

În cel de al V-lea an de apariție (1960) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* cuprinde 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.

V. (1960-as) évfolyamában a *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* változatlanul az alábbi sorozatokat öleli fel:

- 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.

На V году издания (1960), *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* выходит теми же сериями:

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

В каждой серии ежегодно выходят два выпуска.

Dans leur V-me année de publication (1960) les *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* comportent 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.

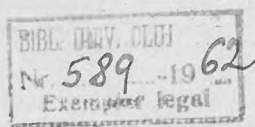
Chaque série comprend deux fascicules par année.

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES I FASCICULUS 2

1960

CHEMIA



C L U J

COMITETUL DE REDACȚIE – SZERKESZTŐ BIZOTTSÁG
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ – COMITÉ DE RÉDACTION

Acad. Prof. C. DAICOVICIU (redactor responsabil), Conf. I. CETERCHI, Conf. V. I. CÎMPIANU, Prof. J. DEMETER, Conf. Ö. FELSZEGHY, Conf. M. KALLÓS, Prof. N. LASCU, Prof. T. LÁSZLÓ, Prof. D. MACREA, Prof. GY. MÁRTON, Prof. T. MORARIU, membru coresp. Acad., Conf. L. NAGY, Prof. I. PÉTERFI, membru coresp. Acad. (redactor responsabil adjunct), Acad. Prof. E. PETROVICI, Prof. GH. PIC, Prof. T. POPOVICIU, membru coresp. Acad., Prof. E. A. PORA, membru coresp. Acad., Acad. Prof. R. RIPAN, Prof. Al. ROȘCA, Conf. I. URSU

Redacția:
CLUJ, str. Kogălniceanu 1
Telefon 34-50

S U M A R - T A R T A L O M

| | |
|---|-----|
| Acad. R. RIPAN, Activitatea de cercetare la Facultatea de chimie a universității „Babeș-Bolyai“, în lumina hotărârilor celui de al III-lea Congres al Partidului Muncitoresc Român | 9 |
| I. ZSAKO, Calcularea concentrației ionilor de hidrogen în soluții de electroliți (V). Ecuația generală pentru soluții neideale | 13 |
| I. HAIDUC, Despre relația dintre chimia organică și anorganică | 23 |
| I. CADARIU, L. ONICIU, Complecși ai metalelor trivalente cu oxiacizii organici (VI). Cercetări potențiometrice asupra aluminotartraților | 39 |
| I. MUREȘAN-KERTÉSZ, I. ALBU, M. GÁBOS, Obținerea și proprietățile latexelor de poliacrilati (I). Influența condițiilor de obținere asupra conversiei | 53 |
| Acad. R. RIPAN, V. NEAGU, Acțiunea ionilor de hidrogen și oxidril asupra soluțiilor apoase de parawolfram de sodiu | 63 |
| Acad. R. RIPAN, GH. MARCU, I. HAIDUC, Studiul structurii combinațiilor anorganice cu ajutorul izotopilor radioactivi (VIII). Cercetarea schimbului izotopic între cobalto-molibdați și ionul Co^{2+} marcat cu cobalt radioactiv-60 | 71 |
| I. HAIDUC, Cercetări asupra cobaltowolframaților cu ajutorul cobaltului radioactiv $SH^{60}Co$. Reacții de interconversiune. Schimb izotopic | 77 |
| SOOS I., VÁRHELYI Cs., TREIBER J., A perjósav új kobalt-(III) amin-szárnozékai (V). (Derivații cobalt (III)-aminici ai acidului periodic, V) | 85 |
| SÓOS I., VÁRHELYI Cs., Derivații crom (III)-aminici ai acidului periodic cu derivați difenilici (III). Combinații complexe ale sărurilor anorganice cu p,p'-diamino-difenil-metan | 95 |
| C. GH. MACAROVICI, A. DORUȚIU, Studiul combinațiilor complexe cu derivați difenilici (III). Combinații complexe ale sărurilor anorganice cu p,p'-diamino-difenil-metan | 97 |
| C. GH. MACAROVICI, G. SCHMIDT, Studiul combinațiilor complexe cu derivați difenilici (IV). Combinații complexe ale sărurilor acizilor organici alifatici de cupru cu benzidină | 103 |
| C. GH. MACAROVICI, C. TOMA, Studiu asupra sulfamidelor (XVI). Combinațiile p-aminobenzamide cu săruri metalice în comparație cu cele ale p-aminobenzensulfonamidei | 109 |
| C. LITEANU, M. MIOȘCU, Contribuții la problema determinării punctului de echivalență (V). Calculul indicatorului la titrarea acizilor (bazelor) polivalente la primul punct de echivalență | 115 |
| C. LITEANU, M. DEMIAN, Utilizarea schimbătorilor de ioni în analiza chimică (I). O nouă metodă fotometrică indirectă pentru dozarea metalelor alcaline | 125 |

| | |
|---|-----|
| C. LITEANU, N. CALU, D. CÖRMÖŞ, V. BEDNAR, Despre dozarea volumetrică a sulfatului în leșiile de hidroxid de sodiu | 129 |
| M. IONESCU, M. VAGAONESCU, Asupra unor comportări ale nitro-derivaților aromatici halogenați în prezența bazelor organice | 135 |
| E. VARGHA, A. BALOG, I. BALÁZS, L. CSOMONTÁNYI, L. DÓSA, L. MAKAY, Contribuții la chimia peptidelor (III). Sinteza și transformările unor n-ftalil-dipeptido-nitrili | 141 |
| A. BALOG, A. BENKÖ, Sinteza acizilor p-nitrofenil-aminotiazolici | 155 |
| G. J. KULCSÁR, C. MAKKAY-BEKE, I. VODNÁR, Studiul sistemului bioxid de sulf-anilină (I). Izotermele de absorbție | 161 |
| GH. WEISS, Studiu asupra valorificării fructelor de castane sălbatice (I) Medicamente din fructul castanelor sălbatice (<i>Aesculus Hippocastanus</i> L.) | 173 |
| L. BINDÁ CZ, Aparat automat pentru dozarea și colectarea gazelor | 181 |
| L. KÉKEDY, Dispozitiv pentru prelucrarea calitativă și cantitativă a polarogramelor | 185 |
| C. LITEANU, I. GEBEFÜGI, O nouă metodă pentru creșterea uniformă a temperaturii cuptorului în analiza termică. Instalație combinată pentru analiza termogravimetrică și termodiferențială | 191 |
| Acad. I. TANÁSESCU , Z. FRENKEL, Contribuțiuni la sinteza 2,4-dinitrobenzalhidei (Notă de laborator) | 195 |
| Recenzii | |
| Ing. D. Sándulescu și V. Buzescu, Calcule și probleme de chimie fizică, vol. I (I. CĂDARIU) | 197 |

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| Акад. Р. РИПАН, Исследовательская деятельность на химическом факультете Университета им. Бабеша-Бойан в свете решений III съезда Румынской Рабочей Партии | 9 |
| И. ЖАКО, Вычисление концентрации водородных ионов в растворах электролитов. (V). Общее уравнение для неидеальных растворов | 13 |
| И. ГАЙДУК, О связи между органической и неорганической химией | 23 |
| И. ҚЭДАРИУ, Л. ОНИЧУ, Потенциометрические исследования алюминовинноокислых соединений. | 39 |
| И. МУРЕШАН-КЕРТЕС, И. АЛБУ, М. ГАБОШ, Получение и свойства полиакриловых латексов (I). Влияние условий получения на конверсию | 53 |
| Акад. Р. РИПАН, В. НЯГУ, Действие ионов водорода и гидроксила на водные растворы паравольфрамата натрия | 63 |
| Акад. Р. РИПАН, Г. МАРКУ, И. ГАЙДУК, Изучение структур неорганических соединений при помощи радиоактивных изотопов (VIII). Исследование изотопного обмена между кобальтомолибдатами и ионами Co^{2+} , мечеными радиоактивным кобальтом-60 | 71 |
| И. ГАЙДУК, Исследование кобальтовольфрамов при помощи радиоактивного кобальта | 77 |
| И. ШОШ, Ч. ВАРХЕЙИ, Я. ТРАЙБЕР, Кобальт(III)-аминовые производные нодной кислоты (V) | 85 |
| И. ШОШ, Ч. ВАРХЕЙИ, Хром(III)-аминовые производные нодной кислоты | 95 |
| К. Г. МАКАРОВИЧ, А. ДОРУЦИУ, Исследование комплексных соединений с дифенильными производными (III). Комплексные соединения неорганических солей с 4,4'-диаминодифенилметаном | 97 |
| К. Г. МАКАРОВИЧ, Г. ШМИДТ, Исследование комплексных соединений с дифенильными производными (IV). Комплексные соединения солей органических алифатических кислот меди с бензидином | 103 |
| К. Г. МАКАРОВИЧ, К. ТОМА, Исследование сульфамидов (XVI). Соединения пара-аминобензамида с солями металлов по сравнению с соединениями пара-аминобензолсульфонамида | 109 |
| К. ЛИТЯНУ, М. МИОШКУ, К вопросу об определении эквивалентной точки (V). Вычисление индикатора при нейтрализации поливалентных кислот (оснований) на первой эквивалентной точке | 115 |
| К. ЛИТЯНУ, М. ДЕМИЯН, Использование ионообменных смол в химическом анализе (I). Новый фотометрический косвенный метод дозирования щелочных металлов | 125 |
| К. ЛИТЯНУ, Н. КАЛУ, Д. КЕРМЕШ, В. БЕДНАР, Об объемном определении сульфата в щелочных растворах едкого натрия | 129 |
| М. ИОНЕСКУ, М. ВАГАОНЕСКУ, О поведении некоторых галлоидсодержащих ароматических нитропроизводных в присутствии органических оснований | 135 |

| | |
|---|-----|
| Е. ВАРГА, А. БАЛОГ, И. БАЛАЖ, Л. ЧОМОНТАНЬИ, Л. ДОША, Л. МАКАИ, К химии пептидов (III). Синтез и превращение некоторых N-фталил- дипептидо-нитрилов | 141 |
| А. БАЛОГ, А. БЕНКЕ, Синтез р-нитрофениламинотриазоловых кислот | 155 |
| Г. И. КУЛЧАР, К. МАКАИ-БЕКЕ, И. ВОДНАР, Исследование системы дву- окись серы анилин (I). | 161 |
| Г. ВАЙС, Об использовании фруктов конского каштана. Лекарства из фруктов конского каштана (<i>Aesculus Hippocastanum</i> L.) | 173 |
| Л. БИНДАЦ, Автоматический аппарат для дозировки и собиранья газов | 181 |
| Л. КЕКЕДИ, Прибор для качественной и количественной переработки поляро- грамм | 185 |
| К. ЛИТЯНУ, И. ГЕБЕФЮГИ, Новый метод для равномерного повышения тем- пературы печи в термическом анализе. Комбинированная установка для термогравиметрического и термодифференциального анализов | 191 |
| Акад. И. ТЭНЭСЕСКУ , З. ФРЕНКЕЛ, К синтезу 2.4-динитробензальдегида | 195 |
| Рецензии | 197 |

S O M M A I R E - C O N T E N T S

| | |
|--|-----|
| R. RIPAN, de l'Académie, L'activité de recherches à la Faculté de chimie de l'Université Babeş-Bolyai, à la lumière des résolutions du III ^e Congrès du Parti Ouvrier Roumain | 9 |
| I. ZSAKO, Calcul de la concentration des ions d'hydrogène dans des solutions d'électrolytes (V). Équation générale pour solutions non-idéales | 13 |
| I. HAIDUC, Sur la relation entre chimie organique et chimie inorganique | 23 |
| I. CĂDARIU, L. ONICIU, Recherches potentiométriques sur les aluminotartrates | 39 |
| I. MUREŞAN-KERTESZ, I. ALBU, M. GĂBOS, L'obtention et les propriétés des latex de polyacrylates (I) L'influence des conditions d'obtention sur la conversion | 53 |
| R. RIPAN, de l'Académie et V. NEAGU, L'action des ions d'hydrogène et d'oxydrite sur les solutions aqueuses de parawolframate de sodium | 63 |
| R. RIPAN, de l'Académie, Gh. MARCU, I. HAIDUC, Étude de la structure des combinaisons inorganiques à l'aide des isotopes radioactifs (VIII). Examen de l'échange isotopique entre des cobaltomolybdates et l'ion Co^{2+} marqué au cobalt radioactif-60 | 71 |
| I. HAIDUC, Investigation about Tungsten-Cobaltate with the help of Radio-Active Cobalt | 77 |
| SOOS I., VÁRHELYI Cs., TREIBER J., Les dérivés cobalt (III)-aminiques de l'acide periodique (V) | 85 |
| SOOS I., VÁRHELYI Cs., Les dérivés chrome (III)-aminiques de l'acide periodique | 95 |
| C. Gh. MACAROVICI, A. DORUŢIU, Étude des combinaisons complexes à dérivés diphenyliques (III). Combinaisons complexes des sels inorganiques à p,p'-diamino-diphényl-méthane | 97 |
| C. Gh. MACAROVICI, G. SCHMIDT, Étude des combinaisons complexes à dérivés diphenyliques (IV). Combinaisons complexes des sels des acides organiques de cuivre avec de la benzidine | 103 |
| C. Gh. MACAROVICI, C. TOMA, Recherches sur les sulfamides (XVI). Les combinaisons de la p-aminobenzamide avec des sels métalliques, en comparaison des combinaisons de la p-aminobenzène-sulfonamide | 109 |
| C. LITEANU, M. MIOŞCU, Contribution à la détermination du point d'équivalence (V). Calcul de l'indicateur de titrage des acides (bases) polyvalents au premier point d'équivalence | 115 |
| C. LITEANU, M. DEMIAN, L'utilisation des échangeurs d'ions dans l'analyse chimique (II). Nouvelle méthode photométrique indirecte pour le dosage des métaux alcalins | 125 |

| | |
|---|-----|
| C. LITEANU, N. CALU, D. CORMOȘ, V. BEDNAR, Sur le dosage volumétrique du sulfate dans les lessives d'hydroxyde de sodium | 129 |
| M. IONESCU, M. VAGAONESCU, Sur certains comportements des nitrodérivés aromatiques halogénés en présence des bases organiques | 135 |
| E. VARGHA, A. BALOG, I. BALÁZS, L. CSOMONTANYI, L. DÓSA, L. MAKAY, Contributions à la chimie des peptides (III). La synthèse et les transformations de quelques N-phtalyl-dipeptidonitriles | 141 |
| A. BALOG, A. BENKŐ, La synthèse des acides p-nitrophényl-amino-tiazoliques | 155 |
| G. J. KULCSÁR, C. MAKKAY-BEKE, I. VODNÁR, Étude du système bioxyde de soufre-aniline (I). Les isothermes d'absorption | 161 |
| Gh. WEISS, Étude sur l'utilisation des marrons d'Inde (I). Médicament à partir du marron d'Inde (<i>Aesculus Hippocastanum</i> L.) | 173 |
| L. BINDÁ CZ, Appareil automatique pour doser et recueillir les gaz | 181 |
| I. KÉKEDY, Apparatus for Qualitative and Quantitative Estimation of Polarograms | 185 |
| C. LITEANU, I. GEBEFUGI, Nouvelle méthode pour l'élévation uniforme de la température du four dans l'analyse thermique. Installation combinée pour analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle | 191 |
| I. TANĂSESCU , de l'Académie, Z. FRENKEL, Contribution à la synthèse du 2,4-dinitrobenzaldéhyde | 195 |
| Livres parus — Books | 197 |

ACTIVITATEA DE CERCETARE LA FACULTATEA DE CHIMIE A UNIVERSITĂȚII „BABEȘ-BOLYAI“, ÎN LUMINA HOTĂRÎRILOR CELUI DE AL III-LEA CONGRES AL PARTIDULUI MUNCITORESC ROMÂN

de

Acad. RALUCA RIPAN

Între alte succese de importanță istorică, care transformă aspectul patriei noastre sînt și condițiile cele mai favorabile create de P.M.R. și guvernul țării noastre pentru dezvoltarea cercetării științifice.

Institutele Academiei R.P.R. și catedrele de specialitate din institutele de învățămînt superior se preocupă de cercetări originale, fundamentale, care nu au ca scop unic progresul științei, ci sînt canalizate în același timp către soluționarea unor probleme din industrie.

Cercetările orientate în aceste direcții au și început să aibă rezultate. Rezultatele obținute se datoresc în primul rînd condițiilor de lucru și mijloacelor materiale puse la dispoziția cercetătorilor. Aceste condiții au permis aplicarea metodelor noi de cercetare care asigură rezolvarea problemelor de structură, a mecanismelor de reacție, determinarea legilor generale ale reacțiilor chimice aplicabile în procesele tehnologice, ceea ce permite în sfîrșit să se elaboreze procedee tehnologice noi mai economice, de un randament sporit.

Congresul al III-lea al P.M.R., din 20—25 iunie 1960, analizînd rezultatele obținute pînă în prezent în opera de construire a socialismului în țara noastră, a trasat pentru perioada 1960-1965 grandiosul program al desfășurării construcției socialismului și liniile conducătoare în dezvoltarea economiei naționale pînă în 1975, în vederea trecerii treptate la construirea comunismului.

Rezultatele de pînă acuma în construirea socialismului au determinat — prin dezvoltarea economiei naționale — ridicarea nivelului de trai material și cultural al poporului muncitor.

Aceste rezultate se datoresc inițiativei creatoare și stăruințelor pline de abnegație ale oamenilor muncii din țara noastră ajutați în muncă prin concursul multilateral al Uniunii Sovietice și prin colaborarea celorlalte țări ale lagărului socialist.

Pentru perioada desăvârșirii construcției socialiste, Congresul al III-lea a fixat obiectivele principale, acordându-se în continuare o atenție deosebită industriei grele, industriei constructoare de mașini, industriei siderurgice, industriei chimice, industriei petrolului, agriculturii etc.

În toată dezvoltarea economiei naționale un rol deosebit îl au cercetările științifice. Știința deschide drumuri noi pentru dezvoltarea producției și perfecționează procedeele utilizate deja. De asemenea colaborarea între producție și știință deschide orizonturi noi în dezvoltarea științei.

Pentru realizarea sistemului rapid de dezvoltare în toate ramurile de producție, așa cum se prevede în programul de perspectivă, rezultatele științei vor trebui să se aplice în continuare cu mai multă eficacitate în producție.

În acest sens își vor găsi o largă aplicare și rezultatele cercetărilor de chimie atât în domeniul industriei chimice propriu zise cât și în siderurgie, metalurgia neferoasă, industria materialelor de construcții, industria ușoară, în agricultură.

Perspectivile de dezvoltare a cercetărilor chimice sînt legate strîns de planul de dezvoltare a industriei noastre chimice. În patria noastră industria chimică, în timpul puterii populare, s-a dezvoltat într-un ritm susținut. Producția industriei chimice în 1960 depășește de 11 ori nivelul din 1938. Numai producția globală chimică, a cauciucului, celulozei și hîrtiei va crește de 3,5 ori în 1965 față de 1959.

Domenii de perspectivă sînt: dezvoltarea industriei petrochimiei, chimizarea gazului metan, medicamente de sinteză, sinteza substanțelor biologice active. O problemă similară este găsirea de substanțe specifice pentru combaterea dăunătorilor agriculturii, produși cu proprietăți selective și cu toxicitatea redusă față de animalele cu sînge cald.

Planul de 6 ani prevede creșterea producției de îngrășăminte chimice de la 53 000 tone substanță activă în 1959, la 500 000 tone în 1965. Cercetările în acest domeniu vor trebui să dea noi metode de obținere a îngrășămintelor și în special a acelor complexe.

În privința industriei metalurgice științei i-se cere mai ales ajutor pentru dezvoltarea industriei metalelor disperse. În acest scop este necesară elaborarea bazelor teoretice de concentrare a acestor elemente, de izolarea și de obținerea lor în stare foarte pură, așa cum sînt cerute de metalurgia modernă.

Este necesar să se aplice metodele moderne în abordarea acestor probleme. Acestea sînt: întrebuițarea pe scară largă a izotopilor radioactivi și a radiațiilor, studiul proprietăților materialelor schimbătoare de ioni și a proceselor de extracție cu solvenți organici. Trebuie să se dezvolte sinteza combinațiilor complexe, să se stabilească structura, proprietățile și mecanismele de reacție în vederea utilizării lor în tehnologie sau în analiza chimică.

În diferite ramuri industriale bazate pe procedee chimice analiza chimică are o deosebită importanță fiind instrumentul controlului tehnic atât al materiilor prime cât și al produselor finite. Laboratoarele întreprinderilor au nevoie de metode de analize precise și în special rapide. În

acest scop sînt necesare studii pentru elaborarea de metode de analize chimice și fizico-chimice corespunzătoare. Aceste noi metode trebuie să aibă o fundamentare teoretică, prin cercetarea asupra stabilității complexilor, asupra sensibilității, asupra cineticii reacțiilor, a specificității lor, etc.

Unele din domeniile de cercetare amintite sînt dezvoltate și în cadrul Facultății de chimie a Universității „Babeș-Bolyai” din Cluj. Astfel, se fac cercetări asupra sintezei a numeroase clase de combinații complexe. Dintre acestea cităm: clasa izo- și heterocombinațiilor, derivați ai acidului periodic, combinații complexe cu derivați difenilici; combinații complexe ale sărurilor organice cu p.p'-diamino-difenilmetan; combinațiile p-aminobenzamidei cu săruri metalice în comparație cu acele ale p-amino-benzulfamidei. De asemenea, se studiază formarea și comportarea combinațiilor complexe ale metalelor trivalente cu oxiacizi organici etc. Pentru fundamentarea teoretică a metodelor de sinteză se studiază mecanismele de formare și proprietățile combinațiilor prin diferite metode moderne de cercetare și anume: metoda izotopilor radioactivi, spectrometria, cromatografia și radiocromatografia, electroradiocromatografia, polarografia, microscopia, potențiomtria etc. Cercetările din acest domeniu sînt justificate din punct de vedere practic prin faptul că ele sînt legate de unele procedee tehnologice sau încă, au aplicații în analiza chimică.

Se contribuie la îmbogățirea chimiei analitice prin studii relativ la problema determinării punctului de echivalență și la alte probleme fundamentale din domeniul analizei chimice. În paralel, se instituie metode noi de analiză legate direct de sistemele chimice speciale ale tehnologiei. Astfel ar fi dozarea metalelor alcaline în silicați, a sulfatului în leșiile de hidroxid de sodiu, etc. În paralel se execută studii în vederea valorificării unor produse naturale, care constituie bogăția țării noastre, de exemplu studiul reacției dintre gazul metan și oxidul de carbon, probleme care răspund sarcinii de a aduce contribuția la chimizarea gazului metan. Se mai studiază mecanismele și cinetica reacțiilor catalizate de metal-carbonili.

În cadrul catedrelor o preocupare este elaborarea unor sinteze de noi derivați cu eventuale proprietăți fiziologice. Aici se încadrează temele care se ocupă cu studiul o-nitrobenzaldehyd-acetalilor, sterinelor, derivaților peptidici ș.a.

O parte din aceste teme se lucrează în colaborare cu Institutul de chimie al Acad. R.P.R. filiala Cluj, cu Uzinele „János Herbák” și cu alte întreprinderi. O altă serie de teme se ocupă cu valorificarea unor produși naturali cum sînt: ligniții, deșeurile vegetale, castanele sălbatice, etc. — probleme de interes tehnico-științific.

În patria noastră industria chimică, datorită produselor variate și utile are un rol din ce în ce mai important în progresul economic. De aceea rezultatele cercetărilor de chimie își vor găsi o largă aplicare în domeniul diferitelor industrii. Niciodată pînă acum cercetarea științifică nu a cunoscut o dezvoltare ca aceasta de astăzi, niciodată cercetătorii nu au avut la dispoziție condiții de lucru și mijloace materiale pe care le au astăzi.

Aceste condiții creează premisele pentru ca chimiștii să-și poată realiza cu succes și entuziasm sarcinile ce le revin din Hotărîrea Congresului al

III-lea al P.M.R. și din hotărârile guvernului țării noastre și care s-au și concretizat prin planurile științifice ale catedrelor din cadrul Facultății de chimie, pe anul 1961. Prin munca lor creatoare chimștii vor contribui, alături de toți oamenii muncii din țara noastră, sub conducerea P.M.R., la victoria socialismului și a comunismului.

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ НА ХИМИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ
УНИВЕРСИТЕТА ИМ. БАБЕША-БОЙАИ В СВЕТЕ РЕШЕНИЙ III СЪЕЗДА
РУМЫНСКОЙ РАБОЧЕЙ ПАРТИИ

(Краткое содержание)

Проводится обзор результатов научной деятельности, достигшей особенного развития за годы народно-демократического строя. Отмечается особенное внимание, которое было уделено III Съездом РПП исследованиям в области химии, причем подчеркивается, что результаты этих исследований окажутся полезными не только для химического производства, но и для многих других отраслей промышленности. В рамках исследовательской работы научных учреждений Академии Наук РНР и высших учебных заведений научные кадры Университета им. Бабеша-Бойаи заняты разработкой следующих вопросов: синтез и исследование комплексных соединений, проблемы химической и неорганической кинетики, проблемы механизмов реакций, синтез некоторых органических соединений, обладающих возможной биологической активностью, химическое использование некоторых природных ресурсов, которыми так богата наша страна, введение новых, более чувствительных и более быстрых методов анализа и др.

Указанные проблемы исследуются современными средствами и методами, как например, метод радиоактивных индикаторов, а также полярографические, хроматографические, электрохроматографические, термогравиметрические методы и др.

L'ACTIVITÉ DE RECHERCHES À LA FACULTÉ DE CHIMIE DE L'UNIVERSITÉ
BABEȘ-BOLYAI, À LA LUMIÈRE DES RÉOLUTIONS DU III^e CONGRÈS DU
PARTI OUVRIER ROUMAIN

(Résumé)

On passe en revue les résultats de l'activité scientifique déployée dans la R.P.R. et qui a pris un grand essor sous le régime de démocratie populaire. On montre quelle importance fut attribuée par le III^e Congrès du Parti Ouvrier Roumain aux recherches dans le domaine de la chimie et on souligne que de ces recherches bénéficieront, outre l'industrie chimique, de nombreuses autres branches de l'industrie ainsi que l'agriculture. Parmi les divers domaines dont s'occupent les instituts de recherches de l'Académie de la R.P.R. et les instituts d'enseignement supérieur, les enseignants de l'Université „Babeș-Bolyai” tournent leur attention, entre autres, vers la synthèse et l'étude des combinaisons complexes, les problèmes de la cinétique chimique organique et inorganique et ceux des mécanismes de réaction, vers la synthèse de certaines combinaisons organiques à action biologique éventuelle, vers la valorification par voie chimique de certains produits naturels qui constituent autant de richesses de notre pays, vers l'institution de nouvelles méthodes d'analyse, plus sensibles et plus rapides etc.

Tous ces problèmes sont abordés à l'aide de moyens et de méthodes modernes, dont la méthode des indicateurs radioactifs, les méthodes polarographique, chromatographique, électrochromatographique, thermogravimétrique etc.

CALCULAREA CONCENTRAȚIEI IONILOR DE HIDROGEN IN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI (V)

ECUAȚIA GENERALĂ PENTRU SOLUȚII NEIDEALE

de

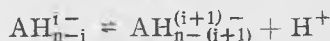
I. ZSAKÓ

Într-o notă anterioară [1] s-a propus o ecuație generală pentru calcularea concentrației ionilor de hidrogen într-o soluție apoasă ideală care conține mai mulți electroliți. În lucrarea de față această ecuație a fost extinsă și asupra soluțiilor neideale.

Să considerăm soluția unui acid n -valent AH_n . În această soluție vor avea loc echilibrele.



⋮



⋮



Constantele de echilibru corespunzătoare vor fi :

$$K_1 = \frac{a_H \cdot a_{AH_{n-1}^-}}{a_{AH_n}}, \quad K_2 = \frac{a_H \cdot a_{AH_{n-2}^{2-}}}{a_{AH_{n-1}^-}}, \quad \dots$$

$$\dots K_i = \frac{a_H \cdot a_{AH_{n-i}^{i-}}}{a_{AH_{n-(i+1)}^{(i+1)-}}}, \quad \dots \quad K_n = \frac{a_H \cdot a_{A^{n-}}}{a_{AH}}$$

Activitățile ionilor corespunzători diferitelor trepte de disociere pot fi exprimate din aceste relații cu ajutorul constantelor de disociere, al activității ionilor de hidrogen și al activității moleculelor nedisociate, după cum urmează :

Din expresia primei constante de disociere obținem :

$$a_{\text{AH}_{n-1}} = \frac{K_1}{a_{\text{H}}} a_{\text{AH}_n} \quad (1)$$

Din expresia primelor două constante de disociere obținem prin eliminarea mărimii $a_{\text{AH}_{n-1}}$:

$$a_{\text{AH}_{n-2}} = \frac{K_2}{a_{\text{H}}} a_{\text{AH}_{n-1}} = \frac{K_1 K_2}{a_{\text{H}}^2} a_{\text{AH}_n} \quad (2)$$

și mai departe, folosind și celelalte constante de disociere, ajungem la relațiile de mai jos :

$$\begin{aligned} a_{\text{A}^{n-3}} &= \frac{K_1 K_2 K_3}{a_{\text{H}}^3} a_{\text{AH}_n}, \dots, a_{\text{AH}_{n-i}} = \frac{K_1 K_2 \dots K_i}{a_{\text{H}}^i} a_{\text{AH}_n}, \dots \\ \dots a_{\text{A}} &= \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{a_{\text{H}}^n} a_{\text{AH}_n} \end{aligned} \quad (3)$$

Concentrația acestor ioni se obține din aceste expresii, dacă activitățile se împart cu coeficienții de activitate, adică

$$\begin{aligned} [\text{AH}_n] &= \frac{a_{\text{AH}_n}}{\gamma_0}, [\text{AH}_{n-1}^-] = \frac{a_{\text{AH}_{n-1}}}{\gamma_1}, \dots, [\text{AH}_{n-i}^{i-}] = \frac{a_{\text{AH}_{n-i}}}{\gamma_i}, \dots \\ \dots [\text{A}^{n-}] &= \frac{a_{\text{A}}}{\gamma_n} \end{aligned} \quad (4)$$

Suma concentrațiilor anionilor corespunzători diferitelor trepte de disociere, plus concentrația moleculelor nedisociate este egală cu concentrația analitică a acidului, adică

$$[\text{AH}^n] + [\text{AH}_{n-1}^-] + [\text{AH}_{n-2}^{2-}] + \dots + [\text{AH}_{n-i}^{i-}] + \dots + [\text{A}^{n-}] = c \quad (5)$$

Exprimînd aceste concentrații din egalitățile (1), (2) și (3), cu ajutorul relațiilor (4) ajungem la ecuația

$$\begin{aligned} \frac{a_{\text{AH}_n}}{\gamma_0} + \frac{K_1}{a_{\text{H}}} \cdot \frac{a_{\text{AH}_n}}{\gamma_1} + \frac{K_1 K_2}{a_{\text{H}}^2} \cdot \frac{a_{\text{AH}_n}}{\gamma_2} + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_i}{a_{\text{H}}^i} \cdot \frac{a_{\text{AH}_n}}{\gamma_i} + \\ + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{a_{\text{H}}^n} \cdot \frac{a_{\text{AH}_n}}{\gamma_n} = c \end{aligned}$$

De unde poate fi exprimată a_{AH_n} :

$$a_{\text{AH}_n} = \frac{a_{\text{H}}^n \cdot c}{a_{\text{H}}^n \gamma_0^{-1} + K_1 a_{\text{H}}^{n-1} \gamma_1^{-1} + \dots + K_1 K_2 \dots K_i a_{\text{H}}^{n-i} \gamma_i^{-1} + K_1 \dots K_n \gamma_n^{-1}}$$

Introducînd prin definiție $K = 1$, această expresie poate fi scrisă sub forma :

$$a_{\text{AH}_n} = \frac{a_{\text{H}}^n}{\sum_{i=0}^n a_{\text{H}}^{n-i} \gamma_i^{-1} \prod_{r=0}^i K_r} \cdot c \quad (6)$$

Din relațiile (1), (2) și (3) obținem cu ajutorul expresiei (6) pentru orice v de la 0 pînă la n :

$$a_{\text{AH}_{n-v}} = \frac{a_{\text{H}}^{n-v} \prod_{r=0}^v K_r}{\sum_{i=0}^n a_{\text{H}}^{n-i} \gamma_i^{-1} \prod_{r=0}^i K_r} \cdot c \quad (7)$$

Împărțind activitățile cu coeficienții corespunzători de activitate, obținem concentrația fiecărui ion în parte ca produsul concentrației analitice și al unei fracții perfect analoage cu fracția de disociere în soluții ideale (vezi [1]). În fiecare termen al acestei fracții figurează în locul concentrației ionilor de hidrogen activitatea ionilor de hidrogen și în fiecare termen figurează cîte un coeficient de activitate la puterea -1 . Astfel expresia fracției de disociere în soluția neideală a unui acid AH_n va fi :

$$Z_{\text{AH}_{n-v}} = \frac{a_{\text{H}}^{n-v} \gamma_v^{-1} \prod_{r=0}^v K_r}{\sum_{i=0}^n a_{\text{H}}^{n-i} \gamma_i^{-1} \prod_{r=0}^i K_r} \quad (8)$$

iar pentru concentrațiile diferiților anioni obținem :

$$[\text{AH}_{n-v}^-] = Z_{\text{AH}_{n-v}} \cdot c \quad (9)$$

Cu ajutorul unui raționament analog se poate obține expresia fracției de disociere pentru o bază n -valentă BX_n . Se obțin relații perfect analoage în care în locul activității ionilor de hidrogen figurează activitatea ionilor X . Această mărime din urmă poate fi exprimată cu ajutorul activității ionilor de hidrogen, ținînd cont de relația

$$a_{\text{H}} \cdot a_{\text{X}} = P \quad (10)$$

în care P înseamnă produsul ionic al solventului. Eliminînd din fracțiile de disociere activitatea ionilor X^- cu ajutorul relației de mai sus, obținem pentru fracția de disociere a unui cation oarecare :

$$Z_{\text{BX}_{n-v}} = \frac{P^{n-v} a_{\text{H}}^v \gamma_v^{-1} \prod_{r=0}^v K_r}{\sum_{i=0}^n P^{n-i} a_{\text{H}}^i \gamma_i^{-1} \prod_{r=0}^i K_r} \quad (11)$$

iar pentru concentrațiile cationilor avem :

$$[\text{BX}_{n-v}] = Z_{\text{BX}_{n-v}} \cdot c \quad (12)$$

Ecuția generală cu care poate fi calculat pH-ul într-o soluție neideală se obține dacă se scrie principiul electroneutralității, după care sarcina tuturor cationilor este egală cu sarcina tuturor anionilor. Considerînd că sarcina unui gram-ion este egală cu valența ionului respectiv, sarcina tuturor anionilor și cationilor se obține prin însumarea produselor formate din concentrația și valența ionilor. Astfel obținem :

$$\frac{a_{\text{H}}}{\gamma_{\text{H}}} + \sum_{k=1}^k c_k \sum_{v=1}^n Z_{\text{BX}_{n-v}} = \sum_{a=1}^a c_a \sum_{v=1}^n Z_{\text{AH}_{n-v}} + \frac{P}{a_{\text{H}}} \cdot \frac{1}{\gamma_x} \quad (13)$$

unde c_k este concentrația analitică a bazelor, c_a cea a acizilor prezenți în soluție (sărurile se consideră drept amestecuri de acizi și baze).

În prima aproximație se poate presupune că coeficientul de activitate al ionilor X^- este egal cu cel al ionilor de hidrogen și înmulțind ecuația (13) cu γ_{H} obținem

$$a + \sum_{k=1}^k c_k \gamma_{\text{H}} \sum_{v=1}^n Z_{\text{BX}_{n-v}} = \sum_{a=1}^a c_a \gamma_{\text{H}} \sum_{v=1}^n Z_{\text{AH}_{n-v}} + \frac{P}{a_{\text{H}}} \quad (14)$$

Cu ajutorul ecuației (14) poate fi calculată activitatea ionilor de hidrogen în orice soluție apoasă sau neapoasă (dar protonică) dacă se cunosc concentrațiile analitice, constantele de disociere, coeficienții de activitate și produsul ionic al solventului.

În soluții diluate coeficienții de activitate pot fi calculați pe baza teoriei Debye-Hückel, cu ajutorul relației cunoscute

$$\log \gamma_i = - \frac{1,826 \cdot 10^{-6}}{(\epsilon T)^{3/2}} v_i^2 \sqrt{J} \quad (15)$$

În care ϵ este constanta dielectrică a solventului, T este temperatura absolută, v_i sarcina ionului și J înseamnă forța ionică a soluției. În soluții apoase, la 25°C această ecuație poate fi scrisă sub forma :

$$\log \gamma_i = - 0,5093 v_i^2 \sqrt{J}$$

Problema cea mai dificilă este aflarea forței ionice, cu excepția cazului cînd soluția conține un exces mare de electrolit tare. În caz contrar forța ionică depinde în mare măsură de valoarea pH-ului, adică tocmai de mărirea pe care dorim s-o calculăm. Prin definiție

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i v_i^2 \quad (16)$$

Concentrația diferiților ioni s-a dat mai sus sub forma produsului dintre concentrația analitică și fracțiile de disociere. Astfel, pe baza relațiilor (9), (12) și (16) obținem pentru forța ionică a soluției expresia :

$$J = \frac{1}{2} \left(\frac{a_H}{\gamma_H} + \frac{P}{a_H \gamma_H} + \sum_{k=1}^k c_k \sum_{v=1}^n v^2 Z_{BX_{n-v}} + \sum_{a=1}^a c_a \sum_{v=1}^n v^2 Z_{AH_{n-v}} \right) \quad (17)$$

Adică pentru calcularea coeficienților de activitate trebuie să se cunoască forța ionică, dar forța ionică poate fi aflată exact numai pe baza coeficienților de activitate. Din acest impas se poate ieși în felul următor :

Se calculează mai întâi forța ionică, presupunând în prima aproximație că toți coeficienții de activitate sînt egali cu unitatea. În acest scop se calculează concentrația ionilor de hidrogen în prima aproximație, folosind în locul ecuației (14) ecuația valabilă în soluții ideale și anume (vezi [1]):

$$[H^+] + \sum_{k=1}^k c_k \sum_{v=1}^n v Z_{BX_{n-v}} = \sum_{a=1}^a c_a \sum_{v=1}^n v Z_{AH_{n-v}} + \frac{P}{[H^+]} \quad (18)$$

în care

$$Z_{BX_{n-v}} = \frac{P^{n-v} [H^+]^v \prod_{r=0}^v K_r}{\sum_{i=0}^n P^{n-i} [H^+]^i \prod_{r=0}^i K_r}, \text{ iar } Z_{AH_{n-v}} = \frac{[H^+]^{n-v} \prod_{r=0}^v K_r}{\sum_{i=0}^n [H^+]^{n-i} \prod_{r=0}^i K_r} \quad (19)$$

Rezolvînd ecuația (18) (prin aproximații succesive) se obține prima aproximație pentru concentrația ionilor de hidrogen. Cu ajutorul acestei valori aproximative se calculează forța ionică tot confundînd activitățile cu concentrațiile, adică folosind în locul ecuației (17) ecuația

$$J = \frac{1}{2} \left([H^+] + \frac{P}{[H^+]} + \sum_{k=1}^k c_k \sum_{v=1}^n v^2 Z_{BX_{n-v}} + \sum_{a=1}^a c_a \sum_{v=1}^n v^2 Z_{AH_{n-v}} \right) \quad (20)$$

în care fracțiile de disociere pot fi date cu ajutorul relațiilor (19), fără a cunoaște coeficienții de activitate.

Folosind valoarea forței ionice astfel obținute se calculează coeficienții de activitate pe baza relației (15). Introducînd aceste valori în expresiile fracțiilor de disociere (8) și (11), în ecuația (14) rămîne o singură necunoscută: activitatea ionilor de hidrogen. Rezolvînd ecuația (14) se calculează valoarea pH-ului. Această valoare se deosebește de obicei simțitor de valoarea obținută ca prima aproximație pe baza ecuației (18). De aceea se pune problema obținerii unei valori exacte pentru forța ionică, calculată mai întâi pe baza unei valori inexacte a concentrației ionilor de hidrogen. Această valoare poate fi obținută cu ajutorul ecuației (17). Se pot calcula apoi valori mai exacte pentru coeficienții de activitate și pe baza acestor coeficienți de activitate poate fi calculată o nouă aproximație, mai exactă, a pH-ului.

Dacă se ia de exemplu o soluție apoasă de 10^{-3} M de acid α, α -dibromsuccinic, calcularea pH-ului poate fi făcută în felul următor: Constantele de disociere la 25°C au următoarele valori [2]: $K_1 = 3,4 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-3}$; produsul ionic al apei la această temperatură este de $P = 1,008 \cdot 10^{-14}$.

În cazul sistemului nostru ecuația (18) poate fi scrisă sub forma

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1[\text{H}^+] + 2K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \cdot c + \frac{P}{[\text{H}^+]}$$

Introducând valorile numerice ale constantelor, obținem ecuația

$$[\text{H}^+] + 3,4 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+]^3 + 5,28 \cdot 10^{-5} [\text{H}^+]^2 - 1,09 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+] - 5,49 \cdot 10^{-19} = 0$$

Rădăcina acestei ecuații este între 10^{-2} și 10^{-3} . În ambele cazuri ultimul termen este neglijabil și avem deci ecuația de gradul trei:

$$[\text{H}^+]^3 + 3,4 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+]^2 + 5,28 \cdot 10^{-5} [\text{H}^+] - 1,09 \cdot 10^{-7} = 0$$

Rezolvând această ecuație prin aproximații succesive, obținem pentru concentrația ionilor de hidrogen valoarea $[\text{H}^+] = 1,16 \cdot 10^{-3}$, adică în prima aproximație pH-ul soluției ar fi 2,936.

Se calculează acum forța ionică a soluției. Conform ecuației (20) avem

$$J = \frac{1}{2} \left([\text{H}^+] + \frac{P}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1[\text{H}^+] + 4K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \cdot c \right)$$

Introducând în această ecuație valorile constantelor, precum și concentrația ionilor de hidrogen, calculată mai sus, obținem pentru forța ionică valoarea de $J = 1,93 \cdot 10^{-3}$.

La o astfel de forță ionică, conform ecuației (15), coeficientul de activitate al unui ion monovalent va fi $\gamma_1 = 0,950$, iar cel al unui ion bivalent $\gamma_2 = 0,813$.

Cunoscând coeficienții de activitate, putem calcula activitatea ionilor de hidrogen. Conform ecuației (14) avem

$$a_{\text{H}} = \frac{K_1 a_{\text{H}} \gamma_1^{-1} + 2K_1 K_2 \gamma_2^{-1}}{a_{\text{H}}^2 \gamma_0^{-1} + K_1 a_{\text{H}} \gamma_1^{-1} + K_1 K_2 \gamma_2^{-1}} \cdot c \gamma_1 + \frac{P}{a_{\text{H}}}$$

Coeficientul de activitate al moleculelor nedisociate poate fi considerat într-o soluție atât de diluată ca fiind egal cu unitate și astfel (neglijând iarăși termenii care conțin produsul ionic al apei) obținem ecuația:

$$a_{\text{H}}^3 + 3,58 \cdot 10^{-2} a_{\text{H}}^2 + 3,28 \cdot 10^{-5} a_{\text{H}} - 1,27 \cdot 10^{-7} = 0$$

Rezolvând această ecuație prin aproximații succesive, obținem pentru activitatea ionilor de hidrogen valoarea de $a = 1,46 \cdot 10^{-3}$, adică $\text{pH} = 2,836$.

Pentru a obține valori mai exacte, trebe să calculăm din nou forța ionică pe baza ecuației (17), folosind valorile obținute mai sus pentru coeficienții de activitate și pentru activitatea ionilor de hidrogen. Astfel obținem pen-

tru forța ionică în loc de $1,93 \cdot 10^{-3}$ valoarea de $J = 2,08 \cdot 10^{-3}$, iar pentru coeficienții de activitate valorile $\gamma_1 = 0,948$ și $\gamma_2 = 0,807$.

Calculînd activitatea ionilor de hidrogen cu ajutorul acestor noi valori ale coeficienților de activitate, obținem $a_H = 1,46 \cdot 10^{-3}$, adică exact valoarea de mai sus.

De aici se poate trage concluzia că forța ionică și coeficienții de activitate pot fi calculați pe baza ecuației (20) și nu este necesară aplicarea ecuației (17). Acest lucru se referă la orice soluție în care este valabilă încă teoria Debye-Hückel. Exemplul de mai sus a fost ales în așa fel ca diferența dintre forța ionică calculată pe baza ecuației (20) și cea reală să fie cât mai mare posibil. De aceea s-a luat concentrația maximă la care este încă valabilă teoria Debye-Hückel, s-a luat o soluție cu putere tampon extrem de mică, iar tăria acidului a fost astfel aleasă ca acidul să fie practic complet disociat în prima treaptă și valoarea pH-ului să influențeze concentrația anionului bivalent (vezi [3]). Faptul că nici în acest caz nu apare necesitatea folosirii ecuației (17), ne arată că în toate cazurile reale ne putem mulțumi cu folosirea ecuației (20).

Pentru a demonstra aplicabilitatea ecuațiilor de mai sus și concordanța lor cu datele experimentale, s-a luat o soluție tampon care a fost foarte bine studiată, și anume amestecul echimolecular de fosfat primar de potasiu și fosfat secundar de sodiu în apă. Conform datelor lui R. G. Bates și S. F. Acree [4] la 25°C pH-ul acestei soluții tampon poate fi dat prin ecuația empirică

$$\text{pH} = 7,169 + 2,39 c - 2,324\sqrt{c}$$

în intervalul de concentrație de la $c = 0,005$ M pînă la $c = 0,1$ M. După datele acestor autori cea de a doua constantă de disociere a acidului fosforic este $K_2 = 6,77 \cdot 10^{-8}$ la 25°C . Pentru celelalte două constante de disociere am găsit valorile [2] $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$ și $K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$.

Soluția poate fi considerată drept un amestec de acid fosforic, hidroxid de sodiu și hidroxid de potasiu în apă. Bazele fiind tari, fracția lor de disociere va fi egală cu unitatea [1]. Ecuația (14) poate fi scrisă deci în felul următor:

$$a_H + 1,5 c \gamma_1 = \frac{K_1 \gamma_1^{-1} a_H^2 + 2 \gamma_2^{-1} K_1 K_2 a_H + 3 \gamma_3^{-1} K_1 K_2 K_3}{a_H^3 \gamma_0^{-1} + \gamma_1^{-1} K_1 a_H^2 + 2 \gamma_2^{-1} K_1 K_2 a_H + 3 K_1 K_2 K_3 \gamma_3^{-1}} + \frac{P}{a_H}$$

pH-ul s-a calculat la mai multe concentrații în felul următor. Mai întîi s-a calculat pH-ul soluțiilor ideale pe baza ecuației (18). Pe baza pH-ului soluției ideale s-a calculat forța ionică cu ajutorul ecuației (20), apoi coeficienții de activitate, conform ecuației (15). Introducînd valorile coeficienților de activitate astfel obținute în ecuația (14), s-a calculat valoarea exactă a pH-ului soluțiilor.

Rezultatele sînt prezentate în tab. 1. În prima coloană se dă concentrația soluției tampon, în coloana 2 pH-ul soluției ideale, calculat pe baza ecuației (18), în coloana 3 forța ionică, în coloana 4–6 coeficienții de activitate, în coloana 7 pH-ul calculat cu ajutorul ecuației (20), iar în coloana 8 se dau valorile calculate cu ajutorul formulei empirice a lui Bates și Acree.

Tabela 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------|-------------------------|----------------------|------------|------------|------------|---------------------------|--------------------------|
| c | pH_{id} | J | γ_1 | γ_2 | γ_3 | pH_{teor} | pH_{exp} |
| 10^{-1} | 7,169 | $2,00 \cdot 10^{-1}$ | 0,593 | 0,123 | 0,009 | 6,485 | 6,674 |
| 10^{-2} | 7,169 | $2,00 \cdot 10^{-2}$ | 0,848 | 0,516 | 0,226 | 6,954 | 6,961 |
| 10^{-3} | 7,169 | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | 0,949 | 0,811 | 0,624 | 7,100 | 7,098 |
| 10^{-4} | 7,169 | $2,00 \cdot 10^{-4}$ | 0,984 | 0,936 | 0,862 | 7,147 | 7,146 |
| 10^{-5} | 7,169 | $2,00 \cdot 10^{-5}$ | 0,995 | 0,979 | 0,954 | 7,154 | (7,162) |
| 10^{-6} | 7,090 | $2,04 \cdot 10^{-3}$ | 0,998 | 0,993 | 0,981 | 7,091 | (7,167) |
| 10^{-7} | 7,016 | $2,86 \cdot 10^{-7}$ | 0,999 | 0,998 | 0,994 | 7,017 | (7,168) |
| 10^{-8} | 7,000 | $1,18 \cdot 10^{-7}$ | 1,000 | 0,999 | 0,996 | 7,000 | (7,169) |

Rezultatele s-au reprezentat și grafic în fig. 1. Din tab. 1 și fig. 1 se poate vedea că ecuația soluțiilor ideale dă valori exacte numai în cazul

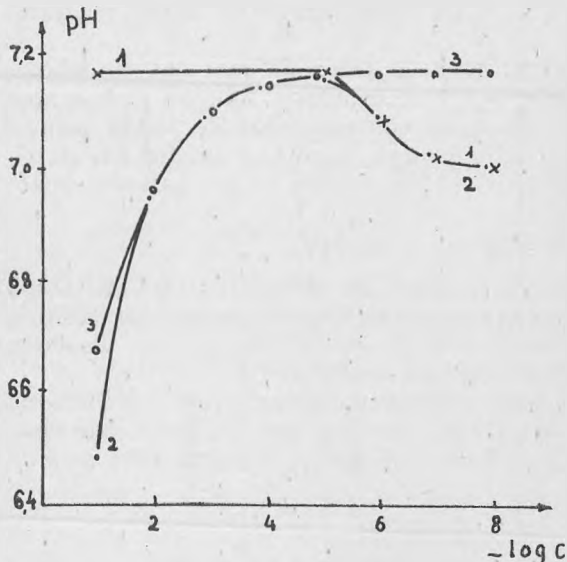


Fig. 1. 1 — pH-ul soluției ideale, calculat pe baza ecuației (18);
2 — pH-ul calculat cu ajutorul ecuației (14), calculând coeficienții de activitate pe baza teoriei Debye-Hückel;
3 — pH-ul după formula empirică a lui Bates și Acree.

soluțiilor extrem de diluate și anume dacă concentrația este mai mică de 10^{-5} M. În soluții mai concentrate valoarea pH-ului este mai mică în realitate decât cea calculată cu ecuația (18). În schimb ecuația (14) dă valori satisfăcătoare și în domeniul de concentrații de la $c = 10^{-5}$ pînă la $c = 10^{-2}$, adică în tot domeniul valabilității teoriei Debye-Hückel și chiar și la concentrații ceva mai mari.

Se poate vedea că curba 3, calculată pe baza formulei empirice a lui Bates și Acree la concentrații foarte mici se îndepărtează de curba noastră corespunzătoare ecuației (14). Acest lucru se datorește faptului că la aceste concentrații mici ionii de hidrogen proveniți de la disocierea apei nu

mai pot fi neglijăți, în timp ce Bates și Acree au stabilit ecuația lor pe baza unor măsurători făcute la concentrații mai mari, la care disocierea apei nu influențează pH-ul. În tab. 1 aceste valori extrapolate, care nu mai pot corespunde realității, sînt puse în paranteze.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Z s a k ó, „Stud. Cercet. Chimie (Cluj)” 9,67 (1958).
2. *Spravocnik Himika*, Goshimzdat, Moskva-Leningrad, 1952, p. 495—498.
3. I. Z s a k ó, „Stud. Cercet. Chimie (Cluj)” 10,79 (1959).
4. R. G. B a t e s, S. F. A c r e e, „C. A.” 39,2922 (1945).

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (V)

Общее уравнение для неидеальных растворов

(Краткое содержание)

На основании термодинамических констант диссоциации кислот и оснований, принимая во внимание принцип электронейтральности, выведено общее уравнение для вычисления активности водородных ионов в любом водном или неводном растворе, содержащем произвольное число сильных и слабых электролитов [уравнение (14)]. В этом уравнении, кроме активности водородных ионов, фигурируют: аналитические концентрации кислот и оснований, ионное произведение растворителя, коэффициент активности водородных ионов, а также диссоциационные доли. Последние представлены уравнениями (8) и (11).

В целях применения теории Дебая-Гюккеля при вычислении коэффициентов активности предлагается способ вычисления, при помощи которого можно определить ионную силу раствора.

При помощи выведенного уравнения, применив предлагаемый способ вычисления, было произведено вычисление рН буферного раствора (эквимолекулярной смеси первичного и вторичного фосфатов) в различных концентрациях. Отмечается вполне удовлетворительное соответствие вычисленных величин с величинами экспериментальными, установленными Бейтсом и Экри в случае если концентрация ниже 10^{-2} м.

CALCUL DE LA CONCENTRATION DES IONS D'HYDROGÈNE DANS DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

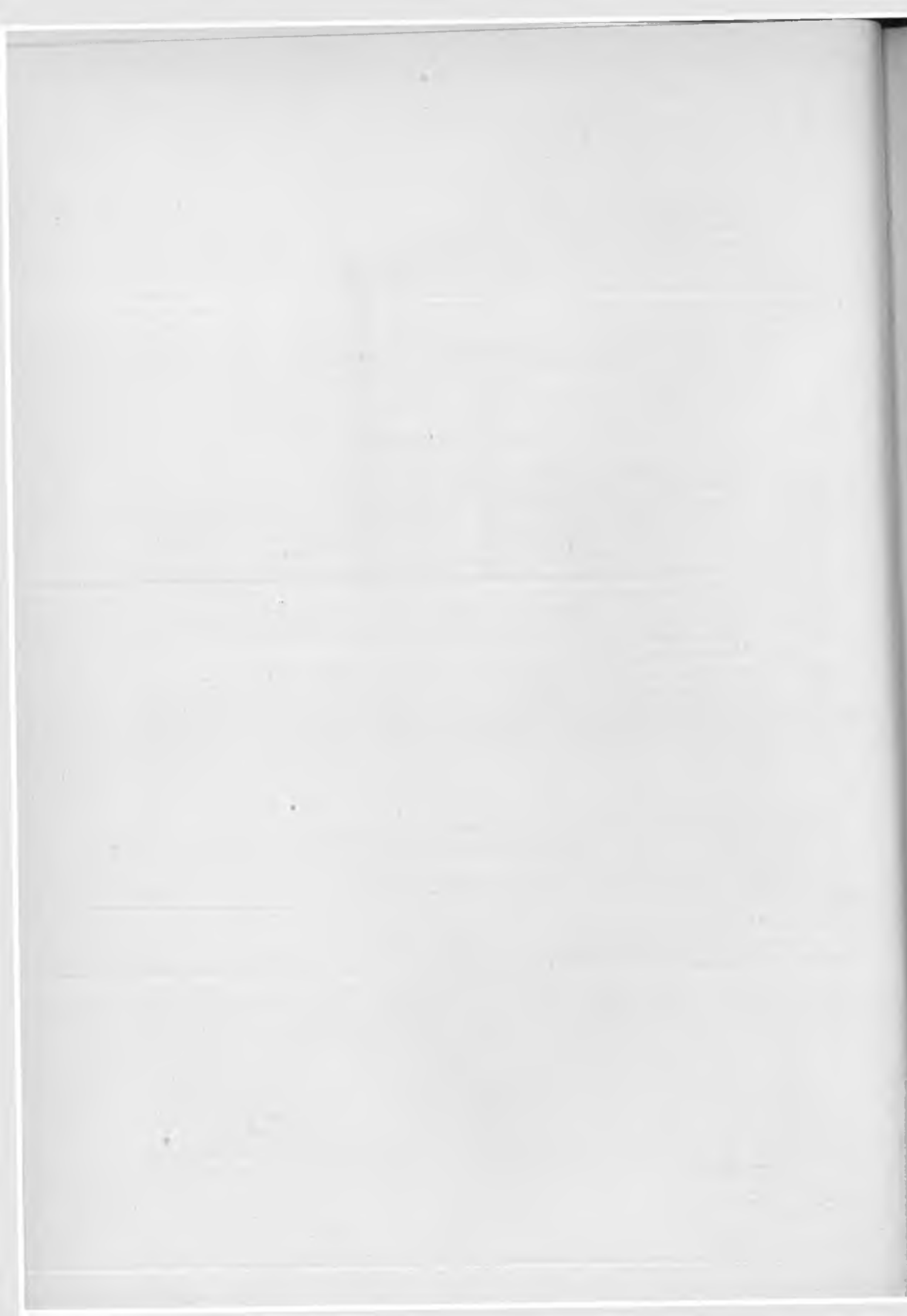
Équation générale pour solutions non-idéales

(Résumé)

Sur la base des constantes thermodynamiques de dissociation des acides et des bases, tenant compte d'autre part du principe d'électronéutralité, l'auteur a établi une équation générale pour calculer l'activité des ions d'hydrogène dans toute solution aqueuse ou non-aqueuse contenant un nombre quelconque d'électrolytes forts et faibles [équation (14)]. Figurent dans cette équation, outre l'activité des ions d'hydrogène, les concentrations analytiques des acides et des bases, le produit ionique du solvant, le coefficient d'activité des ions d'hydrogène, ainsi que les fractions de dissociation, ces dernières étant données par les équations (8) et (11).

Pour pouvoir appliquer la théorie Debye-Hückel au calcul des coefficients d'activité, il est proposé un procédé de calcul à l'aide duquel on peut trouver la force ionique de la solution.

Grâce à l'équation établie et en employant le procédé de calcul proposé, on a calculé le pH d'une solution-tampon (mélange équimoléculaire de phosphate primaire et secondaire) pour les différentes concentrations. On observe une concordance excellente entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales déterminées par B a t e s et A c r e e, si la concentration est au-dessous de 10^{-2} m.



DESPRE RELAȚIA DINTRE CHIMIA ORGANICĂ ȘI ANORGANICĂ

de

IONEL HAIDUC

Cu ocazia primirii ca membru titular al Academiei Române, la 9 aprilie 1880 Nicolae Teclu a rostit un discurs pe tema „Despre relațiunile dintre chimia organică și anorganică” [1], [2]. În discursul de răspuns, Victor Babeș, deși nu era chimist, a dovedit o înțelegere corectă a corelației dintre chimia organică și anorganică, spunând: Chimia, descompunând și compunând corpuri organice și neorganice, pe calea acestui proces a constatat *identitatea de legi*.”

Datorită dezvoltării pe care a luat-o chimia în ultimii 20—30 ani, datorită metodelor moderne de investigare a structurii combinațiilor organice și anorganice și mai ales datorită apariției unor capitole noi în chimie, care cu foarte mare greutate ar putea fi cuprinse numai în limitele înguste ale chimiei organice sau anorganice, actualitatea problemei pe care o discutau acum 80 de ani cei doi mari savanți români, este evidentă. Desigur, de atunci, ca și pînă atunci, s-a scris și s-a vorbit mult pe această temă; nu este aici locul să redăm tot ce s-a afirmat în legătură cu aceasta. Vom încerca doar, de pe pozițiile chimiei structurale mai ales, să vedem care este raportul dintre chimia organică și anorganică.

Chimia organică și anorganică au pornit dintr-un punct comun și s-au îndepărtat una de alta pe măsură ce cunoștințele de chimie se acumulau.

Lavoisier considera că în chimia minerală toți radicalii, adică resturile moleculelor legate de oxigen, sînt foarte simpli, în timp ce în chimia vegetală și animală radicalii sînt complecși, fiind formați totdeauna din cel puțin două elemente: carbon, hidrogen, adesea și azot și fosfor. Lavoisier nu atribuia carbonului o importanță deosebită.

Un rol hotărîtor în separarea chimiei organice de chimia anorganică l-a avut Berzelius, adept al concepției „forței vitale”, care nu admitea nici o legătură între cele două ramuri ale chimiei. El afirma în tratatul său de chimie din 1808: „Chimia organică este o știință așa de particulară, încît atunci cînd se trece de la studiul substanțelor anorganice la acela al substanțelor organice, se pășește pe un teren cu totul nou” [4].

Definirea chimiei organice drept chimie a carbonului se datorește lui K é k u l e și G m e l i n. K é k u l e (1851) considera că „nu există nici un fel de diferență între compușii organici și cei anorganici, fie că este vorba de substanțe și de forțe, fie de numărul și de dispoziția atomilor”. Reținem ultima parte a acestei afirmații, din care rezultă că K é k u l e a intuit posibilitatea de realizare a unor catene lungi, structuri macromoleculare și ciclice și cu alte elemente decât carbonul. Definind chimia organică drept chimie a combinațiilor carbonului, K é k u l e subliniază că „chimia carbonului nu este decât o parte a chimiei pure cercetată separat.” Definiția lui K é k u l e a fost acceptată de marea majoritate a chimiștilor și figurează în aproape toate tratatele de chimie organică.

După W. H ü c k e l [3], „chimia organică este chimia carbonului, iar chimia anorganică cuprinde compușii celorlalte elemente”. Dar spre deosebire de K é k u l e, el este de părere că „din punctul de vedere al structurii și proprietăților lor, compușii carbonului sînt atît de diferiți de majoritatea compușilor anorganici, încît datele chimiei anorganice nu pot fi aplicate direct chimiei organice și invers. Domeniile chimiei organice și anorganice stau unul în fața altuia ca două lumi, în care folosindu-se același alfabet, se vorbesc limbi diferite”.

