOGRAFIE

1. Semiakin-Hohlov, *Himia antibioticeshii viscestv*. Goshimizdat, 1953.
2. L. H. Conover, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4622 (1953).
3. Long, Trutmann, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2473 (1949).
4. Aliazam, Desai, Hutner, Rec. trav. chim. **53**, 12 (1934).
5. J. R. Johnson și L. T. Sandborn, Org. Synt. pg. 111, coll. vol. I, New York, John Wiley.
6. Emmerling, Ber. dtsch. chem. Ges., **8**, 880 (1875).  
Graene, Liebigs Ann. Chem., **276**, 54 (1893).
7. Clauss, Scheulen, J. prakt. Chem. **43**, 202 (1891).
8. Sallay, Fodor, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **2**, 157 (1952).
9. H. G. Walker și C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1386 (1946).

### ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРОМИЦЕТИНА I. СИНТЕЗ 3-БРОМ-4-НИТРО-АЦЕТОФЕНОНА.

(Краткое содержание)

С целью получения новых производных хлоромицетина, приготовлены хлорид 3-бром-4-нитро-бензойной кислоты и 3-бром-4-нитро-ацетофенона, не описанные до сих пор в литературе соединения. Хлорид получен по-

средством  $\text{SOCl}_2$  и очищался вакуумной перегонкой при 10 мм Hg и  $154\text{--}174^\circ\text{C}$ , в виде прозрачных зеленоватых кристаллов. 3-бром-4-нитро-ацетофенон получен из хлорида 3 бром-4-нитро-бензойной кислоты и из малново-этокси-магниного эфира. Он проявляется в виде игольчатых кристаллов желтого цвета. Растворимый в эфире, алькоголе и бензоле. Т. пл.  $63^\circ\text{C}$ .

## DÉRIVÉS DE LA CHLOROMYCÉTINE

### NOTE I. SYNTHÈSE DE LA 3-BROME-4-NITRO-ACÉTOPHÉNONE

#### (Résumé)

En vue d'obtenir de nouveaux dérivés de la chloromycétine, on a préparé le chlorure de l'acide 3-brome-4-nitro-benzoïque et la 3-brome-4 nitro-acétophénone, composés non décrits dans la littérature. Le chlorure a été obtenu avec du  $\text{SOCl}_2$  et purifié par distillation dans un vide de 10 mm Hg à  $154\text{--}170^\circ\text{C}$ ; il apparaît sous forme de cristaux verdâtres transparents. La 3-brome-4-nitro-acétophénone a été préparée à partir du chlorure de l'acide 3-brome-4-nitro-benzoïque et de l'ester-malonique-étoxi-magnésien. Elle apparaît sous forme de cristaux aciculaires de couleur jaunâtre. Elle est soluble dans l'éther, l'alcool, et le benzène, P.f.  $63^\circ\text{C}$ .

# CONTRIBUȚIUNI LA STUDIUL ARGILELOR COLOIDALE DIN R. P. R.

## IV. DATE NOI DESPRE BENTONITA DE LA RUGI

de

E. FELSZEGHY, M. ILIEȘ, L. LITERAT, L. NAGY, E. STOICOVICI

În comunicarea de față, făcînd parte din seria lucrărilor privitoare la argilele coloidale din R.P.R., dăm rezultatul cercetărilor efectuate pe bentonita de la Rugi (Regiunea Timișoara) descoperită de A. Sever în anul 1943. Avînd în vedere că o parte din proprietățile acestei argile bentonitice au fost descrise de acest autor, subsemnații ne-am limitat la studiul caracteristicilor necercetate pînă acum și anume: analiza granulometrică; compoziția chimică pe varietăți; analiza mineralogică pe varietăți și pe fracțiuni granulometrice; deshidratarea între temperaturile 20°C și 1000°C; adsorbția vaporilor de benzen pe cele trei varietăți neactivate și activate, cu evaluarea suprafeței specifice, a razei și repartiției porilor.

În materialul care ne-a fost pus la dispoziție de către Combinatul chimic „Gh. Gheorghiu-Dej” din Baia Mare, noi am izolat trei varietăți colorate respectiv în: alb, galben și cenușiu și notate în cele de mai jos cu A, respectiv G, C.

1. Rezultatul **analizei chimice** este dat în tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

Compoziția chimică pe varietăți

% Din materia uscată	Variatăți		
	A	G	C
SiO <sub>2</sub>	61,53	61,89	64,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,04	8,85	6,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,40	18,86	19,66
CaO	2,36	4,90	3,26
MgO	6,11	4,60	3,35
CO <sub>2</sub>	0,69	0,77	0,66
S (total)	0,084	0,057	02,0

(Observație: Na, K, substanțe organice nu s-au determinat.)

Raportul molecular  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  este respectiv 4,87 ; 5,56 ; 5,58 pentru varietățile A, G, C, fapt ce constituie un indiciu pentru caracterul montmorillonitic al argilei, știut fiind că la montmorillonit acest raport are valoarea 4, iar la caolină numai 2. Depășirea valorii teoretice se explică prin prezența cuarțului liber, pus de altfel în evidență și prin analiza microscopică.

2. Pentru determinarea **compoziției granulometrice** am efectuat analiza de sedimentare după metoda Atterberg pe materialul celor trei varietăți din care nisipul grosier a fost îndepărtat prin cernere umedă pe sita de 0,2 mm și care a fost uscat la 110°C după o prealabilă decalcifiere prin tratare cu HCl și spălare cu apă. Pentru analiza de sedimentare, probele au fost suspendate într-o soluție de amoniac 1/100 molară și dispersate prin agitare mecanică timp de 3 ore. Rezultatul determinărilor este arătat în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

Compoziția granulometrică a materialului sortat pe varietăți

Frațiunea granulometrică în mm	Variatatea		
	A %	G %	G %
peste 2 mm	—	3,18	—
2 — 0,2 mm	9,00	4,81	3,29
0,2 — 0,02 mm	46,26	42,20	27,36
0,02 — 0,002 mm	37,37	41,93	57,29
sub 0,002 mm	7,36	7,87	12,05
Total	99,99	99,99	99,99

Datele tabelului dovedesc că materialul are o compoziție granulometrică destul de omogenă, atât nisipul grosier (particule cu diametrul mai mare de 0,2 mm), cât și părtea argilooasă fin dispersă (sub 0,002 mm) fiind prezente în cantități relativ mici în comparație cu fracțiunile cu diametrul cuprins între 0,2 și 0,002 mm, care reprezintă cea mai mare parte a mineralului. Frațiunea de culoare cenușie (C) este ceva mai bogată în material fin dispers ca celelalte două. Compoziția granulometrică omogenă face posibilă utilizarea în scopuri practice după o sumară îndepărtare prin cernere sau levigare a nisipului grosier. Menționăm însă că fracțiunea cu diametrul mai mic de 0,002 mm am reușit numai prin sedimentări repetate să o separăm complet de restul materialului, părți de dimensiuni mai mari depunându-se laolaltă cu fracțiunea aceasta, probabil din cauza unei forme neregulate a particulelor, legată de o viteză de sedimentare mai scăzută.

3. La fel și **compoziția mineralogică** determinată prin analiza microscopică arată o compoziție destul de omogenă a materialului.

Frațiunea cu diametru sub 0,002 mm din **variatatea de culoare albă (A)** se prezintă ca o masă de structură foarte fină și omogenă, birefringentă, producând culori de interferență cuprinse între cenușiu și portocaliu. Pe baza acestor culori de birefringență putem conchide că cel puțin o parte

din componenții probei de argilă levigată este formată din montmorillonit. Neomogenitățile care vin a impurifica această fracțiune în analiza de sedimentare sînt constituite din lamele de sericit, cuarț și feldspat, avînd diametrul mai mare decît majoritatea mineralelor argiloase-criptocristaline, anume pînă la 0,03 mm.

Varietatea de culoare galbenă (G) o putem caracteriza astfel: Frațiunea de nisip grosier prezintă ca și componente caracteristice minerale argiloase bine cimentate, avînd diametrul de cca 2 mm, alături de componente constituind fondul criptocristalin (tot de natură argiloasă) pigmentat intens cu limonit galben-brun și conținînd incluziuni de cuarț cu diametrul de 0,05 mm.

Fracțiunea cu diametrul cuprins între 0,2 și 2 mm prezintă un fond galben brun, dintr-un agregat de minerale argiloase (bentonit etc.). Pigmentul galben îl formează limonita răspîndită în toată masa bentonitului cu o regularitate statistică. Cuarțul și feldspatul, cu diametrul de aproximativ 0,1 mm, se găsesc răspîndiți în agregatul fin al fondului.

În fracțiunea cu diametrul cuprins între 0,02 și 0,2 mm, fondul de montmorillonit, slab birefrigent, pigmentat cu limonită brună, conține un agregat fibros de bastit în asociație cu rare cristale de cuarț fin granular. La fel și în fracțiunea următoare (0,02—0,002 mm), fondul bentonitic-argilos, cu dimensiunile cristalelor sub vizibilitatea la microscop, este colorat în brun din cauza limonitei absorbite în mod omogen. În fondul bentonitic mai apar incluziuni de cuarț cu diametrul de 0,005 mm.

În sfîrșit fracțiunea cu diametrul sub 0,002 mm este formată din bentonit sau amestec de minerale argiloase în agregate foarte fine și omogene, cu diametrul lamelelor sub 0,002 mm, în care în mod sporadic apar și aglomerate foarte fine de göthit, colorate în roșu.

Varietatea de culoare cenușie (C) prezintă următoarele particularități: Frațiunea cu diametrul cuprins între 0,2 și 0,02 mm are fondul criptocristalin, slab birefringent, în care sînt cuprinse minerale argiloase cu predominarea montmorillonitului. Ca minerale străine se remarcă: cuarț, zircon și magnetit-ilmenit, avînd dimensiunile cuprinse în limitele 0,02 și 0,2 mm. Un pigment gălbui de limonit colorează în unele părți fondul de montmorillonit.

Proba reprezentativă a fracțiunii cu diametrul 0,02-0,002 mm este formată dintr-un agregat lamelar, criptocristalin, alcătuiind fondul de minerale argiloase și avînd culori de interferență foarte scăzute — cenușii. Alături de acestea apar alte agregate cu structura pîsloasă și culori de interferență alb-cenușii. Au forma prismatică și prezintă extincții înclinate, de aproximativ 33°, asemănătoare mineralului secundar numit bastit; se mai observă la bastit un slab pleocroism.

Fracțiunea cu diametrul sub 0,002 mm are un fond de granulație foarte fină, sub 0,002 mm mărime, din minerale argiloase pigmentate în brun cu limonită. Tot în acest fond mai apar sporadic cristale de cuarț cu diametrul variînd între 0,002 și 0,005 mm, deci materialul nu este omogen.