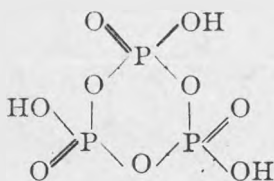
K. S c h o r l e m m e r [5] a dat o definiție mai completă chimiei organice, pe care o consideră drept „chimia hidrocarburilor și a derivaților lor”. Nu este aici locul să justificăm această definiție, care precizează cel mai bine obiectul chimiei organice. Nici această definiție nu delimitează net chimia organică de cea anorganică, după cum precizează însuși S c h o r l e m m e r, deoarece combinațiile cele mai simple ale carbonului, considerate de obicei ca anorganice, pot fi privite și ca derivați ai metanului, cea mai simplă hidrocarbură. O delimitare netă între chimia organică și anorganică nici nu se poate face, și nici nu este necesară, deoarece „în natură nu există limite fixe, metafizice, care să separe fenomenele prin bariere de netrecut” [4].

Declarîndu-ne de acord cu imposibilitatea de a trasa o limită netă între chimia organică și anorganică, trebuie să căutăm care este specificul fiecăreia și de ce ele sînt totuși diferite una de alta. Am văzut pînă aici că unii autori nu recunosc vreo deosebire esențială între combinațiile organice și anorganice, în timp ce alții consideră că acestea nici nu sînt comparabile.

J d a n o v [4] încearcă într-o lucrare din 1952 despre „Obiectul chimiei organice” să clarifice această chestiune. Autorul citat pornește, în mod just, de la structura chimică: „Teoria structurii a lui B u t l e r o v permite să se descopere deosebirea calitativă dintre chimia organică și anorganică. Această deosebire constă în următoarele: pe cînd chimistul anorganician cercetează de obicei comportarea unui element (atom) oarecare, chimistul organician are de obicei de-a face cu comportarea unor de grupe de atomi legați structural și care-și păstrează structura într-o serie mai lungă sau mai scurtă de transformări. Într-adevăr — scrie în continuare autorul citat — nimeni nu va afirma astăzi că anilina este numai un derivat al carbonului cu azot și hidrogen, așa cum se

considera pe baza concepțiilor analitice, existente înainte de apariția teoriei structurii”.

Dar, întrebăm noi, poate considera cineva că, de exemplu acidul trimetafosforic :



este numai un derivat al fosforului cu oxigen și hidrogen? E mai corect să considerăm acest compus drept un derivat al ciclului P_3O_9 .

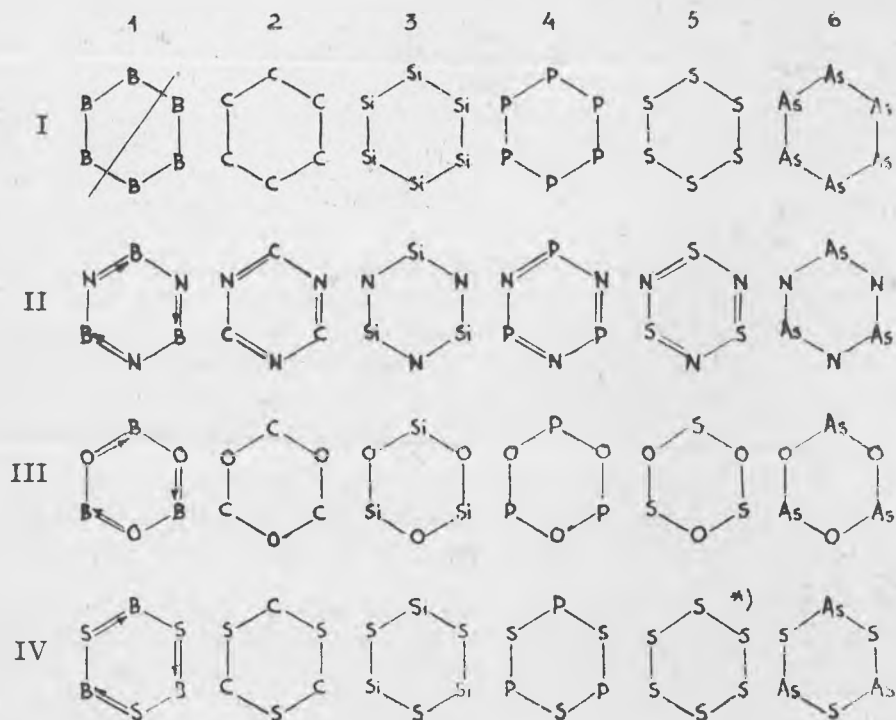
Mulți consideră că deosebirea dintre chimia organică și anorganică ar consta în tipurile de structuri pe care le poate realiza fiecare: în timp ce chimia anorganică nu ar putea realiza decât structuri simple, în chimia organică se realizează structuri bazate pe un schelet mai complex.

Or, dacă ne gândim la rezultatele bogate obținute în ultimii ani în domeniul compușilor ciclici anorganici, nici gradul de complexitate nu poate constitui un criteriu de deosebire între chimia anorganică și organică.

Mulți chimiști, atât organicieni cât și anorganicieni, când vorbesc despre combinațiile anorganice au în vedere de obicei săruri, oxizi, acizi, combinații complexe de tip wernerian, care, într-adevăr, cel puțin aparent, au o constituție simplă. Există însă și combinații anorganice cu structuri complicate: combinații ciclice [7], combinații macromoleculare [6–9], combinații anorganice cu structură urotropinică [10–12], compuși cu cicluri condensate [13] ș.a.m.d. În ultimii ani numărul combinațiilor anorganice care au structuri întâlnite de obicei în combinațiile organice a crescut foarte mult. Este adevărat că încă în chimia anorganică nu s-a cristalizat capitolul „*compușilor ciclici anorganici*” ca un capitol aparte, egal în drepturi și posibilități cu alte capitole ale chimiei anorganice, de exemplu cu „*combinațiile complexe*”. Aceasta justifică într-o oarecare măsură neîncrederea față de posibilitatea altor elemente decât carbonul de a realiza structuri analoge cu structura compușilor organici. Pe de altă parte, lucrările noi de chimie anorganică, referitoare la compușii ciclici și macromoleculari etc. sînt puțin cunoscute fiindcă n-au trecut încă din revistele de specialitate în tratate și manuale.

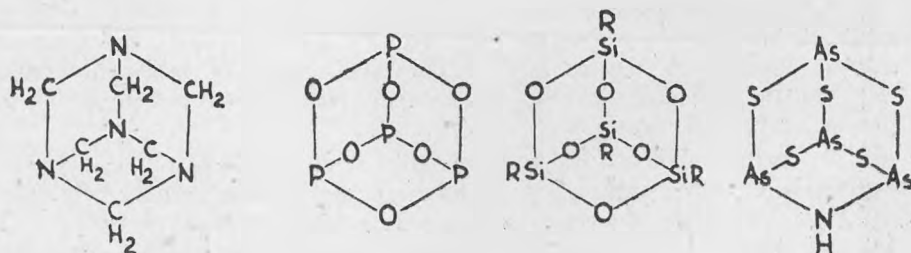
Să ne oprim puțin asupra combinațiilor ciclice. Din schema 1 se vede că combinațiile ciclice organice se încadrează foarte bine printre cele anorganice și că nu există deosebiri principale referitoare la structura lor (în schemă sînt tăiate cu o linie oblică ciclurile care încă nu au fost obținute). Cercetările roentgenografice și spectrele (absorbție în infraroșu, ultraviolet și Raman) au arătat că — în mod identic ciclurilor organice — ciclurile

hexaatomice anorganice care conțin duble legături conjugate au structură plană, iar cele care conțin numai legături simple au configurația sterică „scaun”.



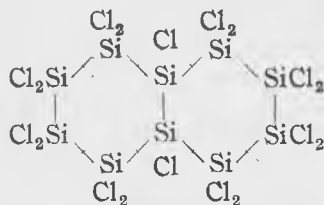
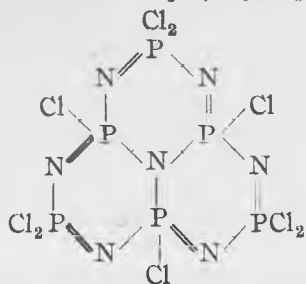
Majoritatea acelor perechi de atomi care formează cicluri se unesc și în lanțuri macromoleculare [7].

La fel, scheletul urotropinic apare în destul de numeroase și variate combinații anorganice :

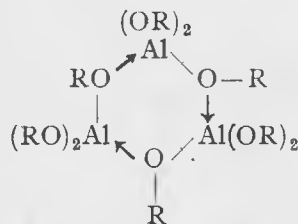
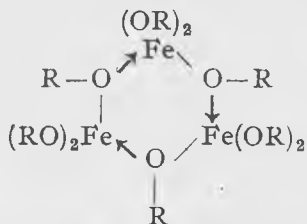


* IV-5 este identic cu I-5, aceasta rezultând din natura sistematizării.

Alte structuri ale unor combinații anorganice, nu sînt cu nimic mai puțin interesante $P_6N_7Cl_9$ [14], $Si_{10}Cl_{18}$ [15]:

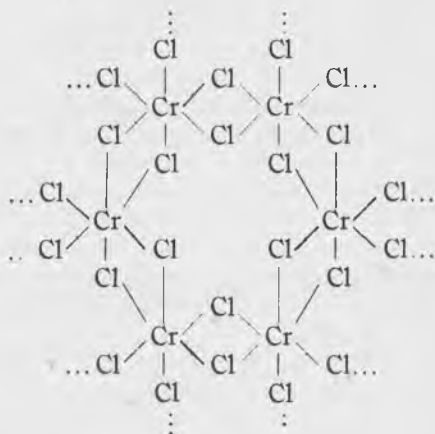
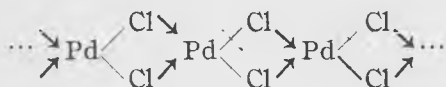


Pe de altă parte, numeroase combinații anorganice, aparent simple, au în realitate structuri mult mai complexe decît indică formula lor brută. Așa, de exemplu, alcoolății multor metale, ca unii alcoolăți de Fe [16] și Al [17] au molecule trimere, ciclice, de forma:



Aceste molecule se formează prin asocieri cu ajutorul legăturilor de tip donor-acceptor, pe socoteala electronilor neparticipanți ai oxigenului.

Combinații binare simple, considerate săruri, ca de ex. $PdCl_2$ [18], $CrCl_3$ [19], $RuCl_3$ [20], sînt în realitate polimeri coordinativi, liniari sau bidimensionali:



Și aceste structuri se realizează cu ajutorul electronilor neparticipanți ai clorului, prin legături donor-acceptor. În fapt legăturile de tip donor-acceptor nu se deosebesc de legăturile covalente obișnuite, căci e indiferent dacă cei doi electroni care stabilesc legătura covalentă provin de la un singur atom (donor) sau au fost puși în comun cîte unul de către fiecare atom.

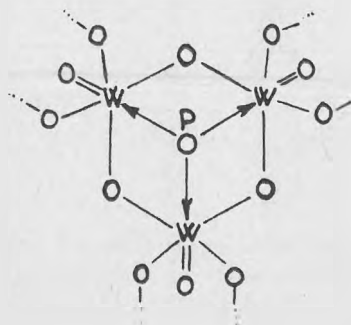
Astfel de structuri macromoleculare coordinative cu foarte multe halogenuri ale metalelor: MgI_2 , $MgBr_2$, $MgCl_2$, $CoBr_2$, CoI_2 , MnI_2 , $MnCl_2$, $FeCl_2$,

TiF_4 [21], BeF_2 [22–23] etc. etc. Halogenurile de telur sînt trimere în soluție benzenică (TeX_4)₃ [24].

De asemenea multe combinații complexe, aparent simple, ca de ex. Cs [$CuCl_3$], (NH_4) [$CdCl_3$], Tl_2 [AlF_4], Tl [AlF_5], K_2 [$HgCl_4$], Cs [$HgCl_3$], Fe_4 [$Fe(CN)_6$]₃ etc. etc. sînt polimeri coordinativi [21].

Hidroxizii metalelor grele, cei de Al, Mg, au în realitate structuri macromoleculare care se formează tot cu ajutorul legăturilor donor-acceptor. Aceasta explică de altfel solubilitatea lor scăzută în apă. Cercetătorii scandinavi G. S i l l e n și colaboratorii [25] au arătat recent că la hidroliza sărurilor adesea se formează combinații polimere. La fel amidele metalelor Cr $(NH_2)_3$, Co $(NH_2)_3$ etc. sînt polimere [26–28].

O clasă interesantă de complecși, izo- și heteropoliacizii, considerați la început drept combinații complexe obișnuite de forma $H_7 [P(W_2O_7)_6]$, se arată la o cercetare mai atentă a structurii lor determinate roentgenografic, ca fiind compuși cu o structură formată din cicluri condensate [29–30]:



Din această foarte sumară exemplificare rezultă două concluzii: 1° — structurile întâlnite de obicei în combinațiile organice se pot realiza și cu numeroase alte elemente decât carbonul; 2° — numeroase combinații anorganice, cu o compoziție simplă, au în realitate structuri complexe, polimere (ciclice, macromoleculare).

Înseamnă că punctul de vedere potrivit căruia în chimia anorganică avem de-a face cu structuri și combinații simple, în timp ce chimia organică studiază combinații cu structuri mai complicate, bazate pe un schelet de

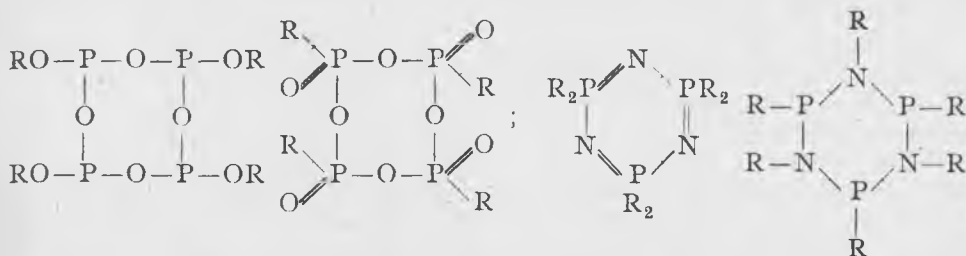
hidrocarbură, nu este justificat. Trebuie deci să ne revizuim concepțiile despre chimia anorganică, ca o chimie a unor structuri simple, inferioare celor organice. Teoria structurii chimice a lui B ü t l e r o v este aplicabilă și combinațiilor anorganice și aceasta e absolut normal, întrucît toate elementele ascultă de aceleași legi chimice.

Există și părerea că „la trecerea de la chimia anorganică la chimia organică, schimbarea calitativă a obiectului se manifestă și prin aceea că în cadrul chimiei organice apar sau se dezvoltă într-o măsură foarte mare fenomene chimice noi: existența în moleculă a unui radical și a unei grupe funcționale, izomeria și homologia, construirea unor lanțuri de atomi și grupe de atomi, sisteme ciclice. Au o foarte mare importanță fenomenele de substituție, tautomerie, influență reciprocă a atomilor și grupelor de atomi din molecule” [4].

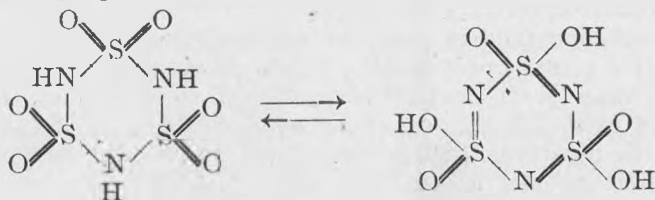
În ceea ce privește construirea de lanțuri și cicluri, lucrurile sînt deja clare. Referitor la influența reciprocă a atomilor și grupelor de atomi din molecule, a considera că aceasta este caracteristică numai chimiei organice înseamnă a neglija o serie de fenomene analoage cunoscute în chimia anorganică. Nu există combinații — indiferent, organice sau anorganice — în care atomii și grupele de atomi să nu se influențeze reciproc. În chimia anorganică

un exemplu foarte frumos de influență reciprocă a atomilor în molecule este „principiul influenței în trans” descoperit de Cerniaev [31–32] și dezvoltat de școala sovietică în combinațiile complexe.

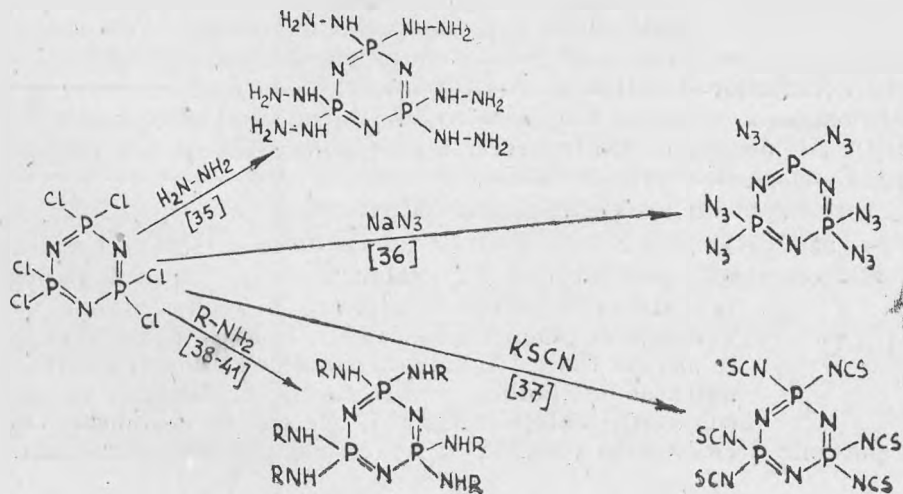
Izomeria și tautomeria nu sînt nici ele apanajul exclusiv al chimiei organice. În chimia combinațiilor ciclice anorganice, întîlnim toate posibilitățile de izomerie cunoscute din chimia organică. În plus există unele posibilități de izomerie care lipsesc din chimia organică datorită faptului că, spre deosebire de carbon, alte elemente care formează un ciclu anorganic pot avea valență variabilă, deci este posibilă o izomerie de valență [33]:



În ceea ce privește tautomeria, chimia anorganică ne oferă exemple la fel de spectaculoase [34]:



Reacții de substituție au loc și în chimia anorganică; vom da tot un exemplu din chimia compușilor ciclici anorganici pentru ca asemănarea cu chimia organică să fie mai pregnantă:



În concluzie: nici din acest punct de vedere nu există o deosebire de principiu între chimia organică și anorganică. Nici de data aceasta chimia anorganică nu rămâne mai prejos.

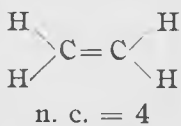
Dacă nici din punct de vedere „structural” (înțelegînd prin aceasta tipurile de structuri) și nici din punct de vedere „chimic” (înțelegînd prin aceasta tipurile de reacții) între chimia organică și anorganică nu există deosebiri de principiu, dacă specificul chimiei organice, pe de o parte și al chimiei anorganice, pe de altă parte, nu poate fi găsit aici, atunci unde trebuie căutată deosebirea dintre cele două ramuri ale chimiei, deosebire care totuși nu poate fi contestată?

Urmărind combinațiile organice și anorganice, constatăm că în primul caz concatenarea omogenă, adică legarea atomilor de același fel (carbon), stă la baza structurilor ce se realizează. În schimb, în structurile ciclice și polimere anorganice predomină concatenarea heterogenă, în speșă alternarea. Este un fapt bine cunoscut că, spre deosebire de carbon, alte elemente nu formează decît rar catene omogene *stabile*, mai lungi de 5—6 atomi. O excepție o constituie sulful și selenul. Cauza pentru care carbonul ocupă printre celelalte metaloide un loc special din punctul de vedere al posibilității de concatenare, nu prea este cunoscută. Se admite unori că proprietatea carbonului de a se concatena homogen s-ar datora faptului că numărul său de coordinare coincide cu valența.

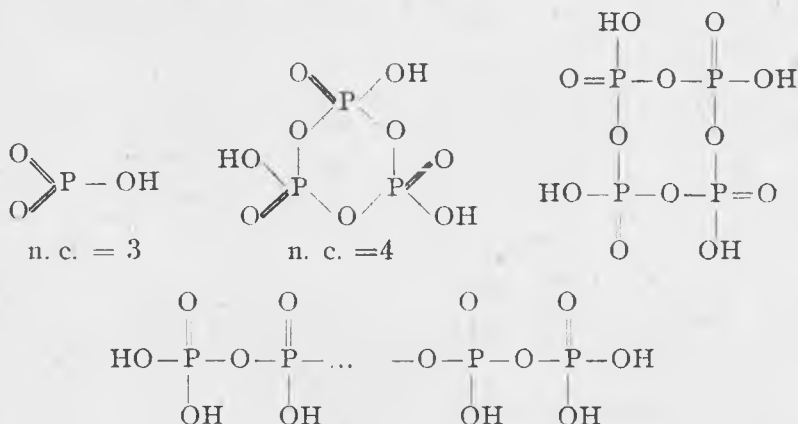
Se pare că concatenarea atomilor în lanțuri lungi sau în cicluri depinde, cel puțin într-o primă aproximație, de două categorii de factori: a) factori stereochimici și b) factori energetici și electrostatici. A. M i c h e l [8] consideră că stabilitatea unei macromolecule depinde de factori energetici (energia de legătură), factori structurali (gradul de „dezvoltare” a macromoleculei) și geometrici (dimensiunile atomilor).

a) *Rolul factorilor stereochimici.* Este evident că în formarea lanțurilor și ciclurilor numărul de coordinare are un rol însemnat. Ciclurile și catenele polimere sînt alcătuite fie din grupe tetraedrice AB_4 , fie din grupe octaedrice AB_6 [8], cu atomi B comuni. Numărul de coordinare 4 sau 6 este determinat de orientarea covalențelor lui A și de dimensiunile geometrice ale atomilor A și B [42], deci aceștia sînt factorii care determină configurația sterică exactă a ciclurilor și catenelor. Astfel, fosforul, borul, siliciul, arsenul au față de oxigen n. c. = 4, în timp ce wolframul, molibdenul, niobiul au n. c. = 6. De aici deosebirea dintre structura polimerilor realizați de aceste două grupe de elemente: primele formează tetraedri AO_4 , celelalte octaedri AO_6 , care se pot uni între ei în moduri diferite.

În cazul carbonului n. c. = 4. Acest număr de coordinare se realizează în toate combinațiile sale saturate. În combinațiile care conțin duble legături, atomii de carbon cointeresați în acestea au n. c. = 3. Tendința de polimerizare a dublei legături poate avea deci ca *una din cauze*, tendința atomului de carbon de a-și realiza numărul de coordinare caracteristic 4. Desigur, în cazul conjugării dublelor legături, efectul de conjugare este mai puternic decît această tendință și nu se mai produce polimerizarea.



Rolul numărului de coordinare este mai evident în apariția concatenărilor anorganice. Astfel, fosforul în acidul metafosforic ar avea n. c. = 3. Acidul metafosforic însă nu există în stare monomeră, ci polimerizează, fie la compuși ciclici, fie la macromolecule liniare [43–45]:



în care, prin punerea în comun a atomilor de oxigen, fosforul își realizează numărul de coordinare caracteristic, n. c. = 4.

Este evident rolul numărului de coordinare în cazul polimerilor coordinați. Combinații ca $\text{Al}(\text{OR})_3$, PdCl_2 , CrCl_3 etc. în care numărul de coordinare analitic (Al 3, Pd 2, Cr 3) este mai mic decât numărul de coordinare stereochemic (Al 4, Pd 4, Cr 6), polimerizează, realizându-și n. c. caracteristic, prin punerea în comun a unor atomi. Aici apar în lanț sau ciclu legături de tip donor-acceptor.

b) *Rolul factorilor energetici.* În alegerea unui criteriu de apreciere a factorului energetic ne-am oprit asupra noțiunii de „electronegativitate” [46], care ni s-a părut cea mai promițătoare în rezultate. Electronegativitățile determină gradul de ionicitate al unei legături chimice [46] și prin aceasta energia de legătură [47] [48].

Am ales pentru considerațiunile ce urmează scara de electronegativități a lui Pauling [46] [49].

Încercînd să urmărim electronegativitățile metaloidelor și să vedem dacă există vreo legătură între acestea și proprietatea de concentrare, am observat, din tabela 1, că elementele care au electronegativitatea egală cu 2,5 (carbon și sulf) sau apropiată de această valoare (selen 2,4), prezintă proprietatea de a forma lanțuri omogene lungi.

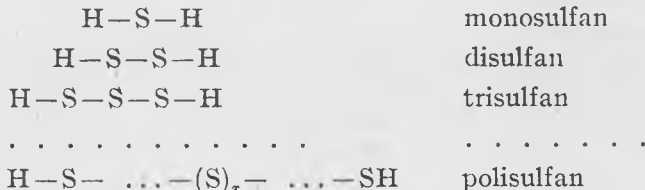
Sulfur și selenul fiind numai bivalente, nu oferă posibilitatea grefării unor funcțiuni pe lanțul homeocatenar, cum se întîmplă în cazul carbonului, căruia îi mai rămîn pentru aceasta două covalențe. Singura posibilitate, în cazul catenelor de sulf, este fixarea unor funcțiuni la capătul lanțului. Lucrările lui F e h é r [50–51] și S c h m i d t [52] au scos în evidență

Tabela 1

Electronegativitățile X ale unor elemente

| x_I | x_{III} | x_{IV} | x_V | x_{VI} | x_{VII} | Media $\bar{x} = \frac{x_I + x_{VII}}{2}$ |
|--|-----------|------------------|------------------|------------------|-----------|--|
| Li 0,95 | B 2,0 | C 2,5 | N 3,0 | O 3,5 | F 4,0 | 2,48 |
| Na 0,9 | Al 1,5 | Si 1,8 | P 2,1 | S 2,5 | Cl 3,0 | 1,95 |
| K 0,8 | | Ti 1,6 Ge 1,8 | V 1,9 As 2,0 | Se 2,4 | Br 2,8 | 1,80 |
| Rb 0,8 | | Zr 1,5 Sn 1,7 | Nb 1,7 Sb 2,1 | Mo 2,1 Te 2,1 | I 2,5 | 1,68 |
| Cs 0,75 | | Hf 1,4 Pb 1,6 | | W 2,1 | At 2,2 | 1,48 |
| $\bar{x} = \frac{x_{Cs} + x_F}{2} \cong 2,4$ | | | | | | |

existența unei serii omoloage, analogă oarecum cu a hidrocarburilor saturate (alcane), de compoziția $S_x H_2$ (așa numita serie a sulfanilor) :



Prin înlocuirea hidrogenului cu alte funcții ca halogen, $-SO_3H$ etc., se obțin numeroase combinații, a căror chimie este deosebit de interesantă. În cazul selenului, asemenea combinații sînt mai puțin studiate, dar se știe că selenul elementar este format din lanțuri macromoleculare homeocatenare.

Iodul fiind monocovalent, deși electronegativitatea i-ar permite, nu realizează lanțuri mai lungi de doi atomi.

Din tabela 3 se vede că și energiile de legătură în cazul sulfului, carbonului și selenului sînt mai mari decît în cazul concatenărilor omogene ale altor elemente, ceea ce e o dovadă că stabilitatea acestora e mai scăzută, în concordanță cu observația noastră referitoare la electronegativitate.

Făcînd media electronegativităților elementelor din grupele I și VII ale sistemului periodic constatăm că în general aceasta este foarte apropiată de electronegativitatea elementelor din grupa a IV-a din aceeași perioadă. Datorită scăderii electronegativităților în grupe și această medie scade. Aceasta explică de ce alte elemente din grupa IV-a, deși analogi ai carbonului, nu formează concatenări omogene stabile.

O observație care ne va fi foarte utilă în cele de mai jos este următoarea: media electronegativității fluorului și a cesiului, elementul cel mai electronegativ, respectiv cel mai electropozitiv, este egală cu 2,4, o valoare foarte apropiată de electronegativitatea carbonului. Or, electronegativitate scăzută înseamnă tendință pronunțată de a ceda electroni, iar o electronegativitate ridicată corespunde unei tendințe de acceptare de electroni. Rezultă că o valoare a electronegativității, apropiată de valoarea 2,5, corespunde celei mai reduse tendințe de a primi sau ceda electroni, deci unei reactivități chimice minime. Înțelegem deci cauza reactivității scăzute, deci a stabilității ridicate a lanțurilor homeocatenare ale hidrocarburilor, întâlnită de altfel și la catenele de sulf și selen.

Pe baza acestor observații putem explica acum de ce sînt nestabile concatenările omogene ale altor elemente: o catenă formată din atomi ai unui element cu electronegativitate mare este reactivă din cauza tendinței atomilor respectivi de a primi electroni; în catenă există un fel de „tensiune electronegativă”. Acesta explică de ce azotul și oxigenul nu formează decît lanțuri omogene scurte și nestabile. În mod analog, elementele cu electronegativitate scăzută ar forma catene în care se creează o „tensiune electropozitivă”. Datorită tendinței acestor elemente de a ceda electroni, deci de a se oxida, și lanțul format din mai mulți atomi identici electropozitivi va fi nestabil, la agenți oxidanți mai ales. Înțelegem astfel de ce combinațiile care conțin catene omogene de fosfor, siliciu, germaniu, staniu, sînt foarte ușor oxidabile.

Dacă lucrurile stau astfel, înseamnă că prin alternarea atomilor unor elemente cu electronegativități scăzute și ridicate, se poate realiza o compensare a acestor tendințe, catena devenind stabilă. În tabela 2 sînt calculate mediile electronegativităților unor perechi de elemente:

$$\bar{x} = \frac{x_A + x_B}{2}$$

Această tabelă ne ajută să înțelegem unele fapte legate de concatenare.

În primul rînd se constată că toate combinațiile ciclice și macromoleculare organice și anorganice cunoscute în prezent au catenele sau ciclurile formate prin alternarea atomilor unor elemente pentru care media electronegativităților este cuprinsă aproximativ în intervalul $\bar{x} = 2,5 \pm 0,3$. Astfel sînt perechile de elemente: B—C, B—N, B—O, B—S; C—C, C—N, C—S, C—As; N—Si, N—P, N—S, N—As; O—Al, O—Si, O—P, O—Ti, O—V, O—Ge, O—As, O—Se, O—Sb; S—S, S—Se, S—P; Se—Se, pentru care, fără excepție, se cunosc combinații ciclice sau macromoleculare. În acest interval se încadrează toate tipurile de polimeri cu schelet anorganic obținute de A n d r i a n o v și colaboratorii [53—55]. De la regula observată de noi se abat perechile C—O și S—O, care deși au $x = 3,0$, formează cicluri sau catene liniare lungi. Totuși aceste cicluri și catene (în trioxidul de sulf, paraformaldehidă) sînt relativ nestabile, mai ales față de apă. Alte două perechi pentru care se cunosc cicluri sau catene Si—S ($\bar{x} = 2,15$) și Se—O ($\bar{x} = 2,85$) depășesc cu foarte puțin intervalul amintit.

Tabela 2

Mediile electronegativităților $\bar{x} = \frac{x_A + x_B}{2}$ în scara Pauling

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Te | 2,05 | 2,3 | 2,55 | 2,8 | 3,5 | 2,5 | 2,3 | 2,1 | 1,95 | 1,8 | 1,95 | 2,1 | 1,85 | 2,0 | 1,95 | 1,8 | 2,0 | 2,05 | 2,1 | 2,05 | 1,9 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | |
| Sb | 2,05 | 2,3 | 2,55 | 2,8 | 3,5 | 2,5 | 2,3 | 2,1 | 1,95 | 1,8 | 1,95 | 2,1 | 1,85 | 2,0 | 1,9 | 2,05 | 1,8 | 2,05 | 2,1 | 2,05 | 1,9 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| Sn | 1,85 | 2,1 | 2,35 | 2,6 | 3,0 | 2,1 | 1,9 | 1,9 | 1,75 | 1,6 | 1,75 | 1,9 | 1,65 | 1,8 | 1,75 | 1,85 | 2,05 | 1,6 | 1,7 | 1,9 | 1,85 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| W | 2,0 | 2,25 | 2,5 | 2,75 | 3,0 | 2,25 | 2,05 | 2,05 | 1,9 | 1,75 | 1,9 | 2,05 | 1,8 | 1,95 | 1,9 | 2,0 | 2,2 | 1,75 | 1,85 | 2,05 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Mo | 2,05 | 2,3 | 2,55 | 2,8 | 3,0 | 2,3 | 2,1 | 2,1 | 1,95 | 1,8 | 1,95 | 2,1 | 1,85 | 2,0 | 1,95 | 2,05 | 2,25 | 1,8 | 1,9 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| Nb | 1,85 | 2,1 | 2,35 | 2,6 | 3,0 | 2,1 | 1,9 | 1,9 | 1,75 | 1,6 | 1,75 | 1,9 | 1,65 | 1,8 | 1,75 | 1,85 | 2,05 | 1,6 | 1,7 | 1,9 | 1,85 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| Zr | 1,75 | 2,0 | 2,25 | 2,5 | 3,0 | 2,0 | 1,8 | 1,8 | 1,65 | 1,5 | 1,65 | 1,8 | 1,55 | 1,7 | 1,65 | 1,75 | 1,95 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 1,85 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Se | 2,2 | 2,45 | 2,7 | 2,85 | 3,0 | 2,25 | 2,1 | 2,25 | 2,1 | 1,95 | 2,1 | 2,25 | 2,0 | 2,15 | 2,1 | 2,2 | 2,4 | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| As | 2,0 | 2,25 | 2,5 | 2,75 | 3,0 | 2,25 | 2,05 | 2,05 | 1,9 | 1,75 | 1,9 | 2,05 | 1,8 | 1,95 | 1,9 | 2,0 | 2,0 | 1,9 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Ge | 1,9 | 2,15 | 2,4 | 2,65 | 3,0 | 2,15 | 1,8 | 1,95 | 1,8 | 1,65 | 1,8 | 1,95 | 1,7 | 1,85 | 1,8 | 1,8 | 1,85 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |
| V | 1,95 | 2,2 | 2,45 | 2,7 | 3,0 | 2,2 | 1,7 | 2,0 | 1,85 | 1,7 | 1,85 | 2,0 | 1,75 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |
| Ti | 1,8 | 2,05 | 2,3 | 2,55 | 3,0 | 2,15 | 1,5 | 1,85 | 1,7 | 1,65 | 1,7 | 1,85 | 1,7 | 1,85 | 1,7 | 1,85 | 1,8 | 1,85 | 1,8 | 1,85 | 1,8 | 1,85 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| S | 2,25 | 2,5 | 2,75 | 3,0 | 3,0 | 2,3 | 2,0 | 2,15 | 2,15 | 2,0 | 2,15 | 2,3 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| P | 2,05 | 2,3 | 2,55 | 2,8 | 3,0 | 2,3 | 2,0 | 2,15 | 1,85 | 1,7 | 1,85 | 2,1 | 2,1 | 2,15 | 2,15 | 2,15 | 2,15 | 2,15 | 2,15 | 2,15 | 2,15 | 2,15 | 2,15 | 2,15 | 2,15 |
| Si | 1,9 | 2,15 | 2,4 | 2,6 | 3,0 | 2,15 | 1,8 | 1,95 | 1,8 | 1,65 | 1,8 | 1,95 | 1,75 | 1,85 | 1,8 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 |
| Al | 1,75 | 2,0 | 2,25 | 2,5 | 3,0 | 2,0 | 1,5 | 1,95 | 1,7 | 1,65 | 1,7 | 1,85 | 1,7 | 1,85 | 1,7 | 1,85 | 1,8 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,85 |
| O | 2,75 | 3,0 | 3,25 | 3,5 | 3,5 | 3,0 | 2,5 | 2,8 | 2,55 | 2,5 | 2,55 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| N | 2,5 | 2,75 | 3,0 | 3,25 | 3,5 | 3,0 | 2,5 | 2,8 | 2,55 | 2,5 | 2,55 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| C | 2,25 | 2,5 | 2,75 | 3,0 | 3,5 | 2,5 | 2,0 | 2,3 | 2,15 | 2,0 | 2,15 | 2,3 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| B | 2,0 | 2,25 | 2,5 | 2,75 | 3,0 | 2,0 | 1,5 | 2,1 | 1,85 | 1,65 | 1,8 | 2,1 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |

 $2,2 \leq \bar{x} \leq 2,8$

În tabela 3 sînt date și energiile de legătură E , după Pauling [46] și Cottrell [56]. Se constată că energiile legăturilor heterogene sînt mai mari decît ale celor omogene, ceea ce duce la o mai mare stabilitate a celor dintîi.

Tabela 3

Electronegativități și energii de legătură

| Legătura | \bar{x} | $x_A - x_B$ | % ionicitate [46] | $E_{(kcal/g)}$ | |
|----------|-----------|-------------|-------------------|----------------|----------|
| | | | | Pauling | Cottrell |
| S-S | 2,5 | 0,0 | 0,0 | 63,8 | 64 |
| C-C | 2,5 | 0,0 | 0,0 | 58,6 | 66,2 |
| Se-Se | 2,4 | 0,0 | 0,0 | 57,6 | 50 |
| P-P | 2,1 | 0,0 | 0,0 | 18,9 | 48 |
| Sb-Sb | 2,1 | 0,0 | 0,0 | — | 29 ? |
| As-As | 2,0 | 0,0 | 0,0 | 15,1 | 35 |
| Si-Si | 1,8 | 0,0 | 0,0 | 42,5 | 45 |
| Ge-Ge | 1,8 | 0,0 | 0,0 | 42,5 | 34 ? |
| O-O | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 34,9 | 35 |
| N-N | 3,0 | 0,0 | 0,0 | 20 | 21 |
| Si-O | 2,60 | 1,7 | 50 | 98,3 | 117 |
| B-O | 2,75 | 1,5 | 44 | — | 113 |
| As-O | 2,75 | 1,5 | 44 | — | 93 |
| P-O | 2,8 | 1,4 | 39 | — | 80 |
| Sb-O | 2,8 | 1,4 | 39 | — | 71 |
| C-O | 3,0 | 1,0 | 22 | 70 | 77,1 |
| N-O | 3,25 | 0,5 | 6 | 61 | 39 |
| Si-S | 2,15 | 0,7 | 11 | 60,9 | 70 |
| C-S | 2,5 | 0,0 | 0 | 54,3 | 59 |
| B-N | 2,5 | 1,0 | 22 | — | 82 |
| C-N | 2,75 | 0,5 | 6 | 48,6 | 55,5 |

Din păcate nu se cunosc energiile de legătură pentru S—O, B—S, P—S, N—S, As—S, Sb—S, Si—N, P—N, As—N, Sb—N.

Revenind la tabela 2, se constată că perechile de elemente Mo—O, W—O, Nb—O, Zr—O se încadrează în intervalul de electronegativități observat. Aceste elemente formează izo- și heteropoliacizi, produși de condensare a acizilor simpli.

În același interval se încadrează și grupele de elemente Te—N, Te—S, Sn—N, Sb—N, Se—N, Se—B, Ti—N etc., pentru care încă nu se cunosc cu precizie combinații polimere și ciclice. Probabil în combinațiile deja cunoscute ale acestor elemente există catene și cicluri, dar încă structura lor este puțin cercetată.

Urmărind electronegativitățile altor elemente [49], am constatat că și în cazul polimerilor coordinativi, în general media \bar{x} se încadrează în aceleași limite sau le depășește cu foarte puțin. Iată câteva exemple :

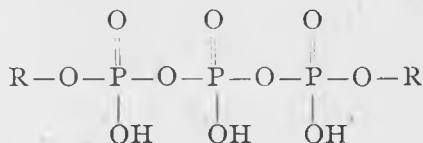
| | \bar{x} | | \bar{x} | | \bar{x} |
|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|
| Pd—Cl | 2,5 | Cr—Cl | 2,6 | Cd—Cl | 2,25 |
| Cu—Cl | 2,5 | Hg—Cl | 2,3 | Al—F | 2,25 |

Din cele arătate rezultă că proprietatea carbonului de a forma catene mai lungi și cicluri nu este o proprietate „miraculoasă” a acestui element, ci rezultatul electronegativității sale moderate. Cu condiția alternării atomilor electronegativi și electropozitivi se pot realiza concatenări cu foarte multe alte elemente din sistemul periodic. În plus, *aceste considerațiuni pur teoretice, prezintă și o importanță practică, deoarece permit să se prevadă dacă este posibilă realizarea unor tipuri noi de polimeri*, cu o compoziție dorită a catenei macromoleculare.

În lumina considerațiunilor expuse apare mai clară relația dintre chimia organică și anorganică. Particularitățile chimiei organice se datoresc stabilității remarcabile a concatenărilor omogene ale carbonului și reactivității reduse a acestor catene; în chimia anorganică predomină concatenarea heterogenă, realizată prin alternarea atomilor. Pe căi diferite, în chimia organică și anorganică se pot realiza structuri de același tip, iar reacțiile ce au loc nu se deosebesc în principiu. De aceea este nejustificată atât prezentarea chimiei organice ca o ramură aparte a chimiei, superioară chimiei anorganice, cât și încercările de a realiza „chimii ale altor elemente”, echivalente cu chimia carbonului.

Unitatea dintre chimia organică și anorganică se manifestă și prin existența unor combinații care aparțin în egală măsură ambelor domenii: derivați organo-metalici, complecși cu reactivi organici (chelatici), complecși aromatici (complecși π sau sandwich) etc. În chimia ciclurilor anorganice întâlnim foarte des radicali organici grețați pe ciclu, care prin reactivitatea lor mai redusă măresc stabilitatea combinației în ansamblu, permițând astfel studierea comportării chimice a ciclului.

Unitatea dintre chimia organică și anorganică se ridică pe un plan superior în biochimie. „Chimia vieții nu se limitează la elementele așa numite organogene (C,H,O,N) și cu atât mai puțin la chimia carbonului, ci cuprinde aproape toate elementele cunoscute” [4]. Este bine cunoscut rolul fosforului în organism, care în acidul adenozintrifosforic și în acizii nucleinici [57] apare sub forma unui rest trifosforic:



Fierul, cobaltul, cuprul și multe alte metale au un rol însemnat în numeroase procese biologice. Mulți fermenți conțin metale, legate chelatic de partea organică a moleculei [58].

Prin urmare, unitatea dintre chimia organică și anorganică se manifestă începând cu combinațiile cele mai simple și terminând cu chimia vieții. Trecerea între chimia organică și anorganică se realizează treptat, prin intermediul unui domeniu comun, în care cele două ramuri ale chimiei se întrepătrund.

BIBLIOGRAFIE

1. Analele Academiei Române, ser. II tom. II. Ședințele ordinare din 1879—1880; p. 268—301
2. Cr. Simionescu, Rev. de Chimie (Buc.) **9**, 183 (1958).
3. W. Hückel, *Theoretische Grundlagen d. organ. Chemie*. 1934.
4. J. A. Jdanov, Priroda nr. 9, 1952; Analele Rom-Sov. Chimie **2** (5), 15 (1953).
5. K. Schorlemmer, *Apariția și dezvoltarea chimiei organice*. ONTI 1937.
6. A. A. Berlin, V. P. Parini, Usp. him. SSSR **18**, 546 (1949).
7. I. Haiduc, Rev. de Chimie (Buc.) **7**, 721 (1956).
8. A. Michel, Bull. Soc. Chim. France 1956, 1103.
9. A. A. Berlin, V. P. Parini, Him. nauka i prom. SSSR **1**, 44 (1956).
10. H. G. Schäfer, Bergakademie **6**, 438 (1954).
11. E. Wiberg, W. Simmler, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 330 (1955).
12. I. Haiduc, *Compuși anorganici cu structură urotropinică*. Lucrare nepublicată, 1957.
13. I. Haiduc, Bul. Cerc. Științ. Stud. Univ. „V. Babeș”, Ser. Șt. Nat. II, 98 (1956/1957).
14. H. I. Krause, Z. Elektrochem. angew. Physik. Chem. **59**, 1004 (1955).
15. R. Schwarz, Angew. Chem. **67**, 117 (1954).
16. D. C. Bradley et collab., J. Chem. Soc. London, **1958**, 4133.
17. H. Ulich, W. Nespital, Z. phys. Chem. Abt. A **165**, 291 (1933).
18. A. F. Wells, Z. Krist. **100**, 189 (1938).
19. N. Wooster, Z. Krist **74**, 363 (1930).
20. E. V. Stroganov, K. V. Ovcinikov, Vest. Leningrad. Univ. **22**, 152 (1957).
21. W. Hückel, *Structural Inorganic Chemistry*. vol. I. Elsevier. 1950.
22. A. V. Novoselova, Usp. him. SSSR **28**, 33 (1959).
23. E. Thilo, H. A. Lehmann, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 332 (1949).
24. Iakovleva, Troitki, Uc. zap. Leningrad. gos. ped. In-ta **140**, 79 (1957).
25. G. Sillén et collab., *Studies on the hydrolysis of metal ions*. II-XXI. Acta chem. Scand. **6**, 747, 901 (1952); **8**, 1607, 1466, 1626, 1907, 1917 (1954); **9**, 1177 (1955); **10**, 779, 985, 1531, 1327, (1956), **11**, 690 (1957); **12**, 1989 (1958); Arkiv. f. Kemi **5**, 1, 425, 441, 457 (1952); **9**, 175, 277 (1956).
26. O. Schmitz-Dumont, *Unters. über die Reaktionen in tl. Ammoniak*. Westdeutscher Verlag, 1956.
27. O. Schmitz-Dumont, Chem. Techn. **10**, 528 (1958).
28. O. Schmitz-Dumont, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 175 (1941); **258**, 307 (1949); **227**, 297, 315 (1954); **280**, 180 (1955); **282**, 253 (1955); **284**, 278; **285**, 303 (1956).
29. N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and their Compounds*. Oxford, 1951.
30. I. Haiduc, Rev. de Chimie (Buc.) **10** (3), 168 (1959).
31. I. A. Cerniaev, Usp. him. SSSR **16**, 4 (1947).
32. P. Spacu, J. Altandri, An. Rom-Sov. Chimie **11**, nr. 3,5 (1956).
33. I. Haiduc, Bul. Cerc. Șt. Stud. Univ. „V. Babeș” Cluj, II, 66 (1956/57).
34. A. Hantzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3430 (1901).
35. R. Ott, L. F. Audrieth, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3575 (1958).
36. H. Grundmann, R. Ratz, Z. Naturf. **10b**, 116 (1955).
37. R. Ott, L. F. Audrieth, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5895 (1958).
38. A. W. Hoffmann, Ber. dtsh. Chem. Ges. **17**, 1909 (1884).
39. W. Couldridge, J. Chem. Soc. London **53**, 399 (1888).
40. R. Schenck, Ber. dtsh. Chem. Ges. **60**, 160 (1927).
41. H. Bode, K. Batow, G. Lienau, Chem. Ber. **81**, 547 (1948).
42. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford 1945. Moscova 1948.
43. E. Thilo, Angew. Chem. **67**, 141 (1955).
44. E. Thilo, Journ. Prikl. Him. SSSR **29**, 1621 (1956).
45. Meyer Melvin-Markowitz, J. Chem. Educ. **33**, 36 (1956).
46. L. Pauling, *La nature de la liaison chimique*, Paris, 1949.
47. J. R. Arnold, J. Chem. Physics **24**, 181 (1956).
48. R. T. Sanderson, J. Chem. Physics **24**, 166 (1956).
49. W. Gordy, W. J. Orville-Thomas, J. chem. Physics **25**, 439 (1956).
50. F. Fehér, colab., Z. anorg. allg. Chem. **288**, 113, 123 (1956).
51. F. Fehér, Angew. Chem. **67**, 337 (1955).
52. M. Schmidt, Angew. Chem. **68**, 376 (1956).

53. K. A. Andrianov, Usp. him. URSS **26**, 895 (1957).
 54. K. A. Andrianov, Izv. Akad. Nauk. URSS 1956, 798.
 55. K. A. Andrianov, Usp. him. URSS **27**, 1257 (1958).
 56. L. T. Cottrell, *The strengths of Chemical Bonds*. London, 1954.
 57. M. F. Perutz, Endeavour **27**, 190 (1958).
 58. J. C. Bailar, D. H. Busch, *The Chemistry of Coordination Compounds*. Reinhold Publ. 1956.

О СВЯЗИ МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИЕЙ

(Краткое содержание)

Ввиду того что характерные строения органической и неорганической химии (циклические и макромолекулярные соединения) могут быть осуществлены, кроме углерода, и с другими элементами, между органической и неорганической химией не существует принципиальной разницы. Специфичность органической химии обусловлена способностью гомогенного сцепления углерода, определенной его электроотрицательностью. И в неорганической химии также могут быть осуществлены циклические и макромолекулярные структуры при условии соблюдения следующих правил:

1. Чередование элементов различной электроотрицательности с образованием циклов и гетерогенных цепей.
2. Электроотрицательности чередующихся элементов должны удовлетворять условие:

$$X = 0,5 (X_A + X_B) = 2,5 \pm 0,3 \quad (\text{табл. 2})$$

(электроотрицательность углерода равна 2,5).

3. Осуществление координационного числа, характерного для элементов, образующих цикл или макромолекулярную цепь.

SUR LA RELATION ENTRE CHIMIE ORGANIQUE ET CHIMIE ANORGANIQUE

(Résumé)

Par suite du fait que les structures caractéristiques de la chimie organique (combinaisons cycliques et macromoléculaires) peuvent être réalisées aussi avec d'autres éléments que le carbone, il n'existe pas de différences de principe entre chimie organique et inorganique. Le caractère spécifique de la chimie organique est dû à la capacité de concaténation homogène du carbone, déterminée par son électro-négativité. Mais on peut réaliser aussi en chimie inorganique des structures cycliques et macromoléculaires, en respectant les règles suivantes:

1. Alternance des éléments à électronégativité différente avec formation de cycles et de chaîne hétérogènes.
2. L'électronégativité des éléments qui alternent doit satisfaire à la condition:

$$\bar{x} = 0,5 (x_A + x_B) = 2,5 \pm 0,3 \quad [\text{tab. 2}]$$

2,5 étant l'électronégativité du carbone.

3. Réalisation du nombre de coordination caractéristique des éléments qui forment le cycle ou la chaîne macromoléculaire.

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU OXIACIZII ORGANICI (VI)

CERCETĂRI POTENȚIOMETRICE ASUPRA ALUMINOTARTRAȚILOR

de

ION CĂDARIU și LIVIU ONICIU

Prezenta lucrare constituie o continuare a cercetărilor întreprinse asupra aluminotartraților. Într-o notă preliminară [4] au fost expuse primele rezultate ale cercetărilor; în nota de față se aduc completări și unele reconsiderări asupra faptelor sesizate deja anterior. S-a acordat mai multă atenție precipitării bitartratului de potasiu, care are loc la pH-ul 3,56 în sistemele sare Seignette + sare de aluminiu și tartrat dipotasic + sare de aluminiu.

De asemena, se dă o schemă pentru calculul constantei de formare a complexului aluminotartric, în mediu cu exces de tartrat.

1. GENERALITĂȚI DESPRE INTERACȚIUNEA DINTRE IONII DE ALUMINIU ȘI TARTRAT

Explicăm coborîrea de pH [4] ce se observă la tratarea sării de aluminiu cu tartrat alcalin printr-un proces generator de ioni H^+ . Aceștia transformă o cantitate echivalentă de ioni tartrici în acid tartric, (explicându-se astfel precipitarea bitartratului de potasiu), a cărui concentrație la minimul de pH (2,45; raport molar Al: Tartrat = 2:1) ar corespunde la aproximativ 2/3 din cantitatea totală de tartrat aflat în soluție. În tot acest domeniu inițial, pH-ul e fixat de acidul tartric format; minimul de pH ar marca sfârșitul eliberării de H^+ , în soluție începînd să-și manifeste prezența și anionii de bitartrat alcalin. De la minim, pH-ul e fixat de amestecul tampon — un prim amestec tampon — constituit din acid tartric + bitartrat alcalin. Acesta se menține pînă la pH-ul 3,56, după care se instalează cel de-al doilea echilibru tampon (bitartrat + tartrat alcalin).

Este important să se menționeze că pH-ul 3,56 se reproduce, în toate amestecurile aluminotartrice, în jurul raportului molar de 1 Al : 2,5 Tartrat.

Formarea acidului tartric, în urma interacțiunii dintre ionii Al^{3+} și cei de tartrat, apare ca un fapt demonstrat de experiență. Eliberarea acidului tartric e admisă și în schema propusă anterior de S p a c u și P o p p e r [7], fără a se aduce însă argumente speciale în sprijinul ei. Aceasta este singura schemă de reacție întâlnită în literatură, care prezintă oarecum asemănare, după cum se va vedea, cu schema propusă în prezenta lucrare.

Revenind la cele observate la tratarea soluției ce conține Al^{3+} — și în paralel a unui egal volum de apă distilată — cu soluție de acid tartric,

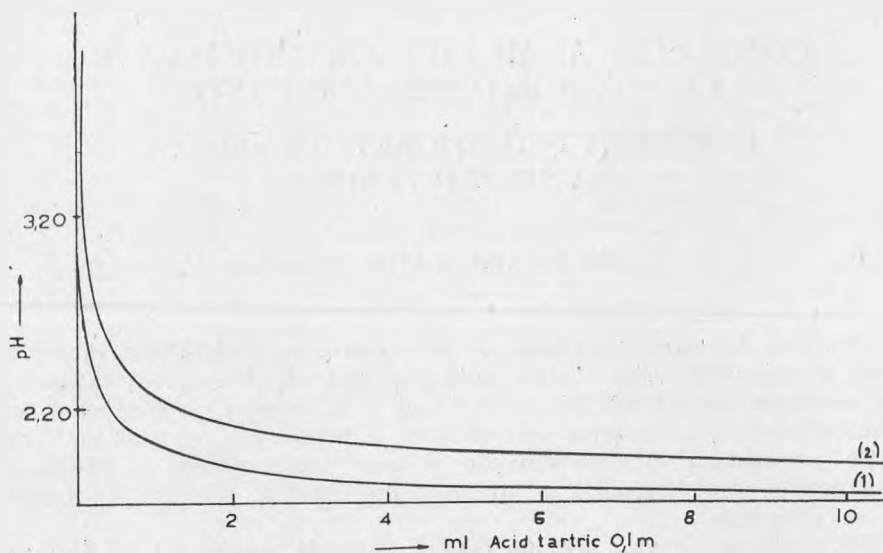


Fig. 1. Curba 1 : 5 ml azotat de aluminiu 0,1 m ;
Curba 2 : 5 ml soluție 0,6 m de azotat de sodiu ;
 $t = 18^{\circ}C$, electr. de chinhidronă.

ținem să precizăm că diferența de pH se menține și în cazul când în locul apei distilate s-a folosit o soluție de $NaNO_3$, avînd aceeași forță ionică (curba 2) cu cea a sării de aluminiu (curba 1, fig. 1).

Diferența de pH dintre cele două curbe (fig. 1) se menține și la un exces de acid tartric, ceea ce denotă că oxidrii tartrici reacționează cu ionul Al^{3+} chiar și în mediu net acid, cînd carboxilii nu sînt salifiați.

2. DESPRE MECANISMUL DE REACȚIE DINTRE IONII DE ALUMINIU ȘI TARTRAT

Rezultatele acestor cercetări se referă la amestecurile aluminotartrice în care e prezent atît primul cît și cel de-al doilea tampon (acid tartric + bitartrat, la $pH < 3,56$, respectiv bitartrat + tartrat la $pH > 3,56$).

S-a menționat [4] că minimul de pH observat la tratarea cu tartrat alcalin a soluției sării de aluminiu se situează la raportul molar 2 Aluminiu : 1

Tartrat. Pe baza acestui rezultat admisesem că, cel puțin pentru exces mare de Al^{3+} , ar lua naștere un compus chelatic relativ slab 1 Tartrat : 2 Al.

Că un singur radical tartric poate reține în soluție mai mult de 1 Al reiese clar din faptul că deja 0,66 moli de tartrat împiedică precipitarea ultimului cu amoniac [3], la fierbere. Totuși, această acțiune protectoare nu implică neapărat participarea și a celui de-al doilea oxidril tartric, căci la acidul citric am găsit — într-o cercetare separată — că ajung aproximativ 0,4 moli citrat pentru a împiedica precipitarea aluminiului. Probabil că în mediu alcalin iau naștere complecși polinucleari, cu 2, 3 sau 6 Al, astfel că un singur oxianion reține în soluție mai mulți atomi de aluminiu. În acest sens se poate cita un studiu efectuat de Brossett și Biedermann și colaboratorii [1, 2], asupra hidroxizilor metalici și care, printre altele, ajung la concluzia existenței în soluție a ionului $(Al_6(OH)_{15})^{3+}$.

În orice caz, cercetările efectuate de atunci încoace pledează mai mult pentru raportul de combinare 1 Tartrat : 1 Aluminiu, cel puțin în prezența unei cantități suficiente din primul ($pH > 3,56$). Existența unui compus 1 Tartrat : 2 Al în mediu net acid e verosimilă, dar poziția minimumului de pH nu o dovedește suficient. Apoi, stabilitatea complexului este mai mare — chiar în domeniul acid — decît ar rezulta din lucrarea anterioară.

Am ținut a face aceste rectificări care se răsfrîng atît în ceea ce privește expresia, cît și în ce privește valoarea numerică a constantei de formare a complexului.

Date interesante a furnizat studiul amestecurilor de sare de aluminiu (azotat) și bitartrat de potasiu. În cazul acestor amestecuri s-a urmărit cantitatea de bitartrat de potasiu solubilizată de 1 atom gram de aluminiu și numărul de echivalenți de acid ce se pot titra cu NaOH, prin readucerea amestecului sare de aluminiu + bitartrat de potasiu, la pH-ul 3,56.

Tabelul 1 cuprinde datele experimentale obținute la determinările de solubilizare.

Procedeeul întrebuițat a fost următorul: soluției saturate de bitartrat de potasiu, luat în cantitate cunoscută, i s-a adăugat o cantitate cunoscută de sare de aluminiu. Amestecul s-a încălzit la cca. $45^{\circ}C$., după care s-a lăsat la temperatura mediului ambiant timp de 24 ore. Apoi s-a răcit la $0^{\circ}C$. și s-a filtrat, uscat și cîntărit bitartratul nesolubilizat; scăzînd această cantitate din greutatea bitartratului luat în lucru, se obține porțiunea solubilizată de ionul de Al^{3+} . Menționăm, că și în cazul cînd se omite încălzirea amestecului, și se filtrează după cîteva ore numai, rezultatele sînt aceleași. Din rezultate ar reieși că în aceste condiții trece în soluție cel mult 1 radical tartric pentru 1 Al.

Tabelul 1

| $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ | Moli de $C_4O_6H_5K$ solubițati de 1 atom gram de aluminiu |
|----------------------------|--|
| 0,1 m | 1 |
| 0,1 m | 0,78 |
| 0,5 m | 0,41 |

În tabelul 2 figurează rezultatele titrării cu NaOH ale amestecurilor bitartrat de potasiu + sare de aluminiu, pînă la $\text{pH} = 3,56$.

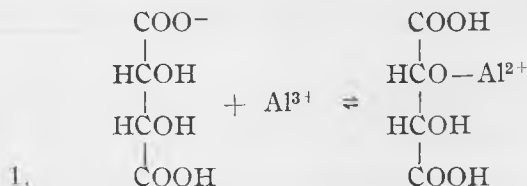
Rezultatele nu se suprapun riguros, deși pare neîndoios că fiecare ion gram de aluminiu eliberează 2 echivalenți de acid. Retitrarea se poate efectua imediat după ce se adaugă bitartratul de potasiu soluției de azotat de aluminiu, nemafiind necesară nici șederea în timp și nici încălzirea amestecului pentru a desăvîrși reacția.

Tabelul 2

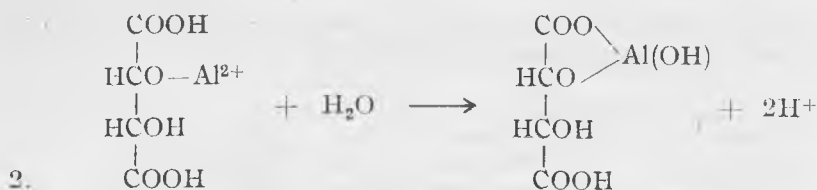
| Condiții de lucru | Echivalenți de NaOH consumați raportați la 1 atom gram de aluminiu. |
|---|---|
| 1. Încălzirea prealabilă la 45°C . a amestecului; titrarea s-a efectuat în prezența bitartratului corp de fund, după o ședere de 2 ore. | 2,1 |
| 2. Titrarea s-a făcut după o ședere de 10 min., absența bitartratului corp de fund și fără încălzirea prealabilă. | 2,1 |
| 3. Idem ca la 2, în plus prezența unui exces de NaNO_3 . | 2,06 |

La prima vedere s-ar părea că rezultatele acestor două serii de determinări ar fi contradictorii și anume: dacă se iau în considerare cei 2 echivalenți de acid ce se titrează cu NaOH pînă la $\text{pH} = 3,56$, ar fi firesc să se solubilizeze minimum 3 moli de bitartrat pentru 1 atom gram de aluminiu (unul cel puțin, angajat complex și ceilalți 2 transformați de cei 2 H^+ în acid tartric), lucru ce nu se constată. Dacă însă se iau în considerare determinările de solubilizare, unde în cel mai bun caz se solvă 1 mol

de bitartrat pentru 1 Al (soluție 0,1 m azotat de aluminiu), nu se poate explica proveniența celor 2 H^+ titrabili cu NaOH. Cele două serii de determinări constituie o mărturie a faptului că interacțiunea dintre acești ioni duce la formarea unor compuși aluminotartrici a căror natură ar fi diferită (în absența sau în prezența ionilor OH^-), deși raportul de combinare e același, cel puțin atunci cînd concentrația nitratului de aluminiu e 0,1 m. Lucrurile se explică admitînd că — cel puțin în soluție relativ diluată (0,1 m) — aluminiul se angajează complex la un oxidril, iar hidrogenul eliberat trece la gruparea $-\text{COO}^-$ vecină, printr-un proces de „autoacidifiere” conform reacției de echilibru:



În mediu mai alcalin echilibrul este deplasat și prin intermediul moleculei de apă, s-ar putea elibera și un al doilea H^+ , conform scheme probabile:



Ionii de hidrogen sînt neutralizați de OH^- pe măsura formării. Deci, un chelat veritabil ar lua naștere doar dacă mediul nu e prea acid ($\text{pH} > 3,56$). Raportul de combinare în complexul aluminotartric astfel evidențiat este așadar, după cît se pare, 1 Al : 1 Tartrat.