4. **Curbele de dehidratare** (între limitele 20-1000°C) sînt reprezentate în figurile nr. 1—4, trasate pe datele tabelelor nr. 3—5, în care am trecut procentele de apă pierdută, pe intervale de cca 100°C, de fracțiunile granu-

lometrice ale celor trei varietăți. Tabelele nr. 6 a, 6 b și figurile nr. 4 a, 4 b arată în mod comparativ comportarea fracțiunilor argiloase (cu diametrul sub 0,002 mm) și grosiere (mai mari de 0,2 mm) din cele trei varietăți. Ca etalon comparativ s-a luat în toate cazurile caolinul de Aghireș, care prezintă un maxim de deshidratare situat la temperaturi ceva mai scăzute (500°) decât caolinul străin folosit în lucrările anterioare.

Tabelul nr. 3

## Deshidratarea varietății A

Intervalul de temperatură °C	Cantitatea de apă pierdută, în %			
	1.	2.	3.	4.
20—105	0,84	12,68	10,16	7,58
105—200	0,03	2,84	2,04	1,28
200—300	0,59	1,13	0,08	1,59
300—400	0,47	0,20	2,37	0,56
400—500	8,55	0,49	1,07	1,49
500—600	0,64	1,70	2,12	2,07
600—700	0,45	1,52	1,36	1,21
700—800	0,09	0,56	0,70	0,83
800—900	0,16	0,23	0,48	0,62
900—1000	0,07	0,27	0,21	0,35

Notarea fracțiunilor :

1. Caolin de Aghireș
2. Mai mare de 0,2 mm

3. Între 0,2—0,002 mm
4. Sub 0,002 mm

Tabelul nr. 4

## Deshidratarea varietății G

Interval de temperatură °C	Cantitatea de apă pierdută, în %				
	1.	2.	3.	4.	5.
20—105	0,84	8,72	10,62	11,72	8,65
105—200	0,03	3,59	2,41	2,77	1,07
200—300	0,59	0,59	0,64	1,01	1,49
300—400	0,47	0,11	0,07	0,04	0,17
400—500	8,55	1,27	1,45	0,55	1,29
500—600	0,64	1,95	1,14	1,83	1,97
600—700	0,45	0,94	1,22	1,31	1,20
700—800	0,09	0,92	0,86	0,81	0,75
800—900	0,16	0,19	0,30	0,30	0,50
900—1000	0,07	0,17	0,06	0,12	0,28

Notarea fracțiunilor :

1. Caolin
2. Mai mare de 0,2 mm
3. Între 0,2—0,02 mm

4. Între 0,02—0,002 mm
5. Sub 0,002 mm



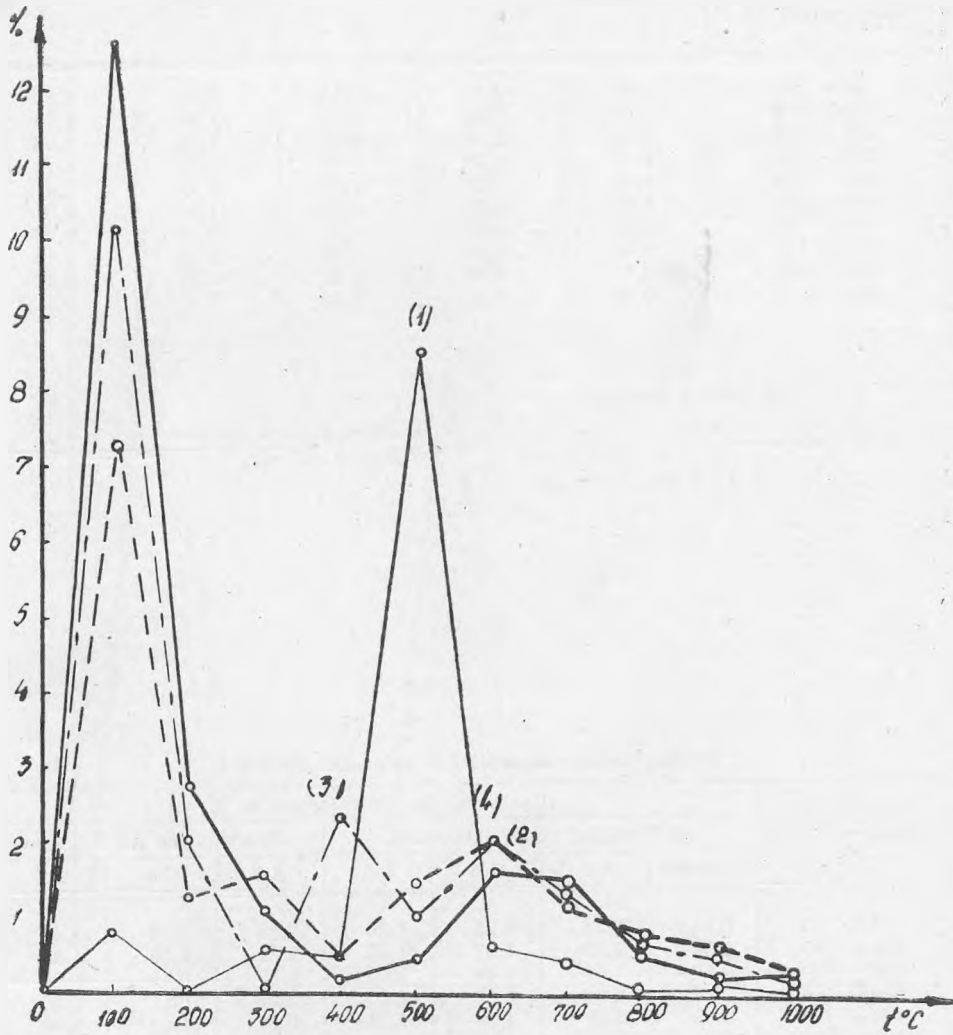


Fig. 1. Curbele de deshidratare ale varietății A.

Tabelul nr. 5

## Deshidratarea varietății C

Interval de temperatură °C	Cantitatea de apă pierdută, în %				
	1.	2.	3.	4.	5.
20 — 105	0,84	7,47	10,13	9,90	6,80
105 — 200	0,03	1,34	1,88	1,80	1,23
200 — 300	0,59	1,22	0,79	1,18	2,08
300 — 400	0,47	6,10	2,12	0,22	1,13
400 — 500	8,55	3,36	1,51	1,59	1,31
500 — 600	0,64	2,67	1,88	1,82	2,01
600 — 700	0,45	0,65	0,73	0,74	0,93
700 — 800	0,09	0,44	1,15	1,24	1,12
800 — 900	0,16	0,04	0,10	0,57	0,42
900 — 1000	0,05	0,24	0,13	0,40	0,48

Notarea fracțiunilor :

- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 1. Caolin             | 4. Între 0,02—0,002 mm |
| 2. Mai mare de 0,2 mm | 5. Sub 0,002 mm        |
| 3. Între 0,2—0,02 mm  |                        |

Tabelul nr. 6

## Deshidratarea comparativă a celor trei varietăți

Interval de temperatură °C	Cantitatea de apă pierdută, în %						
	a) Frațiuni cu $\phi < 0,002$ mm				Frațiuni cu $\phi > 0,2$ mm		
	1. Caolin	A.4	G.5	C.5	A.2	G.2	C.2
20 — 105	0,84	7,28	8,65	6,80	12,68	8,72	7,47
105 — 200	0,03	1,28	1,07	1,23	2,84	3,59	1,34
200 — 300	0,59	1,59	1,49	2,08	1,13	0,59	1,22
300 — 400	0,47	0,56	0,17	1,13	0,20	0,11	6,10
400 — 500	8,55	1,49	1,29	1,31	0,49	1,27	3,36
500 — 600	0,64	2,07	1,97	2,01	1,70	1,95	2,67
600 — 700	0,45	1,21	1,20	0,93	1,52	0,94	0,65
700 — 800	0,09	0,83	0,75	1,12	0,56	0,92	0,44
800 — 900	0,16	0,62	0,50	0,42	0,23	0,19	0,04
900 — 1000	0,07	0,35	0,28	0,48	0,27	0,17	0,24

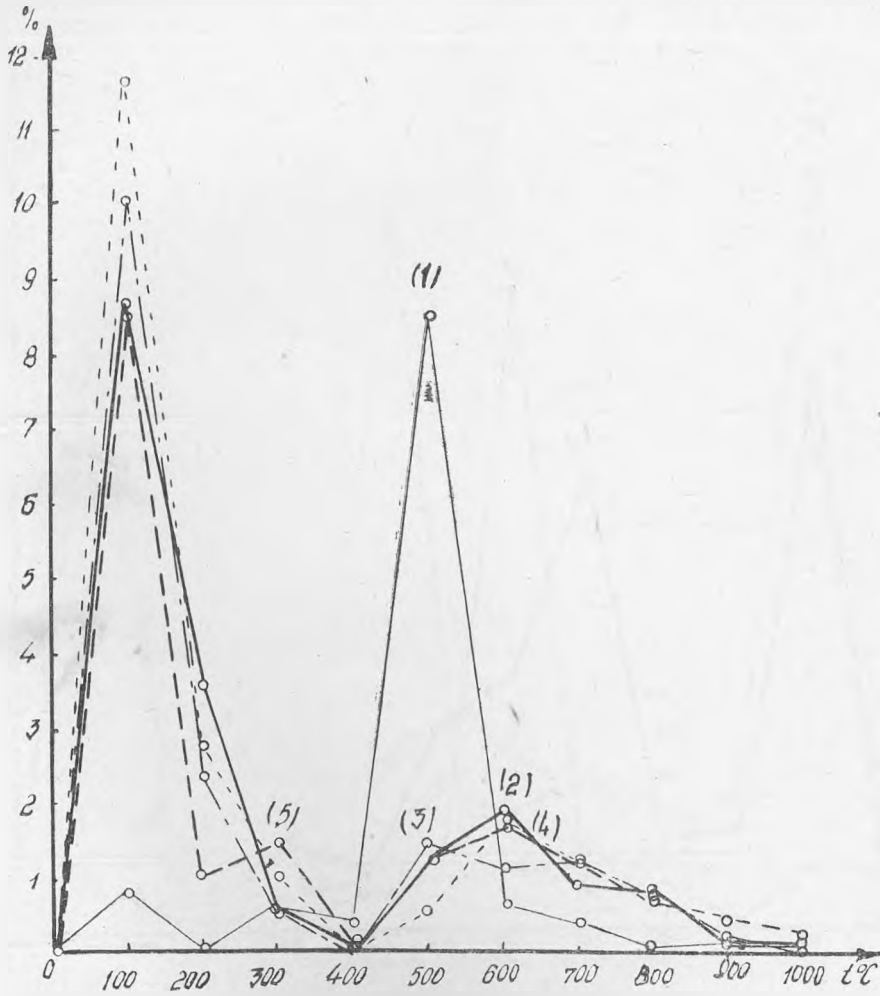


Fig. 2. Curbele de deshidratare ale varietății G.

Curbele de deshidratare par a furniza și ele o dovadă pentru caracterul montmorillonitic al acestei argile, căci majoritatea fracțiunilor prezintă cele două maxime mai pronunțate de deshidratare ale montmorillonitului,

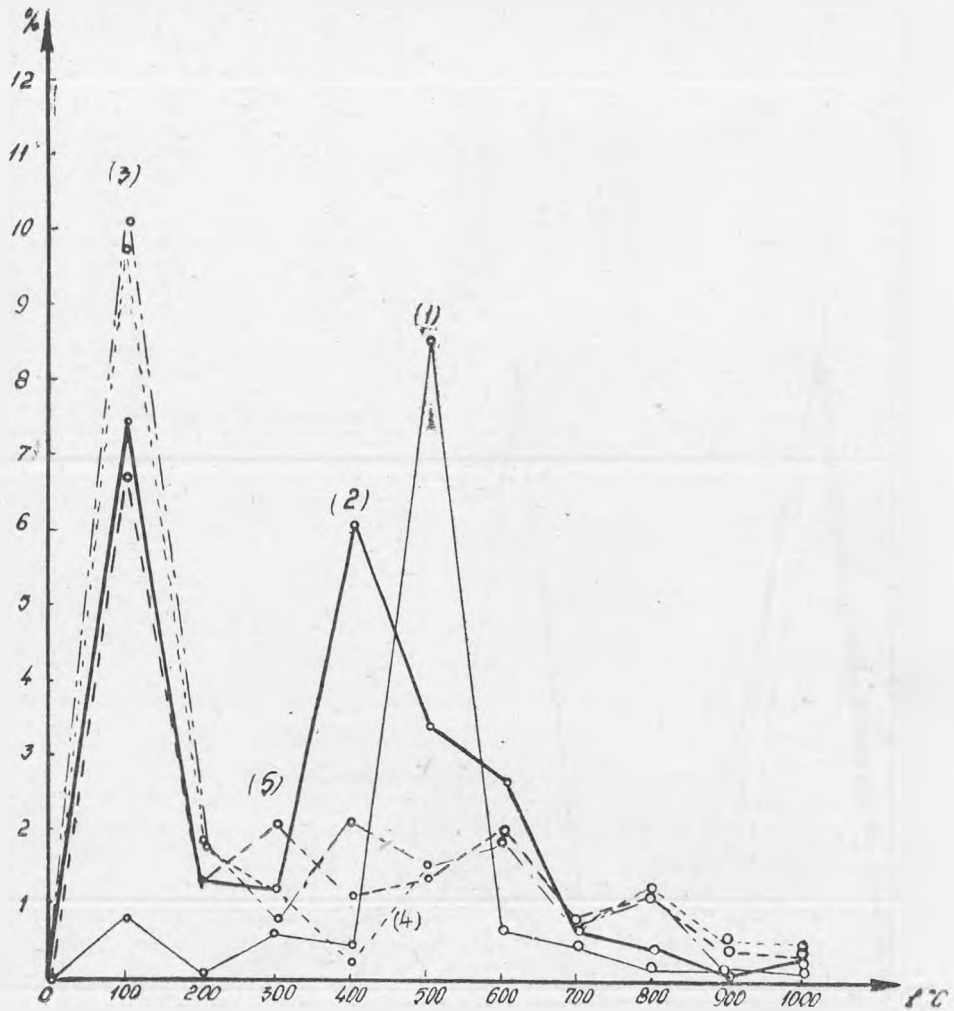


Fig. 3. Curbele de deshidratare ale varietății C.

situate între  $0^{\circ}$  și  $150^{\circ}$ , respectiv între  $600^{\circ}$  și  $800^{\circ}\text{C}$ . Faptul că la probele noastre cel de al doilea maxim este deplasat spre limita inferioară a intervalului de temperatură menționat, situându-se pe la  $600^{\circ}\text{C}$  pentru fracțiunile fin granulate ale varietății albe (cu diametrul sub  $0,2\text{ mm}$  notate cu A.3 și A.2), precum și pentru fracțiunile cu diametrul sub  $0,02$

mm din varietatea galbenă (G.4 și G.5), denotă că în această argilă bentonitică montmorillonitul este amestecat cu caolinit sau alți aluminosilicați cu comportare asemănătoare caolinitului.

Fracțiunile cele mai fin granulate (cu diametrul aparent sub 0,002 mm) ale celor trei varietăți realizează destul de fidel curba (bogată în maxime de deshidratare) a montmorillonitului, prezentînd un maxim de deshidra-

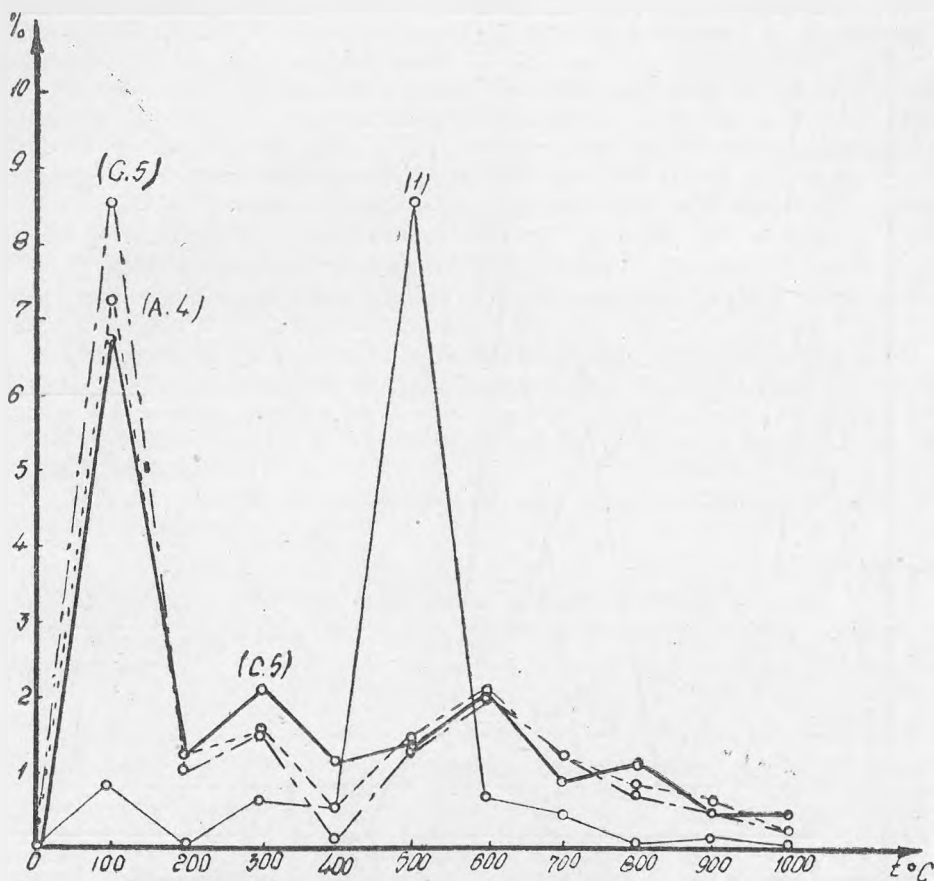


Fig. 4 Curbele de deshidratare comparativă ale varietăților A.G.C.  
a. Fracțiunile cu diametrul sub 0,002 mm.

tare și în intervalul de 200-300°C și încă unul între 700-800°C, asimilabile respectiv cu temperaturile de 230° (sau chiar 170°C), respectiv 690° și 710°C date pentru montmorillonitul pur în literatură. Fig. 4 a și datele tabelului nr. 6 a, arată o comportare foarte asemănătoare din acest punct de vedere a fracțiunilor fin granulate A,4 G. 5 și C. 5, cantitățile de apă cedate între 200 și 300°C reprezentînd 1,59% respectiv 1,49%, respectiv 2,08 din greutatea probelor. Acest paralelism este frumos realizat și prin valorile 2,07%,

1,97%, 2,01% ale intervalului 500–600°C, precum și în următoarele două intervale, iar faptul că probele elimină cantități apreciable de apă și între 800–900°C (0,62%, 0,50%, 0,42%), unde pierderea de apă a caolinului

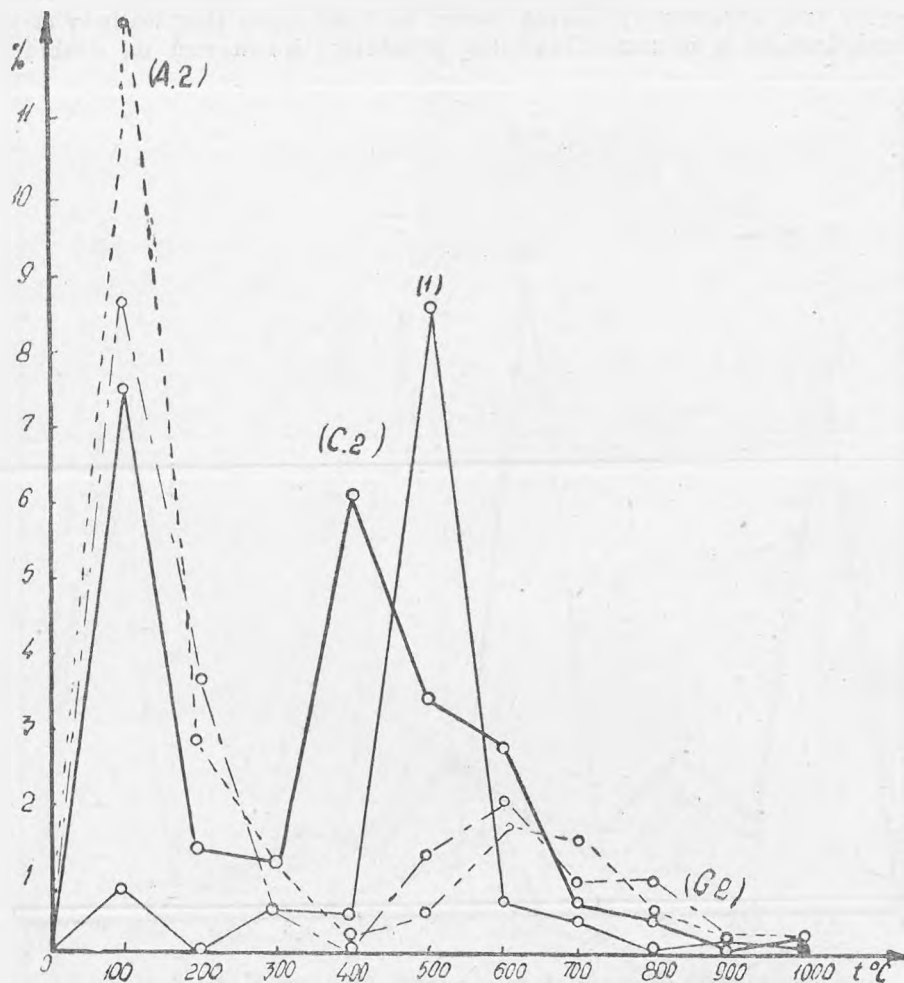


Fig. 4 Curbele de dehidratare comparative ale varietăților A.G.C.  
b. Frațiunile 0,2–2 mm.

este practic neglijabilă, dovedește de asemenea prezența montmorillonitului în componența argilei. În sfârșit, comportarea similară a acestor fracțiuni de argilă arată că masa fundamentală de aluminosilicați hidratați are o compoziție foarte apropiată la cele trei varietăți divers colorate, nuanțarea lor deosebită datorându-se numai mineralelor accesorii prezente în proporții variabile și puse în evidență prin analiza microscopică.