În lumina acestui rezultat, raportul molar (cc. 2,5 Tartric : 1 Al), la care se reproduce constant pH -ul 3,56 își găsește justificarea. Astfel, unul din ionii de tartrat se angajează complex cu ionul Al^{3+} reacția fiind însoțită de eliberarea a 2H^+ . Din aceștia, unul „acidificază” complexul, iar celălalt se fixează la unul din carboxilii altui ion tartric. Pentru a satisface egalitatea dintre carboxilii salifiați și cei acidificați, în bilanț mai e necesar încă un carboxil salifiat (ceea ce revine la $\frac{1}{2}$ moli de tartrat).

PH -ul 3,56, la care are loc precipitarea bitartratului de potasiu atunci cînd produsul său de solubilitate a fost depășit, a fost întrebuițat ca indicator și la următoarele determinări.

S-au făcut amestecuri de sare de aluminiu + tartrat disodic în diferite proporții, cărora li s-a adăugat acetat de potasiu. Prin adaos ulterior de acid acetic, la aceste amestecuri, s-a realizat pH -ul 3,56 la care a precipitat tot bitartratul de potasiu care proveneau din ionii tartrici ce nu au fost angajați în complex de aluminiu. După precipitare, soluția s-a răcit la 0°C , iar bitartratul filtrat s-a spălat, s-a uscat la etuvă și apoi s-a cîntărit. Diferența dintre numărul de milimoli de tartrat disodic adăugat și numărul de milimoli de bitartrat precipitat dă tocmai tartratul legat complex de ionul de Al^{3+} . În tabelul 3 se găsesc rezultatele experimentale ale acestor determinări.

Tabelul 3

| Raport molar | Tartrat Aluminiu | Milimoli azotat de aluminiu | Milimoli tartrat angajat complex de 1 milimol de aluminiu |
|--------------|------------------|-----------------------------|---|
| 3 | | 1 | 1,10 |
| 4 | | „ | 0,90 |
| 5 | | „ | 1,11 |
| 7 | | „ | 0,90 |
| 8 | | „ | 0,92 |
| 9 | | „ | 1,05 |
| 10 | | „ | 1,16 |

După cum rezultă și din aceste determinări, în prezența unui exces de tartrat, ionul de aluminiu se angajează într-un complex solubil, avînd raportul de combinare 1 Al : 1 Tartrat.

Pentru a obține informații și asupra numărului de ioni H^+ ce se eliberează în acest caz, s-a efectuat retitrarea amestecurilor aluminotartrice

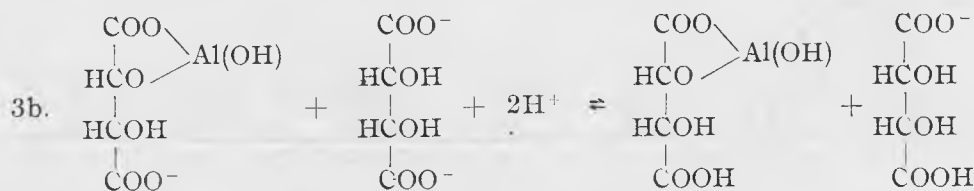
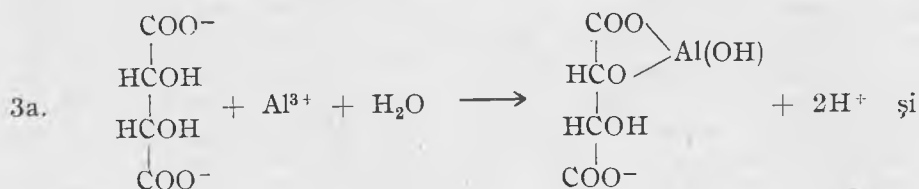
cu NaOH, pînă la pH-ul soluției de tartrat neutru, de aceeași concentrație ca și în amestecurile aluminotartrice (tabelul 4).

Tabelul 4

| Raport molar | Tartrat Aluminiu | pH-ul | | Echivalenți NaOH consumați pentru retitrare, raportați la 1 Al |
|--------------|---------------------|---------------------|----------------------------|--|
| | | soluției de tartrat | amestecului aluminotartric | |
| | 1 | 7,20 | 2,40 | 2,2 |
| | 3 | 7,25 | 3,84 | 2,2 |
| | 6 | 7,39 | 4,41 | 2,3 |
| | 8 | 7,51 | 4,58 | 2,4 |
| | 10 | 7,59 | 4,70 | 2,4 |

Rezultatele nu se suprapun, lucru ce se datorează probabil descompunerii parțiale a chelatului prin adaos de NaOH. Totuși, și ele se apropie mai mult de $2H^+$ decît de $3H^+$. Dar ceea ce trebuie subliniat aici în mod deosebit, este faptul că și un singur mol de tartrat la 1 aluminiu e suficient pentru eliberarea a $2 H^+$.

Luînd în considerare aceste rezultate, reacția de formare a complexului aluminotartric, pornind de la ionii tartrici și Al^{3+} — în prezența unui exces de tartrat — s-ar putea reprezenta prin schemele :



Participarea apei se pare că e neapărat necesară, întrucît din motive sterice e foarte puțin probabil ca un același ion de aluminiu să substituie simultan hidrogenul de la ambii oxidriți tartrici.

Această schemă de reacție ar fi valabilă pentru tot domeniul de pH dintre 3,5 și 7. Deci, în ciuda complexității aparente a fenomenelor, subliniate deseori [3], procesul principal care se petrece în soluție pare unic într-un interval de pH destul de larg.

* Formulele date nu prezumează nimic despre coordinanța 4 sau 6 a aluminiului, care poate fi completată printr-un număr corespunzător de molecule H_2O .

3. TITRAREA POTENTIOMETRICĂ A AMESTECURILOR ALUMINOTARTRICE

Pentru a verifica metodele de dozare indirectă a ionului Al^{3+} , recomandate în literatură [5, 6], s-au efectuat titrările potențiometrice ale amestecurilor aluminotartrice, modificînd atît sarea de aluminiu (nitrat de alaun) cît și proporția de tartrat alcalin adăugată. Din analiza curbelor de titrare ies în evidență următoarele fapte: saltul de pH nu este unic ci fracționat în trei trepte, puțin nete, situate astfel:

— cea dintîi cuprinsă între 1 și 2 echivalenți, pornind de la pH-ul amestecului aluminotartric, pînă la pH cca. 6.

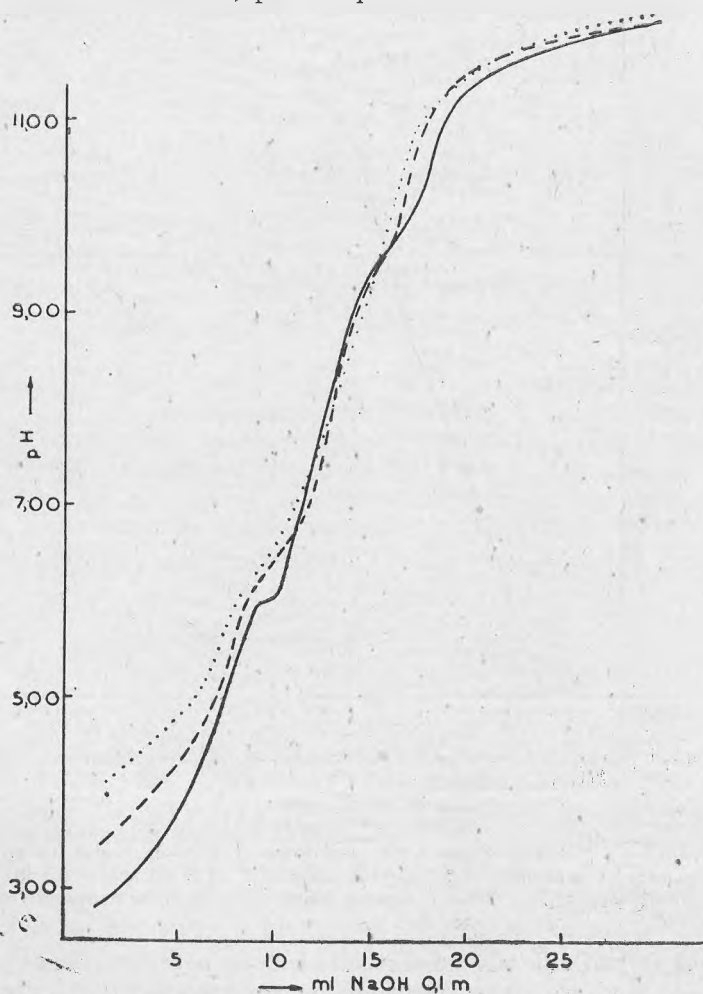


Fig. 2. ——— raport molar 1,5 sare Seignette : 1 Al (5 ml alaun 0,1 m);
 - - - raport molar 2 sare Seignette : 1 Al (5 ml alaun 0,1 m);
 raport molar 5 sare Seignette : 1 Al (5 ml alaun 0,1 m);

— a doua e cuprinsă între pH cca. 6 și pH 9, corespunzând intervalului dintre cel de-al doilea și al treilea echivalent și

— a treia, care e situată la aproximativ 4 echivalenți, între pH 10 și cca. 11 (fig. 2, 3).

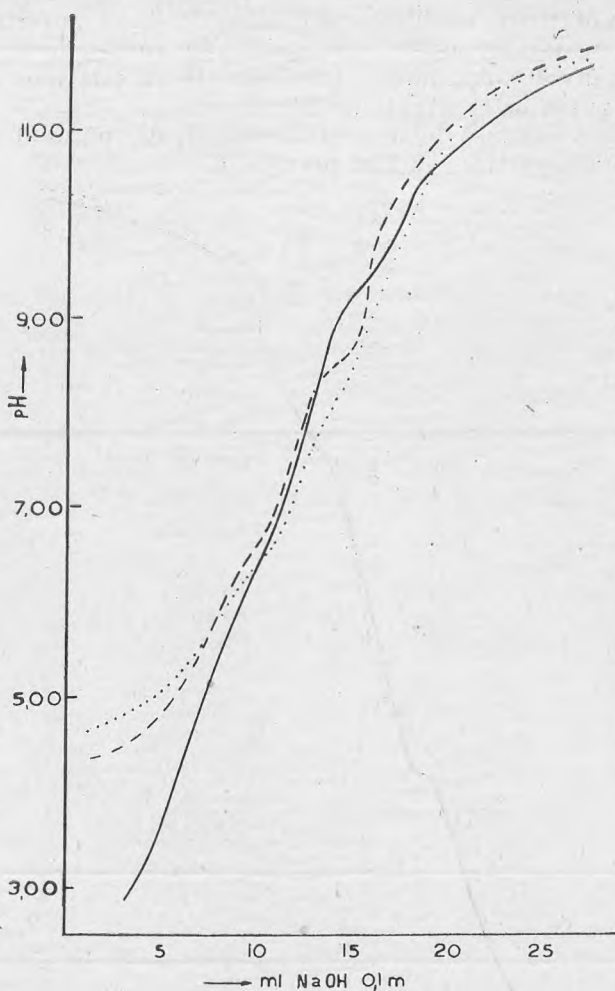
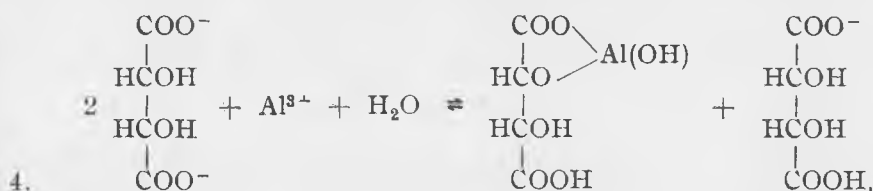


Fig. 3. ——— raport molar 1 tartrat disodic : 1 Al (5 ml azotat 0,1 m) ;
 - - - - raport molar 5 tartrat disodic : 1 Al (5 ml azotat 0,1 m) ;
 raport molar 5 tartrat disodic : 1 Al (5 ml azotat 0,1 m) ;

Faptul că salturile de pH nu sînt suficient de nete, menționat și în nota preliminară [4] și că ele nu se suprapun pentru amestecuri diferite, explică rezultatele contradictorii obținute de diverși autori la titrarea cu NaOH, în prezența fenoltaleinei.

4. CALCULUL CONSTANTEI DE ECHILIBRU PENTRU REACȚIA DE FORMARE A COMPLEXULUI ALUMINOTARTRIC

Rezultatele experimentale permit să se tragă concluzia că în prezența ionilor tartrici, în domeniul celui de-al doilea sistem tampon (bitratrat + tartrat), ionul Al^{3+} este angajat într-un chelat solubil, avînd raportul de combinare 1 Al : 1 Tartrat, cu eliberarea concomitentă a 2 H^+ . Reacția de formare a complexului s-ar putea reprezenta prin reacția globală :



avînd constanta de echilibru :

$$K = \frac{[C_4O_6H_4Al(OH)][C_4O_6H_5^-]}{[Al^{3+}][C_4O_6H_4^{2-}]^2}$$

Calculul constantei de echilibru s-a făcut cu ajutorul datelor experimentale furnizate de amestecurile aluminotartrice, în care tartratul era în exces, la 3 concentrații diferite și în prezența $NaNO_3$ (avînd concentrația 1 m), pentru a păstra oarecum constantă forța ionică. Mărimea determinată experimental a fost pH-ul, iar exprimarea concentrațiilor ce figurează în expresia lui K s-a făcut pe baza următoarelor aproximări.

Dacă se notează cu x concentrația molară de echilibru a complexului, atunci

$$[C_4O_6H_4Al(OH)] = x \cong [C_4O_6H_5^-]$$

iar

$$[Al^{3+}] = (a - x) \frac{[H^+]}{K_h + [H^+]}$$

unde a este concentrația molară totală a sării de aluminiu inițiale (nitrat), iar K_h prima sa constantă de hidroliză.

Introducînd și a doua constantă de disociere ($K_{a_2} = 4,6 \cdot 10^{-5}$) a acidului tartric și notînd $[H^+] = h$, rezultă final:

$$K = \frac{h (K_h + h)}{(a - x) K_{a_2}^2}$$

În această formă, constanta de echilibru conține concentrația ionilor de hidrogen, determinată experimental (prin intermediul pH-ului, concentrația totală a sării de aluminiu, cunoscută, și x , concentrația complexului care se formează. Aceasta din urmă e accesibilă prin calcul, folosind curbele pH-amestec tampon tartrat disodic + acid tartric (fig. 4), în care concentrațiile globale de compus tartric erau aceleași cu concentrațiile de tartrat din amestecurile aluminotartrice, mereu în prezența aceluiași exces de NaNO_3 .

pH-ul amestecurilor aluminotartrice este fixat, în acest domeniu, aproape exclusiv de amestecul tampon tartrat disodic — bitartrat, acesta din urmă luînd naștere în urma eliberării ionilor de H^+ . Numărul ionilor de hidrogen eliberați de 1 Al este 2, ceea ce în ultimă instanță este echivalent cu un mol de acid tartric pentru un atom de aluminiu. Din comoditate amestecurile tampon au fost preparate din tartrat disodic + acid tartric și nu din tartrat + bitartrat.

După schema 4 de la pagina 49 se presupune că la 1 complex corespunde 1 bitartrat, adică: $1 \text{C}_4\text{O}_6\text{H}_5^- = \frac{1}{2} \text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6 + \frac{1}{2} \text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^{2-}$, iar complexul însuși echivalează cu $\frac{1}{2} \text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$

Deci, tartratul „dispărut” reprezintă $1,5 x$, iar acidul format $1 x$. Dacă se notează raportul molar tartrat disodic/acid tartric cu r , în amestecurile aluminotartrice putem scrie:

$$r = \frac{b - 1,5x}{x}$$

unde b reprezintă concentrația totală a tartratului disodic. Din această egalitate se poate calcula x :

$$x = \frac{b}{r + 1,5}$$

Valoarea numerică a lui r se determină experimental, comparînd pH-ul amestecului aluminotartric pH_i cu cel al amestecului tampon de aceeași concentrație (fig. 4).

În tabelele 5, 6 și 7 figurează datele experimentale și cele calculate, alături de valorile corespunzătoare pentru K .

$$b = 5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

Tabelul 5

| b/a | pH | r | x | a | K |
|-------|------|------|----------------------|----------------------|------------------|
| 5 | 3,88 | 4,1 | $8,93 \cdot 10^{-3}$ | $1,00 \cdot 10^{-2}$ | $8,3 \cdot 10^8$ |
| 7 | 4,12 | 6,0 | 6,67 „ | $7,15 \cdot 10^{-3}$ | 6,4 „ |
| 10 | 4,34 | 9,2 | 4,67 „ | 5,00 „ | 3,7 „ |
| 15 | 4,51 | 13,8 | 3,27 „ | 3,33 „ | 9,9 „ |
| 20 | 4,64 | 18,8 | 2,46 „ | 2,50 „ | 8,9 „ |
| 25 | 4,76 | 24,0 | 1,96 „ | 2,00 „ | 5,5 „ |

$$b = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

Tabelul 6

| b/a | pH | r | x | a | K |
|-------|------|------|----------------------|----------------------|------------------|
| 5 | 4,03 | 4,1 | $4,47 \cdot 10^{-3}$ | $5,00 \cdot 10^{-3}$ | $8,4 \cdot 10^3$ |
| 7 | 4,27 | 6,8 | 3,01 „ | 3,7 „ | 3,5 „ |
| 10 | 4,42 | 9,4 | 2,29 „ | 2,50 „ | 4,2 „ |
| 15 | 4,61 | 14,0 | 1,61 „ | 1,67 „ | 6,8 „ |
| 20 | 4,76 | 19,0 | 1,22 „ | 1,25 „ | 7,5 „ |
| 25 | 4,88 | 24,0 | $9,80 \cdot 10^{-4}$ | 1,00 „ | 7,9 „ |

$$b = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

Tabelul 7

| b/a | pH | r | x | a | K |
|-------|------|------|----------------------|----------------------|------------------|
| 5 | 4,18 | 4,5 | $1,70 \cdot 10^{-3}$ | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | $7,2 \cdot 10^3$ |
| 7 | 4,41 | 7,2 | 1,15 „ | 1,45 „ | 3,2 „ |
| 10 | 4,56 | 10,3 | $8,55 \cdot 10^{-4}$ | 1,00 „ | 3,4 „ |
| 15 | 4,72 | 14,4 | 6,29 „ | 6,66 „ | 7,0 „ |
| 20 | 4,90 | 19,1 | 4,86 „ | 5,00 „ | 10,5 „ |
| 25 | 5,00 | 24,0 | 3,92 „ | 4,00 „ | 11,8 „ |

În toate amestecurile a fost prezent NaNO_3 , în concentrație 1 m; pH-ul s-a determinat cu electroda de chinhidronă, la 18°C .

Deși s-a calculat K_c și nu constanta termodinamică (din lipsa datelor referitoare la factorii de activitate) și s-au făcut unele aproximări, concordanța dintre valorile particulare este mulțumitoare, pentru toate concentrațiile la care s-a lucrat.

CONCLUZII

Interacțiunea dintre ionul Al^{3+} și tartrat duce la formarea unui complex solubil și a cărui natură e chelatică la un $\text{pH} > 3,56$ (tartrat în exces). Raportul de combinare în complex este de 1 Tartrat : 1 Aluminiu și se menține pe o scară de concentrație și de pH destul de largă. Constanta de formare a acestui complex se apropie de 10^4 .

În domeniul de $\text{pH} < 3,56$, unde sarea de aluminiu e în exces, e posibilă formarea unor complecși solubili, a căror natură să nu fie chelatică. Pentru fiecare ion de aluminiu angajat complex se eliberează 2H^+ .

BIBLIOGRAFIE

1. Biedermann, G., „Recueil trav. de Chim. Pays-Bas”, **75**, 716, 1956.
2. Brosset, C., Biedermann, G. și Sillén, L. G., „Acta chem. Scand.”, **8**, 1917, 1954.
3. Cadariu, I. și Goina, T., „Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai Cluj”, **3**, Chemia, **9**, 1958.
4. Cădăriu, I. și Oniciu, L., „Studii și cercetări științifice, (Cluj)”, **5**, 95, 1954.
5. Heidenhain, H., „Pharm. Rundschau”, **8**, 189, 1890; (Fresenius, R. și Jander, G., *Handbuch der analytischen Chemie*, Bd. III, 206—344, 1942).
6. Pavlinova, A. V., „Him. Jurnal”, **10**, 1718, 1937, („Chem. Zentr.”, **1939**, I, 193).
7. Spacu, G. și Popper, E., „Kolloid Z.”, **103**, 19, 1943.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЛЮМИНОВИННОКИСЛЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Краткое содержание)

Предметом настоящей работы является продолжение потенциометрических исследований взаимодействия алюминиевых и виннокислых ионов. Взаимодействие было прослежено в двух областях рН, а именно: в области с рН < 3,56 и в области с рН > 3,56.

В области рН > 3,56 виннокислый ион связывает алюминий в растворимом комплексе клешневидной (хелатной) природы, причем отношение соединения равняется 1:1. Приводится схема вычисления постоянной образования упомянутого комплекса. Порядок величины постоянной равняется 10^4 .

В области рН < 3,56, в которой отмечается избыток соли алюминия, возможно образование растворимых комплексов, природа которых не была бы хелатной, а отношение соединения виннокислый ион: алюминий отличалось бы от отношения, приведенного выше.

Отмечается также, что для каждого иона Al^{3+} , связанного в комплексе, освобождается $2H^+$.

RECHERCHES POTENTIOMÉTRIQUES SUR LES ALUMINOTARTRATES

(Résumé)

Le présent article fait suite aux recherches potentiométriques entreprises sur l'interaction entre les ions d' Al^{+3} et le tartrate. L'interaction a été étudiée dans deux domaines de pH, à savoir : celui de pH < 3,56 et celui de pH > 3,56.

Dans le domaine à pH > 3,56, l'ion tartrate engage l'aluminium dans un complexe soluble, de nature chélatique, ayant pour rapport de combinaison 1 tartrate : 1 aluminium. On donne un schéma de calcul pour la constante de formation de ce complexe. L'ordre de grandeur de la constante est 10^4 .

Dans le domaine à pH < 3,56, où le sel d'aluminium est en excès, il y a possibilité de formation de complexes solubles dont la nature ne soit pas chélatique et où le rapport de combinaison Tartrate : Aluminium soit différent du rapport mentionné plus haut.

On constate de même que pour chaque ion Al^{+3} engagé dans le complexe aluminotartrique, $2H^+$ se trouve libéré.



OBȚINEREA ȘI PROPRIETĂȚILE LATEXELOR
DE POLIACRILAȚI (I)
INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE OBȚINERE ASUPRA
CONVERSIIEI

de

I. MUREȘAN-KERTÉSZ, I. ALBU și M. GÁBOS

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

După cum se știe poliacrilații au dobândit în străinătate după cel de al doilea război mondial o mare importanță datorită elasticității, termorezistenței, rezistenței la îndoire, la raze ultraviolete, față de ozon, față de uleiuri minerale, a micii permeabilități față de gaze și a prețioaselor proprietăți dielectrice. Deși în literatură [1, 2, 3, 4] sînt amintite mai multe tipuri de poliacrilați și de latexe, condițiile de obținere sînt patentate, iar descrierile date pe de o parte incomplete, pe de altă parte, indică folosirea unor emulgatori neaccesibili sau neeconomici pentru condițiile noastre de producție.

Dintre multiplele domenii de aplicație ne-am orientat în primul rînd către industria de piele, unde latexele de poliacrilați pot fi folosite la producția pieilor cu față corectă. Pînă în prezent în acest scop s-au folosit dispersii importate cunoscute sub diverse denumiri tehnice: „Corialgrund”, „Eukanolbinder I”, „Eukanolbinder V”, „Eukanolbinder W”.

Scopul nostru a fost de a studia condițiile de polimerizare în emulsie a acrilatului de etil — cu ajutorul substanțelor auxiliare ușor accesibile sau chiar produse în țară — și a influenței acestora asupra mersului polimerizării și asupra proprietăților latexelor obținute, în vederea folosirii lor în industria de piele.

Monomerul a fost preparat de un colectiv al Catedrei de chimie organică a Universității noastre.

Polimerizarea în emulsie este un proces complex, care are loc în sistem eterogen cu mulți componenți. În afară de cei doi componenți de bază (apa și monomerul oleofil) sînt prezente încă cel puțin două substanțe, emulgatorul și inițiatorul (de obicei un peroxid solubil în apă). În

privința procesului de polimerizare în emulsie este acceptat în general un mecanism de reacție în lanț cu intermediul radicalilor liberi. Topochimia reacțiilor elementare este o problemă foarte grea și mult discutată. Reacțiile de inițiere de creștere și rupere a lanțului pot să decurgă în principiu (fig. 1) în interiorul globulelor monomerului (I), la suprafața de separație monomer-apă (II), în micellele emulgatorului ce conțin monomer solubilizat (III), în soluția apoasă moleculară a monomerului (IV), precum și în particulele de monomer-polimer (V), formate în procesul de polimerizare (adică în particulele de polimer ce conțin monomer solvit).

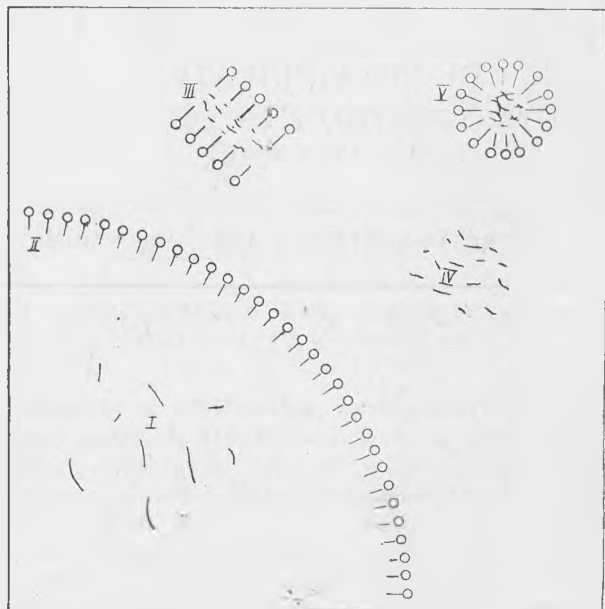


Fig. 1.

Conform concepțiilor lui I u r j e n k o [5] și H a r k i n s [6], în general acceptate în prezent, inițierea în prezența inițiatorilor solubili în apă are loc în monomerul solubilizat de către micellele emulgatorului. Globulele emulsiei servesc drept rezervor de monomer din care acesta din urmă difuzează prin apă în partea internă de hidrocarbură a micelilor emulgatorului. Particulele de polimer formate aici adsorb moleculele de emulgator din fostele micelle solubilizatoare și se stabilizează de către acestea. Monomerul difuzează în mod continuu din globule prin faza apoasă în particulele de polimer și mai departe polimerizarea are loc aproape exclusiv în aceste particule.

La un monomer cu oarecare solubilitate în apă (cum sînt acrilajii) rolul fazei apoase este cu siguranță mai mare, de aceea mecanismul procesului de polimerizare în emulsie a acestor monomeri va trebui cercetat aparte.

În literatură [1] există referințe la următorii emulgatori cu care s-a realizat polimerizarea în emulsie a esterilor acrilici: ulei de castor, lauril-

sulfat de sodiu, dioctilsulfosuccinat de sodiu, Triton X-200, Tergitol 4, săruri de alchilamoniu.

Deoarece asemenea substanțe sînt greu accesibile sau neeconomice, noi am încercat folosirea următorilor detergenți drept emulgator: necal (penetrol BX) produs la Timișoara, alcoolii superiori sulfatați (ASS), obținuți la Timișoara, amestec de alchil-aril-sulfonat de sodiu și săruri de sodiu ale alcoolilor secundari sulfatați (AAS), produs la Ploiești, mersolat pur, mersolat tehnic obținut la Ducești.

Greutatea cea mai mare de care ne-am izbit în cursul lucrării a constituit-o complexitatea fenomenelor și numărul mare de componenți prezentați în sistemul ultramicro- și microeterogen, unde în afară de parametrii de stare obișnuși la sisteme în echilibru termodinamic, procesul este influențat de diferiți alți factori.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Drept monomer am folosit acrilat de etil distilat la 100 mm Hg, cu P. f. 40°C. Indice de refracție 1,4022 la 19°C. Monomerul s-a păstrat în vas întunecos închis, la rece, cu hidrochinonă și pe Na_2SO_4 pentru a împiedica polimerizarea și hidroliza esterului. Înainte de întrebuițare inhibitorul s-a îndepărtat prin spălare cu o soluție de 20% NaCl și 5% NaOH, apoi cu apă distilată.

Polimerizarea s-a condus în atmosferă de CO_2 și s-a continuat pînă la dispariția globulelor de monomer vizibile la microscop și pînă ce în probele luate și coagulate cu MgCl_2 soluția deasupra precipitatului a rămas complet transparentă. În seriile de mai tîrziu timpul de polimerizare l-am fixat pe baza datelor anterioare. Paralel am executat o serie de experiențe și în dilatometre închise.

„Conversia utilă” (pe scurt conversie) am denumit raportul dintre cantitatea de polimer produs și rămas în stare fin dispersată și cantitatea teoretică totală de polimer socotit față de monomerul inițial. Desigur conversia utilă este mai mică decît conversia globală — raportul dintre cantitatea totală de produs și cea teoretică — deoarece o parte din polimer se depune pe pereți, pe agitator sau pur și simplu se aglomerează și se separă din dispersie. Acest fenomen este cunoscut și nu este o consecință a folosirii emulgatorului tehnic. Eliseeva [3] semnaleză o coagulare de 5—60% a acrilatului de etil în timpul polimerizării.

Conversia s-a studiat prin cîntărirea cu precizie analitică a reziduului rămas după evaporarea unui volum cunoscut de latex la temperatura de 110°C. Pentru evaluarea exactă a conversiei trebuia să ținem seama pe de o parte de greutatea emulgatorului, pe de altă parte, de contracția de volum ce acompaniază reacția de polimerizare. Această contracție s-a dovedit a fi practic constantă (22%) la o serie de probe, polimerizate în dilatometre. Cu ajutorul acestei valori am calculat conversia la toate probele după trei ore și la sfîrșitul polimerizării.

a) Influența naturii emulgatorului

1. Cu *necal* (Penetrol BX) la diluție 1 : 5 (raport monomer-apă) e necesară o concentrație de emulgator de cel puțin 8% socotit față de monomer pentru a obține o conversie de 70—75% la 70°C. La concentrații de monomer mai mari cantitatea de emulgator trebuie mărită și mai mult. Asemenea concentrații mari de emulgator scade foarte simțitor capacitatea de adeziune dintre particulele de polimer din latex, ceea ce se resimte la proprietățile inferioare ale filmelor obținute din acestea. Necesitatea de a folosi concentrații atât de mari se explică prin slaba capacitate de stabilizare a acestui detergent [8].

2. Cu ASS la 70°C polimerizarea nu are loc nici la diluție 1:6 chiar folosind soluții saturate la cald de ASS (2,6%). Această incapacitate de a favoriza polimerizarea se explică prin redușă capacitate de solubilizare a ASS [8].

3. Prin folosirea unui amestec 1 : 1 *Necal* + ASS, după cum ne-am putut aștepta pe baza proprietăților detergentilor, îmbinându-se cele două calități principale ce trebuie să le îndeplinească un emulgator bun (capacitatea de stabilizare și de solubilizare), obținem o îmbunătățire simțitoare a procesului de polimerizare. La diluția 1 : 6 și 70°C s-a obținut conversii de 65—80%. Polimerizarea decurge deci în condiții satisfăcătoare, dar numai în emulsii diluate. Deja la diluție 1 : 5 randamentul scade puternic (Tabelul III).

4. AAS s-a dovedit a fi aptă de a servi drept emulgator la polimerizarea în emulsie (tabelul I).

Tabelul I

Influența naturii emulgatorului asupra conversiei

| Seria | Nr. | Emulgator | Cem % | M : A | Conversie finală % |
|-------|------------|-----------|-------|-------|--------------------|
| I. | 5, 6, 26 | ASS-Necal | 2,6 | 1 : 6 | 65—80 |
| III. | 1, | AAS | 2,6 | 1 : 6 | 75 |
| I. | 24, 28, 31 | Mersolat | 2,6 | 1 : 6 | 75—95 |
| III. | 28, 2 | | | | |

5. *Mersolatul* după cum se vede din tabelul I, este emulgatorul cel mai corespunzător.

Seriile II, III, IIID, în total 70 experiențe le-am executat cu acest emulgator, obținând polimeri cu greutatea moleculară 350 000—700 000 în funcție de condițiile de lucru. Greutatea moleculară a fost determinată pe cale viscozometrică.

b) Influența concentrației emulgatorului

Pe tabelul II, se poate vedea că conversia după 3 ore practic nu depinde de concentrația emulgatorului (concentrația emulgatorului fiind exprimată în procente față de monomer).

Tabelul II

Influența concentrației emulgatorului asupra conversiei

| Seria | Nr. | M : A | C _{em} % | Conv. % 3 ore | Conv. % finală | Δ conv. | Durata polimerizării |
|-------|-----|-------|-------------------|------------------|-------------------|---------|-------------------------|
| III. | 13 | 1 : 2 | 1,8 | 78,6 | 60,5 | -18,1 | 12 Ore |
| | 17 | 1 : 2 | 2,2 | 78,7 | 63,8 | -14,9 | |
| | 14 | 1 : 2 | 2,6 | 75,7 | 69,4 | - 6,3 | |
| | 18 | 1 : 2 | 3,0 | 79,5 | 73,5 | - 6,0 | |
| | 3 | 1 : 2 | 3,5 | 78,5 | 79,4 | + 0,9 | |
| | 16 | 1 : 2 | 4,5 | — | 74,2 | — | |
| | | 23 | 1 : 4 | 0,8 | — | — | |
| | 21 | 1 : 4 | 1,2 | — | — | — | |
| | 22 | 1 : 4 | 2,0 | 82,9 | 80,6 | -2,3 | |
| | 19 | 1 : 4 | 2,8 | 82,0 | 77,8 | -4,2 | |
| | 24 | 1 : 4 | 3,5 | 73,4 | 73,8 | +0,4 | |
| | 20 | 1 : 4 | 4,0 | 81,6 | 81,4 | +0,2 | |
| II. | 10 | 1 : 5 | 2,0 | 71,8 | 69,8 | -2,0 | 26 ore |
| | 12B | 1 : 5 | 2,8 | 70 " | 73,4 | +2,8 | |
| | 4 | 1 : 5 | 3,5 | 67,1 | 69,8 | +2,7 | |
| | 13B | 1 : 5 | 4,2 | 70,1 | 72,6 | +2,5 | |

În schimb conversia utilă finală la latexe de concentrație 1 : 2 crește pînă la o anumită valoare cu concentrația emulgatorului (fig. 2, curba 1).

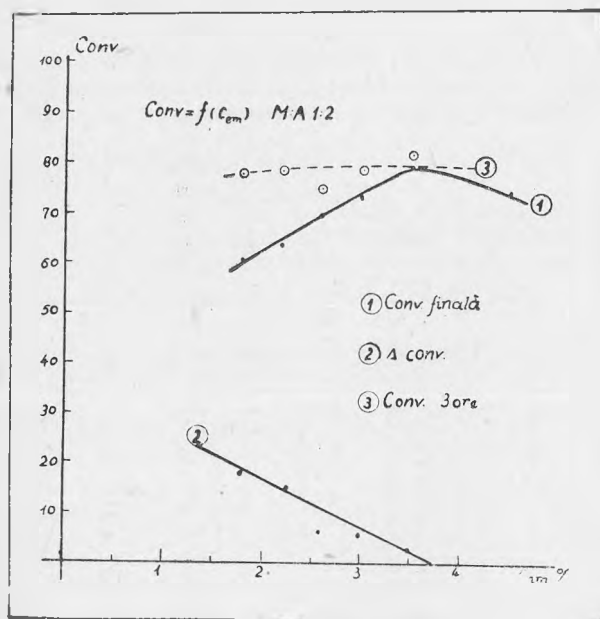


Fig. 2.

La diluții mai mari nu se poate constata o dependență regulată a conversiei cu concentrația emulgatorului. Aceste fapte se pot explica în felul următor : conversia totală practic nu depinde de concentrația emulgatorului (chiar la diluții 1 : 2 conversia după 3 ore este practic constantă), (fig. 2, curba 3). Concentrația emulgatorului influențează doar cantitatea de polimer coagulat neutru. Cu cât concentrația emulgatorului e mai mică, cantitatea de polimer ce coagulează după 3 ore e mai mare, condițiile de stabilitate fiind mai slabe. (fig. 2, curba 2). Scăderea conversiei la concentrații mari de emulgator (4—4,5%) se datorește probabil influenței coagulante a electroliților conținuți în emulgator sub formă de impurități. Apuchtina [7] a obținut de asemenea curbe cu maxim pentru conversia divinilului și alfa-metil-stirorului în funcție de concentrația emulgatorului (di-izobutil 1—4 benzosulfonat de sodiu). La concentrații de monomer mai mici (1 : 4, 1 : 5) unde condițiile de stabilitate sînt asigurate și la concentrații de emulgator mai scăzute, conversia utilă este practic independentă de concentrația emulgatorului.

În concluzie, pentru a sigura în emulsii concentrate conversii maxime trebuie să se lucreze cu concentrații de emulgator optime (pentru M : A 1 : 2 C_{em} 3,5%).

c) Influența concentrației monomerului

După cum arată datele din tabelul III și fig. 3 se constată o micșorare regulată a conversiei cu creșterea concentrației monomerului la o concentrație de emulgator dată.

Tabelul III

Influența concentrației monomerului asupra conversiei

| Seria | Nr. | M : A | Conv. finală % | Durata polim. ore | Emulgator | C_{em} % |
|-------|-----|-------|----------------|-------------------|-------------|------------|
| III. | 26 | 1 : 2 | 74,2 | 3 | mersolat | 2 |
| | 25 | 1 : 3 | 81,0 | „ | „ | „ |
| | 22 | 1 : 4 | 82,9 | „ | „ | „ |
| | 28 | 1 : 6 | 85,5 | „ | „ | „ |
| II. | 6 | 1 : 2 | 48,2 | 26 | mersolat | 3,5 |
| | 5 | 1 : 3 | 57,3 | „ | „ | „ |
| | 9 | 1 : 4 | 59,0 | „ | „ | „ |
| | 4 | 1 : 5 | 69,8 | „ | „ | „ |
| | 8B | 1 : 7 | 73,2 | „ | „ | „ |
| I. | 16 | 1 : 4 | 17,2 | 26 | ASS + Necal | 1,3 + 1,3 |
| | 17 | 1 : 5 | 36,5 | „ | „ | „ |
| | 26 | 1 : 6 | 77,5 | „ | „ | „ |

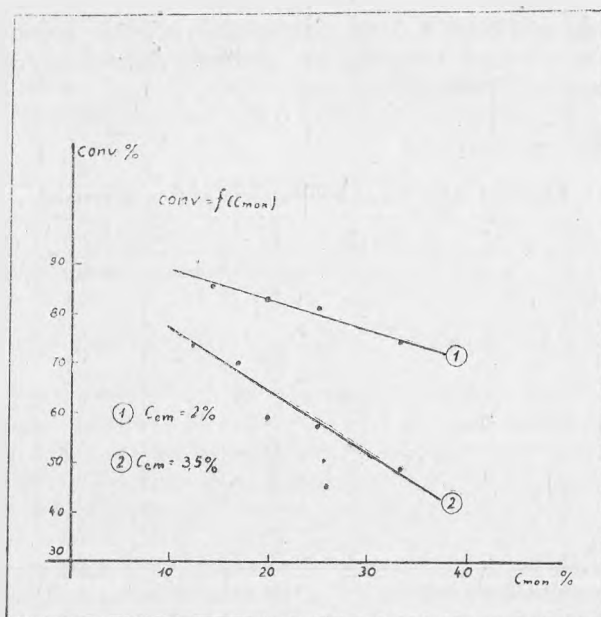


Fig. 3.

Diferența mare între conversiile corespunzătoare curbei 1 și 2, se datorește modului diferit de conducere a reacției.

Din datele experimentale rezultă că, după cum arată ambele serii, din punct de vedere al conversiei utile este de dorit să se lucreze în emulsii cât mai diluate.

d) Influența duratei polimerizării

După cum s-a mai amintit, la latexe cu concentrația inițială mare a monomerului (1 : 2) cu mărirea duratei polimerizării conversia utilă scade, și la intervale de timp egale scăderea Δ conv. descrește cu concentrația emulgatorului și cu diluția monomerului (tabelul II, fig. 2).

Tabelul IV

Influența concentrației monomerului asupra variației conversiei după trei ore de polimerizare

| M : A | C _{em} % | Δ Conv. % între valorile | Seria, Nr. |
|-------|-------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 : 2 | 3,5 | -11 -2,9 | I, 35; III, 3; II, 6; |
| 1 : 3 | 3,5 | - 0,3 -0,2 | II, 5; I, 34; |
| 1 : 4 | 3,5 | + 7,5 +0,6 | III, 9; III, 24; II, 9; I, 33 |
| 1 : 5 | 3,5 | +10,9 +2,7 | I, 29; II, 4; |
| 1 : 7 | 3,5 | + 1,2 | II, 8B |

În tabelul IV sînt redată statistic valorile Δ conv. în funcție de concentrația monomerului la concentrație de emulgator constantă. După cum se

vede, începînd de la diluția 1:3 nu mai apare o scădere a conversiei datorită coagulării și cu mărirea timpului de polimerizare conversia crește ușor sau rămîne practic constantă.

Pe tabelul V se pot vedea date cinetice privind variația conversiei utile în timpul polimerizării.

Influența timpului de polimerizare asupra conversiei

Tabelul V

| Seria | Nr. | M : A | C_{em} % | Conversie % | | | | | |
|-------|-----|-------|------------|-------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | | | | 2 ore | 3 ore | 4 ore | 8 ore | 10 ore | 12 ore |
| III | 13 | 1 : 2 | 1,8 | | 78,6 | | 76,4 | | 60,5 |
| | 17 | 1 : 2 | 2,2 | | 78,7 | | 77,0 | | 63,8 |
| | 14 | 1 : 2 | 2,6 | | 75,7 | | 75,9 | | 69,4 |
| | 18 | 1 : 2 | 3,0 | | 79,5 | | 78,3 | | 73,5 |
| | 3 | 1 : 2 | 3,5 | 78,7 | 78,5 | 78,3 | 81,4 | 80,1 | 79,4 |
| III | 6 | 1 : 4 | 1,8 | 72,8 | 75,6 | 78,7 | 77,7 | | 77,5 |
| IIID | 18 | 1 : 4 | 2,0 | | | 84,5 | 83,3 | | |
| III | 5 | 1 : 4 | 2,6 | 50,4 | 54,5 | 55,3 | 60,8 | | 60,7 |

După cum se vede din seria 1 : 2 se constată o scădere regulată a conversiei ce se atenuază cu mărirea C_{em} , pe cînd la seria 1 : 4 conversia rămîne constantă sau crește ușor cu durata polimerizării.

Am constatat că în general după 2—3 ore conversia atinge practic valoarea maximă, după cum se vede și din fig. 4.

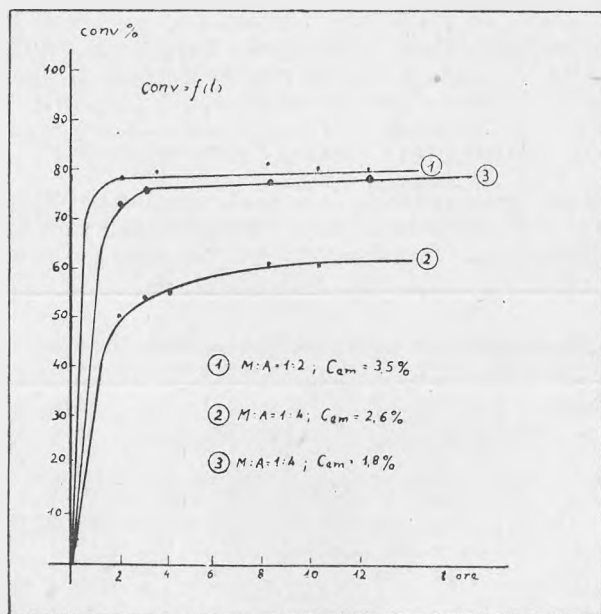


Fig. 4.

Deci din punct de vedere al conversiei — lucrînd în condițiile noastre — reacția se poate termina după 2—3 ore. La alegerea timpului de polimerizare trebuie însă să se țină seama și de diferitele însușiri ale latexelor, de ex. de gradul de dispersie, care după cum vom vedea este influențat de durata polimerizării.

e) Influența inițiatorului

Experiența arată că concentrația inițiatorului între 10—70 mM/l apă practic nu influențează conversia.

f) Influența îmbătrînirii asupra concentrației latexelor

Pentru a urmări posibilitatea păstrării latexelor timp mai îndelungat fără a sedimenta, am determinat concentrațiile latexelor după un an de păstrare, avînd grijă ca în timpul păstrării și luării probei dispersiile, să nu fie agitate. Scăderea de concentrație ar fi o măsură a descreșterii stabilității cinetice a latexelor în urma îmbătrînirii.

Rezultatele reprezentate în tabelul II arată că practic nu există sedimentare după ședere de un an.

Tabelul VI

Influența îmbătrînirii asupra concentrației latexelor

| Seria | Nr. | M : A | Cem % | Concentrația latexului | | Δ conc. % |
|-------|-----|-------|-------|------------------------|-----------|------------------|
| | | | | proaspăt | după 1 an | |
| III | 23 | 1 : 4 | 0,8 | 14,38 | 14,18 | -1,4 |
| | 21 | 1 : 4 | 1,2 | 13,75 | 14,92 | +1,2 |
| | 22 | 1 : 4 | 2,0 | 15,96 | 15,90 | -0,4 |
| | 24 | 1 : 4 | 3,5 | 14,96 | 14,62 | -2,1 |
| | 20 | 1 : 4 | 4,0 | 16,50 | 18,28 | +1,1 |
| III | 26 | 1 : 2 | 2,0 | 25,27 | 25,15 | -0,5 |
| | 29 | 1 : 3 | 2,0 | 19,27 | 19,00 | -3,7 |
| | 22 | 1 : 4 | 2,0 | 15,96 | 15,90 | -0,4 |
| | 27 | 1 : 5 | 2,0 | 12,85 | 12,88 | +0,2 |
| | 28 | 1 : 6 | 2,0 | 11,81 | 11,16 | -5,5 |

Variațiile de concentrație au loc în ambele sensuri. Creșterea concentrației poate fi cauzată de o oarecare evaporare a solventului în timpul șederii, iar scăderea ei de sedimentare. Variațiile de concentrație sînt însă atît de mici și neregulate, încît practic ele se pot atribui erorilor experimentale. Se poate trage concluzia că latexele obținute rezistă foarte bine la îmbătrînire, ceea ce este în concordanță cu faptul interesant observat de noi, că gradul de dispersie a latexelor noastre nu scade cu timpul.

BIBLIOGRAFIE

1. E. H. Riddle, *Monomeric acrylic esters*. Reinhold P. C. New-York, 1954.
2. G. S. Whitby, *Sinteticeskii Kauciuc*. Traducere dinl. engleză. G.H. I., Leningrad, 1957.
3. V. I. Eliseeva, *Teoreticeskie osnovi i practiceskie metodi pokrivnovo kvaşenia i lakirovania koji*. Ghizlegprom. Moscova, 1954.
4. Mast, Fischer, „Ind. Eng. Chem.” **45**, 712 (1953).
5. A. I. Iurjenko, *Disertația de doctor*, 1942; „Jurn. Fiz. Him.” **19**, 152 (1945); „D. A. N. SSSR.” **47**, 354 (1945); „Jurn. Obş. Him.” **16**, 1171 (1946); „D.A.N. SSSR.” **55**, 339 (1947).
6. Harkins, „J. Chem. Phys.” **13**, 381 (1945); **16**, 156 (1948); **14**, 47 (1946). „J. Am. Chem. Soc.” **69**, 1428 (1947). „J. Polym. Sci.” **5**, 217 (1950)
7. N. P. Apuchtin aşa „Koll. Journ.” **17**, 5,340 (1955).
8. I. Mureşan-Kertész, E. Molnár, E. Toarniczky „Rev. Chim.” **2**, 71 (1960)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОВЫХ ЛАТЕКСОВ (I)

Влияние условий получения на конверсию

(Краткое содержание)

Исследуется влияние природы и концентрации эмульгатора, концентрации мономера, времени полимеризации на „полезную конверсию“ в случае эмульсионной полимеризации этилакрилата, проведенной с использованием только экономичных в условиях нашей страны веществ.

L'OBTENTION ET LES PROPRIÉTÉS DES LATEX DE POLYACRYLATES (I)

Influence des conditions d'obtention sur la conversion

(Résumé)

On étudie l'influence exercée sur la „conversion utile“ par la nature et la concentration de l'émulgateur, par celle du monomère et par la durée de l'opération, lors de la polymérisation en émulsion de l'acrylate d'éthyle, effectuée en utilisant uniquement des substances auxiliaires économiques dans les conditions de notre pays.

ACȚIUNEA IONILOR DE HIDROGEN ȘI OXIDRIL ASUPRA SOLUȚIILOR APOASE DE PARAWOLFRAMAT DE SODIU

de

Acad. R. RIPAN și V. NEAGU

Soluțiile apoase de parawolframmat de sodiu proaspăt preparate, obținute prin acidularea wolframmatului de sodiu, au o comportare diferită în raport cu soluțiile învechite sau cele obținute prin dizolvarea cristalelor de parawolframmat în apă.

Astfel V. K n n o r e [1] a constatat că soluțiile proaspăt preparate sînt neutre la fenolftaleină și metilorange în timp ce soluțiile fierte sau învechite sînt acide la primul indicator și bazice la al doilea. P. M a r i g n a c [2] a arătat că solubilitatea parawolframaților crește prin fierbere îndelungată. J. J u n i u s [3], A. R o s e n h e i m și A. W o l f f [4], R. H. V a l l a n c e și E. G. K. P r i t c h e t t [5] au constatat că prin fierbere sau păstrare în timp, conductibilitatea parawolframaților variază probă că ei evoluează. K. F. J a h r [6] a arătat că soluțiile proaspete reacționează cu apa oxigenată în timp ce soluțiile învechite sînt insensibile la acest reactiv.

Această diferență de reactivitate a fost explicată în două moduri:
1. După V. K n n o r e [1] în timp sau prin fierbere, se produce descompunerea moleculei de parawolframmat conform reacției:



2. După P. S o u c h a y [7] există două tipuri de parawolframmat: A — parawolframmatul corespunzător soluțiilor proaspete și B — parawolframmatul care se obține din primul în timp. G. J a n d e r și U. K r ü e r k e [8], pun această transformare pe socoteala apei de constituție. Prin eliminarea a y molecule de apă A parawolframmatul trece în B parawolframmat:



Soluțiile apoase obținute prin dizolvarea cristalelor sînt echivalente cu B parawolframații.

Recent, Acad. R. R i p a n și colaboratorii [9] au arătat în această problemă, pe cale radiocromatografică, că în soluțiile apoase de parawol-

framat de sodiu obținute prin dizolvarea cristalelor, molecula de parawolframmat este descompusă conform reacției :



confirmându-se astfel ipoteza mai veche a lui V. K n n o r e [1].

În nota de față s-a întreprins un studiu conductometric și potențio-metric, asupra soluțiilor apoase de parawolframmat de sodiu, obținute prin solvirea cristalelor de parawolframmat, cu scopul de a observa cum reacționează aceste soluții la acțiunea ionilor de hidrogen și oxidril și a interpreta aceste reacții prin prisma descompunerii formulată mai sus [9].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Cristalele de parawolframmat de sodiu au fost sintetizate după R. H. V a l l a n c e [10], prin acidularea unei soluții saturate de wolframmat de sodiu cu acid formic la 70°C.

Determinările conductometrice au fost efectuate cu un montaj Wheatstone alimentat de la un generator de frecvență hertziană, având ca instrument de nul un amplificator cu ochiul magic.

Determinările potențio-metrică s-au efectuat cu un pH-metru electronic de tip KHI cu electrod de sticlă și electrod saturat de calomel. Determinările au fost efectuate la temperatura camerei. Concentrația soluțiilor de parawolframmat a oscilat în limitele m/50 la m/100.

1. Acțiunea ionilor de hidrogen asupra soluțiilor de parawolframmat de sodiu

Pentru a cerceta acest fenomen s-au folosit acizii clorhidric, azotic, sulfuric și percloric.

Rezultatele obținute demonstrează că reacțiile care au loc în sistem nu depind de natura anionului și nici de concentrația soluției de parawolframmat în limitele de la m/50 la m/100.

În toate cazurile studiate, conductometric se obține un singur punct de frîntură corespunzător raportului $6W/2H^+$. pH-ul la acest raport oscilează în jurul valorii 3,5.

În tabelul 1, figura 1 și tabelul 2, figura 2, sînt redată rezultatele experimentale în cazul unei determinări efectuate cu acid clorhidric.

S-a arătat mai sus că molecula parawolframmatului de sodiu suferă prin dizolvare în apă următoarea descompunere :



prin urmare la raportul $6W/2H^+$ reacția care are loc este următoarea :



Variația de pH redată în tabloul 2 figura 2 arată că la raportul $6W/2H^+$ pH-ul oscilează în jurul valorii 3,5. Aceasta demonstrează caracterul acid al moleculei de ψ -metawolframmat.

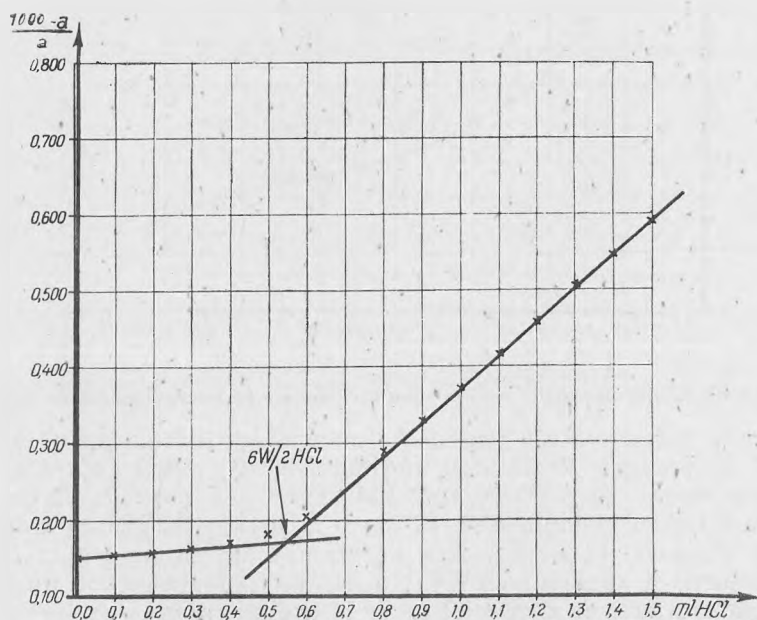
Tabelul 1

Acțiunea acidului clorhidric asupra soluției de parawolfram de sodiu urmărită conductometric

1 ml soluție de parawolfram de sodiu + 20 ml apă ;
 conținutul în wolfram = 0,02881 g/ml
 titrul acidului clorhidric = 0,003634

| Volumul HCl în ml | a | $\frac{1000-a}{a}$ | Observații |
|-------------------|-----|--------------------|------------|
| 0 | 867 | 0,153 | |
| 0,1 | 865 | 0,156 | |
| 0,2 | 863 | 0,159 | |
| 0,3 | 859 | 0,164 | |
| 0,4 | 853 | 0,172 | |
| 0,5 | 846 | 0,182 | |
| 0,6 | 828 | 0,208 | |
| 0,8 | 779 | 0,284 | |
| 0,9 | 752 | 0,330 | |
| 1,0 | 731 | 0,368 | |
| 1,1 | 706 | 0,418 | |
| 1,2 | 699 | 0,432 | |
| 1,3 | 666 | 0,501 | |
| 1,4 | 649 | 0,541 | |
| 1,5 | 631 | 0,585 | |

Punct de frântură la
 0,55 ml HCl corespunzător raportului :
 $W/H = 6/2$

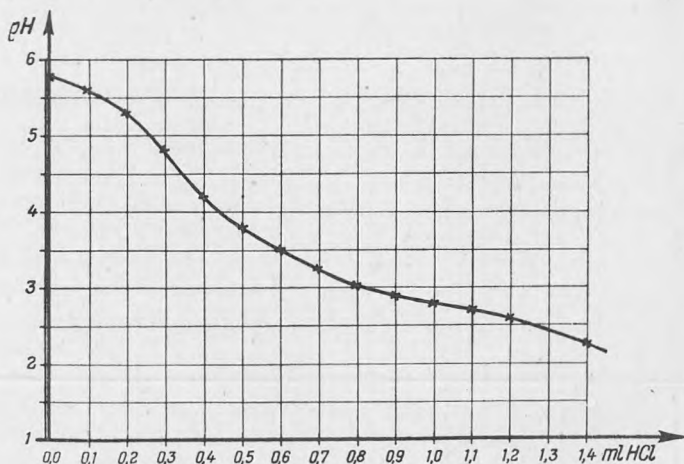


Tabelul 2

**Variația de pH la interacțiunea soluțiilor apoase de parawolfram
de sodiu cu acidul clorhidric**

1 ml soluție de parawolfram de sodiu + 20 ml apă ;
conținutul în wolfram = 0,0881 + g/ml
titrul acidului clorhidric = 0,003634

| Volumul HCl în ml | pH | Observații |
|----------------------|------|--|
| 0 | 5,80 | La raportul W/H = 6/2 valoarea pH-ului este = 3,60 |
| 0,1 | 5,65 | |
| 0,2 | 5,30 | |
| 0,3 | 4,80 | |
| 0,4 | 4,20 | |
| 0,5 | 3,70 | |
| 0,6 | 3,50 | |
| 0,7 | 3,20 | |
| 0,8 | 3,00 | |
| 0,9 | 2,90 | |
| 1,0 | 2,80 | |
| 1,1 | 2,70 | |
| 1,2 | 2,60 | |
| 1,4 | 2,45 | |



2. Acțiunea ionilor de oxidril asupra soluțiilor apoase de parawolfram de sodiu

Pentru a cerceta acest fenomen s-au utilizat hidroxidul de sodiu și hidroxidul de potasiu. Rezultatele obținute demonstrează faptul că reacțiile care au loc nu depind de natura hidroxidului și concentrația parawolframului de sodiu în limitele de la m/50 la m/100. În marea majoritate a cazurilor studiate, conductometric se observă un singur punct de frântură corespunzător raportului 6W/1NaOH, iar potențimetric un salt de pH din domeniul acid în domeniul bazic la același raport.

În tabelul 3, figura 3 și tabelul 4, figura 4, sînt redată rezultatele experimentale în cazul unei determinări cu hidroxid de sodiu.

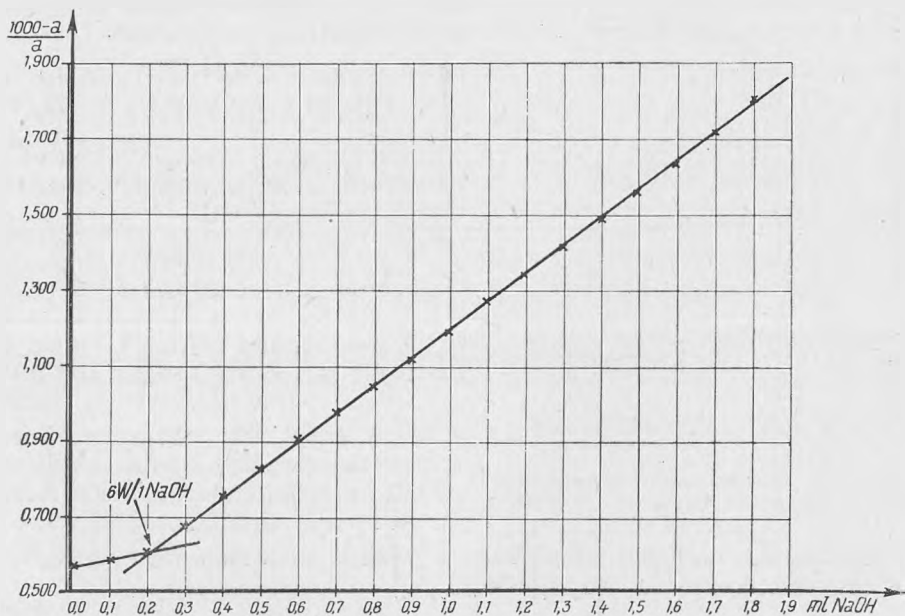
Tabelul 3

Acțiunea hidroxidului de sodiu asupra soluțiilor de parawolfram de sodiu, urmărită conductometric

2 ml soluție de parawolfram de sodiu + 20 ml apă ;
conținutul în wolfram = 0,02725 +g/ml
titrul hidroxidului de sodiu = 0,00974

| Volumul NaOH în ml | a | $\frac{1000-a}{a}$ | Observații |
|--------------------|-----|--------------------|------------|
| 0 | 635 | 0,575 | |
| 0,1 | 630 | 0,587 | |
| 0,2 | 623 | 0,605 | |
| 0,3 | 596 | 0,678 | |
| 0,4 | 569 | 0,757 | |
| 0,5 | 547 | 0,828 | |
| 0,6 | 526 | 0,901 | |
| 0,7 | 507 | 0,973 | |
| 0,8 | 490 | 1,041 | |
| 0,9 | 472 | 1,118 | |
| 1,0 | 457 | 1,188 | |
| 1,1 | 441 | 1,268 | |
| 1,2 | 428 | 1,336 | |
| 1,3 | 415 | 1,410 | |
| 1,4 | 403 | 1,481 | |
| 1,5 | 392 | 1,551 | |
| 1,6 | 380 | 1,632 | |
| 1,8 | 355 | 1,817 | |
| 1,9 | 344 | 1,907 | |

Punct de frîntură
la 0,2 ml NaOH
corespunzător raportului :
6W/1 NaOH

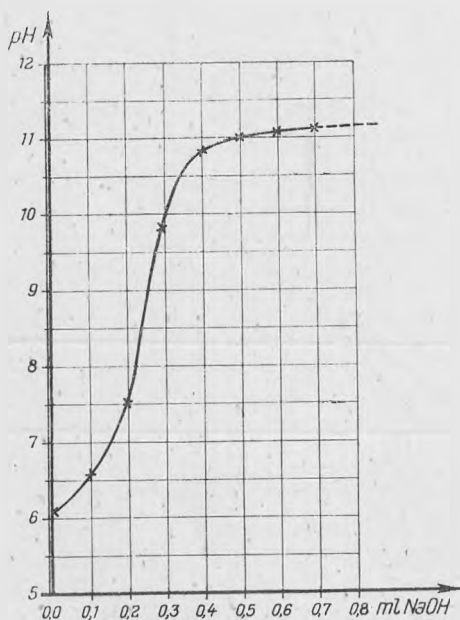


Tabelul 4

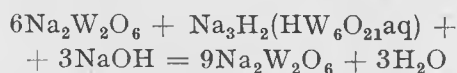
**Variația de pH la interacțiunea soluțiilor apoase de parawolfram
de sodiu cu hidroxidul de sodiu**

20 ml soluție de parawolfram de sodiu + 20 ml apă ;
conținutul în wolfram = 0,02755 g/ml
titrul hidroxidului de sodiu = 0,00974

| Volumul NaOH în ml | ph | Observații |
|--------------------|-------|---|
| 0 | 6,10 | Saltul de pH concordă cu punctul de fritură conductometric din tab. 3 relevind raportul : W/NaOH = 6/1 |
| 0,1 | 6,30 | |
| 0,2 | 7,50 | |
| 0,3 | 9,80 | |
| 0,4 | 10,80 | |
| 0,5 | 10,95 | |
| 0,6 | 11,05 | |
| 0,7 | 11,08 | |
| . | . | |
| . | . | |



Ținând seamă de faptul că molecula de parawolfram este descompusă în mediu apos [9], reacția care are loc la raportul 6W/1NaOH este următoarea :



Trecerea la WO_4^{2-} nu a putut fi observată conductometric decât în câteva cazuri izolate.