Ca o particularitate interesantă trebuie să menționăm existența unui maxim de deshidratare situat între 300 și 400°C la unele fracțiuni granulometrice mijlocii sau grosiere (vezi fig. 4 b), anume la A. 3, C. 3 și C. 2, reprezentate prin pierderi de apă de 2,37% respectiv 2,12% și chiar 6,10% la cea din urmă, care cedează multă apă (3, 36%) și între 400–500°C, respectiv la 500–600°C (2,6%). Acest maxim larg de deshidratare se poate explica prin prezența cantităților mai mari de caolinit, precum și prin prezența mineralelor göthit (limonit), bastit (turingit), care au fost puse de asemenea în evidență prin analiză microscopică.

Datele curbelor de deshidratare dovedesc că, pentru cele mai multe utilizări practice nu este cazul de a recurge la o separare a varietăților diferit colorate; în schimb, prin levigație se pot separa componentele predominant montmorillonitice de restul mineralelor mai grosier granulate, care alături de montmorillonit conțin în proporții mai mari alte componente mineralogice: aluminosilicați hidratați sau de altă natură.

**5. Studiul structurii și proprietăților sorbante.** Aceste determinări s-au făcut pe probe din cele trei varietăți (A, G, C) neactivate și pe material activat din varietățile A și C, notate respectiv cu a și c.

Determinările s-au făcut după metoda cinetică de desorbție a lui G. Niac [5], care dă rezultate mulțumitoare pentru evaluarea suprafeței specifice și a repartiției porilor după volum și rază. S-a lucrat cu o balanță analitică în camera cu temperatura aproximativ constantă de 21°C, folosind ca adsorbțiv benzen.

Valorile obținute la desorbție cu cele trei varietăți neactivate sînt date în tabelul nr. 7.

Tabelul nr. 7

Desorbția benzenului pe bentonita neactivată

Varietatea A			Varietatea G			Varietatea C		
timpul s	P/P <sub>0</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ads. g/g	timpul s	P/P <sub>0</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ads. g/g	timpul s	P/P <sub>0</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ads. g/g
9,5	1,000	0,1710	10,1	1,000	0,14650	10,5	1,000	0,1860
9,5	1,000	0,1468	10,3	0,978	0,11350	10,2	1,000	0,1510
10,0	0,950	0,1230	10,2	0,988	0,08880	10,1	1,000	0,1155
22,0	0,432	0,0929	18,2	0,554	0,05550	11,7	0,900	0,0977
38,4	0,244	0,0838	28,0	0,360	0,04180	42,2	0,250	0,0445
42,7	0,222	0,0809	31,8	0,371	0,03810	42,1	0,250	0,0386
45,0	0,210	0,0780	42,1	0,238	0,03060	51,6	0,210	0,0355
47,8	0,198	0,0737	59,6	0,169	0,01780	53,8	0,195	0,0341
50,6	0,188	0,0720	78,0	0,129	0,01030	59,5	0,177	0,0328
67,0	0,142	0,0660	127,0	0,079	0,00580	66,6	0,158	0,0313
102,8	0,093	0,0600	196,0	0,0514	0,00248	74,2	0,141	0,0300
172,0	0,055	0,0551	260,0	0,0388	0,000404	111,4	0,094	0,0266
235,0	0,0405	0,0540	—	—	—	124,0	0,0845	0,0254
468,0	0,0280	0,0497	—	—	—	175,8	0,0600	0,0244
480,0	0,0198	0,0490	—	—	—	231,8	0,0455	0,0290
						375,0	0,0280	0,0183
						622,0	0,0169	0,0163
						990,0	0,0106	0,01535

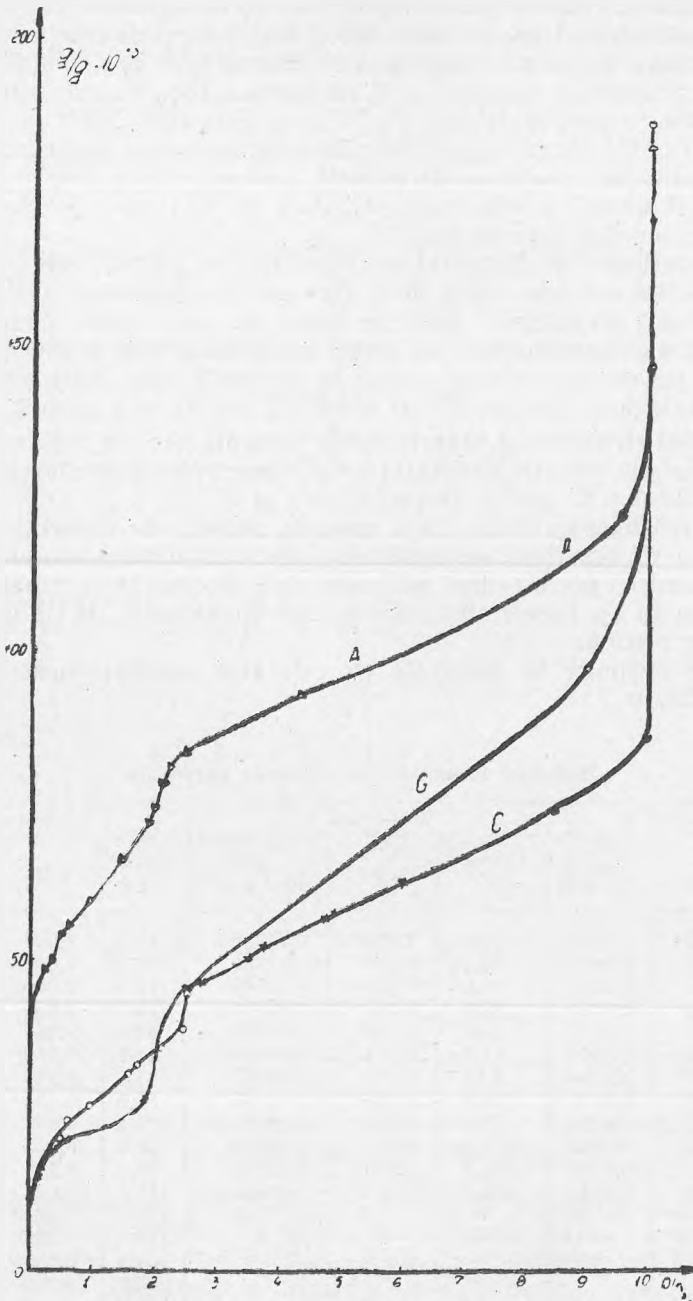


Fig. 5. Desorbția benzenului pe bentonita neactivată.



În fig. 5 sînt reprezentate curbele de desorbție ale benzenului pe cele trei varietăți. Se observă că pentru varietățile C și G curbele sînt foarte apropiate, așa încît la evaluarea suprafeței specifice am neglijat pe G și calculele le-am executat luînd în considerare izoterma C.

Tabelul nr. 8

Tabelul nr. 9

## Desorbția pe varietatea activată a

## Desorbția pe varietatea activată c

Nr.	T s.	p/p <sub>0</sub>	g/g	Linearizare BET		p/p <sub>0</sub>	g/g	Linearizare BET	
				$\frac{p}{V(p_0-p)}$	V ads.			$\frac{p}{V(p_0-p)}$	V ads.
1	9,0	1,0000	0,4675	—	—	1,0000	0,6716	—	—
2	9,1	0,8150	0,3640	—	—	0,9900	0,5916	—	—
3	9,5	0,7320	0,3280	—	—	0,9450	0,4916	—	—
4	11,5	0,5700	0,2850	—	—	0,7830	0,3716	—	—
5	13,1	0,4900	0,2580	—	—	0,6880	0,3316	—	—
6	15,3	0,4030	0,2240	—	—	0,5900	0,3016	—	—
7	18,2	0,3280	0,1880	2,260	0,2160	0,4950	0,2616	—	—
8	20,6	0,2540	0,1460	2,050	0,1660	0,4370	0,2316	—	—
9	22,5	0,2160	0,1200	2,020	0,1365	0,4000	0,2016	—	—
10	24,5	0,1850	0,0935	2,140	0,1062	0,3760	0,1816	2,81	0,2070
11	28,0	0,1240	0,0640	1,950	0,0727	0,3220	0,1416	2,94	0,1615
12	33,5	0,1110	0,0586	1,875	0,0666	0,2680	0,1116	2,89	0,1275
13	43,2	0,0726	0,0411	1,675	0,0467	0,2080	0,0816	2,84	0,0932
14	81,0	0,0166	0,0190	—	—	0,1110	0,0416	2,62	0,0475
15	185,2	—	—	—	—	0,0486	0,0171	2,63	0,0171
16	283,2	—	—	—	—	0,0318	0,0116	—	—
17	540,0	—	—	—	—	0,0116	0,0061	—	—

Analog s-a studiat desorbția pe probele de bentonite activate a și c, rezultatele experimentale fiind trecute în tabelele 8 și 9, iar reprezentarea grafică în fig. 6.

În tabelele 8 și 9 am dat și valorile pentru volumul de benzen adsorbit în cm<sup>3</sup>/g, precum și valoarea  $\frac{p}{V(p_0-p)}$  obținută prin linearizarea BET. Valorile apar numai la punctele 9—15 întrucît domeniul de valabilitate al teoriei BET se restrînge între presiuni relative cuprinse între 0,05 și 0,35.

Pentru probele de bentonite neactivate A și C rezultatele linearizării sînt date în tabelul nr. 10 iar reprezentarea grafică în fig. nr. 7, împreună cu a bentonitei activate c.

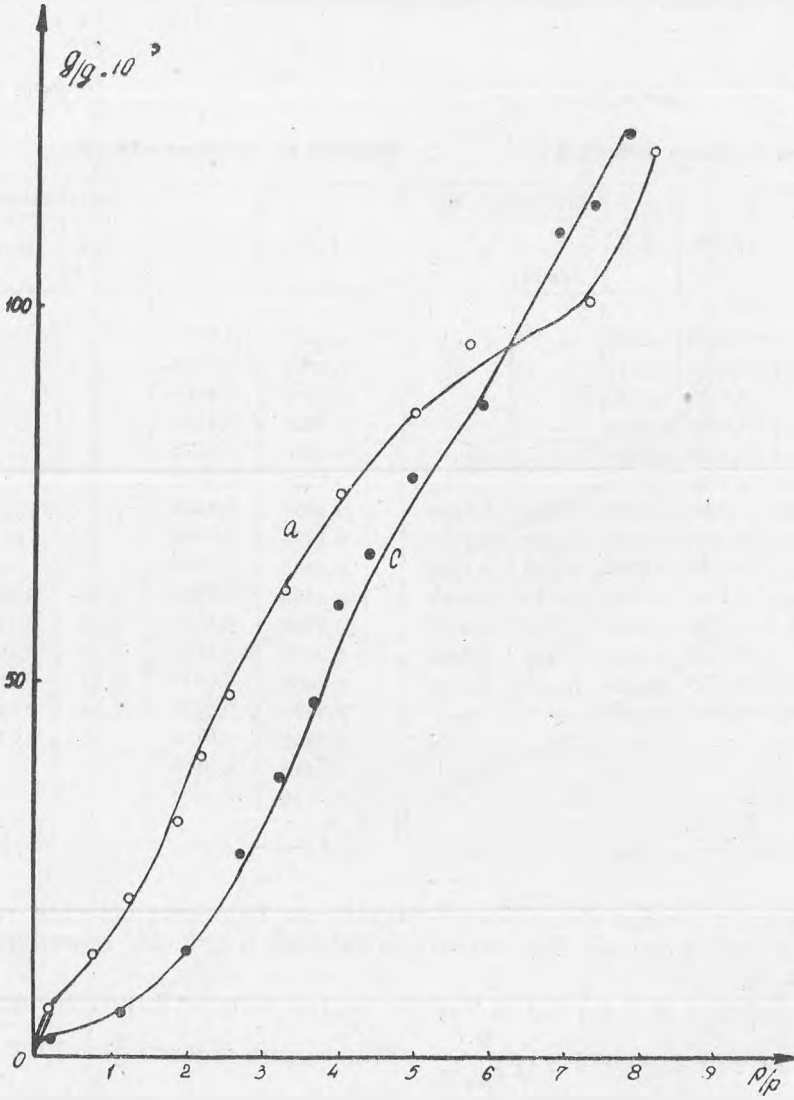


Fig. 6. Desorbția benzenului pe bentonita activată.

Tabelul nr. 10

## Linearizarea BET pentru varietățile A și C

Bentonita A			Bentonita C		
$P/P_0$	$V \text{ ads. (cm}^3/\text{g)}$	$\frac{P}{V(P_0-P)}$	$P/P_0$	$V \text{ ads. (cm}^3/\text{g)}$	$\frac{P}{V(P_0-P)}$
0,244	0,0955	3,45	0,250	0,0440	6,66
0,222	0,0922	3,55	0,210	0,0404	5,60
0,210	0,0887	3,03	0,177	0,0374	5,10
0,198	0,0840	2,97	0,158	0,0356	4,75
0,188	0,0820	2,83	0,141	0,0303	3,00
0,142	0,0750	2,48	0,0845	0,0290	2,87
0,093	0,0684	1,49	0,060	0,0255	2,25
0,055	0,0632	0,935	0,045	0,0238	1,80

Pe baza determinărilor făcute și a rezultatelor obținute, am trecut la calcularea razelor efective a porilor folosind metoda preconizată de Dubinin [1] pentru a putea determina suprafața specifică a materialelor studiate.

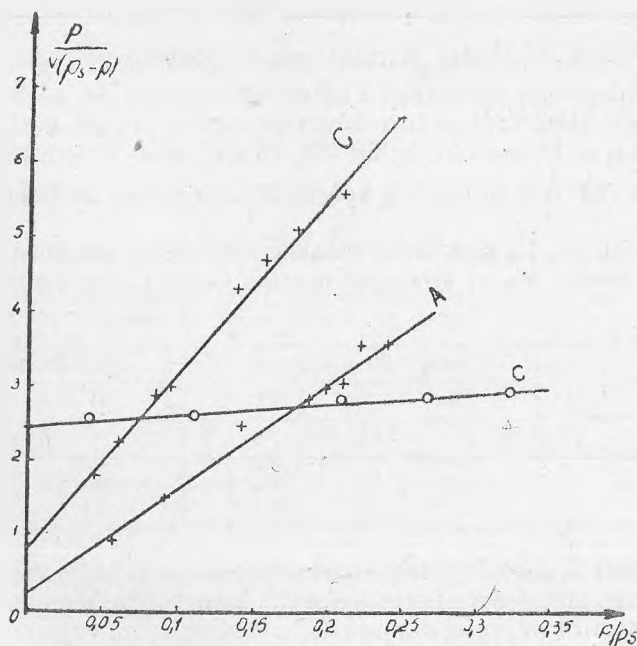


Fig. 7. Linearizarea BET a curbelor de desorbție.

În tabelul nr. 11 sînt redade valorile calculate pentru razele efective ale porilor ( $r$ ) exprimate în Å pentru bentonita A, care ni s-a părut că prezintă importanță mai mare ca pămînt decolorant.

Tabelul nr. 11

## Calculul razei porilor și grosimii peliculei adsorbite pe bentonita A

p/ps	g/g	cm <sup>3</sup> /g	mmol/g	rkA°	1 A°	r A°
0,9500	0,1230	—	1,580	432	4,68	436,68
0,4320	0,0929	0,1060	1,190	25,5	4,46	29,96
0,2440	0,0838	0,0955	1,075	15,0	3,18	18,18
0,2220	0,0809	0,0922	1,040	14,2	3,08	17,28
0,2100	0,0780	0,0887	1,000	13,6	2,96	16,56
0,1980	0,0737	0,0840	0,946	13,2	2,80	16,00
0,1880	0,0720	0,0820	0,924	12,7	2,74	15,44
0,1420	0,0660	0,0750	0,846	10,8	2,50	13,30
0,0930	0,0600	0,0684	0,770	8,94	2,28	11,22
0,0550	0,0551	0,0632	0,707	7,30	2,09	9,39
0,0405	0,0540	—	0,692	6,6	2,04	8,64
0,0280	0,0497	—	0,638	5,93	1,88	7,81
0,0198	0,0490	—	0,628	5,40	1,85	7,25

Rezultă din tabelul nr. 11 că materialul se prezintă cu o porozitate heterogenă cu razele cuprinse între 8 și 436 Å. Notăm că valorile de 7,25 și 7,81 Å afirmă în limita erorilor experimentale valoarea razei minime accesibile moleculelor de benzen a căror rază este  $r_{C_6H_6} = 8 \text{ Å}^0$ .

După procedeul indicat într-o lucrare anterioară am evaluat, cunoscând volumul molar al benzenului lichid (88, 73 cm<sup>3</sup>/mol) și suprafața moleculară de acoperire (64 Å<sup>2</sup>), suprafața specifică a probelor de bentonite mai sus amintite.

În tabelul nr. 12 sînt date valorile suprafeței specifice S în m<sup>2</sup>/g și valorile volumului V<sub>m</sub> al stratului monomolecular corespunzător.

Tabelul nr. 12

	Bentonita neactivată		Bentonita activată	
	A.	C.	a.	c.
V <sub>m</sub> cm <sup>3</sup> /g	0,0715	0,043	0,052	0,0348
S m <sup>2</sup> /g	309	190	225	150

Ca rezultat al acestor determinări se poate spune că probele de bentonită luate în studiu sînt foarte heterogene din punct de vedere al proprietăților sorbante, datorită suprafețelor specifice deosebite ca valoare. De asemenea, o dată cu activarea, suprafața specifică se micșorează ca efect al măririi porilor mici și intermediari și trecerea lor în domeniul macroporilor, fapt ce limitează utilizarea și eficacitatea metodei de activare acidă la cazurile unde se cere un material macroporos, ea fiind contraindicată atunci cînd voim să avem un adsorbant bogat în pori mici și mijlocii, așa cum se cere de exemplu la catalizatori sau suporti de catalizatori.

**6. Concluzii.** Eșantioanele divers colorate (alb, galben, cenușiu) din betonita de la Rugi au o compoziție chimică și mineralogică apropiată, nuanțarea lor deosebită datorindu-se cantităților variabile de minerale accesorii, colorate, puse în evidență prin analiza microscopică: limonit, bastit etc. Atât compoziția chimică (anume raportul molecular  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ ), cât și examenul microscopic, pun în evidență caracterul bentonitic al acestei argile, conținând în proporție mai mare aluminosilicați hidratați din grupa montmorillonitului în fracțiunea granulometrică cu diametrul particulelor mai mic de 0,002 mm, iar în granulele grosiere fiind în cantități mai mari caolinitul.

Compoziția granulometrică a materialului este destul de uniformă fapt ce permite utilizarea lui ca pământ decolorant de importanță locală după o simplă cernere a granulelor mai mari ca 0,2 mm diametru. Pentru scopuri unde se cere un material mai bogat în montmorillonit și mai fin granulată, se recomandă o separare prin levigare a fracțiunilor granulometrice mijlocii și mici.

Din punctul de vedere al proprietăților sorbante, materialul este foarte heterogen, datorită suprafețelor specifice diferite ca valoare. Activarea acidă duce la o micșorare a suprafeței specifice, deci aplicarea ei este recomandabilă numai în cazurile unde se cere un material macroporos. Atunci când se cere un material bogat în pori mici și mijlocii, este mai bine să folosim materialul neactivat, eventual concentrat în componente montmorillonitice prin levigare.

*Catedra de Chimie generală*

#### BIBLIOGRAFIE

1. Dubinin, *Jurn. Fiz. Him.* **30**, Nr. 7, 1652—1661 (1956).
2. Dubinin, *Jurn. Fiz. Him.* **30**, Nr. 8, 1840—1851 (1956).
3. E. Felszeghy, M. Ilieș, M. Kulcsár, L. Literat, L. Nagy și E. Stoicovici, *Inst. Politehnic Cluj, Lucrări științifice* **1**, 31—45 (1958); **2**, 146—170 (1959).
4. E. Felszeghy și L. Literat, *Inst. Politehnic Cluj, Lucrări științifice*, **2**, 171—179 (1959).
5. G. Niac, *Studia Univ. Victor Babeș et Bolyai, Chimia*, **3**, 77, 1958.
6. A. Sever, *Muzeul Mineralogic-Geologic*, 1943—1944, **8**, nr. 1, 22—36.
7. — *Przemysl-chemiczny*, 1951, 78—80.

#### К ИЗУЧЕНИЮ КОЛЛОИДАЛЬНЫХ ГЛИН ИЗ РНР.

*(Краткое содержание)*

В настоящей работе изучается получение сорбита электролитическим данным о гранулометрическом, минералогическом и химическом составе бентонитической глины из Руждь (Область Тимишоара). Даны кривые обезвоживания и результаты изучения адсорбции бензоловых паров на

различных активированных и неактивированных видах, с оценкой удельной поверхности, радиуса и распределения пор, устанавливая гетерогенность в значении адсорбирующих поверхностей и их сокращение вследствие активации материала кислотами.

## CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES ARGILES COLLOÏDALES DE LA R.P.R.

(Résumé)

Dans la série de recherches sur les bentonites de la R.P.R., le présent article apporte des données relatives à la composition granulométrique, minéralogique et chimique de l'argile bentonique de Rugi (région administrative de Timișoara). On donne les courbes de déshydratation et le résultat de l'étude de l'adsorption des vapeurs de benzène sur différentes variétés activées et non-activées, avec l'évaluation de la surface spécifique et de la répartition des pores; on constate une hétérogénéité dans la valeur des surfaces adsorbantes et une diminution de celles-ci à la suite de l'activation des matériaux par les acides.