CONCLUZII

1 S-a studiat acțiunea ionilor de hidrogen și oxidril asupra soluțiilor apoase de parawolfram de sodiu.

2. Rapoartele obținute între partenerii reacțiilor au fost explicate pe baza descompunerii dată de Acad. R. Ripan și colaboratorii [9].

3. Ionii de hidrogen angajează în reacție doar moleculele de $\text{W}_2\text{O}_7^{-2}$ care se condensează la $\text{Na}_3\text{H}_2(\text{HW}_6\text{O}_{21}\text{aq})$.

Идиоксиэии ангиаеаэă в реации доар молекуледе де $\text{Na}_3\text{H}_2(\text{HW}_6\text{O}_{21}\text{aq})$ каре се дескомпун ла пирволфрамау де содиу асافل инчит финал в сисемулу апус ну ехистă децит молекуле де $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

Catedra de chimie anorganică și analitică

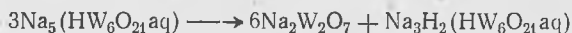
BIBLIOGRAFIE

1. V. Knorre, „J. prakt. Chem.”, **27**, 49 (1883).
2. P. Marignac, „Ann. chim. phys.”, **69**, 5 (1863).
3. J. Junius, „Z. anorg. Chem.”, **4**, 428 (1905).
4. A. Rosenheim, A. Wolff, „Z. anorg. Chem.”, **193**, 47 (1930).
5. R. H. Vallance, E. G. K. Pritchett, „J. Chem. Soc.”, **8**, 1586 (1934).
6. K. F. Jahr, „Chem. Zbl.”, 1941, I, 3027.
7. P. Souchay, Ann. chim.”, **18**, 61 (1943).
8. G. Jander, U. Krüerke, „Z. anorg. Chem.”, **265**, 244 (1951).
9. R. Ripan, G. Marcu, V. Neagu, „Studii și cercet. Chimie (Cluj)”, **10**, 27 (1959).
10. H. Vallance, „J. Chem. Soc.”, **8**, 1421 (1931).

ДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ВОДОРОДА И ГИДРОКСИЛА НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ПАРАВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ

(Краткое содержание)

Акад. Р. Рипан, Г. Марку, В. Неагу, [9] показали радиохроматографическим способом, что в водных растворах, полученных путем растворения кристаллов паравольфрамата натрия, молекула паравольфрамата расщепляется по реакции:



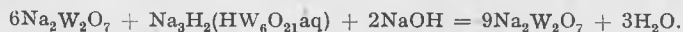
В настоящей работе изучается действие ионов водорода и гидроксила на водные растворы, полученные путем растворения кристаллов паравольфрамата натрия.

Результаты опытов были рассмотрены в свете реакции расщепления по вышеуказанному уравнению [9].

При отношении $6\text{W}/2\text{H}^+$, установленном кондуктометрически, ионы водорода реагируют только с молекулами $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, которые конденсируются в $\text{Na}_3\text{H}_2(\text{HW}_6\text{O}_{21}\text{aq})$. В случае использования HCl реакция протекает следующим образом:



При отношении $6\text{W}/10\text{H}^+$, полученном кондуктометрически и потенциметрически, в реакции принимают участие только лишь молекулы $\text{Na}_3\text{H}_2(\text{HW}_6\text{O}_{21}\text{aq})$, расщепляющиеся на паравольфрамау по следующей реакции в случае применения NaOH .



L'ACTION DES IONS D'HYDROGÈNE ET D'OXYDRILE SUR LES SOLUTIONS
AQUEUSES DE PARAWOLFRAMATE DE SODIUM

(Résumé)

Les auteurs et G. Marcu [9] ont démontré par voie radiochromatographique que, dans les solutions aqueuses obtenues par la dissolution des cristaux de parawolframate de sodium, la molécule de parawolframate est décomposée conformément à la réaction :



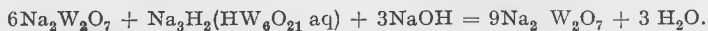
Le présent article étudie l'action des ions d'hydrogène et d'oxydrile sur les solutions aqueuses obtenues par la dissolution des cristaux de parawolframate de sodium.

Les résultats expérimentaux ont été interprétés à travers la réaction de décomposition formulée plus haut [9].

Dans le rapport 6 W/2 H* obtenu par conductométrie, les ions d'hydrogène n'engagent dans la réaction que les molécules de $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, qui se condensent en $\text{Na}_3\text{H}_2(\text{HW}_6\text{O}_{21}\text{aq})$. Dans le cas d'utilisation de HCl la réaction a lieu comme suit :



Dans le rapport 6 W/1 NaOH obtenu par conductométrie et potentiométrie, ne sont engagées dans la réaction que les molécules de $\text{Na}_3\text{H}_2(\text{HW}_6\text{O}_{21}\text{aq})$ qui se décomposent au pyrowolframate conformément à la réaction, en cas d'utilisation de NaOH :



STUDIUL STRUCTURII COMBINAȚIILOR ANORGANICE CU AJUTORUL IZOTOPILOR RADIOACTIVI (VIII)

CERCETAREA SCHIMBULUI IZOTOPIC ÎNTRE COBALTI-
MOLIBDAȚI ȘI IONUL, Co^{2+} MARCAT CU COBALȚ RADIOACTIV-60

de

Acad. RALUCA RIPAN, GHEORGHE MARCU și IONEL HAIDUC

În seria 6-heteropoliacizilor au fost mai bine studiați pînă în prezent, acizii iodo-6-molibdenic $[\text{J}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_6$ și acidul telur-6-molibdenic $[\text{Te}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_6$ și sărurile lui. În literatură [1, 2] se descriu o serie de 6-heteropoliacizi, în care, ca atom central, în loc de iod sau telur, conțin cationi ca: Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Acești compuși sînt încă foarte puțin studiați și în unele cazuri încă nu este suficient dovedit că aceste combinații sînt într-adevăr heteropoliacizi molibdenici (de exemplu paramolibdați).

Pentru a clarifica în ce măsură compusul căruia i se atribuie constituția $\text{H}_9[\text{Co}(\text{MoO}_4)_6]$ este sau nu un heteropoliacid, s-a instituit prezenta lucrare.

Primele combinații cobaltmolibdenice cunoscute au fost molibdații normali ai cobaltului: $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoMo}_2\text{O}_7 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ studiați de G. Schultze [3] și H. M a r k w a l d [4]. Acesta din urmă a mai studiat o serie de combinații, formulate ca oxizi mixști, compoziția: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CoO} \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{CoO} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$; $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CoO} \cdot 25\text{MoO}_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$. Toți acești compuși se obțin prin interacțiunea molibdaților alcalini cu săruri de cobalt, în diverse condiții. A. R o s e n h e i m [5] obține prin reacția CoCl_2 cu paramolibdat de amoniu o combinație pe care o formulează ca heteropolisare: $(\text{NH}_4)_3\text{H}_7[\text{Co}(\text{MoO}_5)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. În toate combinațiile amintite cobaltul este bivalent. Primele combinații cu molibdați în care cobaltul este trivalent au fost preparate de N. S. K u r n a k o v [6] în 1890, prin acțiunea oxidantă a bromului asupra unui amestec de molibdat alcalin și săruri cobaltoase. K u r n a k o v obține doi compuși pe care îi formulează astfel: $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verde deschis și $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ verde închis. F r i e d h e i m și K e l l e r [7] au obținut compuși cobaltmolibdenici prin oxidarea cu persulfat de amoniu sau apă oxigenată a unui amestec de acetat cobaltos și paramolibdat de amoniu. Autorii obțin

combinații cu următoarea compoziție : $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ verde și $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ verde închis și combinațiile analoge cu potasiu și bariu. Mult timp aceste combinații nu mai sînt studiate, pînă în 1948 cînd, R a y, B h a d u r i și S a r m a [8] le studiază susceptibilitatea magnetică. În 1950 B a k e r, L o e v și C u t c h e o n [9] reiau studiul acestor compuși formulîndu-i pentru prima dată ca heteropolicominații : $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6[\text{Co}(\text{MoO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ verde deschis și $(\text{NH}_4)_3\text{H}_5[\text{Co}(\text{MoO}_4)_6\text{OH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verde închis. Autorii dau și o metodă nouă de sinteză a cobaltimolibdaților de la nitratul carbonato-tetramincobaltic $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ și paramolibdat de amoniu, la fierbere. În continuare ei, prepară pentru prima dată acizii liberi cobalti-6-molibdenic și cobalti-5-molibdenic, prin trecerea sărurilor de amoniu peste o rășină schimbătoare de ioni (Amberlit IR 120) saturată cu hidrogen. Cu această ocazie autorii observă că la regenerarea rășinii, hidroxidul de sodiu scurs din coloană conține mult amoniu, ceva cobalt, dar nu conține molibden. Această observație a reținut atenția noastră, fiindcă punea un semn de întrebare asupra formulării cu heteropoliacizi a acestor compuși. În afară de această formulare, compușii cobalti-molibdenici ar putea fi considerați ca săruri duble de amoniu și cobalt ale acidului paramolibdenic de exemplu : $(\text{NH}_4)_3\text{CoH}_4[\text{H}_2\text{MoO}_4]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (formulat după A. R o s e n h e i m) sau de forma : $(\text{NH}_4)_3\text{CoH}_6[\text{Mo}_5\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sau chiar ca sare a unui izopoliacid cu 12 atomi de molibden, de exemplu : $(\text{NH}_4)_6\text{Co}_2[\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. În acest caz reținerea cobaltului în cationit ar fi explicată. Pentru a verifica dacă atomul de cobalt face parte din sfera interioară sau exterioară a complexului, deci în fond pentru a verifica dacă cobaltimolibdații sînt într-adevăr o clasă de heteropoliacizi, am considerat utilă cercetarea schimbului izotopic între combinația cobaltimolibdenică și o soluție care să conțină ioni de Co^{2+} marcați cu cobalt 60. O sare solubilă de cobalt a izopoliacidului molibdenic, disociind, schimbă cu ionul Co^{2+} , pînă la repartizarea uniformă a radioactivității, în timp foarte scurt. Pentru o combinație complexă (cobaltomolibdat) avînd cobaltul ca atom central, schimbul trebuie să fie redus.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

După cum s-a arătat, în literatură se descriu două metode pentru sinteza cobaltomolibdaților : metoda lui F r i e d h e i m și K e l l e r [7] și metoda lui B a k e r, L o e v, C u t c h e o n [9]. După metoda B a k e r, 6-molibdocobaltiatul se obține comod din nitratul carbonato-tetramincobaltic și paramolibdat de amoniu, la fierbere. După cum s-a constatat în cursul experiențelor, are mare importanță ordinea adăugării reactivilor : dacă se adaugă carbonatotetramina la soluția de molibdat, nu se obține heteropolicominația verde, ci un precipitat roz, un molibdat al tetraminei complexe. Heteropolicominația se obține numai dacă la fierberea carbonatotetraminei se adaugă în porțiuni mici paramolibdatul de amoniu. La adăugare de clorură de amoniu precipită combinația cobaltomolibdenică. Rezultă un amestec de 6-molibdocobaltiat (verde) alături de 5-molibdocobaltiat (verde închis). Cei doi produși au fost separați prin cristalizare

fracționată sau pe baza solubilității mari a 5-molibdocobaltiatul, care poate fi antrenat prin spălare cu apă, pe hîrtia de filtru evident cu pierderi de 6-molibdocobaltiat. Combinația cercetată: $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6[\text{Co}(\text{MoO}_4)_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a fost purificată prin cîteva recristalizări. Analizele efectuate au confirmat compoziția dată în literatură.

A fost reprodusă și metoda lui Friedheim și Keller, bazată pe oxidarea amestecului de acetat cobaltos și paramolibdat de amoniu cu apă oxigenată. S-a stabilit astfel că sintezele 6-cobalto-molibdatului de amoniu, descrise în literatură sînt reproductibile.

Pentru a dovedi existența anionului 6-molibdocobaltic, s-a realizat reacția de schimb izotopic în mediu omogen (soluție apoasă) între ionii $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_6]^{9-}$ și Co^{2+} . S-a folosit ca indicator radioactiv izotopul Co^{60} .

Modul de lucru. La 4 ml soluție de 6-molibdocobaltiat s-au adăugat 4 ml. soluție de ioni de Co^{2+} (concentrații echivalente în cobalt în ambele soluții) aceasta din urmă fiind marcată cu Co^{60} și s-au lăsat în contact un timp determinat. După trecerea timpului de schimb 6-molibdocobaltiatul s-a scos din sistem prin precipitare cu Ag sub forma combinației: $\text{Ag}_3\text{H}_6[\text{Co}(\text{MoO}_4)_6]$. Precipitatul s-a filtrat pe un creuzet radiochimic de oțel și i s-a măsurat radioactivitatea în impulsuri pe minut. Radioactivitatea inițială a soluției s-a determinat prin prepararea unui etalon: 1 ml. soluție de Co^{2+} marcată s-a evaporat pe o țintă de aluminiu standard la o lampă de radiații infraroșii și i s-a determinat radioactivitatea. În felul acesta s-a determinat radioactivitatea specifică a soluției. Măsurătorile s-au determinat cu un numărător nuclear TESLA tip BM 353 folosind un tub Geiger-Müller IS-10. Toate valorile au fost corectate cu fondul. Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 1. După cum se veede practic nu are loc un schimb izotopic între anionul complex $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_6]^{9-}$ și ionul Co^{2+} , deoarece valoarea de 1,53% găsită după aproape un an, este cuprinsă în limita erorilor experimentale ale metodei. Din lipsa schimbului izotopic rezultă că ionul de cobalt este complexat de cele 6 grupări MoO_4^{2-} deci combinația studiată este sarea unui heteropoliacid. Reținerea unei cantități de cobalt în rășina schimbătoare de ioni se explică prin descompunerea parțială a heteropolicominației în rășină. Lipsa schimbului izotopic dă deasemenea indicații și despre stabilitatea heteropolianionului. Cercetarea altor heteropoliacizi a arătat [10] că schimbul izotopic depinde de natura heteropolianionului, fiind cu atît mai redus, cu cît acesta este mai stabil. Rezultă că heteropolianionul 6-molibdocobaltic este deosebit de stabil în soluție apoasă. Absența unui schimb izotopic ne permite să tragem concluzii și asupra naturii legăturilor dintre atomul central de cobalt și adenții molindeinci; aceste legături, care fără îndoială se fac prin intermediul atomilor de oxigen, sînt covalente. Aceasta e în acord și cu observația lui P. R a y și colab. [8] care au arătat că 6-molibdocobaltiatul este diamagnetic, deci cobaltul nu are electroni neînperchiați. În consecință coordinarea se face prin electroni d^{2sp^3} (octaedric). Pentru justificarea celor afirmate redăm tabelul 2 comparativ cu rezultatele schimbului izotopic între unele combinații complexe de cobalt și ionul de Co^{2+} . Caracterul legăturii atom central-adend a fost stabilit prin determinarea suscepti-

bilității magnetice. Tabelul e concludent în ce privește stabilitatea și natura legăturilor din 6-molibdocobaltiat, care după cum se vede, este una dintre cele mai stabile combinații complexe de cobalt.

CONCLUZII

1. În lucrarea de față s-a confirmat reproductibilitatea sintezelor 6-molibdocobaltiatului de amoniu, descrise în literatură.

2. S-a studiat schimbul izotopic între 6-molibdocobaltiatul de amoniu $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6[\text{Co}(\text{MoO}_4)_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și ionul de cobalt bivalent $^{60}\text{Co}^{2+}$ în mediu omogen și s-a stabilit:

- existența anionului 6-molibdocobaltic în soluție.
- stabilitatea remarcabilă a acestui anion (în soluție apoasă).
- caracterul covalent al legăturii atom central-adend.

Tabelul 1

Cercetarea schimbului izotopic $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_6]^{3-}$ și $^{60}\text{Co}^{2+}$

| Timp de schimb zile | Activitatea precipitatului în imp/min. | | | Fond cosmic imp/min. | Activitate soluție inițială imp/min. | Activitate precipitat (corectat) imp/min. | Schimb % |
|---------------------|--|-----|-------|----------------------|--------------------------------------|---|----------|
| | I | II | Medie | | | | |
| 0,5 | 72 | 66 | 69 | 57 | 3868 | 12 | 0,31 |
| 1 | 73 | 71 | 72 | 61 | 3852 | 11 | 0,28 |
| 6 | 82 | 78 | 80 | 69 | 3850 | 11 | 0,28 |
| 186 | 104 | 103 | 104 | 56 | 3876 | 48 | 1,23 |
| 311 | 94 | 98 | 96 | 46 | 3912 | 50 | 1,53 |

Tabelul 2

Compararea gradului de schimb izotopic la diferiți coplexi de cobalt

| Combinația | Timp de schimb | Gradul de schimb % | Caracterul legăturii | Literatură |
|--|----------------|--------------------|-----------------------|------------|
| Co^{2+} - Co bis(salicilaldehidă) | 40 sec. | 100 | ionică | [11] |
| Co^{2+} - Co bis(acetilacetona) | 50 sec. | 92 | ionică | [12] |
| Co^{2+} - Co bis(salicilaldoxină) | 60 min. | 14 | în mare măsură ionică | [13] |
| Co^{2+} - $(\text{Co en})_3\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 24 ore | 1,6 | covalentă | [14] |
| Co^{3+} - Co tris(α -nitrozo- β -naftol) | 90 ore | 13,7 | covalență | [15] |
| Co^{3+} - Co tris (acetilacetona) | 21 zile | 14 | covalentă | [16] |
| Co^{2+} - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | 410 zile | 50 | covalentă | [17] |
| Co^{2+} - $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_6]^{-9}$ | 311 zile | 1,29 | covalentă | — |

BIBLIOGRAFIE

1. A. Rosenheim, „Abbeg's Handbuch der anorg. Chemie", Leipzig, 1920.
2. H. I. Emeléus, J. C. Anderson, *Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie*. Springer Verlag 1954.
3. G. Schultze, *Diss.* Göttingen 1862.
4. H. Markwald, *Diss.* Basel 1895.
5. A. Rosenheim, „Z. anorg. allg. Chem.", **96**, 139 (1916).
6. N. S. Kurnakow, „8. Kongr. russ. Naturf. Ärzte", C. 1890. I. 420.
7. Friedheim, Keller, Ber.", **39**, 4301 (1907).
8. P. Ray, Bhaduri, Sarma, „J. Indian Chem. Soc.", **25**, 51 (1948).
9. Baker, Loev, Cuicheon, „J. Amer. Chem. Soc.", **72**, 2374 (1950).
10. R. Ripan, G. Marcu, „Stud. și cercet. Chimie (Cluj)", 2 (1959).
11. N. Bonner, Hunt, „J. Amer. Chem. Soc.", **74**, 1876 (1952).
12. Boos, Rosenblum, Woodbury, „J. Amer. Chem. Soc.", **73**, 5446 (1951).
13. Cottin, M., „Compt. rend.", **231**, 697 (1950).
14. P. Süe, G. Kayas, „J. chem. Phys.", **45**, 188 (1948).
15. J. Flagg, „J. Amer. Chem. Soc.", **63**, 557 (1941).
16. W. Lewis, C. Coryell, „J. Irvine, „J. Chem. Soc. suppl.", 386 (1949).
17. West, „Nature", **162**, 122 (1950).
18. West, „J. Chem. Soc.", 3155 (1952).

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУР НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ (VIII)

Исследование изотопного обмена между кобальтомолибдатами и ионами Co^{2+} , мечеными радиоактивным кобальтом-60

(Краткое содержание)

В настоящей работе после изложения данных в подтверждение воспроизводимости синтезов 6-молибдокобальтиатов аммония, описанных в литературе, исследуется степень изотопного обмена во времени. Обмен осуществлен между ионами $[Co(MoO_4)_6]^{2-}$ и Co^{2+} , последний будучи мечен радиоактивным кобальтом-60 в однородной среде. По истечении определенного срока из системы был извлечен комплекс путем осаждения в виде серебряной соли. Распределение радиоактивности позволило установить крайне низкий изотопный обмен, достигающий 1,53% по истечении 311 дней. Это обстоятельство позволило выявить, во-первых, существование 6-молибдокобальтового аниона, а также — исключительную стабильность указанного аниона в водном растворе. Во-вторых, доказывается ковалентный характер связи центральный атом-адденд.

ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES COMBINAISONS INORGANIQUES A L'AIDE DES ISOTOPES RADIOACTIFS (VIII)

Examen de l'échange isotopique entre des cobaltomolybdates et l'ion Co^{2+} marqué au cobalt radioactif H-60

(Résumé)

Après avoir confirmé la reproductibilité des synthèses du 6-molybdocobaltate d'ammonium décrites dans la littérature, on a étudié dans le présent article le degré d'échange isotopique dans le temps. L'échange a été effectué entre les ions de $Co(MoO_4)_6^{9-}$ et Co^{2+} , ce dernier étant marqué au cobalt radioactif-60, en milieu homogène. Après un temps déterminé on a retiré le complexe du système par précipitation sous la forme de sel d'argent. D'après la répartition de la radioactivité on a constaté que l'échange isotopique est extrêmement réduit, atteignant 1,53% après 311 jours. Ce fait prouve en premier lieu l'existence de l'anion 6-molybdocobaltique, ainsi que la stabilité remarquable de cet anion en solution aqueuse. En second lieu, le caractère covalent de la liaison atome central-addent se trouve démontré.

CERCETĂRI ASUPRA COBALTOWOLFRAMAȚILOR CU AJUTORUL COBALTULUI RADIOACTIV Co^{60}

REAȚII DE INTERCONVERSIUNE. SCHIMB IZOTOPIC

de

IONEL HAIDUC, student anul V

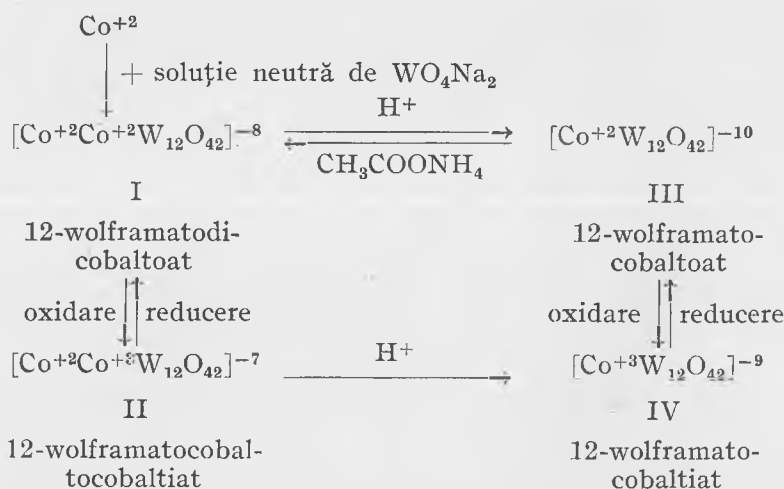
Conducător științific : GHEORGHE MARCU, șef de lucrări

În chimia anorganică sînt mult studiați heteropoliacizii și sărurile lor, o clasă de combinații complexe de un tip aparte, al cărui specific constă în faptul că grupele coordonate sînt condensate, formînd o rețea policiclică [25]. Heteropolicominațiile pot avea ca atom central fie un metaloid (bor, siliciu, germaniu, fosfor, arsen etc.), fie un metal (crom, aluminiu cobalt etc.), iar grupele coordonate sînt resturi ale unor acizi slabi, în speță acidul molibdenic sau wolframic, care au capacitatea de a se condensa.

Heteropoliacizii cu atom central metalic, deși sînt cunoscuți încă de Rosenheim [1, 2], sînt relativ puțin studiați. Se pare că în ultimii ani interesul față de această clasă de combinații a crescut din nou, în special datorită lucrărilor lui Baker și colaboratorii [3—6].

În cadrul catedrei de chimie anorganică și analitică a Facultății de chimie a Universității din Cluj, sub conducerea Acad. Prof. R. Ripan, se fac cercetări sistematice în domeniul heteropoliacizilor. În cadrul acestor preocupări s-a studiat într-o lucrare anterioară de cerc științific [7], schimbul izotopic între cobaltimolibdați $[\text{Co}^{+3}(\text{MoO}_4)_6]^{-9}$ și ionul Co^{+2} marcat cu cobalt radioactiv $\text{Co}^* 60$. În lucrarea de față prezentăm rezultatele studiului cobaltowolframaților cu ajutorul cobaltului radioactiv.

Deși în clasa heteropoliacizilor se fac cercetări numeroase, pe de o parte, iar combinațiile complexe ale cobaltului sînt relativ bine studiate, pe de altă parte, pînă în 1956 nu au fost cunoscute combinații complexe cobalto-wolframic. Baker și McCutcheon [6] au descris metodele de preparare și proprietățile a patru anioni cobalto- și cobaltiwolframici și relațiile dintre ei, redate de schema următoare :



Anionul I se obține ușor, prin fierberea unei soluții de *acetat* de cobalt cu wolframat de sodiu, la pH neutru. Au fost obținute mai multe săruri ale acestor acizi, iar pentru anionii III și IV s-au preparat și acizii liberi.

Un studiu röntgenografic [6] a arătat că în anionii I și II ambii atomi de cobalt au numărul de coordinare 6, fiind înconjurați octaedric de 6 atomi de oxigen.

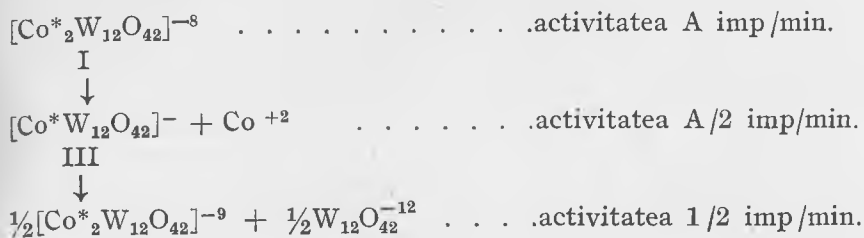
În 1957 cercetătorii japonezi Shimura și Tsuchida [8] au studiat spectrele de absorbție în vizibil ale acestor compuși, afirmând că în anionii I și II cei doi atomi de cobalt sînt neechivalenți din punct de vedere structural, unul fiind înconjurat octaedric de șase atomi de oxigen și propun formulele: $[\text{Co}^{+2}\text{O}_4(\text{W}_{12}\text{O}_{32})\text{Co}^{+2}]^{-8}$ și $[\text{Co}^{+3}\text{O}_4(\text{W}_{12}\text{O}_{32})\text{Co}^{+2}\text{O}_6]^{-7}$. În anionii III și IV atomul de cobalt este înconjurat tetraedric de patru atomi de oxigen, formulele fiind: $[\text{Co}^{+2}\text{O}_4(\text{W}_{12}\text{O}_{36})]^{-10}$ și $[\text{Co}^{+3}\text{O}_4(\text{W}_{12}\text{O}_{32})]^{-9}$.

În afară de cele două lucrări citate [6, 8], în literatură nu mai există nici o altă lucrare despre aceste combinații. De aceea am considerat că nu ar fi lipsită de interes folosirea izotopilor radioactivi la cercetarea cobalto-wolframaților, mai ales că în alte cazuri s-au obținut rezultate interesante [9-14, 7], pe această cale.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Prima problemă urmărită a fost *interconversiunea anionilor I și III*. Dacă în anionul I cobaltul este marcat cu izotop radioactiv ^{60}Co , prin transformarea sa în anionul III, datorită reducerii la jumătate a conținutului în cobalt și activitatea preparatului se reduce la jumătate. Transformarea inversă, a anionului III în anionul I se face nu prin adăugarea ionului Co^{+2} la anionul III, ci prin eliminarea de wolframat din acesta, prin refacerea raportului $\text{Co} : \text{W} = 2 : 12$; cantitatea de cobalt din complex rămîne deci constantă și la fel activitatea preparatului radioactiv.

S-a urmărit schema următoare :



Modul de lucru. S-a sintetizat anionul I marcat cu cobalt radioactiv. Întrucît această sinteză decurge numai cu acetat de cobalt, am preparat acetat de cobalt radioactiv, prin schimb izotopic între acetat de cobalt astfel marcat, fără separare de azotat, s-a folosit în sinteza anionului I, după metoda lui B a k e r [6]. Am filtrat soluția obținută și pe o probă (volum bine determinat) am precipitat anionul I sub forma sării de Ba și am măsurat activitatea precipitatului. Alte probe (același volum) au fost tratate cu diferiți acizi, iar anionul III care s-a format l-am precipitat cu cationul Hg_2^{+2} și am măsurat activitatea precipitatului. Activitățile au fost măsurate la un contor nuclear tip TESLA BM 353, cu tub G.M. tip IS-10. Rezultatele sînt redade în tabela 1.

Tabela 1

Transformarea anionilor I – III

| Nr. | Acid folosit | Precipitare | A imp/min | A/2 | | Observații |
|-----|------------------------|--------------|--------------|-------|-------|----------------|
| | | | | calc. | găsit | |
| 1 | HClO ₄ | imediată | 329 | 165 | 184 | reaç. incompl. |
| 2 | HClO ₄ | după 5 min. | 329 | 165 | 171 | reaç. completă |
| 3 | HNO ₃ conc. | imediată | 329 | 165 | 144 | descompunere ? |
| 4 | acetic conc. | după 1/2 oră | 329 | 165 | 196 | reaç. incompl. |

În tabelă se dau numai valorile medii pentru mai multe serii de determinări, în imp/min/ml.

După cum se vede acidul percloric este cel mai bun pentru transformarea anionului I în anionul III. S-a urmărit și acțiunea acizilor clorhidric și sulfuric, dar la precipitare cu Hg_2^{+2} s-au format cantități foarte mari de săruri mercurioase, care au făcut imposibilă determinarea activității precipitatului.

A fost urmărită de asemenea reacția inversă. Trecerea de la anionul III la anionul I s-a realizat după metoda lui B a k e r, cu ajutorul acetatului de amoniu. Din tabela 2 se vede că activitățile rămîn practic constante, transformarea făcîndu-se cu eliminarea wolframului.

Tabela 2

Transformarea anionilor III — I

| Nr. | Activitatea combinației I | Activitatea combinației III |
|-----|---------------------------|-----------------------------|
| 1 | 168 imp/min/ml | 165 imp/min/ml |
| 2 | 171 imp/min/ml | 167 imp/min/ml |
| 3 | 178 imp/min/ml | 174 imp/min/ml |
| 4 | 168 imp/min/ml | 169 imp/min/ml |

Prin urmare schema de interconversiune a anionilor I—III urmărită cu ajutorul cobaltului radioactiv este confirmată.

2. În continuarea studiului am cercetat *schimbul izotopic între anionii cobalto-wolframici și ionul Co^{+2}* .

În cazul anionului I schimbul izotopic a urmărit mai multe scopuri : în primul rând a verifica dacă ambii atomi de cobalt sînt atomi centrali sau unul dintre ei se află în sfera exterioară a complexului, combinația putînd fi un cobalto-wolframat de cobalt. Punerea problemei în acest mod era justificată de faptul că anionii I și II, tratați cu acizi trec foarte ușor în anionii III, respectiv IV, iar încercarea de a prepara acizii liberi, cores-punzători anionilor I și II nu reușește, cu schimbători de ioni, jumătate din conținutul în cobalt fiind reținut în rășină, cu formarea anionilor II, respectiv IV. În al doilea rând, schimbul izotopic putea să ne dea informații asupra naturii legăturilor dintre atomul central și adenții wolframici, știut fiind că în cazul legăturii covalente schimbul nu are loc decît în măsură redusă ; în cazul unor legături ionice sau ion-dipol, schimbul se produce rapid [15, 16]. Acest lucru este bine stabilit în cazul combinațiilor complex ale cobaltului [17—24]. În al treilea rând, din alura curbei de schimb izo-topic se pot trage concluzii despre echivalența sau neechivalența celor doi atomi de cobalt. Dacă se reprezintă grafici $\log \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}} \right)$ în funcție de timp (x fiind activitatea compusului separat după timpul de schimb, iar x_{∞} activitatea acestuia la echilibru), se obține o linie dreaptă dacă cei doi atomi sînt echivalenți, sau o linie frîntă dacă sînt neechi-valenți [16].

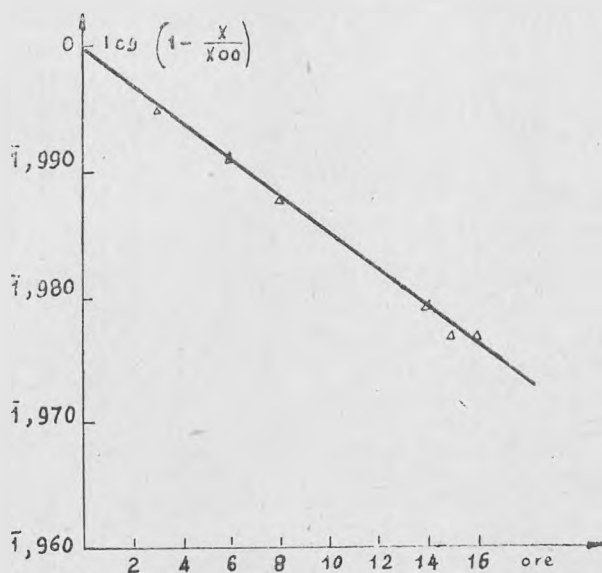
Referitor la anionul III schimbul izotopic ne putea furniza date asupra naturii legăturilor dintre atomul central și adenzi.

Modul de lucru. Soluția sării de amoniu a heteropolianionului a fost lăsată în contact, un timp anumit, cu o soluție de Co^{2+} marcat cu cobalt radioactiv. Apoi s-a separat heteropolicombinația prin precipitare sub forma sării de bariu (anionul I) sau mercur monovalent (anionul III) și s-a măsurat activitatea x a precipitatului. Din soluția marcată de Co^{2+} s-a obținut un etalon, prin evaporarea a 1 ml soluție pe o placă specială de aluminiu, la o lampă infraroșie și s-a măsurat activitatea. Astfel s-a aflat activitatea specifică a soluției inițiale.

Schimb izotopic $[\text{Co}^{+2}\text{Co}^{+2}(\text{W}_{12}\text{O}_{42})]^{-8} - \text{Co}^{+2}$

Tabela 3

| Nr. | Timp ore | activitate precipitat x | Activitate soluți. iniț. $2x_{\infty}$ | $\log \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}} \right)$ | Schimb % |
|-----|----------|---------------------------|--|--|----------|
| 1 | 3 | 11 imp/min | 2232 imp/min | 1,99510 | 0,48 |
| 2 | 6 | 22 .. | 2232 .. | 1,99132 | 0,97 |
| 3 | 8 | 31 .. | 2232 .. | 1,98777 | 1,16 |
| 4 | 14 | 52 .. | 2232 .. | 1,97928 | 2,29 |
| 5 | 15 | 58 .. | 2232 .. | 1,97683 | 2,55 |
| 6 | 17 | 58 .. | 2232 .. | 1,97683 | 2,55 |



Pentru anionul I rezultatele sînt redată în tabela 3 și sînt reprezentate în fig. 1.

Prin extrapolare, din fig. 1 se calculează pentru anionul I un timp de semischimb de cca 203 ore.

După cum se vede din tabela 1 rezultă că în soluție practic nu are loc un schimb izotopic, decît în măsură foarte redusă, ceea ce demonstrează că :

— ambii atomi de cobalt fac parte din sfera interioară a combinației complexe ;

— legăturile dintre atomii centrali și adenzi sînt legături de tip covalent ;

— liniaritatea curbei pare a indica echivalența celor doi atomi de cobalt. Totuși aceasta nu este o dovadă suficientă, datorită faptului că schimbul este foarte redus.

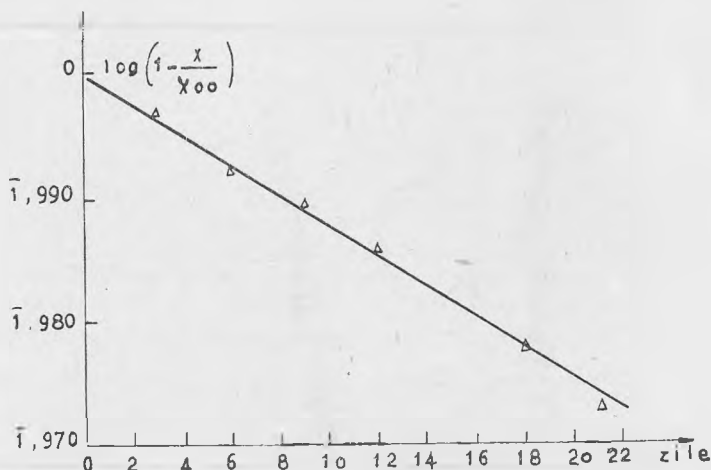
Înseamnă că comportarea anionului I la trecerea prin rășini schimbătoare de ioni se datorește descompunerii acestuia de către ioni de hidrogen care saturează rășina, formându-se anionul III.

Pentru anionul III rezultatele sînt redată în tabela 4 și fig. 2.

Tabela 4

Schimb izotopic $[\text{Co}^{+2}(\text{W}_{12}\text{O}_{42})]^{-10} - \text{Co}^{+2}$

| Nr. | Timp zile | Activitate precipitat x | Activitate soluț. inf. $2x_{\infty}$ | $\log \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}} \right)$ | Schimb % |
|-----|-----------|---------------------------|--------------------------------------|--|----------|
| 1 | 3 | 4 imp/min | 587 | $\bar{1},99703$ | 0,68 |
| 2 | 6 | 10 „ | 587 | $\bar{1},99254$ | 1,70 |
| 3 | 9 | 14 „ | 587 | $\bar{1},98951$ | 2,38 |
| 4 | 12 | 20 „ | 587 | $\bar{1},98494$ | 3,41 |
| 5 | 18 | 29 „ | 587 | $\bar{1},97799$ | 4,93 |
| 6 | 21 | 35 „ | 587 | $\bar{1},97330$ | 5,95 |



Prin extrapolare se calculează un timp de semischimb de cca 245 zile.

După cum rezultă din tabela 4, are loc un schimb izotopic foarte redus, ceea ce indică natura covalentă a legăturilor din complex.

Comparînd timpul de semischimb al anionului I și III, constatăm diferențe mari: în anionul I (care are doi atomi de cobalt) schimbul se face mai rapid decît în anionul III (cu un singur atom de cobalt), ceea ce se poate explica prin diferențe de stabilitate. Aceasta ar putea fi cauzată și de neechivalența structurală a celor doi atomi de cobalt în anionul I; deși ambii sînt covalent legați, unul din ei este mai „accesibil”, putînd schimba mai ușor. De aceea nu putem preciza dacă atomii de cobalt din anionul I sînt echivalenți sau nu.

CONCLUZII

1. S-a sintetizat pentru prima dată 12-wolframato-dicobaltoatul marcat cu cobalt radioactiv.
2. S-au urmărit reacțiile de interconversiune ale anionilor
2. S-au urmărit reacțiile de interconversiune ale anionilor $[\text{Co}^{+2}\text{Co}^{+2}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{-8}$ și $[\text{Co}^{+2}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{-10}$, cu ajutorul cobaltului radioactiv, confirmându-se schema descrisă în literatură.
3. S-a studiat schimbul izotopic între anionul $[\text{Co}^{+2}\text{Co}^{+2}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{-8}$ și Co^{*+2} , din care rezultă :
 - a) — ambii atomi de cobalt fac parte din sfera interioară a combinației complexe
 - b) — legăturile dintre atomii centrali de cobalt și adenzi wolframici sînt legături de tip covalent.
4. S-a studiat schimbul izotopic între anionul $[\text{Co}^{+2}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{-10}$ și Co^{*+2} constatîndu-se că legăturile dintre atomul central de cobalt și adenzi sînt de tip covalent.

*Laboratorul de radiochimie
Cercul studențesc de chimie anorganică
„G. Șpacu”*

BIBLIOGRAFIE

- 1 A. Rosenheim, „Abbeg's Handb. Anorg. Chemie”, Leipzig, 1920.
- 2 A. Rosenheim, „Z. anorg. allg. Chem.” **96**, 139, 1916.
- 3 L. C. W. Baker, G. A. Gallagher Mc P., „J. Cutcheon T. Amer. Chem. Soc.” **75**, 2439, 1953.
- 4 L. C. W. Baker, G. Foster, F. Scholnik, P., „J. Mc Cutcheon T. Amer. Chem. Soc.”, **77**, 2136, 1955.
- 5 C. W. Wolfe, M. L. Block, L. C. W. Baker, „J. Amer. Chem. Soc.”. **77**, 2200, 1955.
- 6 L. C. W. Baker, P., „J. Mc Cutcheon T. Amer. Chem. Soc.” **78**, 4503, 1956.
- 7 I. Haiduc, Comunicare prezentată la a 3-a Conferință pe țară a cercurilor științifice studențești. Timișoara, aprilie 1958.
- 8 Y. Shimura, R. Tsuchida, „Bull. Soc. Japan” **30**, 502, 1957.
- 9 R. Ripan, G. Marcu. Lucrările Conferinței a 2-a internaționale Geneva, 1958, 15/P/1296.
- 10 R. Ripan, G. Marcu, „Stud. cercet. chimie (Cluj)”, nr. 1, 1959.
- 11 R. Ripan, G. Marcu, V. Neagu, „Stud. cercet. chimie (Cluj)”, nr. 1, 1959.
- 12 R. Ripan, G. Marcu, Comunicare prezentată la Congr. VIII Mendeleev, Moscova, aprilie 1959.
- 13 R. Ripan, G. Marcu, Comunicare la sesiunea științifică a Univ. „Babeș-Bolyai” din Cluj, mai 1959.
- 14 R. Ripan, G. Marcu, idem.
- 15 P. Daudel, *La radioactivité au service de la chimie*. Paris, 1955.
- 16 A. C. Wahl, *Radioactivity applied to chemistry*. New York, 1951.
- 17 N. Bonner, J. Hunt, „J. Amer. Chem. Soc.” **74**, 1876, 1952.
- 18 Boos R., Rosenblum G., Woodbury D., „J. Amer. Chem. Soc.” **73**, 5446, 9151.
- 19 M. Cottin, „Compt. rend.” **231**, 697, 1950.
- 20 J. Flagg, „J. Amer. Chem. Soc.” **63**, 557, 1941.
- 21 W. Lewis, C. Coryell, J. Irvine, „J. Chem. Soc.” suppl. 386, 1949.
- 22 P. Süe, G. Kayas, „J. Chim. Phys.” **45**, 188, 1948.
- 23 B. West, „Nature” **162**, 122, 1950.
- 24 B. West, „J. Chem. Soc.” 3115, 1952.
- 25 I. Haiduc, „Revista de chimie” **10**, 168, 1959.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТОВОЛЬФРАМАТОВ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНОГО КОБАЛЬТА

(Краткое содержание)

В целях наблюдения некоторых реакций кобальтовых гетерополиоксидов был осуществлен синтез 12-вольфраматодикообальтата, меченного радиоактивным кобальтом Co^{60} на основе реакции изотопного обмена между азотнокислым радиоактивным кобальтом и уксуснокислым кобальтом, примененным далее в синтезе. При помощи меченного препарата изучалась реакция взаимоконверсии одно- и двухкобальтовых гетерополианионов, в связи с чем подтвердилась схема, описанная в литературе.

В результате изучения изотопного обмена между анионом $(Co^{2+}Co^{2+}W_{12}O_{42})^{8-}$ и ионом Co^{2+} , меченным радиоактивным кобальтом, установлено что оба кобальта входят в состав внутренней сферы комплекса. Отсутствие значительного изотопного обмена указывает на то, что связи между вольфрамовыми аддендами и центральными атомами кобальта являются связями ковалентного типа.

В результате изучения изотопного обмена между анионом $(Co^{2+}W_{12}O_{42})^{10-}$ и ионом Co^{2+} , меченным радиоактивным кобальтом, и ввиду отсутствия значительного изотопного обмена установлено, что и в последнем комплексе связи между центральным атомом кобальта и вольфрамовыми аддендами являются ковалентными связями.

INVESTIGATION ABOUT TUNGSTEN-COBALTATE WITH THE HELP OF RADIO-ACTIVE COBALT

(Summary)

With the object of following some cobalt heteropolyacid reactions 12 tungsten-dicobaltate marked with radio-active cobalt Co^{60} was synthesized, relied on the isotopic change between the nitrogenous radio-active cobalt and the acetate of cobalt used afterwards in synthesis.

By means of the marked preparation the interconversion reaction of the mono and dicobalt heteropolyanion thus confirming the scheme described in current chemical literature.

Studying the isotopic change between anion $(Co^{2+}Co^{2+}W_{12}O_{42})^{8-}$ and ion Co^{2+} marked with radio-active cobalt, it was established that both cobalt atoms are part of the inner sphere of a complex. Because of the absence of an important isotopic change one can find that the links between the tungsten co-ordinative groups and the central cobalt atoms are links of co-valent types.

Studying the isotopic change between anion $(Co^{2+}W_{12}O_{42})^{10-}$ and Co^{2+} marked with radio-active cobalt, because of the absence of a considerable isotopic change, follows that in the complex the links between the cobalt central atom and the tungsten co-ordinative groups are co-valent links.

A PERJÓDSAV ÚJ KOBALT-(III) AMIN-SZÁRMAZÉKAI (V)

SOOS ILONA, VÁRHELYI CSABA és TREIBER JÁNOS

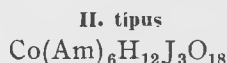
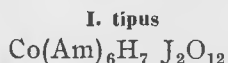
A Babeş-Bolyai Tudományegyetem 1960. április 21–23-i tudományos ülészakán felolvasott közlemény

A luteo-típusú, háromvegyértékű kobalt komplexionok és a perjódsav kölcsönhatását tanulmányozva megállapíthatjuk, hogy a vegyfolyamat során keletkező termékek összetétele nagy mértékben függ a közeg pH-jától, valamint a komponensek koncentrációjától [4].

Kb. 1,5 – 5 pH tartományban olyan termékek keletkeznek, melyekben a J/Co arány egyenlő kettővel (I. típus).

Ha a pH értéke kisebb, mint 1,5, nagy perjódsav-fölösleg esetén gyakran olyan termékek keletkeznek, melyekben a J/Co arány egyenlő 3-mal (II. típus).

Az I. és II. típusú vegyületek is jól meghatározott összetételű, kristályos termékek. Brutto képletük a következő:



Mindkét brutto-képlet egy-egy strukturizomér-párnak felel meg, és pedig:

az I. típusnál: $[\text{Co}(\text{Am})_6]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$ (savaddíciós típusú szuperkomplex-vegyület);

$[\text{Co}(\text{Am})_6]\text{HJ}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (savanyú dimezoperjodát);

a II. típusnál: $[\text{Co}(\text{Am})_6]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot 2\text{H}_5\text{JO}_6$ (savaddíciós típusú szuperkomplex-vegyület);

$[\text{Co}(\text{Am})_6](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (metaperjodát).

Am = NH_3 , 1/2 en, H_2O stb.

A vízmolekulák szerepét e vegyületekben mindezekig nem sikerült tisztázni, mert a vegyületek nagyrésze melegítésre elbomlik még a vízmolekulák lehasadása előtt. Bizonyos eredmények várhatók e tekintetben az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok alapján.

A savaddíciós típusú szuperkomplex vegyületek létezése nem kizárt dolog, mert a hexamin- és monoacido-pentamin-típusú oxisavakkal és haloidsavakkal képezett komplexsók között számos ilyen példát találunk (pl. H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 stb. savakkal képezett savaddíciós termékek).

A savaddíciós szuperkomplexek többnyire már vízzel, alkohollal való mosás során is elbomlanak. Az I. típusú perjodátok vízzel szemben eléggé állandó vegyületek, a II. típusúak víz hatására már könnyebben bomlanak.

E viselkedésből arra lehetne következtetni, hogy az I. típusú vegyületeknek inkább a dimezoperjodát-képlet felel meg. E feltevésnek viszont ellentmondanak a termogravimetriás méréseredmények. E vegyületek még a kristályvíz lehasadása előtt elbomlanak.

A II. típusú vegyületeket metaperjodátoknak tekintettük, mert egyesek közülük kristályvizük nagyrészt elvesztik, még a bomlási hőmérséklet elérése előtt [4].

E dolgozatban a következő új hexamin-típusú vegyületek előállításáról és néhány fizikai sajáttságáról számolunk be:

1. *cisz*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$
2. *cisz*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$
3. $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5. *transz*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$

Az előbbi közleményekben szereplő diacido-tetramin-kobalt- (III)-metaperjodátok sorát [1, 2, 3] a következő új vegyületekkel egészítettük ki:

6. *Cisz*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{JO}_4$
7. $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})_2]\text{JO}_4$
8. *transz*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{JO}_4$

A fenti vegyületek kémiai tulajdonságai megegyeznek az előbbi munkákban leírt vegyületek sajátágaival. 10–20%-os kénsavban vagy salétromsavban jól oldódnak. Oldatuk színe jellemző a kérdéses komplexkationra. Redukálószer (SO₂, hidrazin, hidroxilamin) redukálják, tömény kénsav hatására elbomlanak. Az etiléndiamin tartalmú komplexek bomlása tömény kénsav hatására robbanásszerű hevességgel megy végbe.

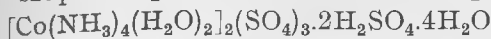
E vegyületek termogravimetriás vizsgálata azt mutatja, hogy legkevésbé állandóak a luteo-típusú perjodátok.

A diacido-tetramin metaperjodátok csak 140–150°C hőmérsékleten bomlanak el.

A kristálytani adatok közül a színt, a polichroizmust, a kettőstörést, a kristályalakot, a kristálméreteket, valamint a kristályrendszert határoztuk meg megközelítőleg. Utóbbit nem lehetett pontosan megállapítani, ui. a legtöbb kristály mérete csak 0,01 mm nagyságrendű, és emiatt nem tudtunk goniometriás méréseket végezni.

- 1, *Cisz*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$. (Mólsúly = 613,92)

A diakvo-tetramin-kobalti-sók a karbonato-tetramin-sókból hidrolízis útján keletkeznek. Semleges sóikon kívül ismeretes néhány savaddíciós szuperkomplex származékuk is, pl.



Valószínű, hogy az ortoperjódsav és a fent említett komplex-kation kölcsönhatása során szuperkomplex típusú vegyület keletkezik.

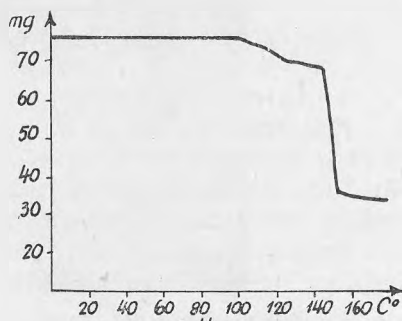
Előállítás. 2,6 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t (0,01 mól) (5) 40 ml vízben oldunk és 7 g H_5JO_6 (0,03 mól) 40 ml vízben való oldatával elegyítjük. Az elegy rövid idő múlva megzavarosodik és kristályos anyag válik ki belőle. A nyert terméket néhány óra múlva leszűrjük. Egy kevés vízzel és alkohollal mossuk. Hozam 5,6 g.

| Analízis eredmények. | Co | NH_3 | J |
|----------------------|------|---------------|-------|
| Számított érték : | 9,56 | 11,06 | 41,25 |
| Talált érték : | 9,70 | 11,25 | 40,93 |

Tulajdonságok: kis mértékben oldódó, vörös, kristályos anyag. Oldékonysága 22 C°-on $7,8 \cdot 10^{-4}$ grammól/lit. Fajsúlya = 2,60.

Amint az 1. számú termogramból látható, az anyag 100 C°-ig állandó, 100 C° felett vizet veszít, 150 C°-on elbomlik.

Kristálytani adatok. Finom, szabálytalan kristályszeremcsék halmaza. A kristályok átmérője különböző. Mikroszkóp alatt vöröses ibolya színű, gyengén kettőtörő anyag, polichroizmust nem mutat; kioltás, hasadás nem észlelhető. A vegyület geometriai konfigurációja valószínűleg cisz, mert a kiinduló anyagul használt dirozeoszulfátot karbonáto-sókból állítottuk elő. A cisz konfiguráció bizonyítására a terméket optikai antipódokra kellene bontani, de ez nem lehetséges, mert a dirozeosó bizonyos szimmetria-elemekkel rendelkezik.



1. ábra
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$
Termogramja

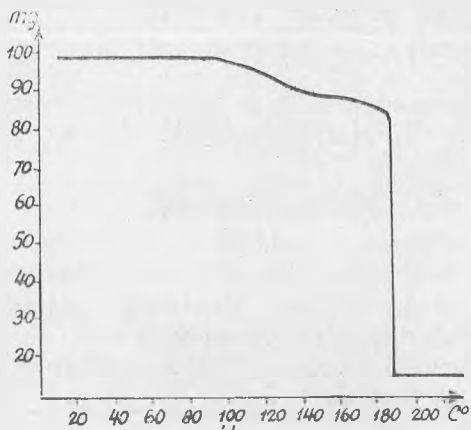
2- Cisz- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$. (Mólsúly = 667,87).

Ha a $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{NO}_3$ -ot savakban oldjuk, cisz- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -származékok keletkeznek [6]. E vegyületek általában vízben mind jól oldódnak a komplexkation hidrophil sajátságai miatt. A karbonáto-só és a perjódsav kölcsönhatása folytán savaddíciós típusú komplexvegyület keletkezik.

Előállítás. 3 g. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{NO}_3$ -ot (0,01m) feloldunk 60 ml vízben és 7 g H_5JO_6 (0,03 m) 15–20 ml-nyi oldatával elegyítjük. CO_2 -fejlődés észlelhető. Az oldatot kristályosító tálban két napig állani hagyjuk. A kiváló kristályokat leszűrjük és egy kevés vízzel mossuk. Hozam 3,5 g.

| Analíziseredmények. | Számított érték : | Co = 8,82, | J = 38,01 |
|---------------------|-------------------|------------|-----------|
| | Talált érték : | Co = 8,99, | J = 38,35 |

Tulajdonságok: sötét vörös, igen tömött, gömbszerű halmazok. Oldékonyságuk $8,85 \cdot 10^{-2}$ mól/l. Fajssúly = 2,53. Amint a 2. számú termogramból látható, a vegyület $90\text{ }^\circ\text{C}$ felett vizet veszít, majd $187\text{--}188\text{ }^\circ\text{C}$ -on robbanásszerű hevességgel bomlik el.



2. ábra
[Co(en)₂(H₂O)₂]H₂JO₆ · H₅JO₆ termogramja

Kristálytani adatok. Az 1–2 mm átmérőjű kristályhalmazok töredékei prizma alakúak, mikroszkóp alatt vöröses rózsaszínűek és erősen kettőtörésűek, vörös, gyengén rózsaszínű polichroizmust mutatnak. A kristályok kioltása egyenes, elég jól hasadnak hosszmenti irányban. Valószínűleg a négyzetes rendszerbe tartoznak.

Megjegyzés. Ugyanezt a terméket nyerjük, midőn transz-[Co(en)₂Cl₂]Cl-t fölös Ag₂O-dal $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ -on melegítünk 5–10 percig, majd lehülés után leszűrjük és a szűrletet fölös H₅JO₆-val kezeljük.

3. [Co(en)₃](JO₄)₃ · 6H₂O. (Mólsúly = 919,8).

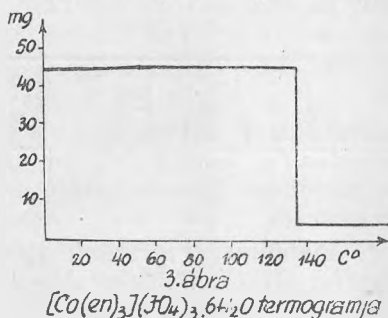
Előállítás. Feloldunk 4,25 g [Co(en)₃](NO₃)₃-ot (0,01 m) 30 ml vízben és 14 g H₅JO₆-ot (0,06 m) 25–30 ml vízben. A két oldat elegyítése után rövid idő múlva kristályos anyag kezd kiválni. Kb. 2 órai állás után vákuumban leszűrjük és levegőn szárítjuk.

Megjegyzés. A terméket nem szabad vízzel mosni, mert a mosás következtében részben elbomlik. Hozam 3,5 g.

Analíziseredmények. Számított érték: Co = 6,40, J = 41,39
Talált érték: Co = 6,38, J = 40,95

Tulajdonságok. Narancssárga, kristályos, csillogó termék. Oldékonysága $22\text{ }^\circ\text{C}$ -on 0,56 g/liter, ill. $6,42 \cdot 10^{-4}$ mól/liter. Fajssúlya = 2,70. A 3. számú termogramból látható, hogy a kérdéses vegyület $135\text{ }^\circ\text{C}$ -on robbanásszerűen elbomlik.

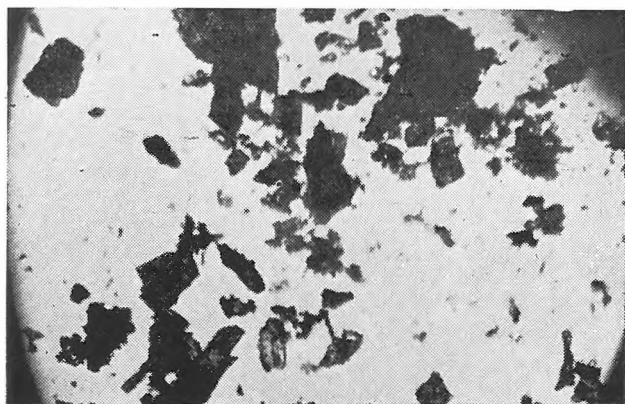
Kristálytani adatok. 0,02–0,03 mm hosszú, 0,005–0,01 mm széles, prizma alakú kristályokat képez, melyek igen gyakran sugárszerűen helyezkednek el, esetleg ikreket alkotnak. Mikroszkóp alatt halvány narancssárga színűek. A kristályok közepe sötétebb, mint a szélük. Gyenge, világossárga-narancssárga, polichroizmust és igen magas kettőtörést mutatnak. Kioltásuk egyenes, hasadásuk a hosszmenti



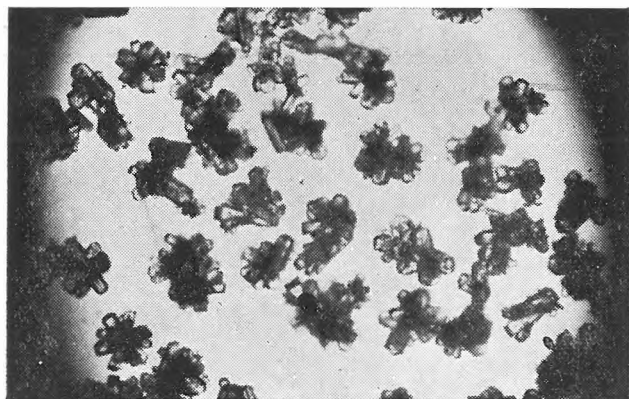
3. ábra
[Co(en)₃](JO₄)₃ · 6H₂O termogramja



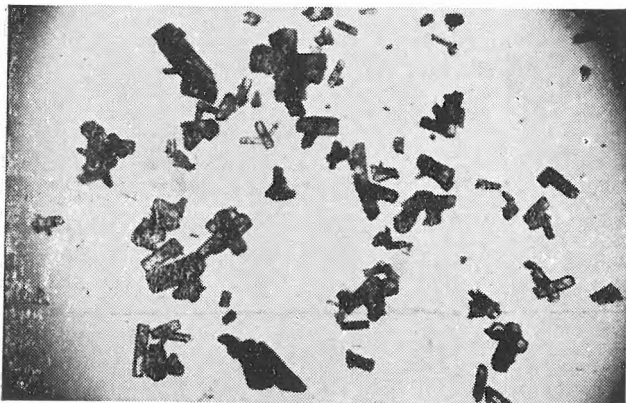
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})_2] \cdot \text{JO}_4$ (300 \times)



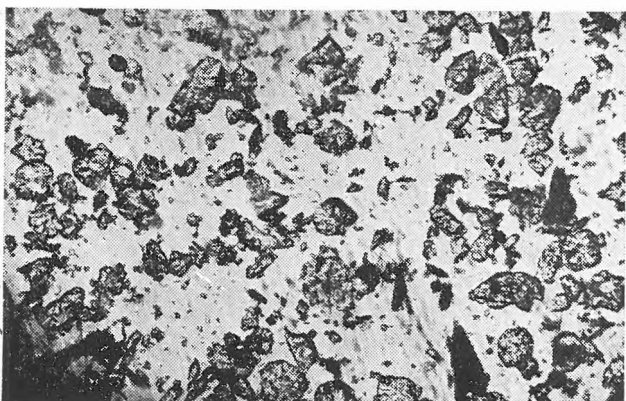
$\text{Cisz-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$ (30 \times)



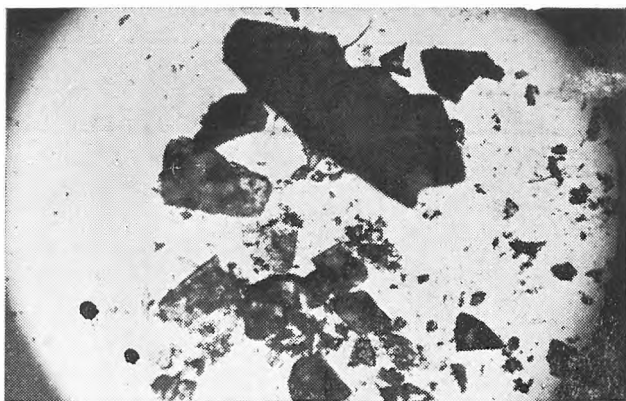
$[\text{Co}(\text{en})_3](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16 \times)



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16x)



Transz- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$ (300x)



Cisz- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{JO}_4$ (10x)

irányban gyenge. A termék valószínűleg a rombos rendszerbe tartozó kristályokat képez.