# CONTRIBUȚIUNI LA OBTINEREA SORBITEI PE CALE ELECTROCHIMICĂ

## NOTA I

de

**GHEORGHE WEISS**

În ultimii ani ai secolului trecut și în primii ani ai secolului nostru încercările de a sintetiza diferite substanțe cu ajutorul curentului electric au luat un mare avânt.

Primele cercetări în domeniul electrochimiei au arătat că ea prezintă o mare importanță practică, deoarece schimbă radical vechile metode de preparare a multor substanțe. Astfel, unele din metodele chimice de preparare au fost înlocuite cu cele electrochimice. În industria anorganică, aceste metode au găsit aplicații vaste la prepararea sodiului, magneziului, aluminiului, hidroxidului de sodiu, clorului, diferitelor peroxizi etc.

În chimia organică aplicațiile industriale ale metodelor electrochimice nu sînt prea numeroase. Acest fapt se explică cu ajutorul proceselor secundare ce au loc în celulele de electroliză, din care cauză nu se obțin produse finale unitare. Totuși anumite sinteze electrochimice au putut fi puse la punct și în domeniul chimiei organice, obținîndu-se substanțe cu un grad de puritate excepțională, imposibile de realizat prin metode pur chimice.

În multe cazuri metoda electrochimică a simplificat mult obținerea produselor respective, reducîndu-le astfel și prețul de cost.

Un astfel de produs realizat prin sinteza electrochimică este și sorbita. Această substanță deși identificată și izolată din diferite fructe, acum 90 de ani, pînă în ultima vreme a fost folosită numai în laborator, din cauza prețului de cost ridicat.

J. Creighton, studiind reducerea electrochimică a glucozei, a reușit să pună la punct prepararea sorbitei prin hidrogenarea electrolitică și obține mai multe brevete în acest sens. Pe baza acestor brevete, Atlas Powder Company a început în 1937 producția industrială a sorbitei. În 1939 se fabrica prin procedeul electrochimic, lunar, 114 tone de sorbită. De atunci producția sorbitei e în continuă creștere, deoarece spre deosebire de alți polioli, cum ar fi glicolii sau glicerina, prețul ei are o tendință continuă de scădere.

### Intrebuințările sorbitei [4]

Sorbita are diverse utilizări în industria chimico-farmaceutică, cosmetică, industria maselor plastice, industriale alimentară etc.

În industria chimico-farmaceutică sorbita e materia de bază la sinteza vitaminei C. Pe de altă parte e folosită cu succes ca materie dulce pentru diabetici. S-a demonstrat că bolnavii de diabet asimilează, într-un timp scurt, complet sorbita.

Sorbita se folosește curent și ca agent de omogenizare al vitaminei B<sub>12</sub>. Fiind inactivă față de alcaliile slabe, acizi slabi și electroliți tari, e folosită în locul glicerinei la elaborarea unor medicamente.

### Preparate cosmetice

Se recomandă utilizarea sorbitei la preparatele pentru îngrijirea pielii și a părului, pentru paste de dinți și creme de ras, datorită proprietăților ei higroscopice.

În general 3—5% în greutate din soluție de sorbită 70% este suficientă pentru a asigura protecția maximă împotriva uscării preparatelor.

Pentru a obține efectul emolient, se încorporează de obicei 10—20% în greutate din soluție de sorbită 70%.

### Industria alimentară

Sorbita a găsit, mai recent, o largă aplicare ca ingredient nutritiv pentru ameliorarea proprietăților de conservare și de gust ale bomboanelor, fructelor zaharisite și ale altor produse de cofetărie.

### Industria lacurilor și a maselor plastice

Un domeniu important de utilizare a sorbitei este în industria maselor plastice și a rășinilor sintetice. Rășinile alchidice obținute cu sorbită, respectiv cu amestec de sorbită-glicerină, prezintă multe avantaje față de gliptali, de ex. : rezistență mărită la uzură, o duritate mai mare, o flexibilitate mai bună etc.

Se pot obține și rășini din sorbită condensată cu acizi rezinici, cu uree sau uree-formaldehidă.

În industria maselor plastice sorbita se utilizează ca plastifiant, emolient și umectant. Sorbita poate fi folosită ca material condiționant la prelucrarea pielii și la umezirea ei. Sorbita împrumută o moliciune extraordinară pielii, chiar și atunci când e adăugată acesteia în cantitate foarte mică.

Esterii și eterii sorbitei se folosesc de multe ori ca solvenți (Tween-urile) sau emulgatori. Hexanitratul se utilizează pentru obținerea unor explozivi moderni [10].



### Procesul tehnologic

Într-unul din brevetele lui H. J. C r e i g h t o n [5], găsim următoarele date pentru obținerea sorbitei și manitei :

Se solvă în apă 2 kg de glucoză în așa fel ca să se obțină o concentrație finală de 325 g glucoză/litru. La această soluție se adaugă 80 g/litru  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  pentru conducerea curentului. Soluția de mai sus formează catolitul. Drept anolit se întrebuițează o soluție de acid sulfuric diluat. Spațiul anodic e separat de cel catodic printr-o diafragmă cu o permeabilitate foarte mică, din alundum, pentru a îngreși difuzarea zahărului din spațiul catodic în cel anodic. Drept catodă s-a întrebuițat mercur care mai târziu a fost înlocuit cu plumb amalgamat. Ca anodă s-a întrebuițat plumb.

Din cauza conținutului de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , în timpul electrolizei catolitul devine alcalin și în special la temperaturi mai ridicate alături de sorbită se formează și o oarecare cantitate de manită.

Pentru a obține un produs cât mai pur, conform datelor din brevet, trebuie menținută temperatura între 18—25°C, printr-o răcire adecvată. Densitatea curentului trebuie să fie în jurul lui 1 A/dm<sup>2</sup>, iar potențialul catodic maxim -1,71 V și cel minim -1,53 V.

Controlul procesului de reducere se face urmărind descreșterea concentrației de zahăr reducător.

După terminarea reducerii, aproximativ 122 ore, catolitul se concentrează în vacuum. Siropul obținut se solvă la cald, în alcool etilic și se separă de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  prin filtrare. Din soluția alcoolică, la rece, se separă manita. Soluția alcoolică de sorbită se tratează cu cărbune animal și se concentrează apoi pînă la consistență siropoasă. Randamentul în sorbită și manită e de 92%, iar randamentul de curent 56,5%.

Schematic, procesul electrolitic se poate reprezenta în felul următor [2] :

Aparatura pentru obținerea sorbitei electrolitice constă dintr-o celulă de electroliză, un rezervor, o pompă de recirculare și un răcitor.

La Wilmington se lucra în 12 celule cu dimensiunile 3,96 m x 1,83 m x 0,91 m, cu 36 catozi de plumb amalgamat și 35 anodi de plumb. Curentul întrebuițat era de 20 V și 5000 Amp. Diafragmele aveau forma unor cutii foarte înguste confecționate dintr-un porțelan nesmălțuit cu o porozitate foarte redusă.

Intercalarea rezervorului în circuit permite folosirea unui raport dorit între suprafața catodei și volumul catolitului. Răcitorul are rolul de a menține temperatura catolitului la o valoare constantă. Acest lucru e necesar deoarece temperatura e unul dintre factorii principali care influențează reducerea atât cantitativ cât

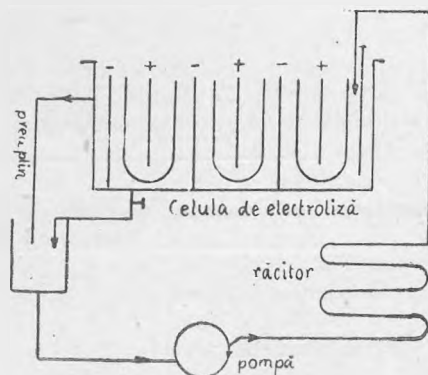


Fig. 1.

și calitativ (puritatea produsului obținut), cât și în ceea ce privește randamentul de curent.

Pompa de recirculare înlesnește reîmprospătarea catodului în jurul catodului. Drept material pentru pompă se prevede cauciuc dur.

Schema unei instalații industriale complete se dă în figura 2 [3].

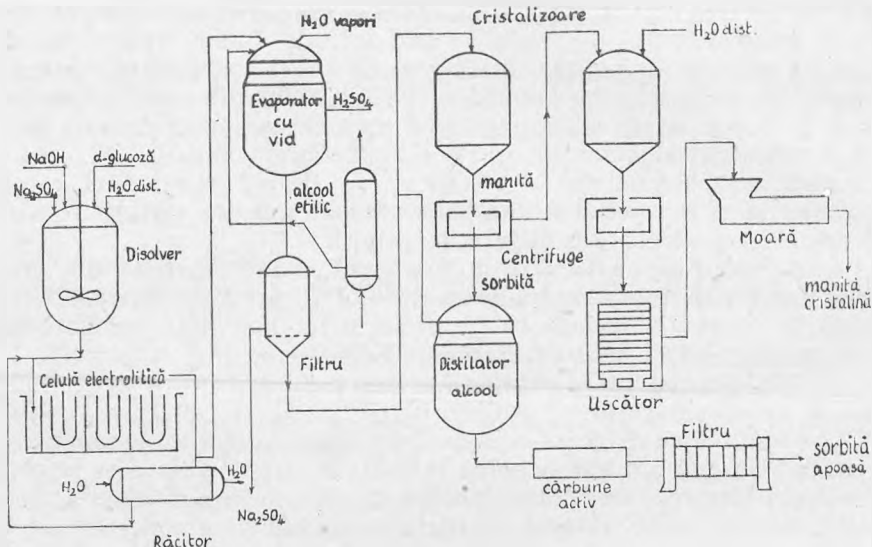


Fig. 2. Procesul tehnologic pentru obținerea electrolică a sorbitei și manitei

## Factorii care influențează randamentul de curent

### a) Concentrația glucozei

Dependența randamentului de curent de concentrația glucozei în catolit, la o densitate de curent dată ( $0,9 \text{ A/dm}^2$ ) este arătată în tabloul de mai jos;

Tabetul nr. 1 [1]

Dependența randamentului de curent de concentrația glucozei în catolit, la o densitate de curent  $0,9 \text{ A/dm}^2$ ,  $\text{pH}=10-11$

Concentrația glucozei g/l . . . . . inițială	300	150	50	10
„ „ . . . . . finală	150	50	10	4
Randament de curent în % . . . . .	83	50	15	4
Drept catodă s-a folosit un aliaj Ni : Al = 1 : 1				
Temperatura a fost menținută între 20–25°C				

Din tabelul de mai sus reiese că viteza de reducere a glucozei este mult mai mare în cazul concentrațiilor mari de glucoză.

Acest fapt se demonstrează și în cazul unui catod de zinc amalgamat. Din figura 3 [2] se observă că în primele 150 ore se reduce circa  $4/5$  din conținutul inițial de zahăr reducător. Pentru a reduce restul de  $1/5$  din glucoză trebuie aproximativ tot 150 ore.