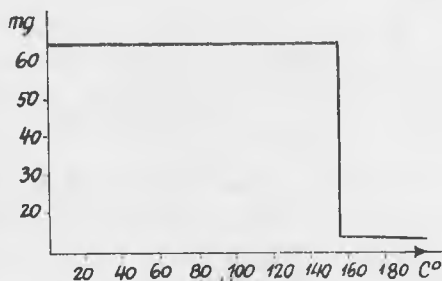
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Mólsúly = 842,97).

Előállítás. 9,5 g H_5JO_6 -ot (0,04 mól) feloldunk 20 ml vízben és állandó rázogatózás közben lassan hozzácepegtetjük 3,5 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ (0,01 mól) 40 ml vízben való oldatát. Rövid idő alatt rózsaszínű kristályok válnak ki, ezek 3–5 órai állás alatt megvörösznek. A terméket leszűrjük és mosás nélkül vakuumban megszáritjuk. Hozam 4,6 g.

| Analíziseredmények. | Co | NH_3 | J |
|---------------------|------|---------------|-------|
| Számított érték : | 6,99 | 10,10 | 45,18 |
| Talált érték : | 6,92 | 10,02 | 45,10 |

Tulajdonságok. Kis mértékben, oldódó, kristályos termék. Oldékonysága 22 °C-on $7,9 \cdot 10^{-4}$ gmól/liter. Fajsúlya = 2,68. Amint a 4. számú termogrammból látható, az anyag 155 °C-ig állandó.

Kristálytani adatok. Hosszabb és rövidebb prizmákból álló halmazok. Közepes átmérőjük 0,03–0,05 mm. A kristályok néha négyzetes, máskor hatszögű, vagy doma-alakúak. A mikroszkóp alatt barnás-vöröses színűek, kettőtörésük jelentős. Polichroizmust nem mutatnak. Ferde kioltásuk 7–22° között váltakozik. Jól hasadnak a hosszanti lapok irányában. A termék valószínűleg a monoklin rendszerben kristályosodik.



4. ábra
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ termogramja

5. Transz- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$.

A dietilén-diamin-diammin-kobaltisók közül a transz-sorozat tagjai nehezebben oldódnak vízben, mint a cisz-sók [7], ezért a H_5JO_6 -val való kölcsönhatás során valószínűbb a transz-sorozat perjodátjának előállítása tiszta kristályos állapotban.

Előállítás. 3,3 g transz- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}_3$ -ot (0,01 mól) feloldunk 50–60 ml vízben és 7 g kristályos perjódsavat (0,03 mól) és kevés alkoholt keverünk hozzá. Az elegyet másnapig állni hagyjuk, majd a kiváló világossárgakristályokat leszűrjük és egy kevés vízzel mossuk. Hozam 3,00 g.

| Analíziseredmények. | Co | NH_3 | J |
|---------------------|------|---------------|-------|
| Számított érték : | 8,85 | 5,11 | 38,12 |
| Talált érték : | 8,70 | 4,88 | 37,90 |

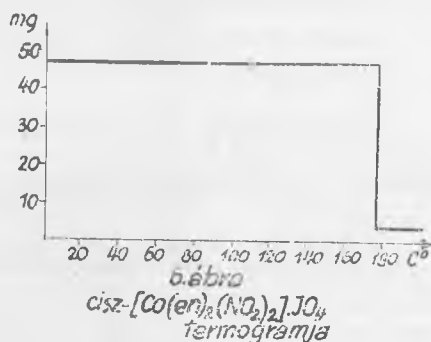
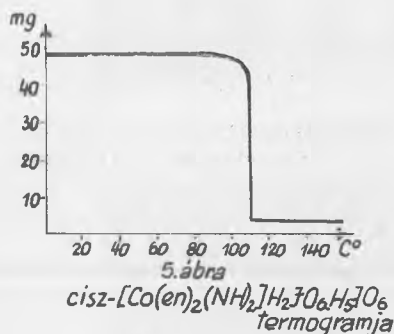
Tulajdonságok. Világossárga, vízben jól oldódó kristályos anyag. Tömény kénsav hevesen elbontja: jód, NH_3 és etiléndiamin keletkezik.

A vegyület termogravimetriás vizsgálata azt mutatja, hogy ez a vegyület csak 110 C°-ig állandó. Bomlása robbanásszerű hevességgel megy végbe (5. ábra).

6. Cisz-[Co(en)₂(NO₂)₂]JO₄. (Mólsúly 461,86).

Az en-flavo-sók általában vízben jól oldódó termékek, ezért számolhatunk azzal, hogy e vegyület perjódsvavas sója csak elég tömény oldatból választható le.

Előállítás. Feloldunk 5 g cisz-[Co(en)₂(NO₂)₂]NO₃-t (8) (0,015 mól) 150 ml vízben és hozzáadunk 5 g kristályos perjódsvavat (0,020–0,022 mol).



Kb. 2 nap múlva leszűrjük és egy kevés vízzel és alkohollal mossuk a jól fejlett kristályokat. Levegőn szárítjuk. Hozam 2 g.

Analiziseremények.

| | Co | J |
|------------------|-------|-------|
| Számított érték: | 12,76 | 27,48 |
| Talált érték: | 12,85 | 27,65 |

Tulajdonságok. A fejlett kristályok barna színűek, szétmorzsolva citromsárga színű port képeznek. Oldékonyság 22C°-on 6,61.10⁻³ mól/liter. Fajsúlya = 1,94.

Mint a 6. számú termogramból látható, a kérdéses vegyület kristályvizet nem tartalmaz, 178 C°-ig állandó vegyület. Ezen hőmérséklet fölött robbanásszerű hevességgel bomlik el.

Kristálytani adatok. A kristálytörmelékben romboéder lapok észlelhetők. Erősen kettőstörő, valószínűleg a rombos rendszerbe tartozó kristályokat képez. Kioltása egyenes, törése nem egységes. A kristályok kb. 1–2 mm hosszúak. Polichroizmusa gyenge.

7. [Co(en)₂(OH)₂]JO₄ (Mólsúly = 403,86).

A praeo- és violeo-kobalt (III)-sók alkálihidroxidok jelenlétében nagyon könnyen hidrolizálnak hidroxodi-en-komplexek képződése közben [9].

Az így keletkezett oldatokból KJO₄ hatására rosszul oldódó termék csapódik ki.

Előállítás. 2,9 g transz-[Co(en)₂Cl₂]Cl-1 feloldunk 100 ml vízben és 4,6 g KJO₄ (0,02 mól) és 2,2 g KOH (0,04 mól)-nak 50 ml vízben való oldatával elegyítjük.

Az eleinte zöld színű oldat megvörösödik és 10–15 perc múlva kristályok kezdenek kiválni belőle.

1–2 órai állás után a kristályokat leszűrjük, 3-szor vízzel kimossuk és levegőn szárítjuk. Hozam 3 g.

1–2 nap múlva a szűrletből újabb kristályok válnak ki. Ezek a kristályok sötétebb színűek, mint az először leváltak.

Analíziseredmények.

| | Co | J |
|-------------------|-------|-------|
| Számított érték : | 14,60 | 31,42 |
| Talált érték : | 14,56 | 31,44 |

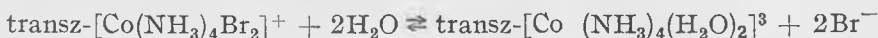
A violeo-sóból ugyanilyen kémiai összetételű vegyület keletkezik.

Tulajdonságok. Csillogó, rózsaszínű, lemezes kristályokat képez. Oldékonysága 22 C°-on 0,093 g/liter, illetve 2,65·10⁻⁴ mól/liter. Fajsúlya = 2,08. A 7. számú termogramból jól látható, hogy az anyag nem tartalmaz kristályvizet és 140 C° hőmérsékletig állandó, majd a hőmérséklet emelkedésével folytonosan veszít súlyából.

Kristálytani adatok. Hosszú, vékony prizmákat képez. A prizmák hosszúsága 0,05 mm, szélességük 0,01 mm. Mikroszkóp alatt nézve a színe sárga, nagy tömegben nézve viszont ibolya színű. Poilchroizmust mutat, a színe halványsárgából narancssárgába megy át. Kettőstörése gyenge, kioltása egyenes. Hosszmenti irányban gyengén hasad. Valószínűleg a rombos rendszerbe tartozó kristályokat képez.

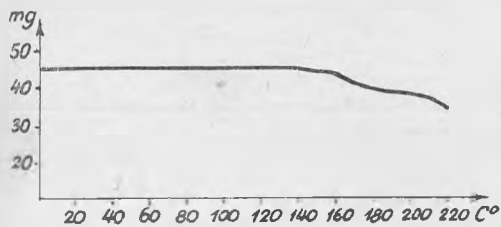
8. Transz- [Co(NH₃)₄Br₂]JO₄. (Mólsúlya = 477,8).

A dibromo-tetrammin-kobalt (III)-sók rendkívül könnyen hidratálódnak, amit a következő reakciógyenlettel lehet kifejezni :



Éppen ezért a perjodát-szintézis alatt keletkező terméket a reakciótérből rövid idő alatt el kell távolítani, mert ellenkező esetben elbomlik.

Előállítás. 3,6 g transz-[Co(NH₃)₄Br₂]Br-ot (10) (0,01 mól) szuszpendálunk 100 ml 0 C°-os vízben, és 7 g H₅JO₆ (0,03 mól) tömény vizes oldatával rázogatjuk. A kiváló kristályos terméket 2–3 perc múlva leszűrjük a vörös színű anyalúgról. Hozam 2,5 g.



7. ábra

[Co(en)₂(OH)₂]JO₄ termogramja

Analíziseredmények.

| | Co | NH ₃ | J |
|------------------|-------|-----------------|-------|
| Számított érték: | 12,33 | 14,26 | 26,56 |
| Talált érték : | 12,59 | 14,40 | 25,80 |

Tulajdonságok. Almazöld kristályokat képez. Nagyon bomlékony vegyület. Néhány nap alatt megbarnul, jód váli ki belőle.

Kristálytani adatok. Almazöld színű, prizma alakú kristályok halmozát képezi. A kristályok víz hatására elbomlanak.

Szervellen és analitikai kémiai tanszék

I R O D A L O M

1. R. Ripan-Várhelyi Cs. „Studii și Cercet. Chimie Cluj” **10**, 43, (1959).
2. R. Ripan-Várhelyi Cs. „Studii și Cercet. Chimie Cluj” **10**, 51 (1959).
3. Várhelyi Cs.—Kézsmárky M.—Borovszky E. „Studia Universitatis Babeș-Bolyai”, Cluj (1959).
4. Várhelyi Cs.—Kékeddy E.—Götz E. „Studii și Cercet. Chimie Cluj” **11**, 251, 6 (1960)
5. S. M. Jørgensen „Z. anorg. allg. Chem.” **2**, 279, (1892).
6. A. Werner. „Ber. dtsh. chem. Ges.” **40**, 262 (1907).
7. A. Werner—Braunlich—Rogovina—Kreutzer, „Liebigs Ann. Chem.” **351**, 65 (1907).
8. S. M. Jørgensen, „Z. anorg. allg. Chem.” **5**, 147, (1894).
9. A. A. Grinberg, *V vedenie v himiju kompleksnih sojegyinyenyii*, 280., „M. L.” (1952).
10. A. Werner-Wolfberg, „Ber. dtsh. chem. Ges.” **38**, 893 (1905).

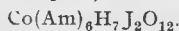
DERIVAȚII COBALȚ(III)-AMINICI AI ACIDULUI PERIODIC (V)

(Rezumat)

După cercetările efectuate autorii au constatat că acidul paraperiodic formează trei tipuri de combinații cu sărurile complexe hexamin-cobaltice în funcție de pH-ul, de raporturile molare și de concentrația absolută ai acidului paraperiodic.

Într-un interval de pH \approx 1,5–5 se formează combinații în care raportul J/Co este egal cu 2.

Compoziția brută a acestora este următoarea :



Formula aceasta brută corespunde la doi izomeri structurali :

I. $[\text{Co}(\text{Am})_6] \cdot \text{H}_2\text{JO}_4 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$. (Combinații supracomplexe).

II. $[\text{Co}(\text{Am})_6] \cdot \text{HJ}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Dimezoperiodați acizi, hidratați).

La un pH cu valoare mai scăzută, pH \approx 1, la concentrații mai mari de H_5JO_6 în multe cazuri se formează combinații în care raportul J/Co este egal cu 3.

Compoziția brută a acestora este următoarea : $\text{Co}(\text{Am})_6\text{H}_{12}\text{J}_3\text{O}_{18}$. Formula aceasta corespunde la doi izomeri structurali :

III. $[\text{Co}(\text{Am})_6] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot 2\text{H}_5\text{JO}_6$. (Combinații supracomplexe).

IV. $[\text{Co}(\text{Am})_6](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Metaperiodați hidratați). Am = NH_3 , $1/2$ en, H_2O

Rolul moleculelor de apă în aceste substanțe nu s-a putut elucidă pînă în prezent, deoarece majoritatea substanțelor se descompune la încălzire înainte de a elimina moleculele de apă legate. Examinările termogravimetrice și alte măsurători în mai multe cazuri pledează în favoarea formulelor structurale I și IV.

Rezultate pozitive în această problemă s-ar putea aștepta de la studiile spectroscopice infraroșii.

În lucrarea de față descriem următoarele combinații aparținind grupelor mai sus menționate :

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$
2. cis- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$
3. $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5. trans- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$

Combinațiile diacido-tetraminice cu acidul paraperiodic sau cu periodații alcalini formează numai metaperiodați.

Aceste combinații de obicei se cristalizează fără apă de cristalizare [1, 2, 3].

În această lucrare mai descriem următorii metaperiodați noi :

6. cis- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{JO}_4$
7. $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})_2]\text{JO}_4$
8. trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{JO}_4$

În afară de prepararea și analiza chimică a acestor substanțe s-au dat și unele date termogravimetrice, cristalografice și fizico-chimice.

КОБАЛЬТ(III)-АМИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИОДНОЙ КИСЛОТЫ (V)

(Краткое содержание)

В результате произведенных исследований устанавливается, что параиодная кислота образует 3 типа соединений с комплексными гексаминокобальтовыми солями в зависимости от pH, от молярных отношений и абсолютной концентрации кислоты.

Отношение J/Co в упомянутых соединениях равняется: 3 : 1, 2 : 1, 1 : 0,7.

В настоящей работе рассматриваются следующие новые соединения, принадлежащие к вышеупомянутым группам:

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$
2. cis — $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$
3. $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{JO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5. trans — $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$

Серия метaperиодатов диацидотетраминкобальтового ряда дополнена следующими новыми метaperиодатами:

6. cis — $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{JO}_4$
7. $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})_2] \cdot \text{JO}_4$
8. trans — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2] \cdot \text{JO}_4$

Помимо синтеза и химического анализа этих веществ приводятся также некоторые термogravиметрические, кристаллографические и физикохимические данные.

LES DÉRIVÉS COBALTE (III)-AMINIQUES DE L'ACIDE PERIODIQUE (V)

(Résumé)

Leurs recherches ont permis aux auteurs de constater que l'acide para-periodique forme trois types de combinaisons avec les sels complexes hexamine-cobaltiques : en fonction du pH, des rapports molaires et de la concentration absolue de l'acide.

Le rapport J/Co est, dans ces combinaisons : 3 : 1, 2 : 1, 1 : 0,7.

Dans le présent article on traite des nouvelles combinaisons suivantes, appartenant aux groupes mentionnés ci-dessus :

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$
2. $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$
3. $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{JO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{JO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$

La série des métaperiodates diacido-tétramine-cobaltiques a été complétée par les nouveaux métaperiodates suivants :

6. $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{JO}_4$
7. $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})_2] \cdot \text{JO}_4$
8. $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2] \cdot \text{JO}_4$

Outre la préparation et l'analyse chimique de ces substances, on a fourni certaines données thermogravimétriques, cristallographiques et physico-chimiques.

DERIVAȚII CROM(III)-AMINICI AI ACIDULUI PERIODIC

de

I. SOOS și CS. VÁRHELYI

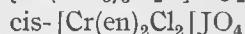
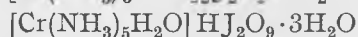
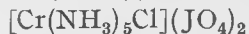
Comunicare preliminară prezentată la sesiunea științifică din 21–23 aprilie 1960 a Universității „Babeș-Bolyai” din Cluj

Cationii complecși crom(III)-aminici au factori energetici — rază termochimică, sarcină, etc. — aproape identici cu cei ai cobalt(III)-aminilor, totuși halogenații crom(III)-aminici au fost sintetizați în număr mult mai restrâns decât derivații corespunzători ai cobaltului, fapt care se explică prin potențialele redox normal ridicate ale sistemelor $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ în mediu acid, $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$, etc. față de sistemul $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ în mediu acid.

În soluție amoniacală și de hidroxid de potasiu potențialele redox normale au valori mai apropiate. Datorită acestui fapt condițiile sînt mai favorabile pentru formarea halogenaților crom(III)-aminici. În aceste condiții cationii crom(III)-aminici se descompun însă ușor. În urma acestui fenomen prepararea halogenaților crom-(III)-aminici se complică în mod considerabil.

Noi am început să studiem în mediu acid și alcalin interacțiunea acidului periodic cu sărurile: hexamin-, monoacido-pentamin- și diacido-tetramin-cromice.

În mediu acid în general nu am obținut periodați stabili, cristalini, deoarece soluția reagenților a devenit galbenă din cauza formării ionului CrO_4^{2-} . Din soluție alcalină și neutră însă am reușit să obținem cîțiva periodați labili, cristalini, și anume:



*Catedra de chimie anorganică
și analitică*

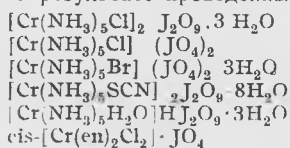
ХРОМ(III)-АМИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИОДНОЙ КИСЛОТЫ

(Краткое содержание)

Хром(III)-аминовые производные иодной кислоты не известны в литературе.

На основании энергетических факторов хром(III)-аминовых катионов и ионов иодной кислоты можно получить, в зависимости от pH, посредством реакций двойного обмена ряд периодатов, относительно трудно растворимых.

В результате проведенных исследований получены следующие новые соединения:



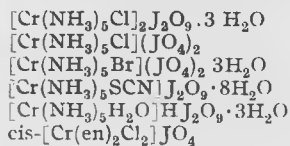
LES DÉRIVÉS CHROME (III)-AMINIQUES DE L'ACIDE PERIODIQUE

(Résumé)

Les dérivés chrome(III)-aminiques de l'acide periodique ne sont pas connus dans la littérature.

Sur la base des facteurs énergétiques des cations chrome(III)-aminiques et des ions periodiques, on peut préparer en fonction du pH, par des réactions de double échange, une série de periodates à solubilité relativement difficile.

Au cours des examens effectués on a obtenu les nouvelles combinaisons suivantes :



STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU DERIVAȚI DIFENILICI (III)

COMBINAȚII COMPLEXE ALE SĂRURILOR ANORGANICE CU p,p'-DIAMINO-DIFENIL-METAN

de

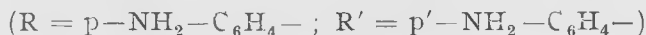
CONST. GH. MACAROVICI și A. DORUȚIU

În cadrul studiului asupra combinațiilor complexe cu derivați difenilici, alături de combinațiile complexe ale sărurilor acizilor organici cu benzidină [1, 2] și ale combinațiilor complexe obținute cu p,p'-diamino-dibenzil, -stilben și -tolan [3, 4, 5] am extins studiul și asupra combinațiilor complexe ale sărurilor anorganice cu p,p'-diamino-difenil-metan.

În nota de față se comunică primele rezultate obținute cu p,p'-diamino-difenilmetanul în comparație cu combinațiile complexe cu benzidină sintetizate de G. S p a c u [6] și cu celelalte combinații cu derivați amino-difenilici.

S-a lucrat mai ales cu halogenuri de Cu, Zn, Cd, Hg, Co și AgNO₃, sintetizându-se următoarele combinații :

| | | | |
|--|--------|---------------|---|
| CuCl ₂ .(R-CH ₂ -R') | (I) | microcristale | brune |
| CuBr ₂ .(R-CH ₂ -R') | (II) | „ | „ |
| AgNO ₃ .(R-CH ₂ -R') | (III) | microcristale | aciculare albe |
| ZnCl ₂ .(R-CH ₂ -R') | (IV) | „ | foarte slab galbene |
| ZnBr ₂ .(R-CH ₂ -R') | (V) | „ | galben-chamois |
| ZnJ ₂ .(R-CH ₂ -R') | (VI) | „ | prismatice galben-chamois |
| CdCl ₂ .(R-CH ₂ -R') | (VII) | „ | slab galbene |
| CdBr ₂ .(R-CH ₂ -R') | (VIII) | „ | „ „ |
| CdJ ₂ .(R-CH ₂ -R') | (IX) | microcristale | prismatice slab galbene |
| HgCl ₂ .(R-CH ₂ -R') | (X) | microcristale | aciculare prismatice incolore |
| HgBr ₂ .(R-CH ₂ -R') | (XI) | microcristale | aciculare slab galbene |
| HgJ ₂ .(R-CH ₂ -R') | (XII) | microcristale | prismatice maclate galbene |
| CoCl ₂ .(R-CH ₂ -R') | (XIII) | microcristale | aciculare (ca acele de brad) albastre. |



S-au mai obținut precipitate microcristaline cu p,p'-diamino-difenilmetan și cu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , CdSO_4 , pentru care încă analizele nu sînt concludente.

După cum se vede din tabloul de mai sus, toate combinațiile obținute sînt numai de forma :



asemănătoare cu combinațiile complexe corespunzătoare cu benzidină (6) și cele cu p,p'-diaminodibenzil, p,p'-diaminostilben și p,p'-diaminotolan (3, 4, 5).

Cu benzidină se obțin și complecși care au coordonate cîte două sau cîte trei molecule de benzidină de forma

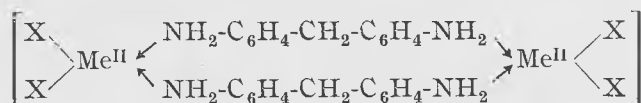


ceea ce a determinat pe G. S p a c u (6) și colaboratori [7, 8, 9, 10, 11,] să presupună că benzidina ocupă două puncte coordinative formînd chelați ca și etilendiamina.

Pentru cazul p,p'-diaminodifenilmetanului considerînd formula întinsă :



este greu să presupunem că s-ar fixa în complex la același atom metalic cu două puncte coordinative, prin cele două grupări aminice. Mai curînd, aici se poate presupune că este vorba de un dimer, care s-ar putea reprezenta aproximativ prin formula :



Această presupunere trebuie verificată prin determinarea greutății moleculare. Dar această determinare de greutăți moleculare prin metodele obișnuite este greu de realizat, din cauza lipsei unui solvent fără nici o influență asupra structurii moleculare a substanțelor.

De altfel, și pentru cazul combinațiilor complexe cu p,p'-diaminodibenzil, -stilben sau -tolan [3, 4, 5] inițial s-a făcut aceeași presupunere asupra existenței moleculelor dimere. Totuși, pînă în cele din urmă, aplicînd metoda B a r g e r [12] și utilizînd ca dizolvanți dioxanul și piridina în anumite condiții, s-a izbutit să se determine greutatea moleculară a cîtorva din acele combinații complexe [4]. Rezultatele au arătat că substanțele analizate au molecula simplă și nu dimeră.

În acest caz trebuie acceptat că moleculele de bază au formula întinsă și la formarea produșilor de adiție cu sărurile metalice, o singură grupă aminică este fixată la atomul metalic printr-o valență coordinativă, iar cea de a doua grupă aminică rămîne neangajată. Acest fapt rămîne de verificat și pentru cazul combinațiilor de adiție dintre sărurile metalice și

p-,p'-diamino-difenil-metan. Pentru a face o comparație cât mai completă față de complecșii cu benzidină, urmează să se sintetizeze cu diaminodifenil-metanul combinații de aditie și cu alte săruri metalice, variind și condițiile de sinteză.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Substanța de bază, p,p'-diaminodifenil-metanul a fost sintetizată de noi, după H. Rivier și A. Farine [13].

La descrierea substanțelor, în formulele date, R-CH₂-R' înseamnă NH₂-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-NH₂.

1. (R-CH₂-R')CuCl₂. Se dizolvă 0,5 g CuCl₂·2H₂O în 20 ml apă și se adaugă o picătură de HCl n/2. Peste această soluție se toarnă o soluție de 0,6 g p,p'-diaminodifenil-metan în 20 ml alcool. Se formează imediat un precipitat brun microcristalin. Se filtrează la trompă, se spală cu alcool și se usucă în vid.

Analiza : Calculat : Cu 19,11%, Cl 21,82%, N 8,42%.
Găsit : Cu 19,34%, Cl 20,37%, N 8,55%.

2. (R-CH₂-R')CuBr₂. Se procedează la fel ca la procedenta substanță, plecând de la 0,5 g CuBr₂ dizolvată în 25 ml apă și 0,5 g p,p'-diaminodifenil-metan în 25 ml alcool.

Analiza : Calculat : Cu 16,48%, Br 37,92%, N 6,65%.
Găsit : Cu 15,80%, Br 37,50%, N 6,63%.

3. (R-CH₂-R')AgNO₃. 0,5 g AgNO₃ se dizolvă în 25 ml apă și se toarnă în 250 ml soluție aproape saturată de p,p'-diaminodifenil-metan (cca 0,6 g). Precipită imediat o substanță albă microcristalină aciculară. Se filtrează se spală cu apă, alcool, eter și se usucă în vid, ferită de lumină.

Analiza : Calculat : Ag 29,28%, N 11,42%.
Găsit : Ag 29,31%, N 10,76%.

4. (R-CH₂-R')ZnCl₂. În 25 ml alcool se dizolvă 1 g ZnCl₂·aq și se precipită la rece cu o soluție de 0,6 g p,p'-diaminodifenilmetan în 25 ml alcool. Se obține un precipitat slab galben microcristalin, care se spală cu alcool și eter.

Analiza : Calculat : Zn 19,55%, Cl 21,20%, N 8,37%.
Găsit : Zn 20,00%, Cl 20,86%, N 7,89%.

5. (R-CH₂-R')ZnBr₂. 1 g Zn(NO₃)₂ se dizolvă în 25 ml alcool etilic 50% și se adaugă o soluție de 0,5 g p,p'-diaminodifenilmetan în 25 ml alcool 50% și 1 g KBr dizolvat în 20 ml alcool 50%. Precipită imediat o substanță microcristalină de culoare creme. Se spală cu alcool și eter.

Analiza : Calculat : Zn 15,44%, Br 37,75%, N 6,62%.
Găsit : Zn 15,11%, Br 36,20%, N 6,85%.

6. (R-CH₂-R')ZnJ₂. Se procedează ca la substanța precedentă plecând de la 1 g Zn(NO₃)₂, 0,5 g p,p'-diaminodifenilmetan și 1 g KJ dizolvate în

aceleași cantități de alcool etilic 50%. Precipită imediat o substanță cristalină, ace prismatice, de culoare galben-creme. Se spală cu alcool și eter.

Analiza : Calculat : Zn 12,68%, J 49,25%, N 5,43%.
Găsit : Zn 12,39%, J 46,77%, N 5,75%.

7. $(R-CH_2-R')CdCl_2$. 0,4 g p.p'-diaminodifenilmetan se dizolvă în 25 ml alcool apos 50% și se precipită la rece cu 0,4 g $CdCl_2$ dizolvată în 25 ml alcool 50%. Se formează imediat o substanță cristalin-aciculară alb-gălbuie. Se spală cu alcool și eter.

Analiza : Calculat : Cd 29,47%, Cl 18,59%, N 7,34%.
Găsit : Cd 28,76%, Cl 18,35%, N 7,04%.

8. $(R-CH_2-R')CdBr_2$. Soluții separate de câte 0,5 g $Cd(CH_3COO)_2$, p.p'-diaminodifenilmetan și KBr în câte 25 ml alcool apos 50%, se amestecă la rece. Rezultă o substanță slab galbenă microcristalin-aciculară. Se spală cu alcool și eter.

Analiza : Calculat : Cd 23,90%, Br 33,98%, N 5,96%.
Găsit : Cd 23,08%, Br 33,06%, N 5,99%.

9. $(R-CH_2-R')CdJ_2$. Câte 0,5 g $Cd(CH_3COO)_2$, p.p'-diaminodifenilmetan și KJ, se dizolvă separat în câte 25 ml alcool apos 50%. Se amestecă la rece, în ordinea dată. După 1—2 minute precipită o substanță alb-gălbuie strălucitoare în cristale prismatice. Se spală ca mai sus.

Analiza : Calculat : Cd 19,92%, J 44,98%, N 4,96%.
Găsit : Cd 19,43%, J 43,28%, N 4,99%.

10. $(R-CH_2-R')HgCl_2$. Se dizolvă 0,8 g diaminodifenilmetan în 75 ml alcool etilic și 0,5 g $HgCl_2$ în 25 ml alcool etilic. Soluțiile se încălzesc pe baie de apă (80—90°) și se toarnă soluția de $HgCl_2$ în cea de bază. Imediat se formează o substanță albă cristalino-prismatică. După răcire se filtrează, se spală cu alcool și eter și se usucă în vid.

Analiza : Calculat : Hg 42,70%, Cl 15,10%, N 5,96%.
Găsit : Hg 42,77%, Cl 14,98%, N 5,91%.

11. $(R-CH_2-R')HgBr_2$. 0,65 g $HgBr_2$ se dizolvă la fierbere în 125 ml apă și se precipită cu o soluție de 0,4 g p.p'-diaminodifenilmetan dizolvat în 50 ml alcool + 25 ml apă. Se obține o substanță alb-gălbuie cristalizată acicular. Se spală cu alcool și eter.

Analiza : Calculat : Hg 35,91%, Br 28,60%, N 5,02%.
Găsit : Hg 36,10%, Br 28,12%, N 5,11%.

12. $(R-CH_2-R')HgJ_2$. 0,8 g HgJ_2 dizolvată în 100 ml alcool etilic se amestecă cu o soluție de 0,5 g p.p'-diaminodifenilmetan dizolvat în 25 ml alcool. Amestecul se face la rece. După scurt timp, prin agitare se separă un precipitat galben cristalin (la microscop se prezintă sub formă de cristale prismatice maclate). Se spală cu alcool și eter.

Analiza : Calculat : Hg 30,74%, J 38,89%, N 4,29%.
Găsit : Hg 30,28%, J 37,40%, N 4,58%.

13. $(R-CH_2-R')CoCl_2$. 0,5 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ se dizolvă în 10 ml alcool și se toarnă în 10 ml soluție alcoolică de 0,5 g p.p'diaminodifenilmetan. Precipită imediat o substanță microcristalină de culoare albastră. Cristalele se aseamănă cu acele de brad. Se spală cu alcool și eter.

Analiza: Calculat: Co 17,97%, Cl 21,62%, N 8,54%.
Găsit: Co 17,93%, Cl 20,47%, N 8,80%.

Catedra de chimie generală

BIBLIOGRAFIE

1. Const. Gh. Macarovici și G. Schmidt „Studii și cercetări chimie Cluj”, **10**, 59 (1959).
2. — „Studii și cercetări chimie Cluj”, **10**, 245 (1959).
3. Const. Gh. Macarovici, „I. Bull. Sci. Acad. Roumaine”, **23**, 61—72 (1940).
4. Const. Gh. Macarovici și Maria Macarovici, II, „Revue de chimie”, **III**, 19 (1958).
5. — III, „Revue de chimie”, **III**, 209 (1958).
6. G. Spacu, „Bull. Soc. Sc. Cluj”, **II**, 187 (1924); **III**, 16, 285 (1927), **IV**, 210 (1928).
7. G. Spacu, J. Dick, „Bull. Soc. Sc. Cluj”, **IV**, 187 (1928).
8. G. Spacu, C. Gh. Macarovici, „Bull. Soc. Sc. Cluj”, **VI**, 95, 401 (1931); **VII**, 227 (1933); 245, 286 (1935).
9. — „Atti Reale Accad. Sci. Torino”, **72**, 3' (1936/37).
10. — „Bull. Sect. Sci. Acad. Roum.” **20**, nr. 8/10 (1939).
11. G. Spacu, L. Dima, „Z. f. anorg. u. allgem. Chem.” **223**, 185 (1935).
12. Barger, *B.* **37**, 1754 (1904).
13. H. Rivier și A. Farine, „Helv. Chim. Acta”, **12**, 866 (1929).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ДИФЕНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ (III)

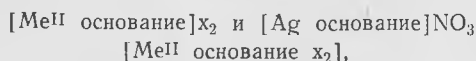
Комплексные соединения неорганических солей с 4.4'-диаминодифенилметаном

(Краткое содержание)

В рамках исследований комплексных соединений с дифенильными производными, наряду с комплексными соединениями с бензидином, а также — с комплексными соединениями, полученными с 4.4'-диаминодибензилстилбенем и толаном, было проведено также изучение комплексных соединений неорганических солей с 4.4'-диаминодифенилметаном.

Здесь сообщаются первые результаты применения 4.4'-диаминодифенилметана по сравнению с комплексными соединениями с бензидином и остальными соединениями с аминодифенильными производными.

Излагаются методы синтеза, а также анализы комплексных соединений, полученных с 4.4'-диаминодифенилметаном и галоидами Cu, Zn, Cd, Hg, Ca и $AgNO_3$. Синтезы были произведены в водных, спиртных и спиртно-водных растворах. Все полученные до настоящего времени соединения имеют форму:



в которой $MeII = Cu, Zn, Cd, Hg, Co$, основанием является 4.4'-диаминодифенилметан и $X = Cl, Br$ и J .

Высказаны некоторые предположения относительно структуры этих соединений. Однако последняя может быть выяснена только лишь путем синтеза и анализа большого числа адидонных соединений с 4.4'-диаминодифенилметаном в разнообразных условиях синтеза, а также путем дальнейших физико-химических исследований.

ÉTUDE DES COMBINAISONS COMPLEXES A DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES

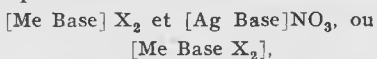
Combinaisons complexes des sels inorganiques à p.p'-diamino-diphényl-méthane

(Résumé)

Dans le cadre de notre étude sur les combinaisons complexes à dérivés diphényliques, à côté des combinaisons complexes à benzidine et des combinaisons complexes obtenues avec le p.p'-diamino-dibenzyl,-stilbène et tolane, nous avons élargi la recherche aux combinaisons complexes des sels inorganiques à p.p'-diamino-diphényl-méthane.

Dans la présente note nous communiquons les premiers résultats obtenus avec le p.p'-diamino-diphényl-méthane, en comparaison avec les combinaisons complexes à benzidine et avec les autres combinaisons à dérivés amino-diphényliques.

On expose les méthodes de synthèse et les analyses des combinaisons complexes obtenues avec du p.p'-diamino-diphényl-méthane et des halogénures de Cu, Zn, Cd, Hg, Co et AgNO₃. Les synthèses ont été effectuées en solutions aqueuses, alcooliques ou alcoolico-aqueuses. Toutes ces combinaisons obtenues jusqu'ici sont seulement de la forme :



où Me = Cu, Zn, Cd, Hg, Co, où la base est le p.p'-diamino-diphényl-méthane et X = Cl, Br et I.

On a fait quelques hypothèses en rapport avec la structure de ces combinaisons, mais elles ne pourront être élucidées qu'après la synthèse et l'analyse de plusieurs combinaisons d'addition de p.p'-diamino-diphényl-méthane, après avoir varié aussi les conditions de synthèse, après avoir procédé enfin à une étude physico-chimique.

STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU DERIVAȚI DIFENILICI (IV)

COMBINAȚII COMPLEXE ALE SĂRURILOR ACIZILOR ORGANICI ALIFATICI DE CUPRU CU BENZIDINĂ

de

CONST. GH. MACAROVICI și G. SCHMIDT

În notele precedente [1, 2] s-a arătat modul de obținere a diferitelor combinații complexe cu benzidină și sărurile de Cu, Zn, Cd, Hg, UO_2^{2+} ale unor acizi organici alifatici.

În nota de față se comunică noi rezultate obținute în noi sinteze cu benzidină și sărurile de cupru ale acizilor formic, butiric și izobutiric, valerianic, izovalerianic, capronic, caprilic și lactic.

Substanțele noi obținute sînt următoarele :

- | | |
|--|---|
| $[CuBzd](HCOO)_2$ | (I) microcristale brune |
| $[CuBzd](CH_3-CH_2-CH_2-COO)_2$ | (II) cristale aciculare verzi |
| $[CuBzd][(CH_3)_2CH-COO]_2$ | (III) microcristale prismatice, verde închis |
| $[CuBzd][(CH_3)_2CH-CH_2-COO]_2$ | (IV) cristale prismatice verzi intens |
| $[CuBzd(CH_3-CH_2OH)_2][CH_3-(CH_2)_6-COO]_2$ | (V) microcristale brune des- chis |
| $[CuBzd][CH_3-(CH_2)_6-COO]_2$ | (VI) microcristale verzi deschis |
| $[CuBzd][CH_3-CH(OH)-COO]_2$ | (VII) microcristale în formă de plăcuțe, brune |
| $[Bzd \cdot H_2][Cu\{CH_3-(CH_2)_3-COO\}_4]$ | (VIII) microcristale brune |
| $[Bzd \cdot H_2][Cu\{(CH_3)_2CH-CH_2-COO\}_4]$ | (IX) microcristale brune |
| $[Bzd \cdot H_2][Cu\{CH_3-(CH_2)_4-COO\}_4]$ | (X) microcristale brune |
| $[CuBzd][Cu\{CH_3-(CH_2)_3-COO\}_4]$ | (XI) microcristale aciculare, verde închis |
| $[BzdCu][\{CH_3-(CH_2)_4-COO\}_4]$ | (XII) microcristale verzi |
| $[CuBzd][Cu\{CH_3-CH_2\}_6-COO\}_4]$ | (XIII) cristale în plăcuțe hexa- gonale verzi |



În general, sintezele s-au executat cu soluții în alcool etilic, acidulate sau nu cu acidul sărei respective. Unele sinteze s-au executat cu soluțiile componentilor în acidul organic respectiv (III, VIII, IX, X).

Luând în considerare toate combinațiile complexe cu cupru, obținute în notele [1, 2] precedente și în cea de față, se constată formarea a diferite tipuri de combinații. Astfel, combinații de tipul



s-au sintetizat cu acizii formic, acetic, mono-, di- și tricloracetic, propionic, butiric și izobutiric, izovalerianic și caprilic. Nu s-au putut sintetiza astfel de combinații cu acidul valerianic-n și capronic.

Combinații de tipul



s-au obținut numai cu acetatul și caprilatul de cupru.

Sărurile complexe cu anion metalo-acido-organic complex, de tipul



în care benzidina joacă rolul cationului de forma amoniu, s-au sintetizat cu acizii acetic, monocloracetic, butiric-n, valerianic-n, izovalerianic și capronic.

Cu acizii propionic, valerianic-n, capronic și caprilic s-au obținut și combinații de tipul



iar cu acidul monocloracetic s-a sintetizat și o combinație de forma



Aproape jumătate din numărul combinațiilor complexe de cupru, benzidină și acizi organici alifatici, sintetizate pînă în prezent, posedă anionul acidocomplex de forma $[\text{Cu}(\text{acid})_4]^{2-}$ și, numai într-un singur caz, de forma $[\text{Cu}(\text{acid})_3]^{1-}$.

Existența acestor anioni complecși în soluții este indiscutabilă. De la sărurile de cupru ale majorității acizilor organici utilizați s-au obținut cite dou tipuri de combinații complexe, după condițiile de sinteză.

Aceasta înseamnă că în soluții sînt prezenți mai mulți ioni complecși, cationici sau anionici diferiți, care pot fi izolați din soluții în anumite condiții de sinteză, depinzînd de produsul lor de solubilitate.

Determinarea solubilităților și constantelor lor de stabilitate ne vor da indicații prețioase pentru diferențierea lor. De asemenea, un studiu fizico-chimic al soluțiilor cuprinzînd componentii lor va preciza care ioni complecși există în soluții diluate. Acest studiu, ne propunem a-l întreprinde în viitorul apropiat. Tot odată se va continua sintetizarea complecșilor cu benzidină și pentru alte săruri metalice ale acizilor organici alifatici și aromatici.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. $[\text{CuBzd}](\text{HCOO})_2$. Se dizolvă 1 g CuCO_3 în 1,2 ml acid formic, se adaugă 5 ml apă, 20 ml alcool etilic și se filtrează. De asemenea se dizolvă 1,5 g benzidină în 25 ml alcool. Soluțiile fierbinți se amestecă. Se separă

un precipitat microcristalin brun, care se filtrează, se spală cu alcool, cu eter și se usucă în vid.

Analiza Calculat : Cu 18,82% N 8,29%.
Găsit : Cu 18,36% N 8,25%.

Toate încercările de a obține forme cu anion metaloacid formic, n-au dus la rezultatul scontat. În orice condiții s-a lucrat, totdeauna s-a format numai combinația descrisă mai sus.

2. $[CuBzd](CH_3-CH_2-CH_2-COO)_2$. Se dizolvă la cald 1 g $CuCO_3$ în 3 ml acid butiric normal și 5 ml alcool etilic și se filtrează. Soluția clară se amestecă cu o soluție fierbinte de 1,5 g benzidină în 5 ml alcool etilic. Se precipită imediat o substanță în cristale aciculare verzi. Se filtrează, se spală cu puțin alcool și eter și se usucă în vid.

Analiza: Calculat : Cu 15,07% N 6,64%.
Găsit : Cu 15,18% N 6,51%.

3. $[CuBzd][(CH_3)_2CH-COO]_2$. a) 0,5 g $CuCO_3$ se dizolvă în 5 ml acid izobutiric și 10 ml apă, la cald, iar 0,8 g benzidină se dizolvă în 10 ml acid izobutiric și 10 ml apă. Prin amestecarea celor două soluții fierbinți, se separă o substanță verde închis, în cristale prismatice. Se filtrează și se spală cu alcool și eter.

b) Se dizolvă 1 g $CuCO_3$ în 3 ml acid izobutiric și 5 ml alcool etilic, se fierbe și se filtrează. Această soluție se amestecă cu o soluție fierbinte de 7,5 g Bzd în 5 ml alcool. Se precipită ace fine de culoare verde deschis. Se filtrează, se spală cu alcool, eter și se usucă în vid.

c) Aceeași substanță se obține și atunci când se lucrează numai în mediu de acid izobutiric fără adaus de apă sau alcool. Substanța astfel obținută se usucă prin presare între hîrtii de filtru.

Substanțele obținute prin oricare dintre procedeele menționate (a, b, c) au aceeași compoziție.

Analiza : Calculat : Cu 15,07% N 6,64%.
Găsit : Cu 15,17% N 6,57%.
Cu 14,96% N 6,51%.

Forma acido-complexă nu se obține.

4. $[CuBzd][(CH_3)_2CH-CH_2-COO]_2$. Se dizolvă la cald în 4 ml acid izovalerianic 1 g $CuCO_3$, apoi se adaugă 5 ml alcool etilic. Se amestecă cu o soluție fierbinte de 1,5 g benzidină în 10 ml alcool etilic. Se separă cristale prismatice de culoare verde închis. Se spală cu alcool și eter.

Analiza : Calculat : Cu 14,13% N 6,23%.
Găsit : Cu 14,29% N 6,22%.

5. $[CuBzd(CH_3-CH_2OH)_2][CH_3-(CH_2)_6-COO]_2$. 0,5 g $CuCO_3$ se dizolvă la cald în 6 ml acid caprilic. După puțin timp se adaugă 5 ml alcool etilic. De asemenea, 0,8 g benzidină se dizolvă la cald în 5 ml alcool etilic. Soluția de benzidină se toarnă în soluția care conține caprilatul de cupru. Precipită imediat o substanță verde cristalină. Prin ședere, pînă la răcire,

substanța verde se transformă într-o substanță de culoare maron. Se mai adaugă 3–5 ml alcool etilic. După o oră de ședere, se filtrează la trompă, se spală cu alcool și se usucă între hîrtii de filtru. Substanța se prezintă sub forma unor microcristale maron deschis. Se trece imediat la analiză, deoarece prin ședere devine iarăși verde prin pierderea alcoolului care face parte din compoziția ei.

Analiza : Calculat : Cu 10,15% N 4,47%.
Găsit : Cu 10,04% N 4,46%.

6. [CuBzd] [CH₃-(CH₂)₆-COO]₂. Substanța descrisă mai sus, la nr. 5, prin ședere în aer sau în vid oarecare timp, pierde alcoolul și din maron deschis devine verde deschis.

Analiza : Calculat : Cu 11,90% N 5,24%.
Găsit : Cu 11,97% N 5,25%.

7. [CuBzd] [CH₃-CH(OH)-COO]₂. 0,5 g CuCO₃ se dizolvă la cald în 2 ml acid lactic (d = 1,21) și 5 ml apă. După dizolvare se adaugă 10 ml alcool etilic. Se dizolvă, de asemenea, 0,8 g benzidină în 10 ml alcool la cald. Soluțiile fierbinți se amestecă. Precipită imediat cristale în formă de plăcuțe de culoare brună. Se spală cu alcool și eter.

Analiza : Calculat : Cu 14,93% N 6,57%.
Găsit : Cu 15,09% N 6,68%.

8. [Bzd.H₂] [Cu{CH₃-(CH₂)₃-COO}₄]. În 5 ml acid valerianic-n se dizolvă la cald 0,5 g CuCO₃. La fel, se dizolvă 0,8 g benzidină în 5 ml acid valerianic-n. Prin amestecarea soluțiilor fierbinți, se precipită imediat o substanță microcristalină de culoare brună. După răcire se filtrează la trompă, se suge bine fără să se spele. Se presează între hîrtii de filtru și se usucă în vid.

Analiza : Calculat : Cu 9,72% N 4,28%.
Găsit : Cu 9,91% N 4,29%.

9. [Bzd.H₂] [Cu{(CH₃)₂CH-CH₂-COO}₄]. 0,5 g CuCO₃ se dizolvă la cald în 5 ml acid izovalerianic și 0,8 g benzidină în 5 ml acid izovalerianic. Soluțiile fierbinți se amestecă și se lasă să se răcească. După cîteva minute se formează cristale de culoare brună. După filtrare, fără spălare, se usucă între hîrtii de filtru.

Analiza : Calculat : Cu 9,72% N 4,28%.
Găsit : Cu 9,86% N 4,34%.

10. [Bzd.H₂] [Cu{CH₃-(CH₂)₄-COO}₄]. Se dizolvă la cald 0,5 g CuCO₃ și, separat, 0,8 g benzidină în cîte 5 ml acid capronic-n. Soluțiile fierbinți se amestecă. Precipită imediat o substanță cristalină de culoare brună. După răcire se filtrează la trompă, fără să se spele și se usucă între hîrtii de filtru și în vid.

Analiza : Calculat : Cu 8,95% N 3,94%.
Găsit : Cu 8,94% N 3,91%.

11. $[CuBzd] [Cu\{CH_3-(CH_2)_3-COO\}_4]$. a) Se dizolvă la cald 1 g $CuCO_3$ în 4 ml acid valerianic-n și apoi se adaugă 5 ml alcool. La fel, se dizolvă 1,5 g benzidină în 10 ml alcool. Prin amestecarea soluțiilor fierbinți se formează cristale verzi închis. Se filtrează, se spală cu alcool, eter și se usucă în vid.

b) Lucrându-se în soluții mai diluate, 1 g $CuCO_3$ + 3 ml acid valerianic-n + 25 ml alcool și 1,5 g benzidină în 30 ml alcool, se obține aceeași substanță.

Analiza : Calculat : Cu 17,78% N 3,91%
Găsit : Cu 17,92% N 3,94%.

12. $[CuBzd] [Cu\{CH_3-(CH_2)_4-COO\}_4]$. Se dizolvă la cald 0,5 g $CuCO_3$ în 5 ml acid capronic și 5 ml alcool; 0,8 g benzidină se dizolvă în 5 ml alcool. Soluția de benzidină se toarnă în soluția acidă. Se formează o substanță microcristalină verde. Se spală cu alcool și eter.

Analiza : Calculat : Cu 16,48% N 3,63%
Găsit : Cu 16,43% N 3,87%.

13. $[CuBzd] [Cu\{CH_3-(CH_2)_6-COO\}_4]$. 0,5 g $CuCO_3$ se dizolvă la cald în 6 ml acid caprilic. După ce s-a răcit puțin se adaugă 25 ml alcool. Precipitatul galben care apare se filtrează. Soluția limpede se amestecă cu o soluție de 0,8 g benzidină dizolvată la cald în 50 ml alcool. După câteva minute începe să se cristalizeze o substanță verde, în plăcuțe hexagonale. După 1 oră se filtrează la trompă, se spală cu alcool și se usucă în vid.

Analiza : Calculat : Cu 14,38% N 3,16%
Găsit : Cu 14,43% N 3,22%.

Din soluția mămă, precipită după câteva ore și se depune o substanță brună, care în urma analizei s-a dovedit a fi identică cu substanța descrisă la nr. 5, de mai sus.

Executându-se sinteza numai în soluții de acid caprilic, se obține aceeași substanță $[CuBzd] [Cu\{CH_3-(CH_2)_6-COO\}_4]$.

Catedra de chimie generală

BIBLIOGRAFIE

1. C. Gh. Macarovici, G. Schmidt, „Studii și cercetări chimie [Cluj]”, **10**, 59 (1959)
2. C. Gh. Macarovici, G. Schmidt, „Studii și cercetări chimie [Cluj]”, **10**, 245 (1959).

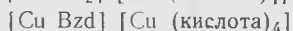
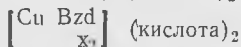
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ДИФЕНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ (IV)

Комплексные соединения солей органических алифатических кислот меди с бензидином

(Краткое содержание)

Сообщаются новые результаты, полученные в синтезах с бензидином и солями меди муравьиной, масляной и изомасляной, валериановой и изовалериановой, капроновой, каприльной и молочной кислот.

Получены вещества типа:



В общей сложности синтезировано 13 новых соединений. Описывается их синтез и приводится краткий обзор различных полученных до настоящего времени типов комплексных соединений, исходя от солей меди органических алифатических кислот и бензидина.

Предполагается существование в растворах большого числа комплексных ионов (комплексные катионы и анионы) в зависимости от разбавления или pH среды синтеза. В целях обоснования этого предположения в ближайшем будущем будут проведены физико-химические исследования, которые позволят выяснить условия существования различных комплексных ионов в растворе.

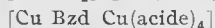
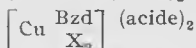
ÉTUDE DES COMBINAISONS COMPLEXES A DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES (IV)

Combinaisons complexes des sels des acides organiques de cuivre avec de la benzidine

(Résumé)

On communique dans la note présente de nouveaux résultats obtenus en synthétisant avec de la benzidine les sels de cuivre des acides formique, butyrique et isobutyrique, valérianique et isovalérianique, capronique, caprilique et lactique.

On a obtenu des substances du type :



Au total ont été synthétisés 13 composés nouveaux. On décrit leur synthèse et l'on donne une courte vue d'ensemble des différents types de combinaisons complexes obtenus jusqu'à présent, en partant des sels de cuivre des acides organiques aliphatiques et de la benzidine.

On suppose l'existence en solution de plusieurs ions complexes (cations et anions complexes), en fonction de la dilution ou du pH du milieu de synthèse. Pour vérifier cette hypothèse dans un avenir prochain, on effectuera une étude physico-chimique permettant d'établir les conditions d'existence des différents ions complexes en solution.

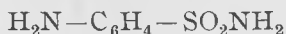
STUDIUL ASUPRA SULFAMIDELOR (XVI)

COMBINAȚIILE p-AMINOBENZAMIDEI CU SĂRURI METALICE
ÎN COMPARAȚIE CU CELE ALE p-AMINOBENZENSULFONAMIDEI

de

CONST. GH. MACAROVICI și C. TOMA

Din punct de vedere chimic, p-aminobenzensulfonamida,

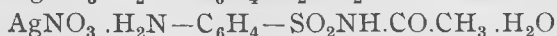
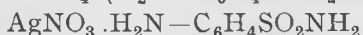
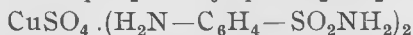
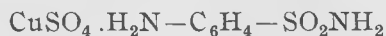


este o substanță cu caracter amfoter, avînd în molecula sa o funcție aminică slab bazică și o grupare sulfonamică ușor acidă. Datorită caracterului său acid, deși slab, unul din atomii de hidrogen amidici poate fi înlocuit cu metale. Astfel *Antoine Monneyrat* [1] a obținut săruri de sodiu și potasiu ale sulfonamidei de forma: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHNa} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ și de la acestea prin dublu schimb cu săruri metalice de Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Bi, Cr, Mn, Fe, Co și Ni, obține sărurile corespunzătoare ale sulfonamidei.

Alți autori au obținut astfel de săruri de la alte sulfonamide substituite fie la azotul sulfonamic, fie la cel aminic din poziția para, cum sînt cele de la albugid [2, 3], acetilsulfonamidă [4], sulfapyridină [4, 5, 6, 7], sulfatiazol [5], etc. sau complecși interni [10], de la sulfapyridină, sulfatiazol și sulfadiazină cu Ag, Cu, Ni, Cr.

Sulfamidele prezintă de asemenea și un slab caracter bazic, deoarece se pot obține clorhidrați [5] sau săruri insolubile cu acizi monobazici tari, cum este acidul iodic [8].

Acest caracter bazic se manifestă și prin combinații de adiție la săruri metalice cum a dovedit *C. Gh. Macarovici* [9] sau în colaborare cu *M. Macarovici* [10], obținînd combinațiile:



Plecînd de la aceste date cunoscute am extins studiul asupra combinațiilor organice cu structură asemănătoare, cum sînt aminobenzamidele și aminobenzhidrazidele.

Obiectul notei de față este prezentarea rezultatelor obținute cu p-aminobenzamidă.

Prin sintezele realizate în condițiile indicate în partea experimentală, s-au obținut următoarele combinații :

| | | |
|---|--------|-----------------------------------|
| $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ | (I) | microcristale verzi-deschis. |
| $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{CuSO}_4$ | (II) | „ verzi-măslinii. |
| $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ | (III) | „ albe. |
| $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2 \cdot \text{AuCl}_3$ | (IV) | „ brune. |
| $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{ZnSO}_4$ | (V) | „ albe. |
| $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2 \cdot \text{CdCl}_2$ | (VI) | „ albe. |
| $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{CdSO}_4$ | (VII) | „ albe. |
| $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ | (VIII) | „ albe. |
| $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HgCl}_2$ | (IX) | cristale aciculare lungi incolore |
| $[\text{HNH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2]_2 [\text{PtCl}_6]$ | (X) | microcristale galben-deschis. |

Sintezele s-au efectuat în mediu apos, sau de alcool metilic sau etilic de 95% sau 50%, așa cum se indică în partea experimentală.

În comparație cu sulfanilamida, în aminobenzamide există o grupare aminică, mult mai bazică decît caracterul acid al funcției amidice. Funcția amidică din aminobenzamidă în comportarea sa ca acid este mult mai slabă decît funcția sulfonamică din aminobenzensulfonamide, așa cum am arătat într-o notă anterioară [11]. Din acest motiv, cu $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ s-a obținut combinația (X), iar cu sărurile de Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, s-au obținut combinațiile de adiție arătate în tabloul de mai sus (I...IX). În aceste combinații, aminobenzamida se leagă coordinativ de atomul metalic prin azotul funcției aminice.

Este de remarcat că, în general în condițiile în care s-a lucrat, la clorurile metalice s-a coordonat cîte o singură moleculă, iar la sulfații metalici (Cu, Zn, Cd), s-au coordonat cîte două molecule de p-aminobenzamidă, așa cum s-a obținut și în cazul sulfanilamidei cu sulfat de cupru [9].

Datorită caracterului mult mai acid al grupării sulfonamidice decît cel al grupării amidice, de la sulfanilamidă s-au obținut mult mai puține combinații de adiție cu săruri metalice.

În cazul sintezelor combinațiilor de p-aminobenzamidă cu $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ și $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ se manifestă și caracterul reducător al aminobenzamidei, deoarece în soluțiile mume, după filtrarea substanțelor rezultate, se depune oglindă de aur, respectiv pulbere neagră de platină.

Pentru a avea un tablou mai complet asupra comportării celor două serii de combinații, se va continua sinteza compușilor cu o-, și m-aminobenzensulfonamidă, respectiv cu o-, și m-aminobenzamidă.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

p.Aminobenzamida necesară lucrării de față a fost sintetizată de noi după datele din literatură [12].

1. $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2 \cdot \text{CuCl}_2$. Se dizolvă 0,17 g. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în cantitatea strict necesară de alcool metilic, de asemeni 0,27 g p-aminobenzamidă în 20 ml alcool metilic. După amestecarea celor două soluții, se agită și se freacă pereții paharului cu o baghetă. Se separă astfel o substanță microcristalină de culoare verde-deschis. Se filtrează și se spală cu puțin alcool metilic, apoi se usucă în vid.

Analiza : Calculat : Cu 23,48%, Cl 26,20%, N 10,35%.
Găsit : Cu 22,82%, Cl 26,23%, N 10,38%.

2. $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{CuSO}_4$. Se procedează la fel dizolvând 0,2 g p-aminobenzamidă în 10 ml alcool metilic și 0,35 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în 15 ml apă distilată. Microcristale verzi-măslinii.

Analiza : Calculat : Cu 14,71%, SO_4^{2-} 22,24%, N 12,97%.
Găsit : Cu 14,55%, SO_4^{2-} 22,47%, N 12,93%.

3. $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2 \cdot \text{AgNO}_3$. Se dizolvă 0,17 g AgNO_3 în 10 ml alcool metilic și 0,14 g p-aminobenzamidă în 10 ml alcool metilic. Se procedează ca la substanțele precedente. Microcristale albe.

Analiza : Calculat Ag 34,45%, N 13,73%.
Găsit : Ag 34,83%, N 13,81%.

4. $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2 \cdot \text{AuCl}_3$. Prin amestecarea soluțiilor formate din 0,14 g p-aminobenzamidă în 20 ml apă și 0,4 g $\text{H}(\text{AuCl}_4)$ în 10 ml apă, rezultă un precipitat brun, care se filtrează. Precipitatul se dizolvă în alcool metilic, se filtrează, iar soluția se evaporă pe baia de apă, pînă la uscare. Substanța astfel obținută se analizează.

Din soluția mumă depune pe pereții paharului oglindă de aur, datorită acțiunii reducătoare a aminobenzamidei.

Analiza : Calculat Au 44,82%, Cl 24,20%, N 6,37%.
Găsit Au 45,10%, Cl 22,53%, N 6,88%.

5. $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{ZnSO}_4$. Se dizolvă separat 0,3 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și 0,14 g p-aminobenzamidă în câte 10 ml. alcool metilic. După amestecarea soluțiilor se agită și se lasă să stea 1 oră, apoi se filtrează și se spală cu puțin alcool metilic. Microcristale albe.

Analiza : Calculat Zn 15,04%, SO_4^{2-} 22,16%, N 12,92%.
Găsit Zn 15,40% SO_4^{2-} 23,38%, N 12,90%.

6. $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2 \cdot \text{CdCl}_2$. Se dizolvă 0,2 p-aminobenzamidă și 0,3 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în câte 15 ml alcool etilic. Se amestecă și se freacă cu bagheta. După 10-15 minute se filtrează substanța microcristalină albă, care se usucă în vid.

Analiza : Calculat Cd 35,19%, Cl 22,20%, N 8,78%.
Găsit Cd 36,16%, Cl 22,25%, N 8,44%.

7. $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{CdSO}_4$. Se dizolvă 0,2 g CdSO_4 în 10 ml apă și 0,14 g p-aminobenzamidă în 10 ml alcool metilic. Se amestecă, se agită și după 30 minute se filtrează. Se spală cu alcool metilic apos 50%. Se usucă în vid pe clorură de calciu. Microcristale albe.

Analiza : Calculat Cd 23,38%, SO_4^{2-} 19,98%, N 11,65%.
Găsit Cd 23,48%, SO_4^{2-} 20,29%, N 11,99%.

8. $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2 \cdot \text{HgCl}_2$. Se dizolvă 0,25 g HgCl_2 în 10 ml apă și 0,14 g p-aminobenzamidă în 14 ml apă. Prin amestecarea soluțiilor, după 10–15 minute, se filtrează substanța albă microcristalină, se spală cu puțină apă, se presează între foi de hîrtie și se usucă în vid pe clorură de calciu.

Analiza : Calculat Hg 49,22%, Cl 17,40%, N 6,87%.
Găsit Hg 51,05%, Cl 17,06%, N 7,06%.

9. $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HgCl}_2$. Din soluția mumă a substanțe precedente, după cîteva zile, cristalizează o nouă substanță în formă de ace lungi incolore. Se filtrează și se spală cu foarte puțină apă, apoi se usucă.

Analiza : Calculat Hg 36,89%, Cl 13,04%, N 10,30%.
Găsit Hg 37,22%, Cl 13,31%, N 10,06%.

10. $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2]_2 \cdot [\text{PtCl}_6]$. La o soluție de 20 ml apă saturată cu p-aminobenzamidă se adaugă o soluție de 0,5 ml apă saturată cu $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Rezultă imediat un precipitat galben-deschis. După puțin timp se filtrează și se usucă. Soluția mumă, cu timpul se înbrunează separîndu-se o pulbere neagră de platină, datorită acțiunii reducătoare a p-aminobenzamidei.

Analiza : Calculat Pt 28,58%, Cl 31,12%, N 8,20%.
Găsit Pt 28,74%, — N 8,18%.

Catedra de chimie generală

BIBLIOGRAFIE

1. Antoine Monneyrat, „P.F.” 849504 (1938); „C.”. 1940 I 2032 și „P.F.”. 50398 (1938); „C.”. 1940 II 1179.
2. M. L. Crossley, E. H. Northey, M. Hultquist, „J. Amer. Chem. Soc.” 61, 2950 (1939); „C.”, 1940 I 533.
3. A. G. Schering, „P.N.” 63307 (1939); „C.” 1941 II 1881.
4. C. E. Braun, J. L. Towle, „J. Amer. Chem. Soc.” 63, 3523 (1941); „C.” 1942 II 2026.
5. W. Lott, F. H. Bergeim, „J. Amer. Chem. Soc.” 61, 3593 (1939); „C.” 1940 I 2156.
6. Cilag, „Schwz, P.” 213815 și 213816; „C.” 1942 I 1583.
7. G. Cavallini, F. Cornet, M. Carssimi, „Chim. e Ind. (Milano)”, 22,510.
8. C. Gh. Macarovici, I. Munteanu, „Studii și cercetări științifice”, Cluj, III, 24 (1952).

9. C. G. h. Macarovici, „Bull. Soc. Sc. Cluj” IX, 426 (1940).
10. C. G. h. Macarovici, M. Macarovici, „Bull. Soc. Sc. Cluj”, X, 116 (1948).
11. C. G. h. Macarovici, C. Toma, „Studia Universitatum V. Babeş et Bolyai, Cluj”, III, nr. 4, *Chimia*, p. 43 (1958).
12. E. Reichenbach, F. Beilstein, „A” 132, 144 (1864).

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАМИДОВ (XVI)

Соединения пара-аминобензамида с солями металлов по сравнению с соединениями пара-аминобензолсульфонамида

(Краткое содержание)

Пара-аминобензолсульфонамид является амфотерным веществом. В пользу повышенной кислотности аминобензолсульфонамидов приведены следующие доказательства:

1. Получены соли Na и K в форме $H_2N-C_6H_4-SO_2NHNa$, а от них посредством двойного обмена — соли со многими металлами [1].

2. От замещенных аминобензолсульфонамидов получены также соли, [2, 3], [4], [4, 5, 6, 7], или внутренние комплексы [10].

Слабо основной характер упомянутых выше веществ доказывается следующими данными:

1. Образование хлоргидратов [5] и солей, нерастворимых в иодистой кислоте [8].

2. Аддиционные соединения с солями металлов [10].

В рамках „Исследования сульфамидов” проведено сравнительное изучение аминобензамидов и аминобензгидразидов при помощи кондуктометрического метода и хроматографии на бумаге.

В настоящей заметке излагаются результаты получения соединений пара-аминобензамида с солями металлов Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, а также с $H_2[PtCl_6]$.

Полученные соединения показывают усиленный основной характер пара-аминобензамида по сравнению с таковым сульфамидов, так как 9 из них являются аддиционными соединениями (I—IX), а одно имеет форму кислотного гидрата (X), в то время как от сульфаниламида получено гораздо меньше подобных соединений [10]. Данное положение находится в соответствии с полученными нами результатами сравнительного изучения этих веществ кондуктометрическим путём [11].

Отмечен также восстановительный характер пара-аминобензамида.

RECHERCHES SUR LES SULFAMIDES (XVI)

Les combinaisons de la p-aminobenzamide avec des sels métalliques, en comparaison des combinaisons de la p-aminobenzènesulfonamide

(Résumé)

La p-aminobenzènesulfonamide est une substance à caractère amphotère. Le caractère acide plus accusé des aminobenzènesulfonamides a été démontré comme suit :

1. On a obtenu directement des sels de Na et de K de la forme $H_2N-C_6H_4-SO_2NHNa$, et, à partir de ces derniers, par double échange, des sels avec de nombreux métaux [1].

2. Par substitution des aminobenzènesulfonamides on obtient de même des sels [2,3], [4], [4,5,6,7] ou des complexes internes [10].

Le caractère faiblement basique a été également démontré :

1. Par la formation de chlorhydrates [5] et de sels insolubles avec l'acide iodique [8].

2. Par des combinaisons d'addition avec des sels métalliques [10].

Dans le cadre des „Recherches sur les sulfamides” on a effectué des études comparatives avec les aminobenzamides et les aminobenzhydrazides, par voie conductométrique et par chromatographie sur papier.

La présente note expose les résultats de l'obtention des combinaisons de la p-aminobenzamide avec des sels métalliques de : Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, ainsi qu'avec $H_2[PtCl_6]$.

Les combinaisons obtenues démontrent le caractère basique plus accusé de la p-aminobenzamide en comparaison de celui des sulfamides, puisque neuf de ces combinaisons sont des combinaisons d'addition (I-IX) et que l'une d'elles a la forme d'acidhydrate (X), alors que du sulfamide on a obtenu beaucoup moins de combinaisons semblables [10]. Ce résultat concorde aussi avec les résultats obtenus par les auteurs dans l'étude comparative de ces substances par la voie conductométrique [11].

On a signalé de même la caractère réducteur de la p-aminobenzamide.

CONTRIBUȚII LA PROBLEMA DETERMINĂRII PUNCTULUI DE ECHIVALENȚĂ (V)

CALCULUL INDICATORULUI LA TITRAREA ACIZILOR (BAZELOR) POLIVALENȚI LA PRIMUL PUNCT DE ECHIVALENȚĂ

de

CANDIN LITEANU și MARIA MIOȘCU

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

Pentru dozarea prin neutralizare a unui acid polivalent, există posibilitatea titrării atât la treptele intermediare cât și pînă la ultima, desigur în funcție de concentrație și de tăria respectivelor constante de disociație.

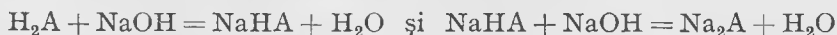
*Pentru alegerea indicatorului în cazul titrării prin neutralizare a unui acid polivalent, este necesar să cunoaștem în primul rînd pH-ul la primul punct de echivalență, adică la acel stadiu al titrării care corespunde adosului de 100% NaOH.

Este necesar să cunoaștem de asemenea valorile de pH imediat înainte și imediat după primul punct de echivalență, în funcție de precizia admisibilă a titrării. În concluzie deci, va trebui să cunoaștem $pH_{1(0\%)}$, $pH_{(100-\epsilon)\%}$ și $pH_{(100+\epsilon)\%}$, unde cu ϵ se notează precizia admisibilă a titrării ($\pm \epsilon\%$), iar indicatorul se va alege în funcție de diferența $pH_{(100+\epsilon)\%} - pH_{(100-\epsilon)\%} = \Delta pH$.

Cu cît diferența ΔpH va fi mai mare, cu atît titrarea va fi mai precisă.

a) Calculul $[H^+]$ la primul punct de echivalență

La primul punct de echivalență se vor neutraliza parțial ambele trepte de disociere, adică vor avea loc ambele reacții :



În soluție vor fi deci următoarele combinații : NaHA și Na₂A, respectiv ionii H⁺, HA⁻ și A²⁻ proveniți din reacția de hidroliză a sării NaHA :
 $NaHA + H_2O \rightleftharpoons H_2A + NaOH$.

Vom considera acidul bivalent H₂A ca un amestec de doi acizi slabi HA₁ și HA₂ în concentrații egale, astfel încît $K_1 > K_2$. La primul punct

de echivalență, sarea NaH_1 ce s-a format, hidrolizează: $\text{NaA}_1 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}_1 + \text{NaOH}$, iar NaOH neutralizează acidul HA_2 ; $\text{HA}_2 + \text{NaOH} = \text{NaA}_2 + \text{H}_2\text{O}$, astfel încît sarea NaA_1 se află în proporție de $a\%$ iar sarea NaA_2 în proporție de $(100 - a)\%$.

Dacă concentrațiile celor doi acizi sînt egale, atunci evident că la primul punct de echivalență $[\text{H}_1\text{A}] = [\text{NaA}_2]$ și $[\text{NaA}_1] = [\text{HA}_2]$. Considerăm totală disociația celor două săruri NaA_1 și NaA_2 și deci se ia: $[\text{HA}_1] = [\text{A}_2^-]$ și $[\text{HA}_2] = [\text{A}_1^-]$.

Dacă la începutul titrării $[\text{HA}_1] = [\text{HA}_2] = c$, și volumul soluției este V_1 , iar la sfîrșitul titrării volumul soluției este V_2 , atunci la primul punct de echivalență avem:

$$[\text{A}_1^-] = [\text{HA}_2] = \frac{a c V_1}{100 \cdot V_2} \quad \text{și} \quad [\text{A}_2^-] = [\text{HA}_1] = \frac{(100 - a) c V_1}{100 \cdot V_2}$$

Dacă luăm în considerare disociația ambilor acizi, atunci se poate scrie:

$$K_1 = \frac{[\text{A}_1^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}_1]} \quad \text{și} \quad K_2 = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}_2]}, \quad \text{respectiv}$$

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{HA}_1]}{[\text{A}_1^-]} \quad \text{și} \quad [\text{H}^+] = K_2 \frac{[\text{HA}_2]}{[\text{A}_2^-]}$$

Prin multiplicarea între ele a celor două expresii de mai sus, se obține:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{[\text{HA}_1][\text{HA}_2]}{[\text{A}_1^-][\text{A}_2^-]} K_1 K_2$$

După înlocuirea valorilor HA_1 , HA_2 , A_1^- și A_2^- cu valorile deduse anterior, se obține

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{(100 - a) c V_1}{100 V_2} \cdot \frac{a c V_1}{100 V_2} K_1 K_2 = K_1 K_2, \quad \text{respectiv}$$

$$\frac{a c V_1}{100 V_2} \cdot \frac{(100 - a) c V_1}{100 V_2}$$

$$[\text{H}^+]_{100\%} = \sqrt{K_1 K_2} \quad (1)$$

Să considerăm acum parțială disociația sării NaH_1 a cărei concentrație este mai mare la primul punct de echivalență, astfel încît $[\text{A}_1^-] = \alpha_1 [\text{NaA}_1]$ și deci $[\text{A}_1^-] = \alpha_1 \cdot \frac{a c V_1}{100 V_2}$.

Dacă considerăm acum și disociația sării NaA_2 parțială, atunci $[\text{A}_2^-] = \alpha_2 [\text{NaA}_2]$, respectiv $[\text{A}_2^-] = \alpha_2 \cdot \frac{(100 - a) c V_1}{100 V_2}$.

După înlocuire în formula 1, se obține

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_1 K_2}{\alpha_1 \alpha_2} \quad \text{și} \quad [\text{H}^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{\alpha_1 \alpha_2}} \quad (1')$$

Cum sarea NaA_2 s-a format numai în proporție foarte redusă, disociația sa va fi practic totală, deci se ia $\alpha_2 = 1$ și atunci :

$$[\text{H}^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{\alpha_1}} \quad (1')$$

Este ușor de observat că, chiar pentru $\alpha_1 = 0,9$ valorile pH astfel calculate nu se deosebesc decât foarte puțin de cele obținute cu ajutorul formulei 1, și anume cu 0,02 unități de pH, respectiv pH (formula 1') = = pH(formula 1) - 0,02

După cum se va vedea mai departe, pentru a calcula $[\text{H}^+]$ înainte și după punctul de echivalență, este necesar să se cunoască proporția neutralizării acidului mai tare HA_1 , la primul punct de echivalență, adică valoarea lui a .

În acest scop împărțim cele două constante de disociere K_1 și K_2 și se obține expresia :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{A}_1^-][\text{HA}_2]}{[\text{A}_2^-][\text{HA}_1]} \quad (2)$$

în care se înlocuiesc valorile concentrațiilor A_1^- , HA_2 , A_2^- și HA_1 cu valorile lor deduse anterior. Se obține astfel :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\left(\frac{a c V_1}{100 V_2}\right)^2}{\left[\frac{(100-a) c V_1}{100 V_2}\right]^2} = \frac{a^2}{(100-a)^2} \text{ și final :}$$

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right) a^2 - 2 \cdot 10^2 \cdot \frac{K_1}{K_2} a + 10^4 \cdot \frac{K_1}{K_2} = 0 \quad (3)$$

Dacă considerăm și în acest caz o disociere parțială a sării NaA_1 , și dacă luăm

$$[\text{A}_1^-] = \alpha_1 [\text{NaA}_1], \text{ respectiv dacă se ia :}$$

$$[\text{A}_1^-] = \alpha_1 \frac{a c V_1}{100 V_2}, \text{ se obține :}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1 a^2}{(100-a)^2}, \text{ respectiv ecuația finală de gradul II :}$$

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right) a^2 - 2 \cdot 10^2 \cdot \frac{K_1}{K_2} a + 10^4 \cdot \frac{K_1}{K_2} = 0 \quad (3')$$

Este ușor de văzut că și în acest caz, o disociație parțială a sării NaA_1 , ($\alpha_1 = 0,9$) nu are decât o influență redusă asupra valorii lui a .

b) Calculul $[H^+]$ înainte de primul punct de echivalență

Încă înainte de primul punct de echivalență începe să se formeze și sarea NaA_2 , astfel încât dacă notăm cu x proporția formării acesteia (în %) pentru $(100-e)\%$ $NaOH$ adăugat, atunci în acest stadiu al titrării, sarea NaA_1 s-a format în proporție de $[(100 - (e + x))\%]$. Rezultă așa dar că pentru $(100 - e)\%$ $NaOH$ avem :

$$[A_1^-] = \frac{[100 - (e + x)] c V_1}{100 V_2}, \quad [A_2^-] = \frac{x c V_1}{100 V_2}, \quad [HA_1] = \frac{(e + x) c V_1}{100 V_2} \text{ și}$$

$$[HA_2] = \frac{(100 - x) c V_1}{100 V_2}$$

Pentru a calcula $[H^+]$ considerăm soluția tampon ce conține HA_1 și NaA_1 și deoarece $[A^-]_{HA} \ll [A^-]_{NaA_1}$, rezultă :

$$[H^+] = K_1 \cdot \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_1 \frac{\frac{(e+x) c V_1}{100 V_2}}{\frac{[100-(e+x)] c V_1}{100 V_2}} = K_1 \cdot \frac{e+x}{100-(e+x)} \quad (4)$$

Este necesar deci să se cunoască proporția x în care s-a format sarea NaA_2 , respectiv proporția în care s-a neutralizat și treapta a doua a acidului bivalent.

Pentru a calcula pe x , introducem valorile stabilite pentru concentrațiile molare ale celor doi acizi HA_1 și HA_2 și ale sărurilor lor NaA_1 și NaA_2 , în formula 2. Se obține :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{[100-(e+x)] c V_1}{100 V_2} \cdot \frac{(100-x) c V_1}{100 V_2}}{\frac{x c V_1}{100 V_2} \cdot \frac{(e+x) c V_1}{100 V_2}} = \frac{(100-e-x)(100-x)}{x(e+x)}$$

adică o ecuație de gradul II care se poate scrie și sub forma :

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right) x^2 + \left[e \left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right) + 2 \cdot 10^2\right] x - 10^4 + 10^2 e = 0 \quad (5)$$

Cu valoarea x astfel calculată, se află apoi cu ajutorul formulei 4, $pH_{(100-e)\%}$.

Dacă considerăm parțială disociația sării NaA_1 , respectiv dacă luăm :

$$[A_1^-] = \alpha_1 [NaA_1] = \alpha_1 \frac{[100-(e+x)] c V_1}{100 V_2},$$

pentru ecuația de gradul II în x , se obține forma :

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right) x^2 + \left[e \left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right) + 2 \alpha_1 \cdot 10^2\right] x - \alpha_1 (10^4 - 10^2 e) = 0 \quad (5')$$

e) Calculul $[H^+]$ după primul punct de echivalență

După primul punct de echivalență excesul de NaOH neutralizează atât treapta a doua (acidul mai slab), cât și restul de treapta întâia (acidul mai tare), rămasă ca atare.

Dacă proporția în care s-a neutralizat acidul mai tare HA_1 , o notăm cu y (în %) pentru acest stadiu al titrării, adică pentru $(100+e)\%$ NaOH adăugat, atunci sarea NaA_1 s-a format în proporție de $(a+y)\%$, iar sarea NaA_2 în proporție de $[(100+e) - (a+y)]\%$. Rezultă deci că pentru $(100+e)\%$ NaOH adăugat avem:

$$[A_1] = \frac{(a+y)cV_1}{100V_2}, \quad [A_1^-] = \frac{[(100+e) - (a+y)]cV_1}{100V_2},$$

$$[HA_1] = \frac{[100 - (a+y)]cV_1}{100V_2} \quad \text{și} \quad [HA_2] = \frac{(a+y-e)cV_1}{100V_2}$$

Pentru a calcula $[H^+]$, considerăm soluția tampon ce conține HA_1 și NaA_1 , astfel încît:

$$[H^+] = K_1 \cdot \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_1 \cdot \frac{\frac{[100 - (a+y)]cV_1}{100V_2}}{\frac{(a+y)cV_1}{100V_2}} = K_1 \cdot \frac{100 - (a+y)}{a+y} \quad (6)$$

Este necesar deci să se cunoască proporția y , în care s-a neutralizat în continuare acidul mai tare (treapta întâia) și după punctul de echivalență, pentru $(100+e)\%$ NaOH adăugat.

În acest scop, înlocuim valorile $[A_1^-]$, $[A_2^-]$, $[HA_1]$ și $[HA_2]$, calculate mai sus, în formula 3. Se obține:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{(a+y)cV_1}{100V_2} \cdot \frac{(a+y-e)cV_1}{100V_2}}{\frac{[(100+e) - (a+y)]cV_1}{100V_2} \cdot \frac{[100 - (a+y)]cV_1}{100V_2}} =$$

$$= \frac{(a+y)(a+y-e)}{[(100+e) - (a+y)][100 - (a+y)]},$$

adică o ecuație de gradul II care se poate scrie și sub forma:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right)y^2 + \left[\frac{K_1}{K_2}(2a - 2 \cdot 10^2 - e) - 2a + e\right]y + [A(10^4 + a^2 - ae - 2 \cdot 10^2a + 10^2e) - a^2 + ae] = 0 \quad (7)$$

Cu ajutorul valorii y astfel calculată, folosindu-se formula 6, se află o $pH^{(100+e)\%}$.

Dacă considerăm și în acest caz o disociație parțială a sării NaA_1 , respectiv dacă luăm: $[\text{A}_1^-] = \alpha_1[\text{NaA}_1] = \alpha_1 \cdot \frac{(a+y)cV_1}{100V_2}$, pentru ecuația de gradul II în y se obține forma:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1 \right) y^2 + \left[\frac{K_1}{K_2} (2a - 2 \cdot 10^2 - e) - \alpha_1 (2a - e) \right] y + \left[\frac{K_1}{K_2} (10^4 + a^2 - ae - 2 \cdot 10^2 a + 10^2 e) - \alpha_1 (a^2 - ae) \right] = 0 \quad (7')$$

Trebuie menționat că un calcul riguros al valorilor a , x și y este posibil numai dacă s-ar lucra cu constantele termodinamice de disociație ale acidului, dar în general deosebirile nu sînt decît reduse cînd se lucrează cu cele clasice.

Din teoria generală a alegerii indicatorului, se știe că acesta se alege astfel încît intervalul său de viraj să fie cuprins între $\text{pH}_{(100+e)\%}$ și $\text{pH}_{(100-e)\%}$, adică este necesar ca intervalul său de viraj, pentru o anumită precizie a titrării de $\pm e\%$, să fie egal sau mai mic decît $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{(100+e)\%} - \text{pH}_{(100-e)\%}$.

Oricum este necesar ca schimbarea proprietății indicatorului să se poată observa în intervalul $\text{pH}_{(100-e)\%}$ și $\text{pH}_{(100+e)\%}$ și cum determinarea valorilor x și y cu ajutorul formulelor 5 și 7 reclamă calcule laborioase, s-au calculat aceste valori, precum și a , pentru $\frac{K_1}{K_2}$ cuprins între 10^3 și 10^4

și pentru $e = \pm 1\%$ și $e = \pm 0,1\%$. S-au calculat apoi valorile $\text{pH}_{99\%}$, $\text{pH}_{99,9\%}$, $\text{pH}_{100,1\%}$ și $\text{pH}_{101\%}$, respectiv valorile $\text{pH}_{(e=\pm 0,1)\%}$ și $\text{pH}_{(e=\pm 1)\%}$ pentru aceleași valori ale raportului K_1/K_2 . Toate aceste valori sînt trecute în tabelul nr. 1, iar în fig. 1 sînt trecute valorile ΔpH în funcție de $\lg \frac{K_1}{K_2}$ pentru $e = \pm 0,1\%$ și $e = \pm 1\%$.

În continuare, pentru calculul indicatorului se află inițial $\text{pH}_{100\%}$, cu ajutorul formulei 1, apoi din graficul cuprins în fig. 1 se află ΔpH pentru raportul $\frac{K_1}{K_2}$ al respectivului acid bivalent și pentru $e = \pm 1\%$ sau $e = \pm 0,1\%$.

Cum curba de titrare este simetrică, adică deoarece $\text{pH}_{100\%} - \text{pH}_{(100-e)\%} = \text{pH}_{(100+e)\%} - \text{pH}_{100\%}$, se află $\text{pH}_{(100-e)\%} = \text{pH}_{100\%} - \frac{1}{2} \Delta \text{pH}$ și $\text{pH}_{(100+e)\%} = \text{pH}_{100\%} + \frac{1}{2} \Delta \text{pH}$.

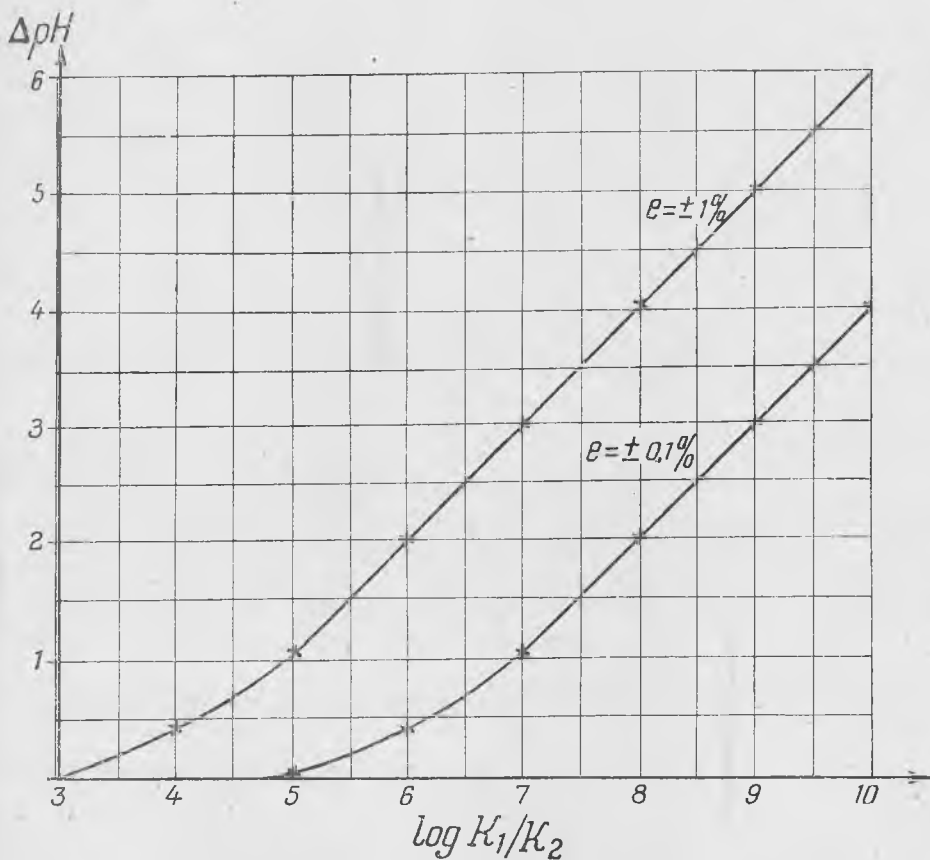
Indicatorul se alege astfel încît intervalul său de viraj să fie cuprins între valorile de pH astfel calculate, sau eventual ca una dintre limitele intervalului său de viraj să fie cuprins între aceste valori de pH. În acest din urmă caz, se va lucra mai precis folosind și o soluție de comparație.

Dacă $\Delta \text{pH} < 1,00 - 0,70$ unități de pH, virajul indicatorului nu va fi net și precizia titrării este scăzută, oricum va fi mai mică decît precizia $\pm e$ aleasă.

Tabelul nr. 1

Calculul indicatorului la titrarea acizilor (bazelor) polivalenți la primul punct de echivalență

| K_1 | a | x pentru | | y pentru | | ΔpH | |
|-----------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------|---------------|
| | | 99% | 99,9% | 100,1% | 101% | $e=\pm 1\%$ | $e=\pm 0,1\%$ |
| 10^3 | 96,93 | 2,60 | 3,01 | $4,85 \cdot 10^{-2}$ | $4,61 \cdot 10^{-1}$ | 0,14 | 0,02 |
| 10^4 | 99,01 | $6,08 \cdot 10^{-1}$ | $9,41 \cdot 10^{-1}$ | $4,83 \cdot 10^{-2}$ | $3,81 \cdot 10^{-1}$ | 0,42 | 0,04 |
| 10^5 | 99,69 | $9,06 \cdot 10^{-1}$ | $2,69 \cdot 10^{-1}$ | $5,05 \cdot 10^{-2}$ | $2,29 \cdot 10^{-1}$ | 1,08 | 0,14 |
| 10^6 | 99,90 | $9,80 \cdot 10^{-3}$ | $6,17 \cdot 10^{-2}$ | $3,83 \cdot 10^{-2}$ | $9,01 \cdot 10^{-2}$ | 2,02 | 0,42 |
| 10^7 | 99,96 | $9,90 \cdot 10^{-4}$ | $9,15 \cdot 10^{-3}$ | $3,09 \cdot 10^{-3}$ | $3,90 \cdot 10^{-2}$ | 3,00 | 1,08 |
| 10^8 | 99,99 | $9,90 \cdot 10^{-5}$ | $9,89 \cdot 10^{-4}$ | $9,02 \cdot 10^{-3}$ | $9,90 \cdot 10^{-3}$ | 4,00 | 2,02 |
| 10^9 | 99,996 | $9,90 \cdot 10^{-6}$ | $9,98 \cdot 10^{-5}$ | $3,90 \cdot 10^{-3}$ | $3,99 \cdot 10^{-3}$ | 5,00 | 3,00 |
| 10^{10} | 99,999 | $9,90 \cdot 10^{-7}$ | $9,99 \cdot 10^{-5}$ | $9,90 \cdot 10^{-4}$ | $9,99 \cdot 10^{-1}$ | 6,00 | 4,00 |



Să considerăm acum titrarea acidului malonic, pentru care $K_1 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ și $K_2 = 3,1 \cdot 10^{-6}$ (1).

Deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{3,1 \cdot 10^{-6}} = 2,68 \cdot 10^3$, deci pentru $e = \pm 1\%$ $\Delta pH < 0,14$ și deci nu se va putea titra vizual cu NaOH la prima treaptă în prezența unui indicator acido-bazic de culoare.

Să considerăm acum acidul dietilmalonic pentru care $K_1 = 6,15 \cdot 10^{-3}$ și $K_2 = 5,10 \cdot 10^{-8}$ (2). Deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{6,15 \cdot 10^{-3}}{5,10 \cdot 10^{-8}} = 1,206 \cdot 10^5$, respectiv

pentru $\lg \frac{K_1}{K_2} = \lg 1,206 \cdot 10^5 = 5,08$, din fig. 1 rezultă că pentru $e = \pm 1\%$,

$\Delta pH = 1,10 [H^+]_{100\%} = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = 1,77 \cdot 10^{-5}$, $pH_{100\%} = 4,75$, deci indicatorul trebuie să-și modifice proprietatea (culoarea) între $pH = 4,20$ și $pH = 5,30$.

În cazul bazelor polivalente, se va calcula inițial $[OH^-]$ cu ajutorul formulei: $[OH^-] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$, respectiv cu ajutorul formulei $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{\alpha_1}}$,

unde α_1 este gradul de disociație al sării B_1X și X este anionul unui acid tare. Mai departe, cu ajutorul graficului din fig. 1, se află ΔpH pentru $e = \pm 1\%$ sau pentru $e = \pm 0,1\%$ și apoi $pH_{(100-e)\%}$ și $pH_{(100+e)\%}$.

Să considerăm de ex. stricnina pentru care $K_1 = 1 \cdot 10^{-6}$ și $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$ (3). În acest caz $\lg \frac{K_1}{K_2} = \lg \frac{1 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-12}} = \lg 5 \cdot 10^5 = 5,70$. Din

fig. 1 rezultă că pentru $\lg \frac{K_1}{K_2} = 5,70$ și pentru $e = \pm 1\%$, $pH = 1,70$.

$[OH^-]_{100\%} = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{1 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{-12}} = 1,41 \cdot 10^{-9}$ $pOH_{100\%} = 8,85$, iar $pH_{100\%} = 14 - pOH_{100\%} = 14 - 8,85 = 5,15$, deci indicatorul trebuie să-și modifice proprietatea între $pH = 4,30$ și $pH = 6,00$.

Trebuie menționat în acest caz că, deoarece baza (stricnina) este greu solubilă în apă, dozarea se poate efectua indirect, adică se adaugă un exces de HCl titrat care se retitrează cu NaOH și deci indicatorul va trebui să-și schimbe culoarea între $pH_{101\%}$ și $pH_{99\%}$ (stadiile titrării sînt raportate la cantitatea de HCl necesară în caz că titrarea s-ar fi făcut direct).

Observație. În linii mari, metoda descrisă pentru calculul indicatorului la titrarea în prima treaptă a acizilor (bazelor) polivalenți, se poate aplica și la neutralizarea în treptele superioare.

De asemenea considerațiile expuse se pot aplica și la titrarea sărurilor alcaline ale acizilor polivalenți, respectiv la titrarea clorhidraților etc. bazelor polivalente.

BIBLIOGRAFIE

1. F. L. Kalin și R. Klockmann, „Z. physik. Chem.” (A), **157**, 351 (1931). I
2. R. Gane și Ch. K. Ingold, „J.”. Chem. Soc.” **1931**, 2153
3. După I. M. Kolthoff și V. A. Stanger, *Obemni analiz*, vol. I, Goshimizdat, Moscova, 1950, p. 516.

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТОЧКИ (V)

Вычисление индикатора при нейтрализации поливалентных кислот (оснований) на первой эквивалентной точке

(Краткое содержание)

Имея в виду, что для определения величин рН непосредственно до и после эквивалентной точки в целях выбора индикатора необходимы сложные вычисления, предлагается новый графический метод, значительно упрощающий нахождение величин $pH_{(100-e)\%}$ и $pH_{(100+e)\%}$. С этой целью были вычислены величины x (% $NaHA_1$, образованной до первой эквивалентной точки) и y (% $NaHA_1$, образованной после первой эквивалентной точки).

При помощи формул 4 и 6 вычисляются далее величины рН для точности $e = \pm 1\%$ и $e = \pm 0.1\%$ и для величин отношения $\frac{K_1}{K_2}$ от 10^3 до 10^{10} . Затем строится график $\Delta pH [pH_{(100+e)\%} - pH_{(100-e)\%}]$ с $\lg \frac{K_1}{K_2}$ и могут быть найдены величины ΔpH для любых других величин отношения $\frac{K_1}{K_2}$. Ввиду того, что кривая титрования симметрична, вычисление теперь производится легко: $pH_{(100-e)\%} = pH_{100\%} - \frac{1}{2}\Delta pH$ и $pH_{(100+e)\%} = pH_{100\%} + \frac{1}{2}\Delta pH$ (величины $pH_{100\%}$ вычисляются при помощи формулы 1).

Индикатор выбирается с таким расчетом, чтобы интервал изменения заключался между $pH_{(100-e)\%}$ и $pH_{(100+e)\%}$ или любым способом, чтобы возможно было легко определить на глаз изменение его свойств в этом интервале рН.

Разработаны формулы, позволяющие производить вычисление H^+ при первой эквивалентной точке, а также вычисление x и y как в предположении полной диссоциации соли NaA_1 , так и в предположении частичной её диссоциации.

Результаты, приведенные в табл. 1, были вычислены из расчета полной диссоциации соли NaA_1 .

CONTRIBUTION A LA DÉTERMINATION DU POINT D'ÉQUIVALENCE (V)

Calcul de l'indicateur de titrage des acides (bases) polyvalents au premier point d'équivalence

(Résumé)

Comme la détermination des valeurs du pH immédiatement avant et après le point d'équivalence en vue du choix de l'indicateur demande des calculs laborieux, les auteurs de l'article proposent une nouvelle méthode graphique qui permet de déterminer facilement les valeurs $pH_{(100-e)\%}$ et $pH_{(100+e)\%}$. Pour cela on a calculé les valeurs de x (% $NaHA_1$ formé après le premier point d'équivalence).

A l'aide des formules 4 et 6 on calcule ensuite les valeurs du pH avec la précision $e = \pm 1\%$ et $e = \pm 0,1\%$, ainsi que les valeurs du rapport $\frac{K_1}{K_2}$ de 10^3 à 10^{10} . Puis on construit le graphique $\Delta\text{pH}[\text{pH}_{(100+e)\%} - \text{pH}_{(100-e)\%}]$ avec $\lg \frac{K_1}{K_2}$, et l'on peut trouver les valeurs de ΔpH pour toute autre valeur du rapport $\frac{K_1}{K_2}$. Comme la courbe de titrage est symétrique, on peut calculer aisément: $\text{pH}_{(100+e)\%} = \text{pH}_{100\%} - \frac{1}{2}\Delta\text{pH}$ et $\text{pH}_{(100+e)\%} = \text{pH}_{100\%} + \frac{1}{2}\Delta\text{pH}$ (les valeurs de $\text{pH}_{100\%}$ se calculent à l'aide de la formule 1).

L'indicateur est choisi de manière que son intervalle de virage soit compris entre $\text{pH}_{(100-e)\%}$ et $\text{pH}_{(100+e)\%}$, ou, en tout cas, de façon que l'oeil puisse observer aisément son changement de propriété dans cet intervalle de pH.

On a établi les formules permettant le calcul de $[\text{H}^+]$ au premier point d'équivalence, ainsi que le calcul de x et de y , aussi bien dans l'hypothèse d'une dissociation totale du sel NaA_1 que dans celle d'une dissociation partielle.

Les résultats du tableau nr. 1 ont été calculés pour le cas d'une dissociation totale de sel NaA_1 .

UTILIZAREA SCHIMBĂTORILOR DE IONI ÎN ANALIZA CHIMICĂ (I)

O NOUĂ METODĂ FOTOMETRICĂ INDIRECTĂ PENTRU DOZAREA METALELOR ALCALINE

de

CANDIN LITEANU și MARIA DEMIAN

Problema dozării rapide și precise a metalelor alcaline prezintă o mare importanță pentru analiza diferiților produși naturali (minereuri, ape, cenuse) ca și pentru controlul fabricației, la analiza silicaților, etc.

Dozarea colorimetrică indirectă a acestor metale, a fost abordată cu ajutorul schimbătorilor de ioni, pentru cazul concret al K.

S-a lucrat, în acest scop, cu o coloană de lungime 25 cm și diametrul 1,3 cm umplută cu o rășină wofatit F (granulație 0,2–0,6 mm) saturată cu ioni de Cu^{2+} .

Saturarea rășinii s-a realizat trecând peste coloana cu wofatit F în forma R-H o soluție de CuSO_4 5% cu o viteză de 3–4 pic./sec., pînă cînd filtratul are același pH ca și soluția inițială. Se năi lasă apoi să treacă încă 2–3 minute.

Trecînd peste coloana de wofatit F saturată cu ioni de Cu^{2+} o soluție neutră sau aproape neutră ($\text{pH} = 5,5 - 7,5$) ce conține ioni de K^+ , are loc schimbul: $\text{RCu} + 2\text{K}^+ = \text{RK} + \text{Cu}^{2+}$. Ca urmare a acestui schimb se pune în libertate o cantitate echivalentă de Cu^{2+} cu cea de K^+ din soluția analizată.

Coloana de cationit saturată cu ioni de Cu^{2+} se află acoperită cu un strat de apă de 1 cm. După adausul soluției ce conține ionul alcalin se lasă să curgă lichidul cu o viteză de 2–3 pic./sec. și se spală apoi cu apă distilată (viteza de scurgere poate fi mai mare, pînă la completa îndepărtare a ionilor de Cu^{2+}).

În filtrat se determină cuprul fotometric în soluție amoniacală deci cel puțin 3 m (1), lucrînd cu un filtru roșu, deoarece maximul de absorbție, al amoniacaților de cupru se află cuprins între 550–650 mμ.

În acest scop, filtratul se prinde într-un balon cotate și după ce prin spălarea cu apă distilată s-au îndepărtat toți ionii de cupru din coloană

(cei schimbați) se adaugă atîta amoniac concentrat, încît după aducerea la semn, concentrația să fie cel puțin 3 m.

Lucrînd cu cantități diferite de K s-a obținut curba de etalonare din figura 1, care poate servi mai departe la determinarea conținutului în K^+ a ori cărei soluții.

Cantitatea de K^+ luată în lucru este trecută în tabelul 1.

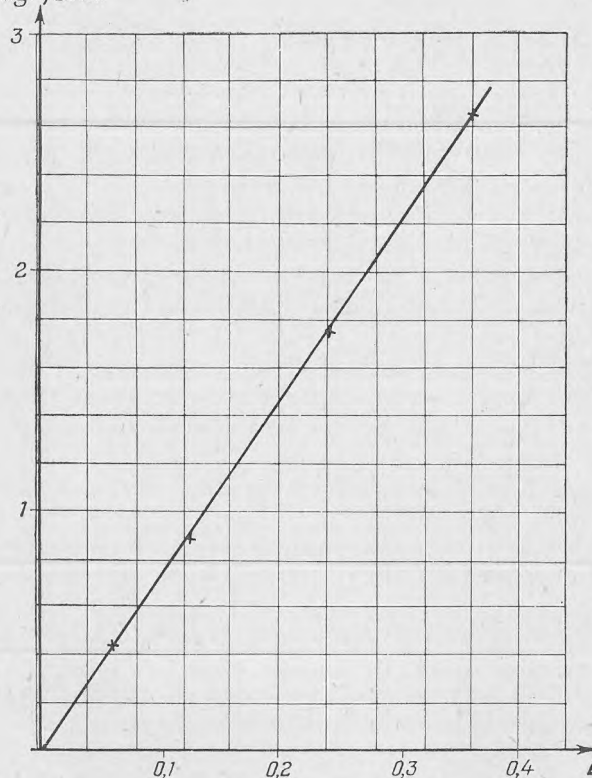
Tabelul 1

| | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| K (mg) | 0,44 | 0,88 | 1,77 | 2,66 |
| Densitatea optică E | 0,060 | 0,125 | 0,244 | 0,356 |

Pentru condițiile în care s-a lucrat, relația dintre densitatea optică $E(x)$ și concentrația de K în mg (y) este dată de următoarea ecuația de gradul I:

$$I: y = -0,04 + 7,51 x.$$

$mgK/25 ml$



După fiecare determinare, coloana se regenerează. În acest scop se trece prin coloană cu o viteză de 2—3 pic./sec. un volum de 20 ml dintr-o soluție 5% de $CuSO_4$. Se spală apoi coloana cu apă distilată (viteza de scurgere oricît de mare) pînă la liber de Cu^{2+} (încercare cu NH_3). Se mai spală apoi cu încă 5—10 ml apă.

Pentru celelalte metale alcaline se obțin desigur curbe identice, căci procesul de schimb e întru totul analog cu cel al K^+ .

Metoda are avantajul, față de o altă metodă (2) bazată tot pe schimbători de ioni, în care Mg^{2+} este deplasat de metalul alcalin din rășină, urmînd să se titreze, fiind mai rapidă și putîndu-se doza și cantități foarte mici de substanță (0,4 mg

Observație: Titrul soluției de K^+ l-am stabilit prin cîntărire după o prealabilă calcinare a KCl.

E foarte important să se utilizeze o coloană saturată cu ioni de Cu^{2+} , căci altfel ionii desorbiți în partea de sus a coloanei se absorb mai jos și nu se va obține cantitatea echivalentă de Cu^{2+} (rezultate mai mici).

Anionul sării de determinat nu trebuie să precipite cu Cu^{2+} , căci în acest caz Cu^{2+} nu mai poate fi determinat.

Durata unei determinări nu întrece 30 minute.

Catedra de chimie anorganică și analitică

BIBLIOGRAFIE

1. J. P. Mehlig, „Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit.” **13**, 533 (1941).
2. E. Gagliardi și H. Reimers, „Z. analyt. Chem.” **160**, 1 (1958).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ (I)

Новый фотометрический косвенный метод дозирования щелочных металлов

(Краткое содержание)

Предлагаемый метод основан на реакции обмена между щелочным ионом и ионом меди, фиксированным на катионите.



В фильтрат, собранный в мерной колбе добавляется аммиак и дозируется медь фотометрическим методом по И. Мелигу (1). С этой целью аммиак добавляется в таком количестве, чтобы после приведения до метки концентрация равнялась по крайней мере 3 м. Применяется красный фильтр.

Определяется калибровочная кривая, которая служит в дальнейшем для определения щелочного иона (Na^+ , K^+ и т. д.) из анализируемого раствора.

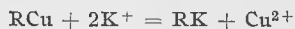
Продолжительность одного определения не превышает 30 минут.

L'UTILISATION DES ÉCHANGEURS D'IONS DANS L'ANALYSE CHIMIQUE (I)

Nouvelle méthode photométrique indirecte pour le dosage des métaux alcalins

(Résumé)

La méthode repose sur la réaction d'échange entre l'ion alcalin et l'ion de cuivre fixé sur un cationite :



Au filtrat reçu dans un ballon gradué on ajoute de l'ammoniaque et l'on dose le cuivre par photométrie d'après le procédé J. Mehlig [1]. A cet effet, on ajoute une quantité d'ammoniaque concentré telle que, après avoir atteint le signe, la concentration soit d'au moins 3 m. On emploie un filtre rouge.

On établit une courbe d'étalonnage, qui sert ensuite à la détermination de l'ion alcalin (Na^+ , K^+ etc.) de la solution à analyser.

La durée d'une détermination ne dépasse pas 30 minutes.



DESPRE DOZAREA VOLUMETRICĂ A SULFATULUI ÎN LEȘIILE DE HIDROXID DE SODIU

de

CANDIN LITEANU, N. CALU, D. CÔRMÔȘ, V. BEDNAR

Dozarea sulfatului prin precipitare sub formă de BaSO_4 , alături de o mare cantitate de hidroxid de sodiu — respectiv de săruri neutre rezultate în urma neutralizării — este o problemă dificilă. Astfel, tăria ionică ridicată a mediului poate mări solubilitatea, iar în timpul spălării — pînă la liber de Cl^- — se poate dizolva o cantitate apreciabilă din precipitat.

Recent s-a arătat [1] că în prezența chiar a unor cantități nu prea mari de NaCl , consumul de Ba^{2+} la titrarea SO_4^{2-} este sensibil mai mic, ceea ce înseamnă că are loc o coprecipitare a sulfatului alcalin.

Ținînd cont de cele arătate mai sus, s-a urmărit posibilitatea dozării sulfatului prin alte metode — descrise în literatură — și în același timp — a căutat îmbunătățirea acestora în noile condiții și anume dozarea sulfatului din leși.

A) DOZAREA IODOMETRICĂ A SULFATULUI (2)

În soluția acidă ce conține anionul SO_4^{2-} se adaugă o suspensie de BaCrO_4 . Are loc precipitarea BaSO_4 și se pune în libertate o cantitate echivalentă de anioni CrO_4^{2-} . Soluția se neutralizează cu NH_4OH — cînd precipită BaCrO_4 aflat în exces — se filtrează și se spală pînă la liber de CrO_4^{2-} , apoi se dozează iodometric cromatul din filtrat.

Nu se recomandă folosirea unei soluții clorhidrice de cromat de bariu, preparat anterior, deoarece poate avea loc o reducere a cromatului de către acidul clorhidric și astfel se vor obține întotdeauna rezultate mai mici [3].

În condițiile noastre de lucru — mediu cu tărie ionică ridicată — solubilitatea BaCrO_4 și a BaSO_4 constituie surse importante de erori în dozarea sulfatului.

Pentru îndepărtarea acestor inconveniente, preconizăm ca la dozarea iodometrică a sulfatului, titrul soluției de tiosulfat de sodiu să fie stabilit

cu o cantitate cunoscută de sulfat — H_2SO_4 sau Na_2SO_4 — folosind același procedeu ca la dozarea iodometrică a sulfatului din leșii.

Pentru a se lucra în condiții cât mai apropiate, sulfatul cu ajutorul căruia se stabilește titrul soluției de tiosulfat de sodiu trebuie să se afle într-o soluție cu tărie ionică asemănătoare, adică lângă o cantitate de NaCl egală cu cea rezultată în urma neutralizării leșiei cu HCl.

Exemplu :

Se consideră că leșia din care se dozează SO_4^{2-} conține 100 g NaOH /1000 ml soluției. Dacă într-o probă se iau 20 ml leșie diluată în prealabil de patru ori, ea conține 0,50 g NaOH care prin neutralizare cu HCl formează 0,73 g NaCl.

Leșia cu care s-a lucrat conținea aproximativ 100 g NaOH /1000 ml. Dacă leșia are altă concentrație în NaOH, se calculează cantitatea de NaCl rezultată în urma neutralizării, sau printr-o diluție corespunzătoare se ajunge la 0,50 g NaOH /probă, ceea ce corespunde la 0,73 g NaCl.

De aceea la o probă ce conține 20 ml soluție de sulfat, ce se folosește la stabilirea titrului soluției de tiosulfat de sodiu, se adaugă de la început 0,73 g NaCl.

Stabilirea titrului soluției de tiosulfat de sodiu

La o probă ce conține 20 ml soluție de sulfat cu titru cunoscut, se adaugă 50—80 ml apă și 0,73 g NaCl. Se încălzește la 50—60 °C, se adaugă o suspensie de BaCrO_4 și cu HCl se aduce soluția la $\text{pH} = 1-2$, folosind hîrtie de indicator universal. Se ține la temperatura menționată 15—30 minute, cînd se depune BaSO_4 , apoi se răcește și se adaugă NH_4OH pînă la slab miros, cînd precipită BaCrO_4 aflat în exces. Se filtrează, se spală pînă la liber de CrO_4^{2-} și cu cantitatea de CrO_4^{2-} din filtrat — echivalentă sulfatului — se stabilește iodometric titrul soluției de tiosulfat de sodiu.

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{20 \cdot T_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 3 \cdot 158,126}{n \cdot 96,066}$$

n = ml soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ folosiți la titrare.

Dozarea sulfatului din leșii

Din leșia concentrată, ce conține aprox. 100 g NaOH /1000 ml, se iau 25 ml și se diluează la balon cotat de 100 ml.

Din soluția astfel rezultată se ia o cotă parte de 20 ml, căreia i se adaugă apă pînă la 50—80 ml și se neutralizează cu HCl concentrat.

În acest fel cantitatea necunoscută de SO_4^{2-} , ce urmează a fi determinată se află lângă o cantitate de aproximativ 0,73 g NaCl.

În continuare se procedează ca la stabilirea titrului soluției de tio-sulfat de sodiu.

$$g \text{ SO}_4^{2-} / 1000 \text{ ml leșie} = 200 \frac{96,066 \cdot n \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{3 \cdot 158,126}$$

$$g \text{ Na}_2\text{SO}_4 / 1000 \text{ ml leșie} = 200 \frac{142,06 \cdot n \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{3 \cdot 158,126}$$

$$g \text{ SO}_3 / 1000 \text{ ml leșie} = 200 \frac{80,066 \cdot n \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{3 \cdot 150,125}$$

n = ml soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ folosiți la titrare.

Tabelul 1

| SO_4^{2-} g/1000 ml leșie | SO_4^{2-} determinat iodometric g/1000 ml leșie | e % |
|---------------------------------------|--|-------|
| 13,610 | 13,698 | +0,64 |
| | 13,650 | +0,29 |
| | 13,692 | +0,60 |
| | 13,623 | +0,09 |
| | 13,687 | +0,56 |

B) DOZAREA SULFATULUI CU CLORURĂ DE BARIU ÎN PREZENȚA UNUI INDICATOR DE ADSORBȚIE

Sulfatul se dozează volumetric cu BaCl_2 în soluție alcoolică sau acetonică și în mediu de acid acetic, folosind alizarin-sulfonatul de sodiu (alizarina S) ca indicator de adsorbție [4].

În cazul unor cantități mici de SO_4^{2-} sau în prezență de săruri în cantitate mare, indicatorul nu se adsoarbe în întregime pe precipitat. Soluția rămâne colorată și virajul indicatorului de pe suprafața precipitatului este acoperit de indicatorul rămas în soluție. De aceea, se adaugă de la început o suspensie de BaSO_4 pentru a adsorbi întreaga cantitate de indicator [5].

Pentru îndepărtarea importanțelor surse de erori, preconizăm ca titrul soluției de BaCl_2 — $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ N — să fie stabilit cu o cantitate cunoscută de Na_2SO_4 , într-o soluție cu tărie ionică asemănătoare și după același procedeu ca și la dozarea sulfatului din leșii.

Stabilirea titrului soluției de clorură de bariu

La o probă ce conține 20 ml soluție de Na_2SO_4 cu titru cunoscut, se adaugă 0,73 g NaCl. Apoi un volum egal de acetonă, 4 ml suspensie de BaSO_4 , 5 picături soluție apoasă 0,1% de alizarină S și — în continuare —

acid acetic concentrat, în porțiuni mici sub agitare, pînă se obține o colorație galben ca lămîia. Cantitatea de acid acetic poate ajunge pînă la 8—10 ml. Se titrează apoi cu clorură de bariu, încet și agitînd energic, pînă ce culoarea suspensiei virează de la galben la roz. Suspensia de BaSO₄ se prepară din 8,87 g Na₂SO₄ + 15,25 g BaCl₂ · 2H₂O la 1000 ml. Se lasă peste noapte, se decantează, iar precipitatul se trece în suspensie cu 2 l apă și după o nouă decantare, precipitatului rămas i se adaugă 2,5 g acetat de magneziu și se diluează cu apă la 100 ml.

$$T_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{20 \cdot T_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 137,36}{n \cdot 96,066}$$

n = ml soluție de BaCl₂ folosiți la titrare.

Dozarea sulfatului din leșii

Din leșia concentrată, ce conține ~100 g NaOH/1000 ml, se iau 25 ml și se diluează la balon cotat de 100 ml.

Din soluția astfel rezultată se ia o cotă parte de 20 ml căreia i se adaugă HCl conc. pînă la decolorarea fenolftaleinei și apoi NaOH dil. pînă la slab roz. În acest fel cantitatea necunoscută de SO₄²⁻, ce urmează a fi determinată, se află într-o soluție neutră lîngă o cantitate de aproximativ 0,73 g NaCl.

În continuare se procedează ca la stabilitatea titrului soluției de clorură de bariu.

$$\text{g SO}_4^{2-}/1000 \text{ ml leșie} = 200 \frac{96,066 \cdot n \cdot T_{\text{Ba}^{2+}}}{137,36}$$

$$\text{g Na}_2\text{SO}_4/1000 \text{ ml leșie} = 200 \frac{142,06 \cdot n \cdot T_{\text{Ba}^{2+}}}{137,36}$$

$$\text{g SO}_3/1000 \text{ ml leșie} = 200 \frac{80,066 \cdot n \cdot T_{\text{Ba}^{2+}}}{137,36}$$

n = ml soluție de BaCl₂ folosiți la titrare.

În tabelul 2 sînt trecute rezultatele obținute.

Tabelul 2

| SO ₄ ²⁻ g/1000 ml leșie | SO ₄ ²⁻ determinat volumetric cu BaCl ₂ : g/1000 ml leșie | e % |
|--|--|-------|
| 13,610 | 13,721 | +0,81 |
| | 13,620 | +0,07 |
| | 13,665 | +0,44 |
| | 13,692 | +0,60 |
| | 13,701 | +0,66 |

CONCLUZII

— S-au stabilit condițiile la dozarea iodometrică, cât și prin titrare cu clorură de bariu, a sulfatului din leșiile de la prepararea hidroxidului de sodiu prin procedeul caustificării.

— Deoarece dozarea sulfatului din leșii se face într-o soluție cu tărie ionică ridicată, titrul soluției de tiosulfat de sodiu — folosit în dozarea iodometrică — s-a stabilit cu o cantitate cunoscută de H_2SO_4 sau Na_2SO_4 , în aceleași condiții de tărie ionică și după același procedeu ca și în dozarea propriu zisă a sulfatului din leșii.

— În cazul dozării sulfatului din leșii cu clorură de bariu, în prezența unui indicator de adsorbție, titrul soluției de clorură de bariu a fost stabilit cu Na_2SO_4 , în aceleași condiții de tărie ionică și după același procedeu ca și în dozarea propriu zisă a sulfatului din leșii.

— Folosind acest mod de lucru la stabilirea titrului soluțiilor necesare dozării volumetrice a sulfatului din leșii, s-au îndepărtat importante surse de erori, obținându-se rezultate bune.

— Metodele de dozare a sulfatului din leșii studiate în această lucrare sînt mai rapide și nu prezintă dezavantajele întîlnite la dozarea gravimetrică a sulfatului sub formă de $BaSO_4$.

Catedra de chimie anorganică și analitică

BIBLIOGRAFIE

- 1 C. J. van Nieuwenburg, B. F. Engelbert van Beverwoobe, „Anal. Chim. Acta” **19**, 32 (1958).
- 2 L. W. Andrews, „Amer. Chem. Journ.” **11**, 567 (1889).
- 3 v. Asboth, „Chem. Ztg.” **16**, 922 (1892).
- 4 R. Geyer, „Z. analyt. Chem.” **146**, 174 (1955).
- 5 G. V. Zaharov, „Zavod. labor.” **23**, 541 (1957).

ОБ ОБЪЕМНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУЛЬФАТА В ЩЕЛОЧНЫХ
РАСТВОРАХ ЕДКОГО НАТРИЯ

(Краткое содержание)

Определены условия как иодометрической дозировки, так и дозировки путем титрования хлористым барием сульфата из щелочных растворов от производства едкого натрия способом каустификации.

Имея в виду, что дозировка сульфата из щелочных растворов производится в растворе повышенной ионной силы, титр раствора тиосульфата натрия, примененный в иодометрической дозировке, установлен с известным количеством H_2SO_4 или Na_2SO_4 в тех же условиях ионной силы и тем же способом, что и в собственно дозировке сульфата в щелочных растворах.

При дозировке сульфата из щелочных растворов хлористым барием в присутствии индикатора адсорбции, титр раствора хлористого бария был установлен с Na_2SO_4 в тех же условиях ионной силы и тем же способом, что и в собственно дозировке сульфата в щелочных растворах.

Применением указанного метода определения титра растворов для объемной дозировки сульфата из щелочных растворов устраняется допущение многих ошибок и достигаются хорошие результаты.

Предложенные в настоящей работе методы дозировки сульфата в щелочных растворах отличаются большой быстротой и отсутствием трудностей, встречаемых при гравиметрической дозировке сульфата в форме BaSO_4 .

SUR LE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU SULFATE DANS LES LESSIVES D'HYDROXYDE DE SODIUM

(Résumé)

Les auteurs ont établi les conditions pour le dosage iodométrique, ainsi que par titrage au chlorure de baryum, du sulfate des lessives issues de la préparation de l'hydroxyde de sodium par le procédé de caustification.

Comme le dosage du sulfate des lessives s'effectue dans une solution à teneur ionique élevée, le titre de la solution de thiosulfate de sodium — utilisé dans le dosage iodométrique — a été établi avec une quantité connue de H_2SO_4 ou de Na_2SO_4 , dans les mêmes conditions de teneur ionique et d'après le même procédé que dans le dosage proprement dit du sulfate de lessives.

Pour le cas du dosage du sulfate de lessives au chlorure de baryum, en présence d'un indicateur d'adsorption, le titre de la solution de chlorure de baryum a été établi avec Na_2SO_4 , dans les mêmes conditions de teneur ionique et par le même procédé que pour le dosage proprement dit du sulfate de lessives.

En employant ce mode de travail pour la fixation du titre des solutions nécessaires au dosage volumétrique du sulfate de lessives, on a éliminé de graves occasions d'erreur, ce qui a permis d'obtenir de bons résultats.

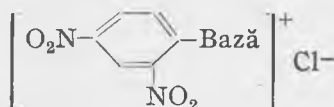
Les méthodes de dosage du sulfate de lessives étudiées dans le présent travail sont plus rapides et ne présentent pas les inconvénients du dosage gravimétrique du sulfate sous forme de BaSO_4 .

ASUPRA UNOR COMPORTĂRI ALE NITRODERIVAȚILOR AROMATICI HALOGENAȚI ÎN PREZENȚA BAZELOR ORGANICE

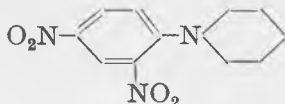
de

MARIA IONESCU și MARIA VAGAONESCU

S-a făcut un studiu comparativ asupra 2.4-dinitroclorbenzenului referitor la acțiunea de ionizare a halogenului de către următoarele baze organice: piridină, piperidină, chinoleină și dimetilanilină, dozând clorul devenit ionizabil după o încălzire timp de o oră pe baia de apă la fierbere. Din tabloul dat la partea experimentală se vede că în condițiile de lucru alese ordinea descrescîndă a eficacității bazelor folosite în mare exces este: piridină > piperidină > chinoleină > dimetilanilină. Totodată am izolat și caracterizat combinațiile organice obținute și anume folosind piridina, chinoleina și dimetilanilina se obține sarea onium respectivă :



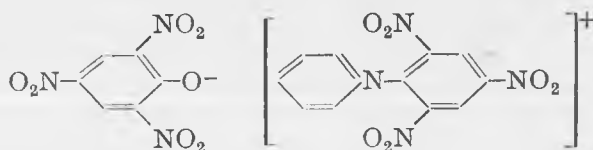
iar cu piperidina se formează produsul de condensare cu eliminare de HCl între 2.4-dinitroclorbenzen și piperidină adică 2.4-dinitrofenilpiperidina :



În condițiile date am constatat că bazele organice folosite nu ionizează halogenul din cei trei mononitroclorbenzeni izomeri, în schimb clorura de picril se comportă analog 2.4-dinitroclorbenzenului.

Datorită faptului că aldehida formică sau polimerii ei precum și derivații ei s-a dovedit a acționa asupra clorurii de 2.4-dinitrofenilpiridinium [1] conducînd la obținerea 2.4-dinitrofenolului, am încercat influența aldehidei formice și asupra celorlalți produși rezultați din 2.4-dinitroclorbenzen sau clorură de picril cu bazele organice utilizate.

Din experiențele redată la partea experimentală se poate vedea că și în cazul clorurii de picril formaldehida acționează dând acid picric pe care îl izolăm atît sub formă de picrat de N-picrilpiridinium :



cît și ca picrat de piridină.

În schimb aldehida formică nu intervine în cazul reacțiilor 2.4-dinitroclorbenzenului și a clorurii de picril cu piperidina, chinoleina și dimetilnilina ceea ce pledează pentru stabilitatea produșilor respectivi.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Ionizarea clorului din 2.4-dinitroclorbenzen sub influența piridinei, piperidinei, chinoleinei și dimetilnilinei

Se încălzește pe baia de apă timp de o oră cantitatea cîntărită de 2.4-dinitroclorbenzen cu baza organică respectivă. După aceea se acidulează cu HNO_3 conc. liber de halogen și se adaugă un exces de AgNO_3 n/10, alaun feriamoniacal și eter. Se titrează excesul de AgNO_3 cu NH_4SCN n/10. În funcție de baza organică utilizată se obțin rezultatele următoare cuprinse în tabloul de mai jos :

| 2.4-dinitroclorbenzen g | ml NH_4SCN n/10 | ml din baza organică utilizată | Cl % găsit | Dif. %Cl _t — %Cl _g | Media diferențelor |
|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------|---|--------------------|
| 0,5006 | 12,5 | 4 piridină | 16,94 | — 0,56 | — 0,93 |
| 0,5054 | 12,8 | 4 „ | 16,57 | — 0,93 | |
| 0,5020 | 13,8 | 4 „ | 16,20 | — 1,30 | |
| 0,5042 | 23,4 | 4 piperidină | 9,28 | — 8,22 | — 8,78 |
| 0,5094 | 24,4 | 4 „ | 8,70 | — 8,80 | |
| 0,5008 | 25,0 | 4 „ | 8,16 | — 9,34 | |
| 0,5038 | 33,9 | 4 chinoleină | 2,90 | —14,60 | —14,61 |
| 0,5016 | 31,6 | 4 „ | 3,45 | —14,05 | |
| 0,5008 | 33,5 | 4 „ | 2,31 | —15,19 | |
| 0,5010 | 34,8 | 4 dimetilnilină | 1,40 | —16,10 | —15,94 |
| 0,5020 | 34,5 | 4 „ | 1,61 | —15,89 | |
| 0,5030 | 34,4 | 4 „ | 1,67 | —15,83 | |

Piridina a fost anhidrificată pe BaO și apoi i s-a dozat cantitatea de apă după P e s e z [2] constatîndu-se că s-a ajuns la un conținut de apă sub 1%.