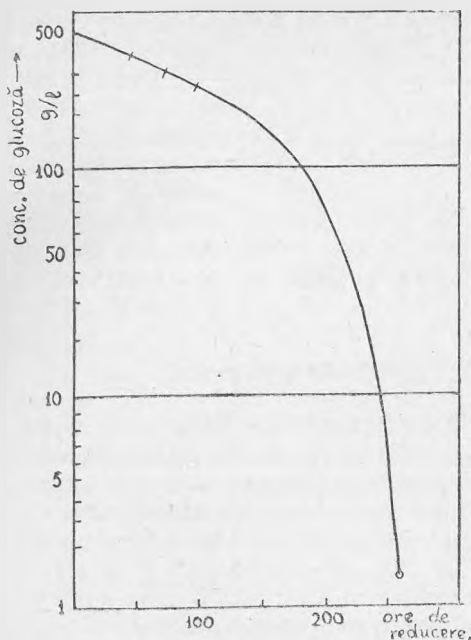


Fig. 3.

### b) Concentrația ionilor de hidrogen

Un alt factor de mare însemnătate este pH-ul catolitului. Cu cât alcalinitatea catolitului e mai mare, cu atât conținutul în manită al produsului final crește. Tabelul de mai jos ilustrează acest fapt.

Tabelul nr. 2 [2]

$$\text{Raport catodie} = \frac{\text{suprafața catodei (dm}^2\text{)}}{\text{volumul catolitului (l)}}$$

Alcalinitatea	1,25		2,5		7,8	
	N. P.	% Man	N. P.	% Man	N. P.	% Man
0-2 g NaOH/l	79	0	83	0	84	0
9-11 g „ „	62	13,5	84	2,2	82	0
19-21 g „ „	51	19,5	60	12	78	0

N. P. denotă „numărul piridinic” și indică cantitatea de sorbită care se poate separa cu ajutorul acestui reactiv din mostra dată.

Condițiile de lucru :

Concentrația inițială a glucozei 325 g/l.

Densitatea de curent 1 A/dm<sup>2</sup>.

Temperatura 20°C.

Materialul catodic plumb amalgamat.

În timpul electrolizei pH-ul catolitului crește, la început repede, apoi din ce în ce mai încet. Figura nr. 4 [1] demonstrează acest fapt.

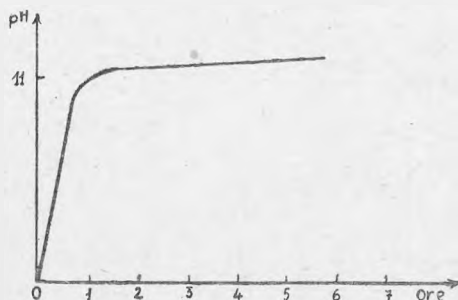


Fig. 4.

Din această figură reiese că într-o oră pH-ul soluției atinge valoarea de 11,3 apoi crește din ce în ce mai încet, dar continuu. Din această cauză, pentru menținerea unui pH anumit, se ivește necesitatea de a acidula din timp în timp catolitul.

### c) Temperatura

Prin urcarea temperaturii catolitului ar trebui să ne așteptăm la o intensificare a reacției de hidrogenare, Creighton a demonstrat că ameliorarea procesului de hidrogenare se observă numai pînă la o anumită limită (30°C) deasupra căreia se constată o înrăutățire progresivă a exploatării curentului.

Cercetările lui N. G. Belenikaia și H. A. Belozerskii nu coincid cu concluziile lui Creighton. Dimpotrivă, la temperaturi mai înalte au obținut o exploatare aproape cantitativă a curentului.

Tabelul nr. 3 [1]

Dependența randamentului de curent de temperatură  
Concentrația glucozei 120 g/l

Temperatura medie în grade C	Densitatea de curent în A/dm <sup>2</sup>	Randament de curent în %
20	0,9	38,4
27	0,9	56,2
59,5	0,9	97,4

Însă ei au remarcat că la temperaturi peste 30° se observă în catolit semne de rezinificare, probabil în urma degradării glucozei în mediu alcalin și condensării aldehidice. Rezinificarea progresează cu creșterea temperaturii și îndeosebi cu mărirea alcalinității electrolitului. Numai acolo unde o cantitate mică de substanță rezinificată și o colorație brună nu joacă rol, ei recomandă conducerea procesului de hidrogenare electrolitică peste 30°C. De asemenea la temperaturi mai înalte și un pH ridicat se observă tendința de formare a unui precipitat insolubil în apă, pe partea catodică a diafragmei. Acest strat se poate îndepărta prin spălarea diafragmei cu acetona

Prin ridicarea temperaturii catolitului se diminuează și randamentul în sorbită. Acest lucru se observă din tabelul de mai jos :

Tabelul nr. 4 [2]

Temperatura de reducere °C . . .	20	22,2	24,4	27,2
% manită . . . . .	18,2	19	14,3	1,2
N. P. din sirop . . . . .	56,5	44,5	0	0
Culoarea siropului . . . . .	slab gălbui	alb ca apa	brun închis	brun foarte închis

Condițiile de lucru :

Concentrația inițială a glucozei 325 g/l.

Materialul catodic plumb amalgamat ; raport catodic 1,21 dm<sup>2</sup>/l.

Densitate de curent 1,0 A/dm<sup>2</sup>, iar după o reducere de 80%-0,5 A/dm<sup>2</sup>.

Alcalinitate 10-20 g NaOH/l.

#### d) Densitate de curent

Densitatea de curent are un rol însemnat în procesul de reducere electrolică. Densitatea de curent, peste o valoare anumită, scade randamentul de curent. Păstrând constant ceilalți parametri, densitatea de curent influențează și compoziția produsului final.

Tabelul nr. 5 [2]

Densitatea de curent în A/dm <sup>2</sup>	% manită	N. P.
4	19,5	35,5
6	16,1	34,0
8	14,7	45,0

Condițiile de lucru :

Temperatura 32, 2°C.

Raport catodic 1,21 dm<sup>2</sup>/l.

Concentrația inițială în glucoză a catolitului 500 g/l.

Alcalinitate 10-20 g NaOH/l.

Materialul catodic plumb amalgamat.

#### e) Materialul catodic

Primul care a cercetat mai amănunțit rolul materialului catodic în reducerea electrolică a glucozei a fost Creighton. El găsește că materialul catodic cel mai adecvat este plumbul amalgamat. Swan și Parker [9] preconizează zincul amalgamat ca material catodic optim. Ei arată că zincul amalgamat nu e cu nimic superior plumbului amalgamat

dacă se lucrează la un pH mare. În schimb, lucrând la un pH mai mic, randamentul de curent se mărește prin folosirea zincului amalgamat drept material catodic. Adiția de  $\text{SO}_4 \text{Zn}$  la catolit face ca plumbul amalgamat să funcționeze ca un catod de zinc amalgamat. Cu dependența randamentului de curent de materialul catodic folosit la reducere s-au ocupat și autorii sovietici *Belenikaia* și *Belozerskii*, care au concretizat rezultatele lor în tabelul de mai jos :

Tabelul nr. 6 [1]

Dependența randamentului de curent de materialul catodic. Temperatura 20–25°C.  
Densitatea de curent  $D=0,9 \text{ A/dm}^2$ . Concentrația gluezel 120 g/l

Materialul catodei	aliaj Al/Ni*	Pb	Cd	Zn	Ni	Al	Fe zincat	Fe	Cu
Neamalgamat . .	53	—	19	15	6	0	0	0	0
Amalgamat . . .	—	38	18	18	12	10	19	—	21

\* Compoziția aliajului : Al-Ni 1 : 1 și 3 : 10 au dat rezultate identice.

#### f) Raport catodic

Prin raportul catodic se înțelege raportul dintre suprafața catodei măsurată în  $\text{dm}^2$  și volumul catolitului în litri. Dependența dintre raportul catodic, alcalinitatea catolitului și compoziția produsului obținut a fost dat în Tabelul nr. 2.

În general cantitatea de manită crește cu alcalinitatea și descrește cu creșterea raportului catodic.

#### g) Agitarea

Un alt factor care joacă un rol în ceea ce privește randamentul de curent e agitarea. Tabelul nr. 7 demonstrează acest fapt.

Tabelul nr. 7 [1]

Dependența randamentului de curent de agitarea electrolitului.  
Concentrația gluezel 120 g/l. Temperatura 44°C. Densitatea  
de curent  $1 \text{ A/dm}^2$

Nr. experienței	Agitare	Randament de curent în %
6	nu	42,7
11	da	50,0

Viscozitatea mare a electrolitului provoacă necesitatea creării unei circulații artificiale a catolitului pentru reînnoirea lui continuu în jurul electrodelor negative.

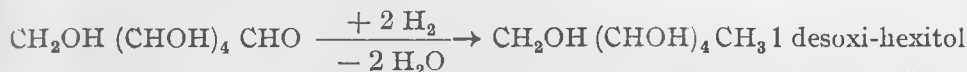
### Procesele secundare care au loc la reducerea electrolitică a glucozei [3]

Teoretic, prin reducerea glucozei ar trebui să se obțină numai sorbită. Dar având în vedere diferiții factori care intervin în decursul procesului de reducere electrochimică a glucozei, ca alcalinitatea catolitului, temperatura, densitatea de curent, raportul catodic etc., se poate explica de ce practic nu se obține un produs unitar decât între condiții foarte bine precizate.

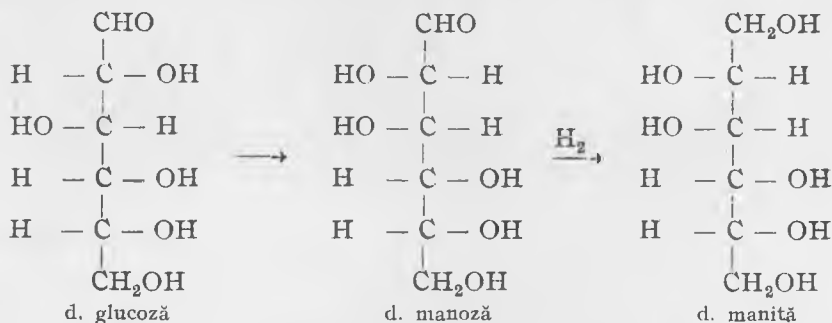
Ecuția clasică de reducere a glucozei la sorbită este



Dar funcția carbonil din glucoză, prin reducere, poate trece și în stare de desoxi, caracteristic reducerilor electrolitice.



O altă transformare pe care o suferă glucoza în mediul alcalin e izomerizarea Lobry de Bruyn. Astfel, sub acțiunea soluțiilor diluate de alcalii, glucoza trece parțial în manoză, care prin reducere trece în manită.



În decursul procesului electrolitic, în mediu alcalin, se mai observă și o degradare a hexozelor în trioze.

Această degradare e indicată de prezența acidului lactic care se formează prin regruparea zaharinică.