La toate determinările s-au adăugat 35 ml AgNO_3 n/10.

În 2.4-dinitroclorbenzen Cl% teoretic = 17,50.

Cantitățile de bază organică folosite reprezintă excese mari și anume următoarele rapoarte molare 2.4-dinitroclorbenzen/bază :

- 1 : 20 (la piridină)
- 1 : 16 (la piperidină)
- 1 : 14 (la chinoleină)
- 1 : 13 (la dimetilanilină)

În condițiile de lucru date ordinea eficacității bazelor folosite este piridină > piperidină > chinoleină > dimetilanilină.

Acțiunea formaldehidei asupra reacției dintre clorura de picril și piridină

2 g clorură de picril, 10 ml piridină, 1 g trioximetilen se încălzesc timp de 6 ore pe baia de apă. Se toarnă apoi produsul de reacție pe gheață obținându-se un precipitat brun recristalizabil din apă, cu p.t. 224° . Este picratul de N-picrilpiridinium.

$\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_{13}\text{N}_7$ Calculat N% 18,88
Găsit 18,49 ; 18,58

Din filtrat prin acidulare cu HCl conc. depune un precipitat galben recristalizabil din benzen cu p.t. $164-165^\circ$ care este picratul piridinei.

Studiul influenței aldehidei formice în reacțiile dintre 2.4-dinitroclorbenzen și piperidină (a), chinoleină (b), dimetilanilină (c)

a) 2 g 2.4-dinitroclorbenzen, 8 ml piperidină, 2 g trioximetilen se încălzesc 6 ore pe baia de apă. Se toarnă apoi pe gheață, se obține un precipitat galben portocaliu recristalizabil din alcool cu p.t. 92° . S-a izolat deci 2.4-dinitrofenilpiperidina

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$ Calculat N% 16,73
Găsit 16,92 ; 16,45

Același rezultat se obține și în prezența formolului.

b) 0,5 g 2.4-dinitroclorbenzen, 2 ml chinoleină, 5 ml formol se încălzesc pe baia de apă timp de 6 ore. Se toarnă pe gheață când apare un precipitat galben cleios care prin acidulare cu HCl conc. se întărește. Se obține astfel o substanță recristalizabilă din benzină cu p.t. $49-50^\circ$. Este clorura de 2.4-dinitrofenilchinoleinium.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$ calculat N% 12,60.
Găsit 12,23 ; 12,65

Prin concentrarea pe baia de apă a soluției rămase se obține un precipitat galben cu p.t. 87—90° care este clorhidratul chinoleinei (foarte higroscopic).

C_9H_8NCl Calculat N% 8,42.
Găsit 8,14; 7,92.

Aldehida formică nu are nicio acțiune deoarece se obțin aceiași produși și când se lucrează în absența ei.

c) 0,5 g 2,4-dinitroclorbenzen, 2 ml dimetilanelină, 5 ml formol se încălzesc pe baia de apă 6 ore. Se toarnă pe gheață și se obține un precipitat brun roșcat după acidulare cu HCl conc. Se recrystalizează din benzină. P.t. 67—70° fiind clorura de 2,4.-dinitrofenildimetilanilinium.

$C_{14}H_{14}O_4N_3Cl$ Calculat N% 13,00
Găsit 12,58; 12,62.

Lucrând în absența formaldehidei se obține același produs.

Studiul influenței aldehidei formice în reacția dintre clorura de picril și piperidină

Se încălzesc pe baia de apă la fierbere 0,5 g clorură de picril, 5 ml piperidină, 5 ml formol, într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent timp de 4 ore. Se toarnă apoi pe gheață, se separă un precipitat brun recrystalizabil din alcool cu p.t. 99—101° care este trinitrofenilpiperidina.

$C_{11}H_{12}O_6N_4$ Calculat N% 18,91
Găsit 19,32; 19,35

La aceeași substanță se ajunge și când se lucrează fără formaldehidă.

Catedra de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

1. Maria Ionescu și Maria Vagaonescu. „Studii și cercet. chimie [Cluj]” 11 349 (1960)
2. L. Velluz, *Substances naturelles de synthèse* (1954) p. 115.

О ПОВЕДЕНИИ НЕКОТОРЫХ ГАЛОИДСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

(Краткое содержание)

Определена относительная эффективность пиридина > пиперидина > хинолеина > диметиланилина к 2,4-динитрохлорбензола путем кипения в течение часа на водной бане, причем определялся ионизирующий хлор.

Были отделены и определены образовавшиеся продукты, а именно: в случае пиридина, хинолеина и диметиланилина изолируется соль ония, в случае же пипе-

ридина изолируется продукт конденсации с выделением хлористоводородной кислоты. Сходным с описанным выше является поведение хлористого пикрила. Зато в галоидсодержащих мононитропроизводных, в выбранных условиях, галоид не становится ионизирующим.

Наблюдения над действием формальдегида, его полимеров или производных на образовавшиеся продукты привели к следующим выводам: а) в случае пиридина и хлористого пикрила получается тринитрофенол, подобно тому, как от 2,4-динитрохлорбензола получается 2,4-динитрофенол (1), б) в случае остальных примененных оснований продукты остаются неизменными.

SUR CERTAINS COMPORTEMENTS DES NITRODÉRIVÉS AROMATIQUES HALOGÉNÉS EN PRÉSENCE DES BASES ORGANIQUES

(Résumé)

On a établi l'efficacité relative de la pyridine > pipéridine > quinoléine > diméthylaniline sur le 2,4-dinitrochlorbenzène par chauffage au bain-marie jusqu'à ébullition durant une heure et en dosant le chlore devenu ionisable.

On a séparé et identifié les produits formés dans le cas de la pyridine, de la quinoléine et de la diméthylaniline: c'est un sel „onium” qu'on isole; dans le cas de la pipéridine, le produit de condensation s'obtient par élimination d'acide chlorhydrique. Le chlorure de picrile présente un comportement analogue; en échange, dans les mononitrodérivés halogénés, l'halogène ne devient pas ionisable dans les conditions de travail choisies par les auteurs.

En étudiant l'action du formaldéhyde, de ses polymères ou de ses dérivés sur les produits obtenus, on est arrivé à la conclusion que:

a) dans le cas de la pyridine et du chlorure de picrile on obtient le trinitrophénol exactement comme du 2,4-dinitrochlorbenzène on arrive au 2,4-dinitrophénol [1].

b) dans le cas des autres bases employées, les produits demeurent inchangés.



CONTRIBUȚII LA CHIMIA PEPTIDELOR (III)

SINTEZA ȘI TRANSFORMĂRILE UNOR N-FTALIL-, DIPEPTIDO-NITRILI

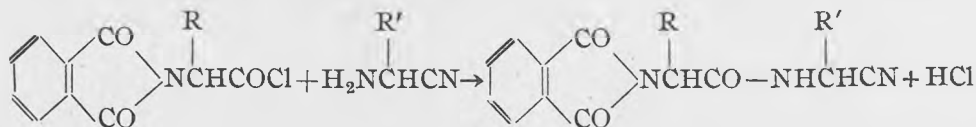
de

E. VARGHA, A. BALOG, I. BALÁZS, L. CSOMONTÁNYI, L. DÓSA și L. MAKAI

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „V. Babeș” și „Bolyai”
din 25-29 mai 1958*

Derivații nitrilici ai dipeptidelor prezintă interes prin faptul, că ei pot fi transformați în diferiți derivați funcționali ai peptidelor, care la rândul lor ar putea juca un rol important din punct de vedere biologic sau terapeutic. Astfel nitrili pot fi transformați în amide, tio-amide, imino-eteri, esteri, amidine etc.

Pentru prepararea dipeptido-nitrililor Balog și colaboratorii [1] au propus condensarea clorurii N-ftalil-amino-acizilor cu amino-nitrili:



Această reacție prezintă o analogie cu sintezele peptidice și poate fi realizată după o metodă de acilare dată de Franzen [2] și Ronwin [3] prin fierberea α -amino-nitrililor, respectiv a clorhidraților lor cu clorura de N-ftalil-amino-acizi, într-o suspensie a unui solvent nepolar anhidru (de ex. benzen, cloroform etc.). În acest fel s-a preparat o serie de N-ftalil-dipeptido-nitrili, pornind de la clorura N-ftalil-glicinei și a DL-N-ftalil-alaninei [1].

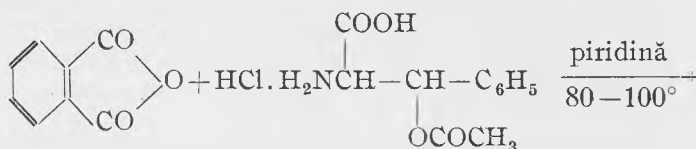
În lucrarea de față se arată posibilitatea extinderii metodei date [1] pentru sinteza altor N-ftalil-dipeptido-nitrili. În acest scop s-au folosit câțiva N-ftalil-amino-acizi pentru acilarea diferitelor α -amino-nitrili.

Astfel s-a utilizat DL-N-ftalil-fenil-alanina (I). Este cunoscut că fenil-alanina este un amino-acid esențial și ia parte în structura unor polipeptide naturale, biologic active, datorită cărui fapt are un rol important în activitatea biologică a acestora. DL-N-ftalil-fenil-alanina (I) și clorura ei (II) au fost preparate după metoda Akimova și Gavrilov [4].

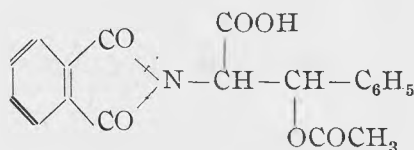
Un alt amino-acid important din punct de vedere biologic și folosit de noi, este valina. Valina este un amino-acid răspândit ca element structural al diferitelor peptide naturale. S-a preparat clorura D-N-ftalil-valinei (IV) pornind de la D-N-ftalil-valina (III) și cu ajutorul clorurii de tionil [5]. Este remarcabil faptul că punctul de topire al clorurii D-N-ftalil-valinei, după recristalizare din benzină ușoară, este cu 5 grade mai ridicat decât al D-N-ftalil-valinei.

Treo- β -fenil-serina din seria hidroxi-amino-acizilor este relativ ușor accesibilă. Deși ea nu este un amino-acid natural, totuși prezintă interes, dat fiind că arată o analogie de structură cu cloromicetina. Prezența grupei hidroxil din hidroxi-amino-acizi îngreunează mersul sintezelor efectuate cu ajutorul acestora. De aceea este preferabil ca pe lângă grupa amino să fie protejată și grupa hidroxil. În acest scop, înaintea ftalilării treo- β -fenil-serinei, obținute după *Alberti* și colaboratorii [6], s-a preparat prin acilare cu clorură de acetyl în prezență de acid acetic glacial, saturat cu acid clorhidric, clorhidratul DL-treo-O-acetyl- β -fenil serinei (V) [7.]

Ftalilarea DL-treo-O-acetyl- β -fenil-serinei s-a efectuat după o metodă de ftalilare blândă, propusă de *Bose* și colaboratorii [8]. Se încălzește la 80–100° amestecul format din clorhidratul DL-treo-O-acetyl- β -fenil serinei și anhidridă ftalică în piridină :



V.



VI.

DL-treo-O-acetyl-N-ftalil- β -fenil-serina (VI) astfel obținută nu a fost descrisă în literatură. Clorura acestei substanțe (VII) s-a preparat cu ajutorul clorurii de tionil [5], obținându-se în acest fel substanța în stare pură și cu un randament ridicat.

Folosind ca agenți de acilare clorurile N-ftalil-glicinei, DL-N-ftalil-fenil-alaninei (II), D-N-ftalil-valinei (IV) și DL-treo-O-acetyl-N-ftalil- β -fenil-serinei (VII), s-au preparat câțiva derivați dipeptido-nitrilici. Pentru sinteza acestora s-a folosit metoda mai sus amintită [1], folosind ca solvent benzen anhidru. Clorurile N-ftalil-amino-acizilor se solvă ușor în benzen anhidru la cald, iar clorhidrații amino-nitririlor sînt insolubili. După 5–6 ore de refluxare soluția se răcește, precipitatul se filtrează și se recristalizează din etanol sau apă.

Derivații dipeptido-nitrilici, obținuți pe această cale sînt următorii :
 N-ftalil-glicil-DL-valino-nitrilul (VIII)
 D-N-ftalil-valil-glicino-nitrilul (IX)
 DL-N-ftalil-fenil-alanil-glicino-nitrilul (X)
 DL-N-ftalil-fenil-alanil-DL-valino-nitrilul (XI)
 DL-treo-O-acetil-N-ftalil- β -fenil-seril-glicino-nitrilul (XII)

Această metodă de preparare a N-ftalil-dipeptido-nitrililor se poate aplica cu succes și pentru sinteza esterilor dipeptidici. În mod analog Yamashita și colaboratorii [9] au obținut cîteva esteri dipeptidici ai glicinei, alaninei și leucinei. Din experiențele noastre am constatat că se pot obține în acest fel și esteri dipeptidici ai N-ftalil- β -hidroxi-amino-acizilor. Prin fierberea într-o suspenzie benzenică, timp de 5 ore, a unui amestec format din clorură DL-treo-O-acetil-N-ftalil- β -fenil-serinei (VII) și din clorhidrat de etil-glicinat, s-a obținut esterul etilic al DL-treo-O-acetil-N-ftalil- β -fenil-seril-glicinei (XIII).

În cele ce urmează se arată unele transformări ale N-ftalil-dipeptido-nitrililor. În comunicarea precedentă [15] s-a arătat posibilitatea de transformare a N-ftalil-amino-nitrililor în imino-eteri și prin aceștia din urmă, în esteri respectiv amide ale N-ftalil-amino-acizilor.

S-au făcut cîteva încercări și pentru prepararea unor derivați imino-eterici ai N-ftalil-dipeptidelor. În literatură nu figurează imino-eteri dipeptidici sub nici o formă. Pornind din N-ftalil-dipeptido-nitrili și aplicînd metoda Freudenberg [10] s-au preparat cîteva N-ftalil-dipeptido-imino-eteri, și anume :

Clorhidratul N-ftalil-glicil-amino-acetimino-etil-eterului (XIV)

Clorhidratul N-ftalil-glicil-amino-propionimino-etil-eterului (XV)

Clorhidratul DL-N-ftalil-fenil-alanil-amino-acetimino-etil-eterului (XVI).

Clorhidratul DL-N-ftalil-fenil-alanil-DL-valino-imino-etil-eterului (XVII).

Ca solvent s-a folosit benzen anhidru. În cazul sintezei N-ftalil-glicil-amino-acetimino-etil-eterului s-a dovedit a fi corespunzătoare și metoda lui Bakşiev și Gavrilov [11], folosind ca solvent alcool absolut saturat cu acid clorhidric gazos. Este de menționat faptul că în general clorhidrații N-ftalil-dipeptido-imino-eterilor nu se obțin sub formă unitară, ci amestecat cu amidele corespunzătoare. În acest caz, formarea imino-eterilor s-a dovedit prin transformarea lor în esteri dipeptidici.

Clorhidrații N-ftalil-dipeptido-imino-eterilor se comportă ca și clorhidrații N-ftalil-amino-imino-eterilor [15]. Astfel prin încălzirea lor la 170—180°, se descompun dînd amidele N-ftalil-dipeptidelor corespunzătoare (scindare Pinner). În acest fel s-au preparat :

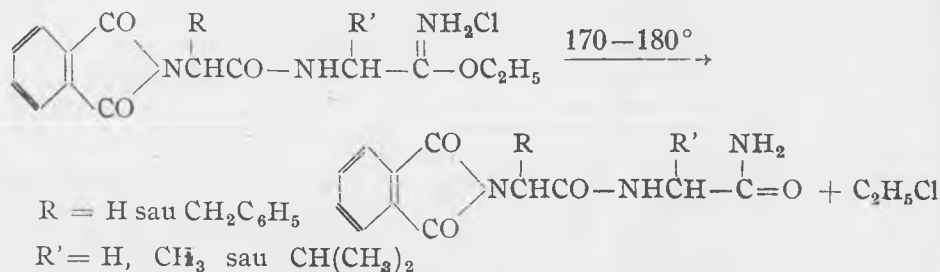
N-ftalil-glicil-glicin-amida (XVIII)

N-ftalil-glicil-DL-alanin-amida (XIX)

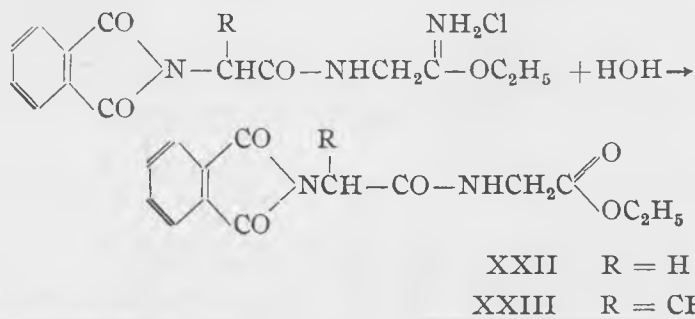
DL-N-ftalil-fenil-alanil-glicin-amida (XX),

DL-N-ftalil-fenil-alanil-DL-valin-amida (XXI).

Amidele XVIII și XX au fost preparate deja pe alte căi [16, resp. 13]. Randamentele obținute sînt aproape cantitative.



În cursul examinării proprietăților N-ftalil-dipeptido-imino-eterilor, s-au efectuat hidroliza și alcooliza cîtorva reprezentanți ai acestora. S-a constatat că hidroliza N-ftalil-dipeptido-imino-eterilor are loc conform așteptărilor, formîndu-se esteri N-ftalil-dipeptidici. Astfel prin fierbere cu apă a clorhidratului N-ftalil-glicil-amino-acetimino-etil-eterului (XIV) s-a obținut esterul etilic al N-ftalil-glicil-glicinei (XXII), iar în urma hidrolizei clorhidratului DL-N-ftalil-fenil-alanil-amino-acetimino-etil-eterului (XVI) rezultă esterul etilic al DL-N-ftalil-fenil-alanil-glicinei (XXIII). Esterii dipeptidici se pot izola ușor, fiindcă nu se solvă în apă fierbinte și se pot recristaliza din alcool sau dintr-un amestec de alcool și apă.



Esterii dipeptidici XXII și XXIII au fost preparați deja pe alte căi [12, respectiv 13, 14]. Constantele fizice corespund celor din literatură.

În urma alcoolizei N-ftalil-dipeptido-imino-eterilor se formează, ca și în cazul N-ftalil-amino-imino-eterilor [15], fie esterul dipeptidic corespunzător, fie prin reacții paralele-esterul și amida dipeptidică. Astfel în urma alcoolizei N-ftalil-glicil-amino-acetimino-etil-eterului s-a obținut aproape exclusiv esterul etilic al N-ftalil-glicil-glicinei, iar din N-ftalil-glicil-DL- α -amino-propionimino-etil-eter s-a format un amestec, greu de separat, care după datele analitice corespunde unui amestec de ester etilic al N-ftalil-glicil-DL-alaninei și N-ftalil-glicil-DL-alanin-amidă.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

I N-FTALIL-DIPEPTIDO-NITRILII

1. N-ftalil-glicil-DL-valino-nitrilul (VIII).

a) *Clorhidratul DL-valino-nitrilului*. S-a preparat după metoda Z e l i n s k y și S t a d n i k o f f [17], respectiv B u c h e r e r [18].

Într-un balon, prevăzut cu un agitator mecanic și cu un refrigerent ascendent, se amestecă 74,08 ml aldehydă izo-butyrică (p.f. 63–64°), 55 g clorură de amoniu și 300 ml eter etilic. Se răcește balonul de reacție cu gheață și se adaugă 53 g cianură de sodiu dizolvat în 100 ml apă, agitând în continuu amestecul de reacție. După patru ore de agitare se separă stratul eteric de cel apos. Soluția apoasă se extrage de trei ori cu eter. Extracțiile eterice unite se usucă cu clorură de calciu anhidră.

Se introduce acid clorhidric gazos uscat pînă la saturare în soluția eterică uscată, răcind mereu balonul de reacție cu gheață. Se precipită îndată o substanță albă cristalină. Produsul de reacție se filtrează, se spală de mai multe ori cu eter anhidru și se usucă în exicator de vid.

Randament : 25 g (21,6%), substanța se sublimă în jur de 190°.

b) *N-ftalil-glicil-DL-valino-nitrilul* (VIII). Se amestecă 4,47 g (0,02 M) clorură de N-ftalil-glicină (19) cu 2,7 g (0,02 M) clorhidrat de DL-valino-nitril în 50 ml benzen anhidru. Se refluxează amestecul de reacție timp de șase ore. Se observă formarea unui precipitat voluminos. După răcirea amestecului, se filtrează precipitatul format, obținind după uscarea 5,5 g (96%) N-ftalil-glicil-DL-valino-nitril brut cu p. t. 165–166°. Prin recristalizare repetată din etanol, respectiv dintr-un amestec de etanol-apă 1 : 1, se obține substanță pură.

P. t. 168–170°. Substanța se disolvă ușor în dioxan, etanol, apă și toluen la cald. Nu se dizolvă în eter, benzină și benzen.

Analiza :

$C_{15}H_{15}N_3O_3$

G. M. 285,3

Calculat : N% 14,73

Găsit : 14,77

14,75

2. D-N-ftalil-valil-glicino-nitrilul (IX).

a) *D-N-ftalil-valina* (III). S-a preparat prin încălzirea la 160–170°, a unui amestec echimolecular de D-valină și anhidridă ftalică, timp de 50 de minute. După o recristalizare din amestec de etanol și apă (1 : 9) se obține D-N-ftalilvalina cu un randament de 84%, p. t. 115–116°. În literatură [20] se dă ca p. t. 115–117°, respectiv 113–114° [21].

b) *Clorura D-N-ftalil-valinei* (IV). Se refluxează cu precauție un amestec de 4 g D-N-ftalil-valină și 10 ml clorură de tionil, timp de 45 minute. Se îndepărtează excesul de clorură de tionil prin distilare în vid. Lichidul

rămas în balon se solidifică la rece, formînd cristale aciculare. Se recristalizează din benzină ușoară (p. f. 60—80°).

Randament : 62%. P. t. 121°.

Analiza :

| | | | |
|----------------------|----|------|-------------|
| $C_{13}H_{12}ClNO_3$ | | | G. M. 265,7 |
| Calculat : | N% | 5,27 | Cl% 13,34 |
| Găsit : | | 5,35 | 12,79 |
| | | 5,30 | 12,99 |

c) *D-N-ftalil-valil-glicino-nitrilul* (IX). Se introduce într-o soluție de 3,6 g clorură de D-N-ftalil-valină în 50 ml benzen anhidru, 1,25 g clorhidrat de amino-acetonitril. Se refluxează amestecul timp de 6 ore, pînă cînd nu se mai degajă acid clorhidric. După răcire se filtrează și se usucă precipitatul format. Se obține 2,3 g substanță albă, cu cristale aciculare.

Randament : 54,3% ; p. t. 166-167°. Substanța este solubilă în etanol, metanol chiar și la rece și în apă caldă.

Prin recristalizare din apă ferbinte, punctul de topire se ridică la 170°.

Analiza :

| | | | |
|----------------------|----|-------|-------------|
| $C_{15}H_{15}N_3O_3$ | | | G. M. 285,3 |
| Calculat : | N% | 14,73 | |
| Găsit : | | 14,86 | |
| | | 14,51 | |

3. DL-N-ftalil-fenil-alanil-glicino-nitrilul (X).

a) *DL-N-ftalil-fenil-alanina* (I). S-a preparat după A k i m o v a și G a v r i l o v [4], pornind din 16,4 g (0,1 M) DL-fenil-alanină și 15 g anhidridă ftalică, prin încălzirea amestecului la 170—180°, timp de 30 minute. Randament 20 g (68%). P. t. 176°. În literatură se dă 179°.

b) *Clorură de N-ftalil-fenil-alanina* (II). S-a preparat din 2,36 g DL-N-ftalil-fenil-alanină și 1,72 g PCl_5 , în soluție de benzen. După recristalizare din benzen-eter de petrol s-a obținut 2 g (80%) clorură de DL-N-ftalil-fenil-alanină, cu p. t. 125°. În literatură se dă p. t. 124—126° [22], respectiv 131° [23].

c) *DL-N-ftalil-fenil-alanil-glicino-nitrilul* (X). Se dizolvă 2 g clorură de DL-N-ftalil-fenil-alanină în 60 ml benzen anhidru și se adaugă 0,7 g clorhidrat de glicino-nitril. După o refluxare de 5—6 ore se filtrează soluția fierbinte. Prin răcirea soluției benzenice se precipită dipeptido-nitrilul sub formă de cristale.

Randament : 1,6 g (76%) ; p. t. 187—188°, după o recristalizare din etanol. Substanța se dizolvă ușor la cald în benzen și etanol. În apă se solvă greu.

Analiza :

| | | | |
|----------------------|----|-------|-------------|
| $C_{19}H_{15}N_3O_3$ | | | G. M. 333,3 |
| Calculat : | N% | 12,60 | |
| Găsit : | | 12,67 | |
| | | 12,61 | |

4. DL-N-ftalil-fenil-alanil-DL-valino-nitrilul (XI).

Se adaugă la o soluție de 2 g clorură de DL-N-ftalil-fenil-alanină în 60 ml benzen anhidru 1 g clorhidrat de DL-valino-nitril și se refluxează timp de 6 ore. Se filtrează soluția benzenică fierbinte. După o răcire cu gheață se precipită produsul de reacție, care se filtrează și se usucă. — Substanța obținută se solvă în benzen fierbinte, nu se dizolvă în apă. p. t.: 180—181°.

Randamentul : 1,5 g (72%); p. t. 192—193°, după o recristalizare repetată din amestec de etanol-apă, respectiv din benzen.

Analiza :

| | | | | |
|----------------------|----|---------|------------|-------------|
| $C_{22}H_{21}N_3O_3$ | | | | G. M. 375,4 |
| Calculat : | N% | 11,19 ; | C% 70,38 ; | H% 5,64 |
| Găsit : | | 11,23 ; | 70,34 ; | 6,10 |
| | | 11,37 | | |

5. DL-treo-O-acetil-N-ftalil-β-fenil-seril-glicino-nitrilul (XII).

a) *Clorhidratul DL-treo-O-acetil-N-ftalil-β-fenil-serinei* (V). S-a obținut după Alberti și colaboratorii [6], tratându-se DL-treo-β-fenil serina într-o soluție de acid acetic saturat cu acid clorhidric, cu clorură de acetil luată în exces. Randament : 96%. P. t. 165°. În literatură se dă 160—161° [6].

b) *DL-treo-O-acetil-N-ftalil-β-fenil-serina* (VI). Se dizolvă în 70 ml piridină 22,5 g (0,086 M) clorhidrat de DL-treo-O-acetil-β-fenil-serină și 13,5 g (0,091 M) anhidridă ftalică. Se refluxează amestecul de reacție pe baie de apă timp de 3 ore. Soluția obținută se toarnă pe amestec de gheață și acid clorhidric concentrat. Precipită instantaneu o substanță albă, care după filtrare și uscare are p. t. 257°. Substanța se poate recristaliza din amestec de etanol-apă 1 : 1.

Randament : 15 g (49,4%); p. t. 261—262°. Substanța se dizolvă în etanol, eter etilic, acid acetic, nu este solubilă în apă.

Analiza :

| | | | | |
|--------------------|----|------|--|-------------|
| $C_{19}H_{15}NO_6$ | | | | G. M. 353,3 |
| Calculat : | N% | 3,96 | | |
| Găsit : | | 4,17 | | |

c) *Clorură de DL-treo-O-acetil-N-ftalil-β-fenil-serină* (VII). Se dizolvă 6,8 g DL-treo-O-acetil-N-ftalil-β-fenil-serină în 25 ml clorură de tionil și se refluxează timp de 60 de minute. Se îndepărtează excesul de clorură de tionil prin distilare în vid. Reziduiul rămas se recristalizează din amestec de benzen și eter de petrol, obținând o substanță albă cu cristale aciculare.

Randament : 6,5 g (93%); p. t. 125°.

Analiza :

| | | | | |
|----------------------|----|------|-----|-------------|
| $C_{19}H_{14}ClNO_5$ | | | | G. M. 371,8 |
| Calculat : | N% | 3,77 | Cl% | 9,53 |
| Găsit : | | 3,76 | | 10,10 |

d) *DL-treo-O-acetil-N-ftalil-β-fenil-seril-glicino-nitril* (XII). Se dizolvă 3,5 g clorură de DL-treo-O-acetil-N-ftalil-β-fenil-serină în 60 ml benzen anhidru și se adaugă 0,85 g clorhidrat de glicino-nitril. Se refluxează amestecul de reacție timp de 5 ore. Se filtrează precipitatul obținut după răcirea soluției și o parte din el se recristalizează din etanol.

Randament : 37% ; p. t. 184—185°.

| | | |
|------------|----------------------|-------------|
| Analiza : | $C_{21}H_{17}N_3O_5$ | G. M. 391,4 |
| Calculat : | N% | 10,74 |
| Găsit : | | 10,72 |
| | | 10,42 |

6. Esterul etilic al DL-treo-O-acetil-N-ftalil-β-fenil-seril-glicinei (XIII).

Se refluxează timp de 5 ore amestecul format din 2,5 g clorură de DL-treo-O-acetil-N-ftalil-β-fenil-serină (VII) și 0,95 g clorhidrat de etil glicinat în 60 ml benzen uscat. După evaporare în vid a benzenului, produsul uleios se dizolvă în etanol la cald. Prin răcirea soluției de etanol se obține 1,1 g (35%) substanță cristalină cu p. t. 113°.

| | | |
|----------------------|---------|-------------|
| Analiza | | G. M. 438,4 |
| $C_{23}H_{22}O_7N_2$ | | |
| Calculat : | N% 6,39 | |
| Găsit : | 6,31 | |

II. N-FTALIL-DIPEPTIDO-IMINO-ETERII ȘI TRANSFORMĂRILE LOR

1. a) Clorhidrat de N-ftalil-glicil-amino-acetiminno-etil-eter (XIV).

Metoda 1. Se saturează sub răcire 18 ml etanol absolut cu acid clorhidric gazos uscat. Se adaugă soluției în porțiuni 1,21 g (0,005 M) N-ftalil-glicil-glicino-nitril [1]. Nitrilul se solvă complet. După o oră de ședere, se adaugă eter absolut pînă ce soluția devine tulbură. Se filtrează precipitatul format, se spală cu eter absolut și se usucă în vid.

Randament 0,8 g (50%). Se descompune la 130°, măsurînd cu baie preîncălzită.

Metoda 2. Se amestecă 1,21 g (0,005 M) N-ftalil-glicil-glicino-nitril, 0,25 ml etanol absolut în 15 ml benzen anhidru. Se adaugă amestecului 10 ml eter absolut și se barbotează în soluție acid clorhidric gazos uscat, timp de 20 minute, răcind balonul de reacție cu gheață. Se observă formare de precipitat. După 5 ore de ședere, se filtrează și se spală precipitatul cu eter absolut.

Randament : 1,44 g (aproape cantitativ). Punctul de descompunere 130° (luat în baie preîncălzită). Substanța descompusă se topește în jur de 220°.

Clorhidratul imino-eterului format se poate purifica în felul următor : Se dizolvă 0,6 g clorhidrat de imino-eter în 12 ml acid acetic glacial și se încălzește cu precauție pe baie de ulei la 40°, pînă la dizolvarea substanței. Soluția se filtrează și i-se adaugă 15 ml eter absolut. După 12 ore de ședere se filtrează precipitatul și se spală cu eter absolut.

Analiza :

| | | | | |
|------------------------|----|-------|-----|--------------|
| $C_{14}H_{16}ClN_3O_4$ | | | | G. M. 325,75 |
| Calculat : | N% | 12,90 | Cl% | 10,88 |
| Găsit : | | 13,32 | | 10,66 |
| | | 13,43 | | 10,48 |

Observație : Substanța nu este pură nici după recristalizare, produsul obținut conține pe lingă imino-eter și N-ftalil-glicil-glicin-amidă.

b) **Ésterul etilic al N-ftalil-glicil-glicinei (XXII) α** . *Hidroliza imino-eterului XIV*. Se adaugă la 0,4 g clorhidrat de N-ftalil-glicil-amino-acetimin-eter 20 ml apă. Imino-eterul se solvă aproape total și apare instantaneu un precipitat floconos. După filtrare și uscare, substanța obținută se recristalizează din etanol.

Randament : 0,2 g (60%) ; p. t. 179—181°. După o recristalizare repetată din acid acetic 50%, punctul de topire se ridică la 190—191°. În literatură [12] se dă pentru esterul etilic al N-ftalil-glicil-glicinei p. t. 192—194°.

β) *Alcooliza imino-eterului XIV*. Se dizolvă clorhidratul imino-eterului XIV în etanol absolut fierbinte. Prin răcirea soluției cristalizează esterul etilic al N-ftalil-glicil-glicinei. P. t. 190—192°.

c) **N-ftalil-glicil-glicin-amida (XVIII). Descompunerea termică a imino-eterului XIV**. Se încălzește pe baie de ulei 0,4 g clorhidrat de N-ftalil-glicil-amino-acet-imino-eter la o temperatură de 160—180°, timp de 30 minute. Se dizolvă produsul de reacție în 60 ml etanol fierbinte și se filtrează la cald. Prin răcirea soluției se precipită 0,7 g substanță cristalină cu p. t. 247°. După o nouă recristalizare din etanol p. t. se ridică la 250—251°. În literatură [16] se dă pentru N-ftalil-glicil-glicin-amidă p. t. 250—252°.

Analiza :

| | | | |
|----------------------|----|-------|-------------|
| $C_{12}H_{11}N_3O_4$ | | | G. M. 261,2 |
| Calculat : | N% | 16,08 | |
| Găsit : | | 16,12 | |

2. a). **Clorhidrat de N-ftalil-glicil-DL- α -amino-propionimino-eter (XV)**. Se barbotează acid clorhidric gazos uscat sub răcire în amestecul format din 1,03 g (0,004) N-ftalil-glicil-DL- α -amino-propionitril, 0,2 ml etanol absolut și 15 ml benzen uscat, timp de 20 minute. În acest timp dipeptido-nitrilul se solvă complet și peste puțin timp începe să separe sarea imino-eterului. După un repaus de trei ore, se filtrează precipitatul și se spală, cu eter absolut. Din filtrat se mai obține precipitat prin adăugare de eter absolut.

Randament : 1,3 g (95%), punct de descompunere 176—178°.

Observație : Imino-eterul este foarte higroscopic de aceea nu s-a putut efectua analizele cu precizie.

b) **N-ftalil-DL-alanin-amida (XIX). Descompunerea termică a imino-eterului XV.**

Se încălzește pe baie de ulei, la temperatura de 170°, 0,8 g clorhidrat de N-ftalil-glicil-DL- α -amino-propionimino-etil-eter, timp de 30 minute. Se recrystalizează produsul de reacție din 20 ml etanol.

Randament : 0,135 g, p. t. 246°. După o nouă recrystalizare din etanol p. t. 253, 5-254°.

Analiza :



G. M. 275,3

Calculat : N% 15,26

Găsit : 15,50

15,29

3. a) **Clorhidrat de N-ftalil-DL-fenil-alanil-amino-acetimino-etil-eter (XVI).** Se amestecă 0,55 g N-ftalil-DL-fenil-alanil-amino-acetonitril cu 20 ml cloroform anhidru și 0,2 ml etanol absolut. Răcind balonul de reacție cu amestecul de gheață și sare, se barbotează timp de 30 minute, acid clorhidric uscat. În timpul barbotării dipeptido-nitrilul se solvă complet, iar după o ședere de câteva ore începe să separe un precipitat. După 24 ore de ședere se aduagă eter anhidru pentru a favoriza precipitarea complectă. Se filtrează precipitatul și se spală cu eter anhidru. După uscare în exicator de vid se obține o substanță albă, poroasă cu punct de descompunere 139–140°.

Randament : 80%

Analiza :



G. M. 419,9

Calculat : N% 10,01 Cl% 8,66

Găsit : 9,97 8,51

b.) **Esterul etilic al N-ftalil-DL-fenil-alanil-glicinei (XXIII). Hidroliza imino-eterului (XVI).** Se fierbe cu apă, timp de 2–3 minute, clorhidratul N-ftalil-DL-fenil-alanil-acetimino-etil-eterului. Se precipită substanță uleioasă. După răcire substanța se solidifică și se recrystalizează din etanol.

P. t. 131°. În literatură [13] p. t. 128–131°, respectiv [14] 131–132°.

Analiză :



G. M. 380,4

Calculat : N% 7,53

Găsit 7,60

7,65

c) **N-ftalil-DL-fenil-alanil-glicin-amidă (XX). Descompunerea termică a imino-eterului (XVI).** Se încălzește pe baie de ulei, la temperatura de 170°, clorhidratul N-ftalil-DL-fenil-alanil-amino acetimino-etil-eterului, timp de 30 minute. Produsul de reacție se recrystalizează din apă. Substanță albă, cristalină cu p. t. 176–177°. Punctul de topire al N-ftalil-DL-fenil-alanil-glicin-amidei, dat în literatură [13] este de 176–177,5° și s-a preparat pe altă cale.

Analiza :



G. M. 355,37

Calculat : N% 11,83

Găsit : 11,80

11,75

4. a) **Clorhidratul N-ftalil-DL-fenil-alanil-DL-valino-imino-etil-eterului (XVII)**. Se dizolvă 0,7 g N-ftalil-DL-fenil-alanil-valino-nitril în 30 ml cloroform uscat și se adaugă 0,4 ml etanol absolut. Răcind balonul de reacție cu un amestec de gheață și sare, se barbotează timp de 30 minute acid clorhidric gazos uscat. După un repaus de câteva ore, se precipită o substanță pulverulentă de culoare albă. Precipitarea se poate favoriza prin adaos de eter absolut. După filtrare și uscare se obține o substanță cu punct de descompunere în jur de 200°, luat în baie preîncălzită.

Analiza nu s-a efectuat.

b) **N-ftalil-DL-fenil-alanil-DL-valin-amidă (XXI)**. **Descompunerea termică a imino-eterului XVII**. Se încălzește pe baie de ulei la 180° N-ftalil-DL-fenil-alanil-DL-valino-imino-etil-eterul timp de 45 minute. Produsul de reacție se recrystalizează dintr-un amestec de etanol-apă. Se obține o substanță albă, cristalină cu punct de topire 185—230°. Se dizolvă bine în metanol și în etanol, nu se solvă în apă.

Analiza :



G. M. 393,4

Calculat : N% 10,68

Găsit : 10,49

10,72

Catedra de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

1. A. Balog, J. Vargha și I. Balázs, *Studia Univ. V. Babeș et Bolyai*, vol. III. Nr. 4, *Chemia*, p. 175 (1958).
2. H. Franzen, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **42**, 2465 (1909).
3. E. Ronwin, *J. Org. Chem.* **18**, 127, 1546 (1953)
4. L. N. Akimova și N. I. Gavrilov, *Jurnal Obșcei Himii*, **22**, 2158 (1952)
5. F. E. King, J. W. Clark-Lewis, R. Wade și W. A. Swindin, *J. Chem. Soc. (London)* **1957**, 877.
6. C. G. Alberti, Br. Camerino și A. Vercellone, *Gazz. chim. ital.* **83**, 930 (1953); *Ref. Jurnal, Himia*, **1955**, 9600.
7. W. Sakami și G. Toennies, *J. Biol. Chem. Baltimore*, **144**, 203 (1952)
8. A. K. Bose, F. Greer și Ch. C. Price, *J. Org. Chem.*, **23**, 1335 (1958)
9. K. Yamashita, H. Wakamatsu și Y. Sakashi, *J. Agr. Chem. Soc. (Japan)*, **27**, 649 (1953); *C. A.* **49**, 7526 (1955).
10. K. Freudenberg, H. Eichel și F. Leutert, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **65**, 1183 (1932.)
11. A. N. Bakșeiev și N. I. Gavrilov, *Jurnal Obșcei Himii*, **22**, 2021 (1952)

12. M. Bodánszky și colab. Acta chim. Acad. Sci. Hung. **10**, 342 (1957); Chemistry and Industry, **1955**, 1517.
13. L. Merieweter și F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5119 (1956).
14. H. G. Khorana, Chemistry and Industry, **1955**, 1087.
15. E. Vargha, A. Balog, I. Balázs, Studia Universitatis Babeş-Bolyai, ser. I, fasc. 2, p. 153 (1959).
16. M. Bodánszky și col. Acta chim. Acad. Sci. Hung. **11**, 183 (1957).
17. N. D. Zelinsky și G. Stadnikoff, Ber. dtsh. chem. Ges., **39**, 1195 (1906), **40**, 1014 (1907); **41**, 2061 (1908).
18. A. Bucherer, Ber. dtsh. chem. Ges., **39**, 2033 (1906).
19. J. C. Sheehan și V. S. Frank, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1856 (1949).
20. D. A. A. Kidd și F. E. King, Nature (London) **162**, 776 (1948).
21. M. Fling, F. N. Minard și S. W. Fox, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2466 (1947).
22. P. E. Peterson și C. Niemann, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1394 (1957).

К ХИМИИ ПЕПТИДОВ (III)

Синтез и превращение некоторых N-фталил-дипептидо-нитрилов.

(Краткое содержание)

В настоящей работе дан по описанному ранее методу [1] синтез некоторых новых N-фталил-дипептидо-нитрилов, как:

N-фталил глицил-DL-валино-нитрил (VIII).

D-N-фталил-валил глицино-нитрил (IX).

DL-N-фталил-фенил-аланил-глицино-нитрил (X).

DL-N-фталил-фенил-аланил-DL-валинонитрил (XI) и

DL-трео-О-ацетил-N-фталил-β-фенил-серил-глицино-нитрил (XII).

Для получения этих соединений принялись в качестве агентов ацилирования хлориды N-фталил-глицина, D-N-фталил валина (IV), DL-N-фталил-фенил-аланина (II) и DL-трео-О-ацетил-N-фталил-β-фенил-серина (VII), полученные из соответствующих свободных кислот, посредством PCl_5 , соответственно хлористого тиюнила [5].

Исходя из N-фталил-дипептидо-нитрилов и применяя метод Фрейденберга [10] получены некоторые N-фталил-дипептидо-имино-эфиры в виде хлоргидратов, а именно:

N-фталил-глицил-амино-ацетимино-этиловый эфир (XIV).

N-фталил-глицил-амино-пропионимино-этиловый эфир (XV).

DL-N-фталил-фенил-аланил-амино-ацетимино-этиловый эфир (XVI).

DL-N-фталил-фенил-аланил-DL-валино-имино-этиловый эфир (XVII).

С помощью пинеровского расщепления имино-эфиров получены следующие амиды: N-фталил-глицил-глицина (XVIII), N-фталил-глицил-DL-аланина (XIX), DL-N-фталил-фенил-аланил-глицина (XX) и DL-N-фталил-фенил-аланил-DL-валина (XXI).

Установлено, что гидролиз имино-эфиров этого типа имеет место обычным образом, превращаясь в соответствующие дипептидовые спонные эфиры. Таким образом получены: этиловый эфир N-фталил-глицил-глицина (XXII) и DL-N-фталил-фенил-аланил-глицина (XXIII).

В результате алкоголиза N-фталил-дипептидо-имино-эфиров образуется или только соответствующий дипептидовый сложный эфир, или — вследствие параллельных реакции — сложный эфир и соответствующий дипептидовый амид.

CONTRIBUTIONS A LA CHIMIE DES PEPTIDES (III)

La synthèse et les transformations de quelques N-phtalyl-dipeptido-nitriles

(Résumé)

On expose dans le présent travail la synthèse de quelques nouveaux N-phtalyl-dipeptido-nitriles selon une méthode décrite antérieurement [1], tels que :

- l'N-phtalyl-glycyl-DL-valino-nitrile (VIII),
- le D-N-phtalyl-valyl-glycino-nitrile (IX),
- le DL-N-phtalyl-phényl-alanyl-glycino-nitrile (X),
- le DL-N-phtalyl-phényl-alanyl-DL-valino-nitrile (XI) et
- le DL-tréo-O-acétyl-N-phtalyl-β-phényl-séryl-glycino-nitrile (IIX).

Pour la préparation de ces corps on a utilisé comme agents acylants, les chlorures de N-phtalyl-glycine, D-N-phtalyl-valine(IV), de DL-N-phtalyl-phényl-alanine(II), et de DL-tréo-O-acétyl-N-phtalyl-β-phényl-sérine(VII), préparés à partir des acides libres correspondants à l'aide soit de PCl_5 , soit de chlorure de thionyl [5].

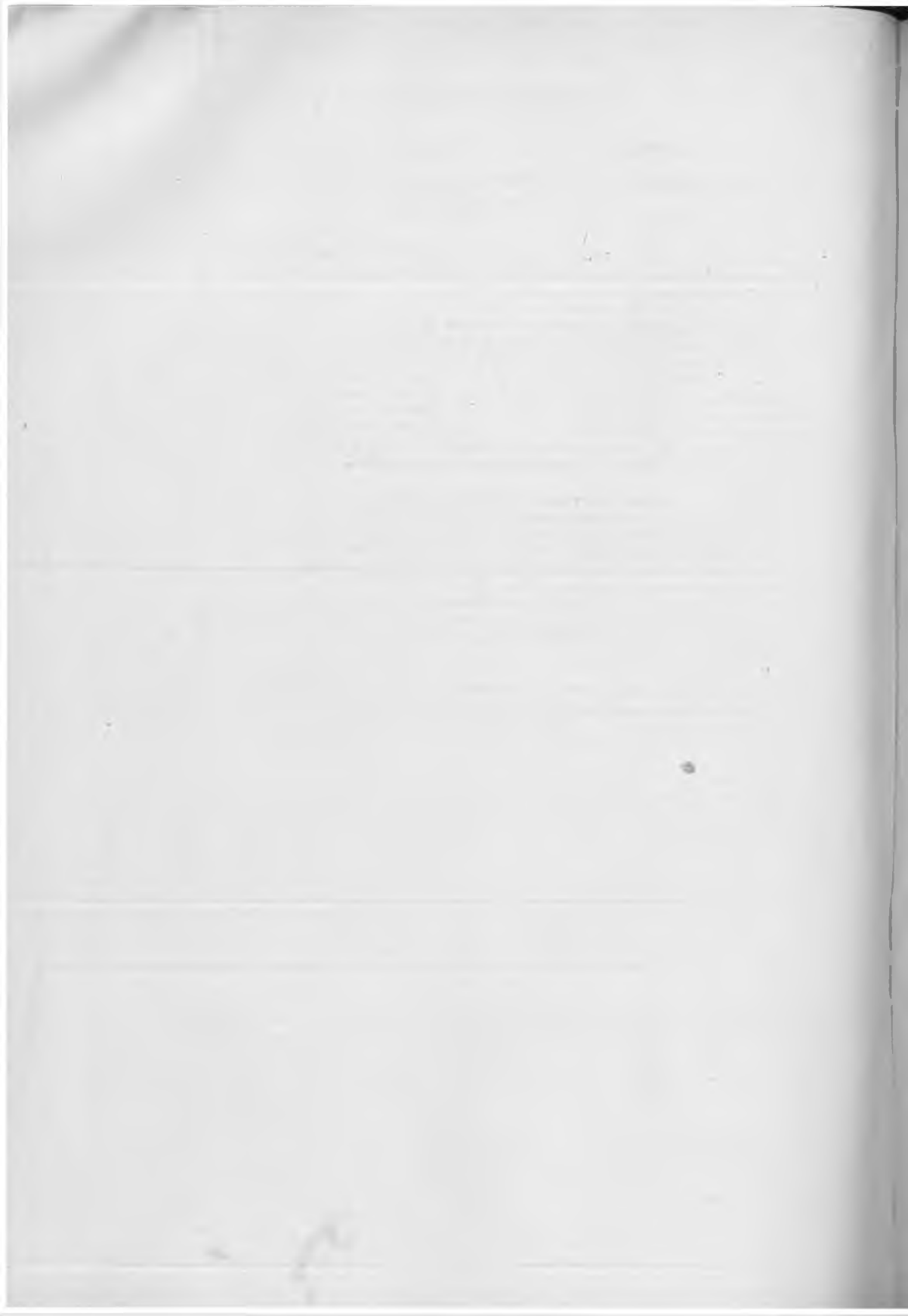
En partant de N-phtalyl-dipeptido-nitriles et utilisant la méthode de Freudenberg [10], on a préparé quelques N-phtalyl-dipeptido-imino-éthers sous forme de chlorhydrates, c'est-à-dire :

- N-phtalyl-glycyl-amino-acétimino-éthyl-éther (XIV)
- N-phtalyl-glycyl-amino-propionimino-éthyl-éther (XV)
- DL-N-phtalyl-phényl-alanyl-amino-acétimino-éthyl-éther (XVI)
- DL-N-phtalyl-phényl-alanyl-DL-valino-imino-éthyl-éther (XVII).

Par scission-Pinner des imino-éthers on a obtenu les amides : de la N-phtalyl-glycyl-glycine (XVIII), de la N-phtalyl-glycyl-DL-alanine(XIX), de la DL-N-phtalyl-phényl-alanyl-glycine (XX) et de la DL-N-phtalyl-phényl-alanyl-DL-valine (XXI).

On constate que l'hydrolyse des imino-éthers de ce type a lieu de la façon habituelle, en se transformant en esters dipeptidiques correspondants. On a obtenu de cette façon : l'ester éthylique de la N-phtalyl-glycyl-glycine (XXII), et de la N-phtalyl-phényl-alanyl-glycine (XXIII).

Par l'alcoolyse des N-phtalyl-dipeptido-imino-éthers, il se forme, soit exclusivement l'ester dipeptidique correspondant, soit par réactions parallèles, l'ester et l'amide dipeptidiques correspondants.



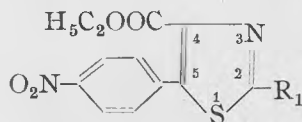
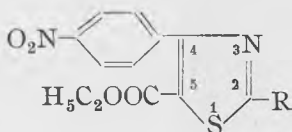
SINTEZA ACIZILOR p-NITROFENIL-AMINOTIAZOLICI

de

ANTON BALOG și ANDREI BENKŐ

Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universităților „Victor Babeș” și „Bolyai” din Cluj, din 14–16 decembrie 1956

Este cunoscut faptul că penicilina are în structura ei un nucleu tiazolidinic, iar activitatea terapeutică a cloramcetinei este strâns legată de prezența radicalului p-nitrofenilic în moleculă, precum și a restului aminodicloracetic. Ne-am propus deci să facem sinteza combinațiilor de tipul următor :



- | | |
|---|--|
| I. R = $-\text{NH}_2$ | VII. R = $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ |
| II. R = $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ | VIII. R ₁ = $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ |
| III. R ₁ = $-\text{NH}_2$ | IX. R = $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{ftaloil}$ |
| IV. R ₁ = $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ | X. R = $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ și $-\text{5}-\text{COOH}$ |
| V. R = $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ | XI. R ₁ = $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ și $-\text{4}-\text{COOH}$ |
| VI. R ₁ = $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ | |

2-aminometil-4-p-nitrofenil-5-carboxitiazolul (X) are o structură analogă cu cloramcetina și analogia este mai izbitoare dacă în locul grupei carboxi intră un radical hidroximetilic. Radicalul 2-aminometilic amintește de aminoacetaldehidă sub formă potențială, care joacă un rol covârșitor în acțiunea bacteriostatică a penicilinei. În literatura actuală a combinațiilor tiazolice nu se întâlnesc combinațiunile propuse de noi. Acestea se pot obține după metoda clasică de sinteză, dată de H a n t s c h [1]. În metodică sintezei tiazolderivaților nu avem mari posibilități pentru obținerea acestora, singura sinteză generală fiind aceea care pleacă de la cetone sau aldehide α halogenate și tioamida acizilor respectivi.

Pentru obținerea acizilor p-nitrofenil-aminotiazolici sinteza trebuie să pornească de la esterul acidului p-nitrobenzoilacetic α -halogenat și respectiv de la esterul p-nitrofenilpiruvic α -halogenat. Atît esterul p-nitrofenilpiruvic cît și esterul p-nitrobenzoilacetic sînt descrise în literatură [2, 3], însă nu sînt date despre derivații lor halogenați și probabil aceasta este cauza că nici tiazolderivații respectivi nu au fost sintetizați.

Atît esterul p-nitrobenzoil- α -cloracetic, cît și esterul p-nitrofenil- α -clorpiruvic au fost preparați de noi prin clorurare cu clorură de sulfură fără solvent. În cazul acidului p-nitrobenzoil- α -cloracetic am obținut două substanțe cu punct de topire 65 °C și 131 °C. Ambele au condus prin condensarea cu tiocarbamidă la aceiași combinațiune. Derivatul cu punct de topire 65 °C prin recristalizare din ligroină trece cantitativ în produsul cu punct de topire mai ridicat. Această transformare s-a constatat și în cazul cînd substanța a fost păstrată un timp mai îndelungat într-un exicator cu parafină. Cele două substanțe sînt probabil cele două forme tautomere a esterului p-nitrobenzoil- α cloracetic. Existența celor două forme tautomere este menționată și în literatură [4].

Esterul p-nitrobenzoil- α -cloracetic a fost condensat pe rînd cu tiocarbamidă, tioamida acidului acetic [5], hipuric [6] și ftaloilaminoacetic [7]. Condensarea tioamidelor, avînd în considerație solubilitatea lor redusă în apă s-a făcut în alcool metilic. Cu tiocarbamidă s-a obținut 2-amino-4-p-nitrofenil-5-carbetoxitiazolul, (I) care a fost acetilat și caracterizat ca atare. Combinațiunile obținute, cu mono- și dicacil aminotioacetamide au fost caracterizate și sub formă de amină, obținută prin hidroliză cu acid sulfuric diluat. Din amina liberă, recristalizată din piridină, s-a făcut o determinare după V a n S l y k e, valorile găsite fiind corespunzătoare celor teoretice. Randamentele în general sînt peste 80%, iar în cazul 2-amino-4-p-nitrofenil-5-carbetoxitiazolului (I) aproape cantitativ.

În cazul esterului acidului p-nitrofenil- α -clorpiruvic rezultatele obținute sînt asemănătoare celor de mai sus. Pe această cale au fost preparate 2-amino-5-p-nitrofenil-4-carbetoxitiazolul (III), cu randament aproape cantitativ. Produsul obținut a fost caracterizat de asemenea prin derivatul acetilat. Condensarea în acest caz cu mono- și diacil aminotioacetamida a fost însoțită de formarea derivaților mercaptolici ca produs secundar, din care cauză randamentele sînt mai scăzute (55—60%) [8].

Hidroliza acidă duce la acidul 2-aminometil-5-p-nitrofenil-4-tiazol-carboxilic (X). Substanța a fost recristalizată din acid sulfuric 2n și caracterizată ca atare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Esterul acidului p-nitrobenzoil- α -cloracetic.

Într-un balon cu fund rotund de 500 ml prevăzut cu agitator mecanic cu supapă de mercur, pîlnie de separare și refrigerent ascendent, se introduc 136 g ester al acidului p-nitrobenzoilacetic. Prin pîlnie se introduce în balon 48,5 ml clorură de sulfură. Formarea esterului acidului p-nitrobenzoil- α -cloracetic este însoțită de o degajare violentă de gaz. După terminarea reacției violente se încălzește amestecul de reacție pe baia de apă

agitându-l. Temperatura băii nu trebuie să depășească 65°C. După o încălzire de o oră se îndepărtează baia de apă și se lasă 24 ore să stea. Apoi cu precauție se introduc 150 ml apă și se agită cca. 10 minute, se extrage cu 400 ml eter, se usucă și se distilă. Substanța brută astfel obținută are punctul de topire 75°C, iar după recristalizare din ligroină 130°C. Din ligroină esterul etilic al acidului p-nitrobenzoil- α -cloracetic depune în acele albe solubile în alcool și eter. Randament 143 g (92%).

$C_{11}H_{10}O_5NCl$; GM: 271,5

| Analiza : | C | H | Cl |
|-----------|-------|------|-------|
| calc. | 48,57 | 3,70 | 13,05 |
| găsit | 48,26 | 3,74 | 12,91 |

Esterul etilic al acidului p-nitrofenil- α -clorpiruvic.

Într-un balon cu fund rotund de 250 ml, prevăzut cu agitator mecanic cu supapă de mercur, pîlnie de separare și refrigerent ascendent, se introduc 58 g ester etilic al acidului p-nitrofenil-piruvic. Prin pîlnia de separare se introduc 21,2 ml clorură de sulfuril. Formarea esterului este însoțită de o degajare violentă de gaz. Apoi se încălzește pe baia de apă (65°C) agitînd timp de o oră. După răcire se introduc încet 75 ml apă și se agită timp de 10 minute. Se extrage cu 250 ml eter substanța clorurată, se usucă și se distilă. Produsul brut are puuct de topire 65°C. După recristalizare din benzen-eter de petrol se obține esterul etilic al acidului- α -clorpiruvic sub formă de praf gălbui cu punct de topire 73°C, solubil în acetonă, eter, alcool și la cald în benzen. Randamentul 60 g (89%).

$C_{11}H_{10}O_5NCl$; GM: 271,5

| Analiza : | C | H | Cl |
|-----------|-------|------|-------|
| calc. | 48,57 | 3,70 | 13,05 |
| găsit | 48,76 | 3,81 | 13,29 |

2-amino-4-p-nitrofenil-5-carbetoxitiazolul (I).

2,7 g ester al acidului p-nitrobenzoil- α -cloracetic se solvă în 10 ml apă și se adaugă o soluție apoasă de 0,8 g de tiocarbamidă. Se fierbe totul cca. 10—15 minute. 2-amino-4-p-nitrofenil-5-carbetoxitiazolul care precipită sub formă de praf galben după răcirea soluției se filtrează, se spală cu apă și se recristalizează din alcool metilic. P. t. 258°. Randament aproape cantitativ.

Observație. Condensarea se poate efectua și în soluție de alcool metilic sau fără solvent obținînd același rezultat.

$C_{12}H_{11}O_4N_3S$; GM: 293,18

| Analiza : | C | H | N |
|-----------|-------|------|-------|
| calc. | 49,10 | 3,77 | 14,32 |
| găsit | 48,89 | 3,50 | 13,92 |

2-acetilamino-4-p-nitrofenil-5-carbetoxitiazolul (II).

2,5 g 2-amino-4-p-nitrofenil-5-carbetoxitiazol (I) se fierbe cu un exces de anhidridă acetică timp de 30 minute la reflux. După aceea se toarnă în

apă, se filtrează și după uscare se recrystalizează din benzen. Randament aproape cantitativ.

$C_{14}H_{13}O_5N_3S$; GM: 335,2.

| Analiza : | C | H | N |
|-----------|-------|------|-------|
| calc. | 50,11 | 3,90 | 12,95 |
| găsit | 49,93 | 4,04 | 12,62 |

2-amino-4-carbetoxi-5-p-nitrofeniltiazolul (III).

Se solvă în 10 ml apă 2,7 g ester etilic al acidului p-nitrofenil- α -clorpiruvic și se adaugă 0,8 g soluție apoasă de tiocarbamidă. Se fierbe amestecul cca. 10–15 minute. 2-amino-4-carbetoxi-5-p-nitrofeniltiazolul (III) care precipită sub formă de praf galben, după răcire se filtrează și se spală cu apă. Se recrystalizează din alcool metilic. P. t. 224°C. Randament aproape cantitativ.

Observație: Condensarea se poate efectua și în soluție de alcool metilic sau fără solvent. Rezultatul este același.

$C_{12}H_{11}O_4N_3S$; GM: 293,18

| Analiza : | C | H | N |
|-----------|-------|------|-------|
| calc. | 49,10 | 3,77 | 14,32 |
| găsit. | 48,82 | 3,70 | 14,03 |

2-acetilamino-4-carbetoxi--5-p-nitrofeniltiazolul (IV).

2,5 g 2-amino-4-carbetoxi-5-p-nitrofeniltiazol (III) se fierb cu un exces de anhidridă acetică timp de 30 de minute la reflux. După aceea se toarnă în apă, se filtrează și după uscare se recrystalizează din benzen. P. t. 251°C. Randament aproape cantitativ.

$C_{14}H_{13}O_5N_3S$; GM: 335,2

| Analiza : | C | H | N |
|-----------|-------|------|-------|
| calc. | 50,11 | 3,90 | 12,95 |
| găsit | 50,43 | 3,77 | 12,67 |

2-acetilaminometil-4-p-nitrofenil-5-carbetoxtiazolul (V).

Se fierbe în alcool metilic la reflux timp de 15 minute 2,17 g ester etilic al acidului p-nitrobenzoil- α -cloracetic și 1,5 g tioamidă a acidului aceturic. După răcire precipitatul se filtrează, se recrystalizează din alcool metilic și se separă 2-acetilaminometil-4-p-nitrofenil-5-carbetoxtiazolul (V) sub formă de cristale albe cu p. t. 169°C. Randament 3,17 g (91%).

$C_{15}H_{15}O_5N_3S$; GM: 349,21

| Analiza : | C | H | N |
|-----------|-------|------|-------|
| calc. | 51,53 | 4,32 | 12,02 |
| găsit. | 51,33 | 3,98 | 12,12 |

2-acetilaminometil-4-carbetoxi 5-p-nitrofeniltiazolul (VI).