Această regrupare are loc ca rezultat al tratamentului îndelungat al hidraților de carbon cu alcalii concentrați. Acidul zaharinic format este izomer cu hidratul de carbon din care provine și poate să fie un acid liniar sau ramificat. Mecanismul de transformare nu a fost încă elucidat. Astfel, acidul lactic este acidul zaharinic corespunzător aldehidei glicerice:



În produsul final s-a mai observat formarea acizilor aldohexonici, proveniți din autooxidare și reducere.

Alte substanțe caracteristice reducerii electrolitice a glucozei sînt desoxipolioli ramificați. Acest mecanism de reacție nu este cunoscut, dar poate fi asimilat cu cel de la formarea acizilor zaharinici ramificați. Structura multor desoxipolioli nu s-a putut determina pînă în prezent.

W o l f r o m [7] și colaboratorii au izolat din produsul final rezultat de la reducerea electrochimică a glucozei, 1-desoxi-D manita, 2-desoxi-D manita, 2-desoxi-D-sorbita, un 2 desoxi hexita cu o configurație necunoscută și o pentită necunoscută.

Sorbita se separă de produsele secundare prin cristalizări fracționate. O altă metodă de purificare a sorbitei este trecerea acesteia în compusul benzaldehidic și hidroliza ulterioară.

Controlul procesului de reducere se face prin determinarea conținutului de zahăr reductor a catolitului printr-una din metodele cantitative clasice.

### Analiza sorbitei

O metodă de dozare a sorbitei este condensarea acesteia cu benzaldehida: metoda Werder. Această metodă dă rezultate destul de precise, dar în prezența  $\text{SO}_4\text{H}_2$  nu e cantitativă, randamentul variînd între 90—95%.

Prezența micilor cantități de glicerină favorizează condensarea.

Cu ajutorul benzaldehidei ortoclorurată, după Litterscheid, se pot identifica cantități foarte mici de sorbită, chiar în prezența altor polioli.

H. H. S t r a i n [8] preconizează dozarea sorbitei sub forma de complex piridinic. Această metodă are o largă întrebuițare industrială. Sorbita se cristalizează cu 1 mol de piridină. Inosita, dulcita, manita și pentaeritrita nu dau combinații cristaline cu piridina. „Numărul piridinic” notat cu N. P. se referă la sorbită dozată cu ajutorul acestei metode.

*Catedra de Chimie organică*

### BIBLIOGRAFIE

1. N. G. Belenikaia, H. A. Belozerskiĭ, Jurnal Obșcei Himni, **9**, 1664—8 (1949)
2. M. T. Sanders, R. A. Halles, J. Electrochem. Soc. **96**, 241—253 (1949)
3. Kirk R. E., Othmer D., *Encyclop. Chem. Technolog.* I, p. 238—330
4. W. H. Erwin, Chemical products **1955**, 205—209.
5. H. J. Creighton, Trans. electrochem. Soc. **75**, Nr. 8, 18. (1939)
6. H. J. Creighton, R. A. Halles, C. A. 2104 (1949)
7. M. L. Wolfrom and Co-workers, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 122, 578, 1443, 2342 (1946)
8. H. H. Strain J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1756 (1934)
9. E. A. Parker, S. Swann Jr., Trans. electrochem. Soc. **92**, 343 (1947)
10. M. Ionescu și I. Brandsch, Rev. de chimie 781 (1957)



## К ПОЛУЧЕНИЮ СОРБИТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ. I.

(Краткое содержание)

В настоящей работе изучены получение сорбита электролитическим путем и различные факторы, которые могут повлиять на электрохимический процесс. Изложенное поддерживается многочисленными таблицами и рисунками.

CONTRIBUTIONS À LA PRODUCTION DE LA SORBITE  
PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE

(Résumé)

L'article traite de la production de la sorbite par voie électrolytique ainsi que des différents facteurs qui peuvent influencer le processus électrochimique. L'exposé s'appuie sur de nombreux tableaux et figures.

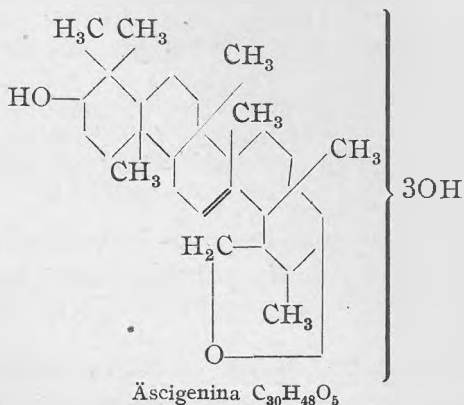


# OBȚINEREA ZAHAROZEI DIN FRUCTUL CASTANELOR SĂLBATICE

de  
**GHEORGHE WEISS**

Fructul castanelor sălbaticе formează încă de la sfârșitul secolului trecut obiectul unor cercetări minuțioase, însă lucrările în acest sens sînt departe de a fi terminate.

Majoritatea lucrărilor apărute se ocupă cu obținerea și natura saponinelor din castanele sălbaticе. Abia în 1949, R u z i c k a [1] și colaboratorii reușesc să stabilească formula de constituție a Āscigeninei. După acești autori, Āscigenina este un alcool triterpenic tetraoxidrilat, pentaciclic, avînd o singură legătură dublă și o punte de oxigen. Poziția a trei oxidrili nu e clarificată încă.



J e r m s t a d t [2] și colaboratorii au cercetat glucidele Āscinei și au găsit că glicosidul conține glucoză, xiloză și acid glucuronic.

U. F i e d l e r [3—4] și colaboratorii s-au ocupat în special cu identificarea glicosizilor flavonici și a aminopurinelor conținute în fructul castanelor sălbaticе.

Totodată autorii arată că izolarea glicosizilor este mult îngreunată din cauza prezenței saponinelor și a zaharurilor. Pun în evidență prezența biși triozidelor Quercetinei și Kämpferolului.

Pentru a îndepărta substanțele zaharate libere, aflate în fruct, R u z i c k a [6] preconizează tratarea făinei de castane cu o soluție apoasă de NaOH 2,5%, apoi cu apă. De acest material se servește apoi pentru prepararea Ȃscinei pure.

Este de relevat că nici U. F i e d l e r, nici L. R u z i c k a nu specifică natura „substanțelor zaharate”.

În decursul lucrărilor în legătură cu stabilirea componenților extractului metanolic de castane sălbatice, autorul a reușit să izoleze din acest extract zaharoză sub formă cristalină, identificînd astfel natura substanței zaharate libere.

#### PARTEA EXPERIMENTALĂ

##### a) Obținerea extractului metanolic

Se ia o cantitate oarecare de castane măcinate (mărima particulelor 2—5 mm) și se extrage la temperatura camerei cu alcool metilic. Lichidul de culoare galbenă se concentrează pînă la consistența siropoasă, apoi se continuă evaporarea solventului la vid, pînă la sec. Extractul solid se mojarază și se ține în vase bine închise, deoarece e puțin higroscopic. Rd. 20—25%.

##### b) Obținerea zaharozei

Se ia o parte de substanță majorată și se tratează cu 5 părți alcool metilic. Se agită pînă la solvirea celei mai mari părți din extract, apoi selasă să se macereze încă 3—4 zile, agitînd din cînd în cînd. În acest răstimp se depune din extract zaharoză, care se separă prin filtrare. Rd. cca 10% din extractul solid.

Prin recristalizare din alcool metilic s-a obținut o substanță de culoare albă, cristalină, dulce, cu p. t. 169°C—170°C. Recristalizat din alcool etilic s-a obținut o substanță cu p. t. 182—184°C. De asemenea s-a determinat și indicele de rotație specific  $(\alpha)_D^{20} = +66^\circ$ .

Datele de mai sus corespund zaharozei chimice pure.

Pentru a vedea dacă zaharoza reprezintă o treaptă intermediară a fotosintezei spre glicosizi și amidon sau este un produs de degradare, s-au făcut mai multe experiențe.

S-a prelucrat identic ca mai înainte un extract obținut din fructe culese cu o lună înainte de coacere. În mod asemănător au fost extrase și fructe coapte culese imediat după căderea lor. În nici una din aceste probe nu s-au găsit decît urme de zaharoză.

Executînd probe cu castane ținite într-un loc uscat timp de 1—2 ani, s-a observat că randamentul în zaharoză pare a fi mai mare în extractele obținute din fructe păstrate timp mai îndelungat. În consecință, se presupune că zaharoza se formează în urma unei degradări parțiale a amidonului pe cale enzimatică.

## BIBLIOGRAFIE

1. Ruzicka I., Baumgartner W., Prelog V., *Helv. Chim. Acta* **32**, 2057 (1949)
  2. Jermstadt A., Waaler T., *Pharm. Acta Helv.*, **29**, 265 (1953)
  3. Fiedler U., *Die Naturwissenschaften*, **42**, 181 (1955)
  4. Fiedler U., *Arzneimittel-Forschung*, **4**, 213 (1954)
  5. Fiedler U., Hildebrand G., *Arzneimittel-Forschung*, **5**, 447 (1955)
  6. Ruzicka L., Janett W., Rey Ed., *Helv. Chim. Acta* **25**, 1665 (1942)
- Comanda, Babeș-Bolyai, *Chimie*, **28**, cicero, st. 8<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, rol, 5, fila, 252-279, petit, tabele, M.T.

## ПОЛУЧЕНИЕ САХАРОЗЫ ИЗ ПЛОДОВ КОНСКОГО КАШТАНА

(Краткое содержание)

В настоящей работе показан способ получения чистой сахарозы из метанолового экстракта конских каштанов. Предполагается, что сахароза образуется в результате энзиматического разложения крахмала, так как выход растёт, повидимому, по мере времени хранения плодов.



PRODUCTION DE LA SACCHAROSE À PARTIR  
DU MARRON D'INDE

(Résumé)

L'auteur expose dans son travail le mode de production de la saccharose pure à partir de l'extrait méthanologique du marron d'Inde. Il est à supposer que la saccharose se produit par suite d'une dégradation enzymatique de l'amidon puisque, le rendement paraît croître avec la durée de garde des fruits.



ERATA — HIBAIGAZÍTÁS  
СПИСОК ОПЕЧАТОК

Pag. Lap Стр.	Rîndul Sor Строка	În loc de: Hibás szöveg: Напечатано:	Se va citi: Helyes szöveg: Следует читать:
31	19–20. de sus	$a \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_2} + b$	$a \frac{T_1 - T_2}{t_1 - t_2} + b$
47.	27. de jos	— amin	— aminici
68.	14. сверху	Метод основан для	Метод основан на
75.	2 táblázat alatt 3. sor	(50–60%)	(50–60 C°)
134.	20. снизу	оказаться	отказаться
145.	2. de jos	se mai formează	nu se mai formează
146.	formula III. partea superioară		
150.	15. de jos	3-Amino-acridina	3-amino-acridona
151.	7. снизу	Изучение об акри- донах (XXI)	Об акридонах (XXI). Изучение
191.	4. снизу	В настоящей работе....	В ряде исследований касающихся бентониты из РНР, опубликованы