Se fierb timp de 15 minute într-o soluție de alcool metilic (5 ml) 2,5 g ester etilic al acidului p-nitrofenil- α -clorpiruvic și 1,5 g tioamidă a acidului

aceturic. După răcire solventul se distilă, rezidiul se solvă în foarte puțin alcool absolut și se adaugă eter pînă la precipitare. Prin filtrare se separă 1 g substanță (VI), apoi solventul se evaporă și repetîndu-se de mai multe ori operația de mai sus se mai obține încă 1 g de 2-acetilaminometil-4-carbetoxi-5-p-nitrofeniltiazol (VI). Se recrystalizează din alcool metilic. P.t. 176 °C. Randament 2 g (57%).

$C_{15}H_{15}O_5N_3S$; GM : 349,21.

| Analiza : | C | H | B |
|-----------|-------|------|--------|
| calc. | 51,53 | 4,32 | 12,02, |
| găsit | 51,37 | 4,38 | 11,89. |

2-benzoilaminometil-4-p-nitrofenil-5-carbetoxtiazolul (VII).

Se fierbe la reflux timp de 15 minute în alcool metilic (5 ml) 2,7 g ester etilic al acidului p-nitrobenzoil- α -cloracetic și 2 g tioamidă a acidului hipuric. După răcire se filtrează și se recrystalizează din alcool metilic. P.t. 173 °C. Randament 3,82 g (93 %).

$C_{20}H_{16}O_5N_3S$; GM : 411,23.

| Analiza : | C | H | N |
|-----------|-------|------|--------|
| calc. | 58,35 | 4,16 | 10,24, |
| găsit | 57,97 | 4,13 | 10,35. |

2-benzoilaminometil-4-carbetoxi-5-p-nitrofeniltiazolul (VIII).

Se fierb la reflux în 5 ml alcool metilic timp de 15 minute 2,7 g ester etilic al acidului p-nitrofenil- α -clorpiruvic și 2 g tioamidă a acidului hipuric. După răcire se distilă solventul, se solvă rezidiul în foarte puțin alcool absolut și se adaugă eter pînă la precipitare. Se obține 1,4 g de 2-benzoilaminometil-4-carbetoxi-5-p-nitrofeniltiazol (VIII). Cu filtratul se repetă de mai multe ori operația mai sus indicată și se mai obține 1 g de precipitat. Se recrystalizează din apă-alcool metilic (1 : 3). P. t. 145 °C. Randament total 2,4 g (60%).

$C_{20}H_{17}O_5N_3S$; GM : 411,23.

| Analiza : | C | H | N |
|-----------|-------|------|--------|
| calc. | 58,35 | 4,16 | 10,24, |
| găsit | 57,98 | 4,27 | 10,28 |

2-ftaloilaminometil-4-p-nitrofenil-5-carbetoxtiazolul (IX).

Se fierb în 40 ml alcool metilic timp de 2 ore 2,7 g ester etilic, al acidului p-nitrobenzoil- α -cloracetic și 2,2 g tioamidă a acidului ftaloilaminoacetic. După terminarea reacției se filtrează la cald și din soluție după răcire se separă 2-ftaloilaminometil-4-nitrofenil-5-carbetoxtiazol (IX) care se recrystalizează din alcool metilic (se separă sub formă de cristale albe). Randament 3,6 g (80%).

$C_{21}H_{15}O_6N_3S$; GM : 437,21.

| Analiza : | C | H | N |
|-----------|-------|------|-------|
| calc. | 57,62 | 3,55 | 9,60, |
| găsit | 57,38 | 3,45 | 9,48 |

2-aminometil-4-p-nitrofenil-5-carboxi tiazolul (X).

2,5 g de 2-benzoilaminometil-4-p-nitrofenil-5-carbetoxi tiazol (VII) (respectiv 2-acetilaminometil-4-p-nitrofenil-5-carbetoxi tiazol) V se fierb cu 25 ml acid sulfuric diluat (10 ml acid sulfuric și 15 ml apă) într-un balon cu refrigerent de aer timp de cca. 10 minute. După răcire se solvă acidul benzoic format în eter și stratul apos se neutralizează cu CO_3HNa . Precipită astfel sulfatul 2-aminometil-4-p-nitrofenil tiazolului, care după recristalizare din acid sulfuric 2N se obține sub formă de praf alb, ce se descompune la 191° . Sulfatul (X) cristalizat din acid sulfuric 2N se solvă în acid sulfuric foarte diluat și după aducerea ph-ului soluției la 4, cu CO_3Na_2 , precipită 2-amino-metil-4-p-nitrofenil-5-carboxitiazolul(X), care se recristalizează din piridină. Temp. de descompunere 234° .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ GM : 279,17.

| | | |
|-----------|------------------------------------|--------|
| Analiza : | grupa NH_2 după Von Slyke | N |
| calc. | 5,73 | 15,05, |
| găsit | 5,51 | 14,92. |

2-aminometil-4-carboxi-5-p-nitrofenil tiazolul (XI).

Hidroliza se efectuează în aceleași condiții ca și în cazul precedent. Se obține sulfatul de 2-aminometil-4-carboxi-5-p-nitrofeniltiazol (XI), care se recristalizează din acid sulfuric 2N. Temperatura de descompunere 211° . Acesta recristalizat din acid sulfuric 2N se solvă în acid sulfuric foarte diluat și după aducerea ph-ului soluției la 5—5,5 precipită 2-aminometil-4-carboxi-5-p-nitrofenil tiazolul (XI) cu punct de descompunere 255° .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$; GM : 279,17.

| | | |
|------------|------------------------------------|--------|
| Analiza : | grupa NH_2 după Van Slyke | N |
| calculat : | 5,73 | 15,05, |
| găsit : | 5,49 | 15,22. |

Catedra de chimie organică

B I B L I O G R A F I E

1. Elderfield, R., *Heterocyclic compound*, vol. V. New-York 1950.
2. Bülnw. C. Hailer, E., „Ber. dtsh. Chem. Ges.“ **3**, 930 (1900).
3. Wislicenus W., SchuItz, F., „Liebig's Ann. Chem.“ **436** 57 (1924).
4. Klossa, J., „Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges.“, 286/58, 291 (953).
5. Johnson, T., Gottlewood, E., „J. Amer. Chem. Soc.” **58**, 1815 (1929).
6. Johnson, Burnham, „J. Amer. Chem. Soc.” **47** 235 (1925).
7. „J. Amer. Chem. Soc.” **64**, 90 (1942).
8. King, C., „J. Amer. Chem. Soc.” **67**, 2242 (1945).

СИНТЕЗ p-НИТРОФЕНИЛАМИНОТИАЗОЛОВЫХ КИСЛОТ

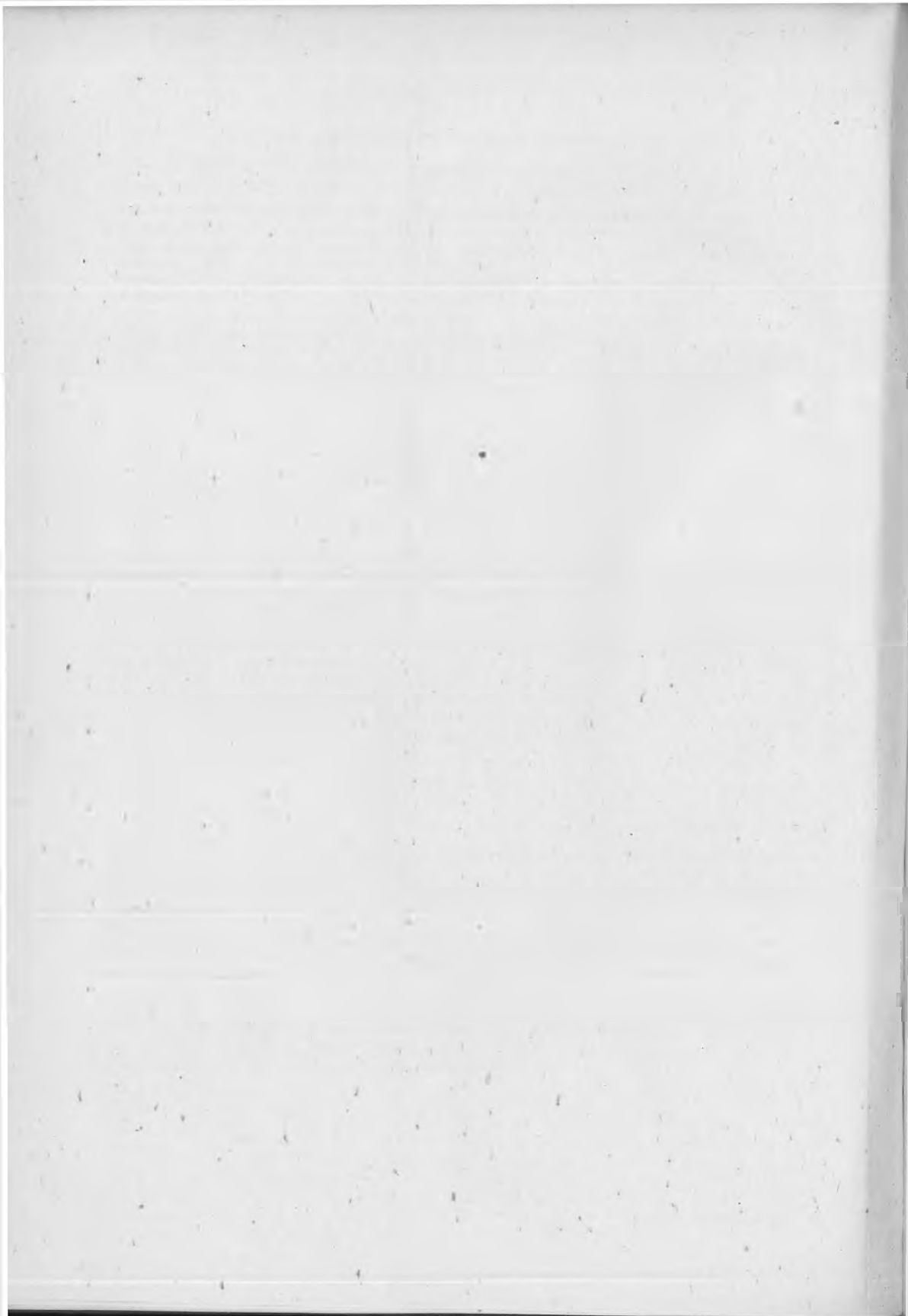
(Краткое содержание)

В настоящей работе описано несколько p-нитрофениламинотиазоловых кислот, а также их эфиры — вещества аналогичные с хлоромицетином и пенициллином. Были синтезированы следующие вещества: этиловый эфир p-нитробензоил- α -хлоруксусной кислоты, этиловый эфир p-нитрофенил- α -хлорпировиноградной кислоты, 2-амино-4-p-нитрофенил-5-карбетокси тиазол (I), 2-амино-4-карбетокси-5-нитрофенил тиазол (II), 2-ацетиламино-4-нитрофенил-5-карбетокси тиазол (III), 2-ацетиламино-4-карбетокси-5-p-нитрофенил тиазол (IV), 2-ацетиламинометил-4-p-нитрофенил-5-карбетокси тиазол (V), 2-ацетиламинометил-4-карбетокси-5-p-нитрофенил тиазол (VI), 2-бензоиламинометил-4-p-нитрофенил-5-карбетокси тиазол (VII), 2-бензоиламинометил-4-карбетокси-5-p-нитрофенил тиазол (VIII), 2-фталоиламинометил-4-p-нитрофенил-5-карбетокси тиазол (IX), 2-аминометил-4-нитрофенил-5-карбокситиазол (X), 2-аминометил-4-карбокситиазол (XI).

LA SYNTHÈSE DES ACIDES p-NITROPHÉNYL-AMIN THIAZOLIQUES

(Résumé)

Les auteurs décrivent quelques acides p-nitrophényl-aminotiazoliques et leurs esters, substances analogues à la chloromycétine et à la pénicilline. Ils ont obtenu les substances suivantes: l'ester éthylique de l'acide p-nitrobenzoil- α -chloracétique, l'ester éthylique de l'acide p-nitrophényl- α -chlorpíruvine, le 2-amino-4-p-nitrophényl-5-carbétoxythiazol (I), le 2-amino-4-carbétoxy-5-nitrophényl-thiazol (II), le 2-acétylamino-4-nitrophényl-5-carbétoxy-thiazol (III), le 2-acétylamino-4-carbétoxy-5-p-nitrophényl-thiazol (IV), le 2-acétylaminométhyl-4-p-nitrophényl-5-carbétoxy-thiazol (V), le 2-benzoilaminométhyl-4-p-nitrophényl-5-carbétoxy-thiazol (VI), le 2-benzoilaminométhyl-4-carbétoxy-5-p-nitrophényl-thiazol (VII), le 2-phtaloilaminométhyl-4-p-nitrophényl-5-carbétoxy-thiazol (VIII), le 2-aminométhyl-4-p-nitrophényl-5-carboxy-thiazol (X), enfin le 2-aminométhyl-4-carboxy-5-p-nitrophényl-thiazol (XI).



STUDIUL SISTEMULUI BIOXID DE SULF-ANILINĂ (I) IZOTERMELE DE ABSORBȚIE

de

GÉZA J. KULCSÁR, CLARA MAKKAY-BEKE și IOAN VODNÁR

Astăzi industria mondială trece printr-o mare lipsă de materii prime pe bază de sulf, în timp ce odată cu gazele evacuate în atmosferă de uzinele chimice, se risipesc cantități de SO_2 atât de mari, încît ar ajunge pentru a acoperi în întregime necesitățile mondiale de sulf.

Prin gazele care se produc în diferitele procese metalurgice și care ies în atmosferă, se pierd anual peste 7 000 000 t de sulf [1].

O sursă de sulf tot atât de importantă ca și gazele metalurgice, sînt gazele rezultate în urma arderii combustibililor solizi. Cantitatea de sulf care se pierde anual în acest mod, este aproximativ de 25 000 000 t. La fel în industria petrolului se pierd anual 11 000 000 t de sulf.

Oricare dintre cantitățile arătate ar putea să acopere necesarul de sulf, evaluat la 7 000 000 t anual.

Pe lângă faptul că pe plan mondial lipsa de sulf devine tot mai acută, există și alte motive tot atât de importante, care pledează pentru recuperarea sulfului din gazele industriale diluate. Este bine cunoscut faptul că bioxidul de sulf are o acțiune puternică de distrugere a vegetației. Chiar o concentrație de 1 parte SO_2 la 5000 părți aer este dăunătoare pentru vegetație. Ca urmare a acțiunii SO_2 rezultă pagube deosebit de mari din cauza distrugerii microbilor din sol, care contribuie la procesele de descompunere a substanțelor organice și la formarea substanțelor humice, ceea ce provoacă sterilitatea solului. Aceste mici concentrații de SO_2 încetinesc în mod vădit creșterea arborilor în păduri, împiedică dezvoltarea recoltelor de cartofi, micșorează conținutul zahărului în sfecla de zahăr etc.

Problema desulfurării gazelor industriale cu concentrații mici de SO_2 are și un al treilea aspect. Bioxidul de sulf are o acțiune puternic corozivă asupra metalelor și materialelor de construcție. Această acțiune se datorește în special acțiunii chimice a acidului sulfuric, care se formează prin oxidarea bioxidului de sulf cu oxigenul din aer în prezența umidității. Procesul de oxidare a bioxidului de sulf în trioxid este catalizat de către combinațiile de fier conținute în cenușa antrenată de către gaze.

În fază gazoasă influența catalitică — așa cum arată M. A. Maslenikov — este neînsemnată, dar din momentul condensării vaporilor de apă, urmează oxidarea rapidă a acidului sulfuros în acid sulfuric, în prezența sărurilor de fier provenite din dizolvarea în acid a fierului conținut în cenușă. Însemnătatea acestor procese este demonstrată de calculele făcute de G. V. Celeiehovski [2] în lucrarea sa „Fumul orașelor”, care pentru exemplificare arată că la Harkov pe 1 km², în timp de un an, o dată cu ploile cad 63 tone de acid sulfuric. În apropierea unei uzine electrice cu o putere de 25 000 kW concentrația acidului în atmosferă este foarte mare; la o distanță de 1 km de uzină cad anual 875 tone H₂SO₄ pe km², la o distanță de 2 km — 500 tone.

Captarea bioxidului de sulf din gazele cu concentrație mică sub formă de SO₂ concentrat generalizează, nu numai că va înlesni acoperirea deficitului acestei materii prime industriale importante, care este sulful, nu numai că va micșora pagubele care le provoacă bioxidul de sulf asupra vegetației, sau prin intensificarea proceselor de coroziune, dar va permite în multe cazuri să se dezvolte procesele de producție industrială. Se poate astfel cita ca exemplu cazul cunoscut al unei fabrici de acid sulfuric, a cărei capacitate de producție a crescut de la 35 t H₂SO₄/zi la 200 t H₂SO₄/zi, după trecerea producției de la gaze diluate la SO₂ concentrat.

Un fapt care deocamdată nu ne bucură prea mult, este că și cărbunii noștri au un conținut ridicat de sulf. Așa de exemplu pe coșurile termocentralei de la Aghireș se pierde în aer zilnic mai mult de un vagon de sulf.

Gazele industriale, în funcție de concentrația lor în SO₂, se pot împărți în 4 grupe [3].

1. Gaze cu un conținut în SO₂ peste 5%; prelucrarea acestora în fabricile de acid sulfuric nu întâmpină greutăți.

2. Gaze cu un conținut de 5—3,5% SO₂; producerea H₂SO₄ din ele este posibilă dar costisitoare, deseori nerentabilă.

3. Gaze cu un conținut de 3,5—1% SO₂. Prepararea acidului sulfuric din astfel de gaze, în general, este nerentabilă; sînt însă cunoscute metode rentabile de concentrare a SO₂ prin absorbție în dizolvanți corespunzători.

4. Gaze cu un conținut sub 1% SO₂. Aici aparțin și gazele de coș (0,3—1% SO₂). Gazele din această grupă constituie o rezervă aproape nelimitată, a căror valorificare încă nu este rezolvată din punct de vedere economic.

Principala problemă, care trebuie să preocupe pe chimiștii care urmăresc valorificarea bioxidului de sulf din gazele industriale sărace, este găsirea unor metode rentabile de prelucrare mai ales a gazelor care conțin sub 1% SO₂ [4].

Încă acum 40 de ani (1919) E. Freese [5], apoi F. W. Andrews [6] descriu metode pentru recuperarea SO₂ din gazele industriale prin spălarea acestora cu apă. Metode asemănătoare sînt indicate de G. A. Richter [7] (1920) și mai târziu de Ornstein [8] (1921). Aceste metode au inconvenientul mare că pretind circulația și încălzirea unor mari cantități de apă, din care cauză nu pot fi considerate economice.

În Uniunea Sovietică încă de mai multă vreme, se acordă acestei probleme o mare atenție. În 1937 la Institutul științific de îngreșăminte

artificiale din Moscova, a avut loc un congres închinat problemei absorbției SO_2 din gazele diluate. După cum rezultă din notele publicate, încă de pe atunci, cel puțin șase instituții diferite efectuau în Uniunea Sovietică cercetări pe scară mare asupra rezolvării acestei probleme. În anul 1948 în al IV-lea cincinal prevedea valorificarea gazelor industriale accentuând în mod deosebit recuperarea sulfului din ele.

Cercurile conducătoare ale industriei chimice din țara noastră sînt preocupate de asemeni de valorificarea deșeurilor gazoase cu conținut în SO_2 . În zilele de 28—29—30 noiembrie 1957 în organizația A.S.I.T. s-a ținut o consfătuire pe țară cu tema „Valorificarea gazelor sărace în bioxid de sulf”, unde pe marginea celor 6 referate prezentate s-a dezbătut pe larg această problemă și ca urmare s-au elaborat recomandări pentru acțiunile care urmează să fie întreprinse.

Metodele studiate pentru recuperarea bioxidului de sulf le putem împărți în două grupe mari :

I. Metode de recuperare pe cale uscată prin adsorbție (cu mangal), cărbune activ, silicagel etc.).

II. Metode de recuperare pe cale umedă, în care intră următoarele : 1. cataliză umedă, 2. îmbogățirea minereurilor sărace în mangan cu gaze diluate în SO_2 , 3. extragerea cu suspensie apoasă de oxid de magneziu 4. metoda cu carbonat de sodiu — oxid de zinc, 5. extragerea cu soluție de sulfat bazic de aluminiu, 6. adsorbție cu borax, 7. adsorbție cu xilidină, 8. recuperare cu diferite substanțe organice (dimetilanilină, xilen-apă = 1 : 1, diamine, dipiperidil etc.) și 9. metoda cu soluție amoniacală.

În cele ce urmează vom arăta rezultatele noastre obținute la absorbția bioxidului de sulf în anilină din amestec de gaze cu diferite conținuturi în SO_2 . La studiul izotermelor de adsorbție am folosit aparatura din fig. 1.

S-a întrebuițat metoda continuă. Pentru a obține amestecuri de gaze cu diferite presiuni parțiale de SO_2 , bioxidul de sulf s-a diluat cu azot pur în proporții bine definite. Pentru acest scop s-a întrebuițat debitostate [9] pentru fiecare component în parte. Debitostatele ne-au asigurat o viteză de scurgere și tot odată o compoziție constantă a gazelor.

Funcționarea aparaturii. Bioxidul de sulf obținut din SO_2 lichid din butelia de oțel (1) trecînd prin siguranța de presiune (2), vasul spălător cu apă (4), debitostat (5) și numărător de bule (7) umplut cu H_2SO_4 a ajuns robinetul cu trei căi (19), unde se amestecă cu azotul care provine din butelia de oțel (9), trece prin siguranța de presiune (10) și debitostat (11). Azotul întrebuițat l-am curățit de urmele de oxigen cu soluție alcalină de pirogalol aflat în spălător (13) și cu cupru activ încălzit la 170—200° aflat în coloana (15). Azotul astfel curățit în prealabil, s-a amestecat cu bioxidul de sulf. Amestecul de gaz părăsind robinetul (19) a intrat în ultratermostatul (20) a cărui temperatură s-a controlat cu termometrul zecimal (21). În ultratermostat a fost așezată spirala de sticlă (22) pentru preîncălzirea amestecului gazos și vasul de adsorbție (23) care a avut la fund un strat de soluție 30% NaCl , iar deasupra lui anilina. Capătul tubului de introducere, prevăzut cu placă din sticlă poroasă (24), trebuie să fie în soluția de sare, pentru că altfel precipitatul de sulfat anhidru de anilină

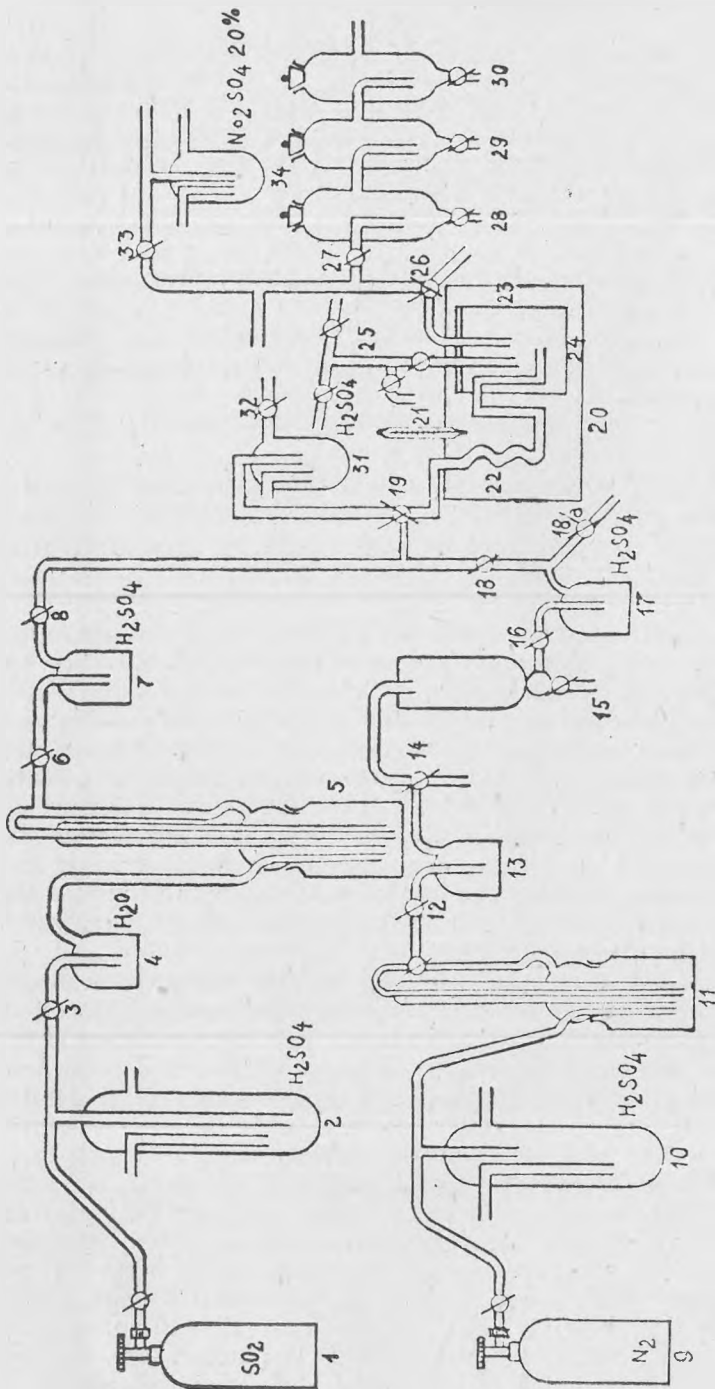


Fig. 1

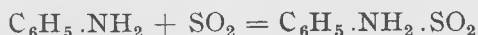
care se formează din anilină și SO_2 astupă placa poroasă. Tubul (25) prevăzut cu robinet ne-a servit la luarea probei de soluție de sare, în intervale de timp bine definite, în care s-a determinat conținutul de SO_2 pe cale iodometrică. Gazele care au trecut prin vasul de absorbție au ajuns la robinetul cu trei căi (26) de unde au trecut fie prin rezistența (34) la coș, fie pentru captarea SO_2 rezidual în vasele de absorbție (28) și (29) umplute

cu soluție $\text{J}_2 \frac{n}{10}$ și vasul (30) umplut cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \frac{n}{100}$ (vasul (30) servește

pentru reținerea vaporilor de iod). Când s-a dorit decuplarea vasului de absorbție (23) din calea gazelor, s-a reglat robinetul cu trei căi (19) în așa fel încît amestecul de gaz trecînd prin rezistența (31) să ajungă direct la coș. Manipulînd în mod potrivit robinetele (19), (33), (26) și (27) s-a putut determina conținutul în SO_2 al amestecului înaintea intrării lui în vasul de absorbție cu anilină (23).

DISCUTAREA REZULTATELOR

Anilina absoarbe cu aviditate bioxidul de sulf, formînd un precipitat conform reacției :



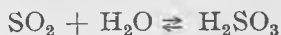
stabilită de Schiff și Hoffman. Acest precipitat are o solubilitate mică în anilină și de aceea apare imediat la capătul tubului prin care introducem gazul în anilină, astupînd în scurt timp tubul.

Datorită acestui fapt nu se poate întrebuința anilina singură drept mijloc de absorbție a bioxidului de sulf conținut în amestecuri gazoase, la recuperarea sulfului.

Pentru a înlătura acest neajuns, am modificat sistemul de absorbție în așa fel încît am introdus la fundul vasului de absorbție un strat de grosime potrivită dintr-o soluție de clorură de sodiu. Anilina avînd o greutate specifică mai mică și fiind greu solubilă în apă și în soluție de clorură de sodiu, se așează deasupra soluției.

Placa poroasă prin care s-a introdus amestecul gazos în vasul de absorbție era sub anilină în stratul de soluție de sare. Bulele mici de gaze care s-au desprins de pe placa poroasă au trecut prima dată prin soluția de sare și pe urmă prin stratul de anilină.

Este bine cunoscut că reacția dintre bioxidul de sulf și apă



are o viteză mică și de aceea se absoarbe foarte puțin SO_2 cînd bulele de gaz trec prin stratul de apă. SO_2 este reținut în cea mai mare parte de anilină, formînd sulfid anhidru de anilină, care la rîndul lui se dizolvă mai bine în soluția apoasă decît anilina.

Am executat două serii de cercetări la temperaturi diferite. La prima serie amestecul gazos conținea 20,00% SO_2 și 80,00% azot, într-o oră trecea prin aparatură 766 ml SO_2 și 2866 ml azot, respectiv 2,224 g SO_2 . S-a lucrat la temperaturile de 20°, 30°, 40°, 50° și 60°.

Fig. 2 cuprinde gradul de absorbție, adică câte procente de SO_2 aflat în amestecul gazos a fost absorbit de anilină, la temperaturile indicate de izotermele.

Fig. 3 cuprinde conținutul în SO_2 al soluției de clorură de sodiu exprimat în grame raportat la grame de SO_2 care au trecut prin aparatură de la începutul experienței.

Cifrele de pe lângă curbe arată la ce temperatură s-a executat seria de experiențe.

La seria a doua amestecul gazos care s-a introdus în anilină era mai diluat în SO_2 și conținea 8,68% SO_2 și 91,32% N_2 , într-o oră trecea un amestec compus din 4090,68 ml N_2 și cca 430 ml SO_2 .

La această serie s-a lucrat la temperatura de 20° și 30°.

Efectul extracției este ilustrat prin fig. 4, în care este arătată cantitatea de SO_2 absorbit, exprimată în procente și raportată la cantitatea totală de SO_2 , în funcție de cantitatea de SO_2 (exprimat în grame), care a trecut prin aparatură de la începutul experienței pînă în momentul dat.

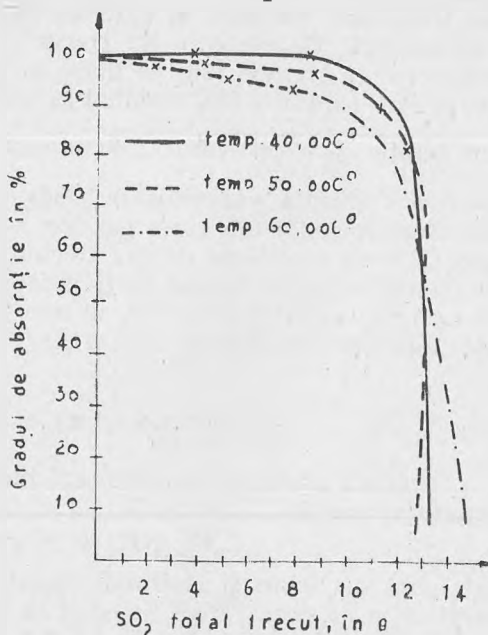


Fig. 2

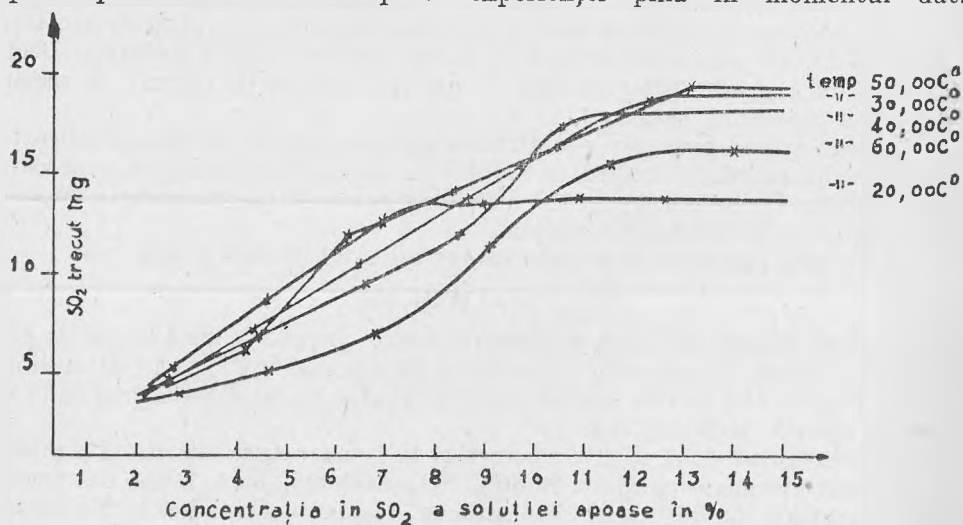


Fig. 3

Iar fig. 5 ilustrează conținutul în SO_2 al soluției de clorură de sodiu în funcție de cantitatea de SO_2 trecut prin aparatură de la începutul experienței pînă în momentul cînd s-a luat și s-a analizat proba.

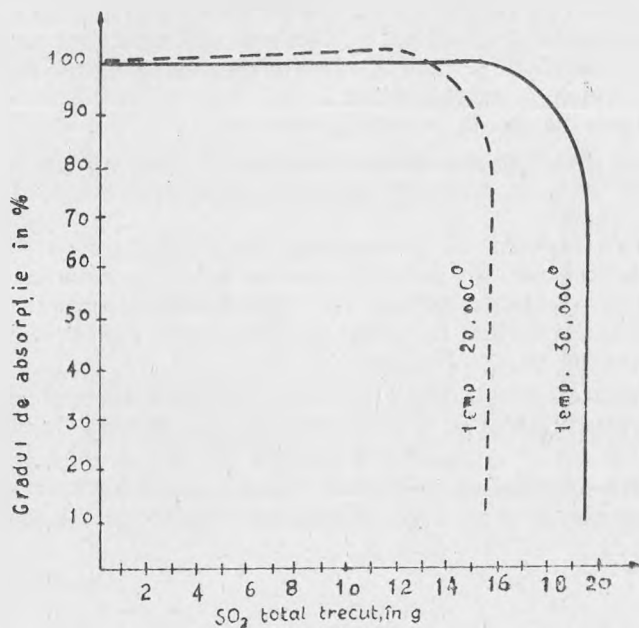


Fig. 4

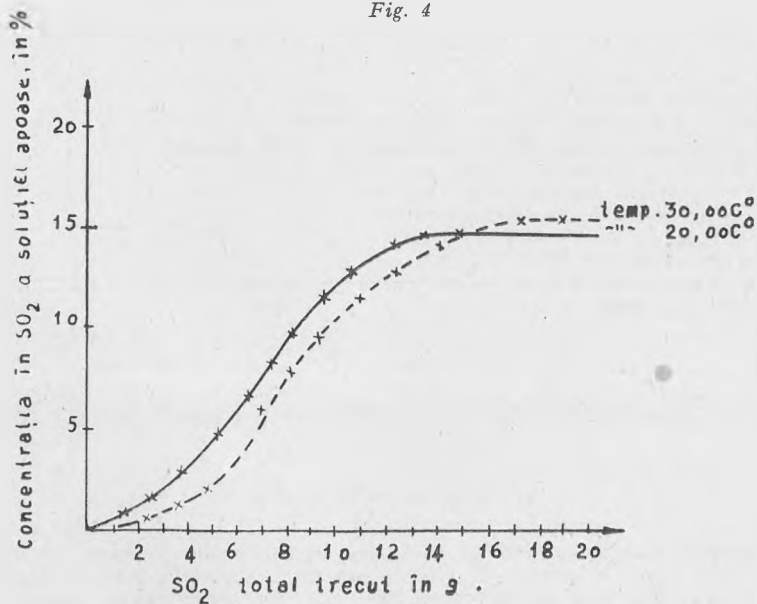


Fig. 5

La începutul experienței sulfitul anhidru de anilină format în stratul de anilină s-a dizolvat în soluția de sare, după aceea a crescut încontinuu cantitatea de precipitat format în anilină, iar pe urmă când cantitatea de SO_2 dizolvat în soluție de sare a atins valori de 0,1 g SO_2 /1 ml soluție apoasă, precipitatul din anilină a început să formeze un strat compact care a astupat vasul de absorbție și pentru continuarea experienței a fost necesară zdrobirea mecanică a acestui strat.

În concluzie se poate constata că :

1. Anilina este un absorbant bun pentru SO_2 . Chiar la concentrații foarte mari de SO_2 , ea absoarbe aproape cantitativ bioxidul de sulf aflat în amestecul gazos.

2. Datorită faptului că precipitatul de sulfid anhidru de anilină este greu solubil în anilină, din punct de vedere tehnic anilina ca atare nu este aplicabilă și deci capătul tubului de introducere a gazelor în vasele de absorbție trebuie să fie într-un lichid mai greu decât anilina și în care sulfitul anhidru de anilină se dizolvă bine.

3. Capacitatea de absorbție de SO_2 a anilinei descrește încet, cu creșterea temperaturii, lucru ce se observă mai mult în faza finală a absorbției când conținutul de SO_2 în soluția apoasă de sub anilină a depășit 10%

4. Sulfitul anhidru de anilină se dizolvă mai bine la temperaturi mai ridicate în soluția de sare ; solubilitatea lui crește mult cu ridicarea temperaturii.

Catedra de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

1. S. A. Banciu, Revista de Chimie 5,294-98 (1956)
2. Celeiehovski, *Fumul Ovașelor*, Moscova 1949.
3. Malin, Tehnologia sernoi kisloti, Goshimizdat, 1950, Moscova
4. Bretznajder, Premysl. Chemiczny 6,276 (1952)
5. E. Freese, Wshbl für Papierfarb 51, 861, 1919
6. Fr. W. Andrews A. P. 15069058 (1920)
7. G. A. Richter A. P. 1469058 (1920)
8. G. Ornstein D.R.P. 376278 (1921)
9. G. J. Kulcsár, M. Kulcsár-Nováková, Studii și Cercetări de Chimie, Cluj 7, 1-4, 119-132. (1956).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ДВУОКИСЬ СЕРЫ-АНИЛИН (I)

Изотермы абсорбции

(Краткое содержание)

Предметом настоящей работы являются исследования изотерм абсорбции системы двуокись серы — анилин. С этой целью был сконструирован аппарат (описанный в статье), при помощи которого был получен ток двуокиси серы и чистого азота постоянной и желаемой концентрации. Упомянутый ток газов был получен

через абсорбционный сосуд (помещенный в калориметре), в котором находился слой водного раствора NaCl 20%, а сверху — анилин.

Определение количества SO_2 , находящейся в токе газа перед и за абсорбционным сосудом, а также SO_2 , удержанной в растворе NaCl и анилина, позволило найти изотермы абсорбции.

При исследованиях применялись смеси SO_2 и N_2 определенного состава, в постоянном токе с определенным дебитом.

ÉTUDE DU SYSTÈME BIOXYDE DE SOUFRE-ANILINE (I)

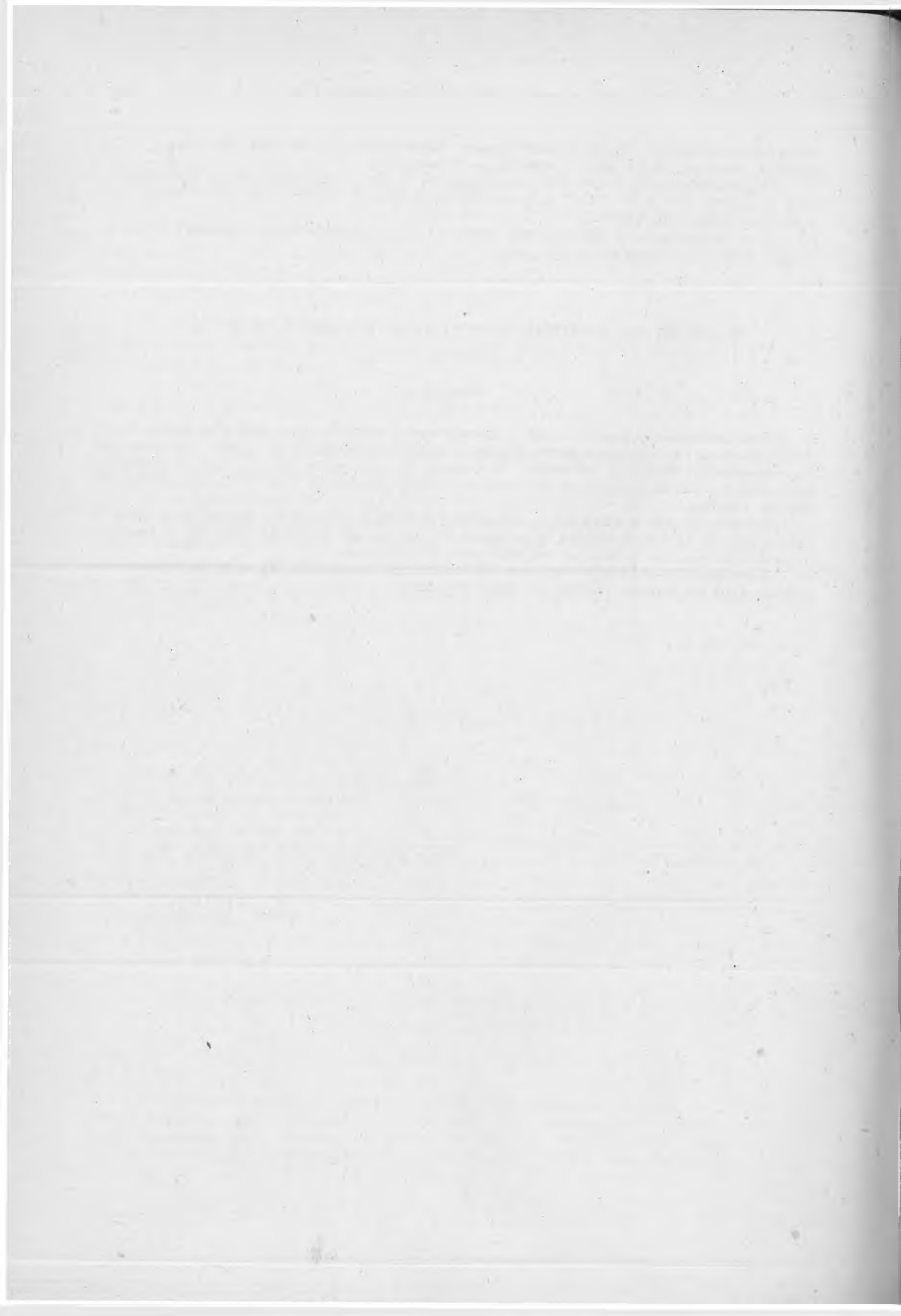
Les isothermes d'absorption

(Résumé)

Pour mener à bien leur recherche, les auteurs ont construit un ensemble d'appareils (décrit dans le corps de l'article) qui a permis d'obtenir un courant de bioxide de soufre et d'azote pur, de concentration voulue et constante. Ce courant de gaz passe par le vase d'absorption placé dans le calorimètre et où se trouvent une couche aqueuse de NaCl 20% et, au-dessus de celle-ci, l'aniline.

En déterminant la quantité de SO_2 contenue dans le courant des gaz avant et après le passage par le vase d'absorption, ainsi que le SO_2 retenu par la solution de NaCl et l'aniline, il est devenu possible de préciser les isothermes d'absorption.

Les recherches ont été exécutées en employant des mélanges de SO_2 et N_2 de composition définie, dans un courant continu de débit déterminé.



STUDIU ASUPRA VALORIFICĂRII FRUCTELOR
DE CASTANE SĂLBATICE (I)
MEDICAMENTE DIN FRUCTUL CASTANELOR SĂLBATICE
(*Aesculus Hippocastanum* L.)

de
GHEORGHE WEISS

De multe secole, poporul atribuie fructelor castanelor sălbatice, putere de vindecare în diferite boli. Astfel, la noi, extractul alcoolic de castane sălbatice se întrebuințează contra durerilor reumatismale și contra diareii. În Germania [1] medicina populară folosește fructul castanelor sălbatice contra reumatismului, catarurilor intestinale cronice, hemoragii uterine, hemoroizi, varice etc. În Lituania și Polonia — contra reumatismului, iar în Cehoslovacia contra durerilor gastrice, diareii și reumatismului.

Primele însemnări despre folosirea castanelor sălbatice ca medicament datează încă din Evul Mediu, dar această problemă a primit un caracter strict științific abia în ultimii ani. Extractele de *Aesculus Hippocastanum* L. se folosesc din ce în ce mai mult la tratarea stazelor venoase, intrînd astfel în terapeutică curentă. Din această cauză, cunoașterea exactă a compoziției extractelor a devenit imperioasă.

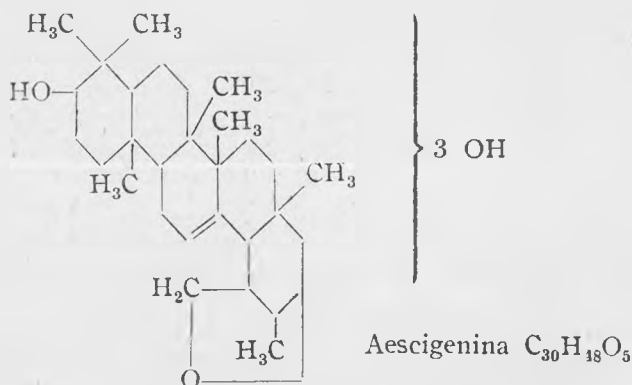
S-a stabilit că fructul castanelor sălbatice conține 3 clase de substanțe cu acțiune farmacodinamică accentuată :

1. saponine
2. glicosizi flavonici
3. aminopurine

S-a pus problema care din aceste clase de substanțe ar fi principiul activ al extractelor.

1. Saponine

Din cercetările făcute de U. K r a n e n-F i e d l e r [2] reiese că Aescina este singura saponină care se găsește în fructul castanelor sălbatice. Din lucrările lui L. R u z i c k a [3], se observă că Aescigenina este un alcool triterpenic tetraoxidrilat, pentaciclic cu o singură legătură dublă și o punte de oxigen. Poziția a 3 oxidriili nu este clarificată încă.



Jermstad și Waaler [4] au identificat părțile glucidice din Aescină. Au pus în evidență prezența glucozei, xilozei și acidului glucuronic.

Extractul alcoolic din fructe de castane sălbatice are drept component principal Aescina.

Hindemith [5] cercetînd proprietățile farmacodinamice ale saponinei de castane sălbatice „Gehe”, a stabilit următoarele:

a) Doza letală la șoareci este de 650 mg/Kg corp, doză unică.

b) Pe inimă de broască provoacă accentuarea netă a sistolei și o ușoară creștere a diastolei (conc. 10^{-5} — 10^{-4}). Frecvența pulsului rămîne neschimbată. Nu s-au observat semne de acumulare. Lichidul de perfuzie care a fost odată întrebuițat, nu mai provoacă pe o inimă îndemnată nici un efect. Probabil că substanța a fost adsorbită pe fibrele musculare ale primei inimi.

c) Pe preparatul Löwen-Trendelenburg la broască, o concentrație de 10^{-4} — 10^{-3} provoacă o vasoconstricție ireversibilă. De asemenea se produce un edem puternic al extremităților. La concentrații mai mici, nu se observă nici o activitate vasomotrică. Vasele fine ale mesenterului și a pielii înnotătoare nu sînt influențate nici prin aplicația locală, nici prin injecție intralimfatică sau intravenoasă.

d) Tensiunea arterială la pisică, la doze netoxice (2—5 mg) rămîne nemodificată. Administrînd 10 mg se observă o scurtă scădere a tensiunii arteriale, imediat după injecție. La repetarea multiplă a acestei doze se observă aceeași acțiune pînă cînd pisica moare după o bruscă scădere a tensiunii arteriale.

Respirația nu se comportă constant.

Sîngele arată nete semne de hemoliză, chiar înainte de scăderea tensiunii. Doza de 20 mg provoacă o scădere bruscă a tensiunii, după care pisica nu mai revine.

e) Acțiunea unei soluții 1—3% asupra nervului, timp de 12—20 minute, scade complet excitabilitatea nervului. După spălarea nervului, excitabilitatea revine la normal. Asupra nervilor sensitivi, soluția de 0,01%, 0,1% și 1%, nu provoacă anestezie (crucea de iepure).

Acțiunea toxică a saponinei este cunoscută. Enteral aproape că nu se resoarbe și de aceea, dacă este administrată per os, toxicitatea ei nu se prea resimte. Din acest motiv administrarea pe cale orală a medicamentelor care conțin Aescină este nepericuloasă.

Din ultimele date găsite în literatură [19, 20, 21, 22], reiese că activitatea extractului de castane sălbatice, referitoare la oprirea edemelor și micșorarea fragilității vaselor capilare se datorește Aescinei. S-a demonstrat că extractele eliberate complet de Aescină sînt fără efect terapeutic.

Acțiunea Aescinei de diminuare a edemelor e așa de puternică încît întrece de 600 ori activitatea rutinului. Un medicament realizat în acest sens este „Reparil”-ul.

De fapt în majoritatea medicamentelor bazate pe extracte din castane sălbatice regăsim în cea mai mare parte Aescina.

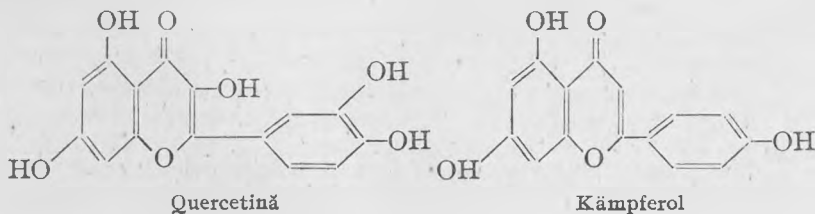
Acest lucru reiese și din cercetările lui G i e s s n e r [18], care studiind cromatografic preparatele „Vasokastan”, „Aescusan”, „Venostasin”, „Venotrulan” și un extract total, a arătat că afară de „Vasokastan”, oral și fiole, toate celelalte medicamente conțin saponină.

Se mai admite că Aescina, sub doza toxică, să fie și un intermediator de solubilitate și resorbție pentru substanțele componente, care în alte condiții nu s-ar solvi. Un exemplu în acest sens este resorbția mărită a calciului din intestin în prezența Aescinei.

2. Glicosizi flavonici

Din cele arătate mai sus rezultă că acțiunea terapeutică a extractelor de castane se datorește în cea mai mare parte numai Aescinei, dar în extract se găsesc și alte substanțe active din punct de vedere farmacodinamic. Astfel au fost evidențiate o serie de substanțe din grupa vitaminelor P, prezenței cărora se atribuie acțiunea extractelor de Aesculus, asupra permeabilității și fragilității capilare, precum și o acțiune diuretică pronunțată.

Cercetările în legătură cu constituția glicosizilor flavonici din fructul castanelor sălbatice sînt încă departe de a fi terminate. Au fost identificați [2] glicosizi ai Quercetinei și Kämpferolului. Agliconii au fost identificați prin hidroliză, urmată de compararea proprietăților fizice și chimice ai produșilor de hidroliză cu Quercetina p.a., respectiv Kämpferol p.a. (punct de topire, punct de topire în amestec, acil derivați, cromatografie pe hîrtie de filtru și spectre de absorbție în ultra violet). S-a observat o identitate perfectă.



După autorii de mai sus, este foarte probabilă existența unui al treilea aglicon încă necunoscut.

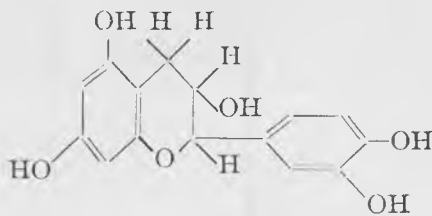
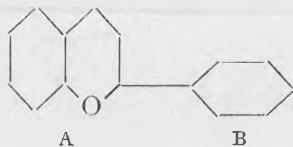
Resorbția acestor substanțe este realizată la nivelul intestinului subțire și de asemenea la nivelul intestinului gros, deoarece administrarea rectală are același efect asupra rezistenței capilarelor ca și administrarea orală sau parenterală. Cum o parte din vitaminele P este eliminată pe cale biliară, ea este resorbită din nou la nivelul intestinului, realizându-se astfel un circuit entero-hepato-enteric.

Carența în vitamine P, mărește permeabilitatea capilară a tuturor țesuturilor. Toxicitatea [8] vitaminelor P este în general foarte redusă. Dozele mari sînt suportate fără manifestări toxice, datorită eliminării masive a acestor produse pe cale renală. Au o acțiune de creștere a tonusului, a contractibilității miocardului. Unele substanțe din această grupă provoacă o scădere trecătoare a tensiunii arteriale. În terapeutică umană, vitaminele P se întrebunțează în special în hipertensiune, nu pentru scăderea valorilor manometrice, care e de cele mai multe ori trecătoare, ci pentru profilaxia hemoragiilor, în geneza cărora permeabilitatea vasculară joacă desigur un rol important. Modul de acțiune a vitaminelor P asupra capilarelor nu este rezolvată încă.

Din cercetările experimentale și clinice rezultă că activitatea vitaminică este deținută atât de glicozidul respectiv, cît și de agliconul său.

Această activitate, poate fi măsurată cu ajutorul metodelor bazate pe modificarea permeabilității capilare și prin metoda de prelungire a acțiunii adrenalinei pe intestinul izolat de cobai. Din cercetările de control asupra celor 2 metode, a reieșit faptul că nu există paralelism perfect între rezultatele lor. S-au precizat următoarele relații între structura chimică și activitatea glicosizilor flavonici [8]:

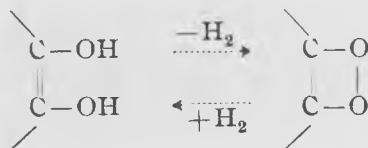
- legarea unui radical glucidic în poziția C₃ nu modifică activitatea;
- legarea unui radical glucidic în poziția C₇ mărește activitatea
- metoxilarea în poziția C₇ scade activitatea
- o dublă legătură între C₂ și C₃ mărește activitatea
- prezența a două grupări oxidrilice libere în poziția orto în nucleul fenilic (B) crește de asemenea activitatea. Substanța cu activitatea maximă ar fi 3, 5, 7, 3', 4' penta-hidroxi fenil benzo-γ-piran.



3, 5, 7, 3' 4', — penta hidroxi fenil benzo-γ-piran

În decursul parcursului lor în organism, vitaminele P, pot fi oxidate, luînd o formă chinonică, în prezența sistemelor oxidante peroxidază-peroxid.

Această formă chinonică, la rîndul ei poate să se transforme din nou în formă redusă, prin acțiunea acidului ascorbic. Gruparea activă a vitaminelor P fiind constituită din 2 oxidrili în poziția orto în nucleul B, prin oxidare, vor da naștere la o ortochinonă. Reacția este reversibilă.



Pentru prezența unor asemenea compuși, pledează faptul că prin metilarea unui oxidril se obține un produs inactiv în experiențele pe intestin izolat, în relațiile cu adrenalina.

În ordinea descrescîndă, activitatea diferitelor substanțe raportată la aceeași greutate, controlată cu metoda prelungirii efectului adrenalinei pe intestinul de cobai, este următoarea: cvercetină > luscolină > rutină > moicină > cvercitrină > hesperidină > naringină.

Mai recent s-a observat, o acțiune de inhibare, în vitro, a hialuronidazei prin vitaminele P. Această acțiune, transpusă în vivo, ar da un aspect interesant a modului de acțiune a vitaminelor P asupra permeabilității capilare. În ce privește interrelația vitamină-hialuronidază, explicația modului în care se inactivează reciproc, acești doi factori, ar consta în formarea unor legături chelate cu un metal care servește drept coferment în acțiunea hialuronidazei.

În 1947 Griffith și colaboratorii [9], au observat influența vitaminelor P în tulburările cauzate de iradiatii. După o anumită doză de iradiere, s-a constatat o diminuare a rezistenței capilare și ivirea unui sindrom hemoragic. Acesta a condus pe cercetători la ideea aplicării substanțelor de natura vitaminelor P în boli de iradiatii. Ei arată că, administrînd intraperitoneal Radon, provoacă la șoareci, creșterea fragilității capilare și prin administrarea rutinei se accelerează vindecarea rănilor cauzate de razele X.

Anul următor, Rekers și Field, arată acțiunea protectoare a derivaților flavonici la un cîine iradiat cu 350 R. La probele martore s-a observat o mortalitate de 66%. Această mortalitate s-a menținut și la cîini supuși tratamentului cu rutină, imediat după iradiere. La cîinii, supuși tratamentului înainte și după iradiere, cu o doză de 3×50 mg rutină pe zi, mortalitatea a scăzut la 33%. Deci vitaminele P au un efect net favorabil preventiv- nu curativ.

Mai recent Socolow, Redd și Dutcher, lucrînd cu șoareci supuși unei doze de 800 R, obțin rezultate remarcabile cu un preparat de citrină. Probele martore mor 100%. Dintre animalele tratate cu 3 zile înainte și 7 zile după iradiere, au supraviețuit 60%, iar dintre șoareci tratați 7 zile înainte și 23 zile după iradiere, au supraviețuit 90%.

Aplicarea clinică a vitaminelor P este ușurată de faptul că aceste substanțe sînt practic lipsite de toxicitate (bucal, intramuscular sau intravenos 0,1–0,2 g pe zi). Afară de utilizările amintite mai înainte (scleroză, hipertensiune arterială, sindrome hemoragice, boli de iradiere),

vitaminele P au fost încercate, în toxemii gravidice, dermatologice, retinite, ciroze, edeme, reumatism [11] etc.

În prezent, aplicările terapeutice a vitaminelor P, devin din ce în ce mai numeroase și constituie una dintre realizările cele mai interesante din ultimii ani.

Conținutul în vitamine P din fructul castanelor sălbatice nu este mare, dar substanțele sînt dintre cele mai active. Experiențele farmacodinamice în acest sens sînt în curs. După datele din literatură, extractul alcoolic conține la 20 părți saponine, 1 parte glicosizi flavonici.

3. Aminopurine

Din lucrările făcute de U. F i e d l e r [10] reiese că din 30 kg de fructe de castane sălbatice descojite au obținut 21 mg Adenină, 10 mg Adenosină, 23 mg Guanină și 24 mg acid uric, sub formă pură cristalină. Cercetările în vederea dozării cantitative a acestor aminopurine în extract și a utilizării lor terapeutice sînt în curs.

Din cele descrise pînă în prezent, se poate trage concluzia că, componentele cele mai active ale fructelor de castane sălbatice sînt substanțele de natura saponinică și vitamine P, ale căror efecte predomină proprietățile farmacodinamice ale extractelor.

În literatura de specialitate se găsesc multe rețete galenice și diferite specialități pe bază de castane sălbatice. O rețetă contra catarurilor organelor respiratorii [1] este dată mai jos :

Rp.

Fruct. Aesculi h. pulv. 20,0

D. S. de 2 ori zilnic cîte un vîrf de cuțit.

Alte rețete indică obținerea unor medicamente contra enteritei, diareei, și contra durerilor reumatismale etc. O serie de specialități au fost elaborate de firmele Flügge, E. Merck, A. Klinge etc.

Astfel, firma Flügge are un Extract-Aesculinic pentru băi. Preparatul conține 50% Extract Aesculinic și acționează calmant în durerile reumatismale, nevralgii, ischias, degerături etc.

Sub denumirea de „Kastanol” se cunoaște un preparat care are ca component principal numai extractul Aesculinic ca atare sau amestecat cu 8% Camfor. Se administrează extern. E solubil în apă, alcool și se amestecă în orice proporție cu grăsimi și alifii. Medicamentul are un efect calmant.

Firma E. Merck a pus în circulație „Pilule antiarthritice”, avînd drept component principal extract de castane sălbatice, apoi salicină, saligenină, acid clorhidric și dextrosă.

Un preparat similar „Frangners Kontrarheuman” constă din :

| | |
|------------------------------|------|
| Amon iodat. | 0,5 |
| mentholum | 1,0 |
| ac. salicylicum | 5,0 |
| extractum hippocastani spir. | 27,0 |
| lanolinum | 5,5 |
| glycerin | 11,0 |

Sub denumirea de „Venostasin”, firma A. Klinge a pus în circulație un medicament pe bază de extract aesculinic, asociat cu vitamina B₁. „Venostasin”-ul se găsește în comerț sub formă de alifie, picături și injecții.

Medicamentul contribuie la diminuarea permeabilității capilarelor care au devenit patologic permeabile. Ușurează circulația sîngelui în vene și artere patologic subțiate.

„Venostasin”-ul se întrebuințează în durerile reumatice, edeme, gută, nevralgii, staze venoase etc. Literatura de specialitate consacră numeroase articole acțiunii terapeutice a acestui preparat [11—17].

Un alt preparat pe bază de castane sălbatice este „Venokastan B₁”. Preparatul constă dintr-un extract total, standardizat și stabilizat de fructe de castane sălbatice, o anumită fracție de distilare a frunzelor de Hamamelis și un adaus de vitamina B₁. Medicamentul este indicat în complexul de simptome varicoase, ulcus cruris, hemoroizi, tromboflebite cronice, diatose hemoragice etc.

Alte medicamente care au la bază extracte de castane sălbatice sînt :

„Venotulan” — Thorradurranwerk Hüls bei Krefeld

„Vasocastan” LAW — VEB Leipziger Arzneimittelwerk

„Aescusan” — VEB Arzneimittelwerk Dresden-Radebeul

Se arată că extractul total conține la 1% complex flavonolic, 20% Aescină.

Alifia „Aescusan” are următoarea compoziție :

| | |
|---|----------|
| Extract total de castane sălbatice (saponin-flavonol complex) | 5 g |
| Esterul benzilic al ac. nicotinic | 0,25 g |
| Salicilat de metil | 0,10 g |
| Mat. prime pentru alifie | ad 100 g |

„Aescusan”-ul se recomandă în thrombophlebitide, periphlebitide, varice, hematome, ulcus cruris, reumatism muscular etc.

Mai nou se vorbește mult de „Reparil” Aescin-Madaus. Medicamentul constă din Aescină, prezenței căreia se datorește activitatea antiedemică a extractului de castane sălbatice.

În țara noastră sînt cantități uriașe de fructe de castane sălbatice, care așteaptă valorificarea lor farmaceutică.

În laboratorul de Chimie organică al Universității „Babeș-Bolyai” din Cluj s-a reușit să se obțină diferite extracte aesculinice și rezultatele experimentale preliminare confirmă întru totul datele din literatură. Acest fapt ne îndreptățește să putem spera că în viitorul apropiat se va putea pune la dispoziția oamenilor muncii noi preparate de Aesculus, cu o eficacitate mărită față de cele descrise mai sus.

Catevra de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

- 1 Madaus, G., *Lehrbuch der Biologischen Heilmittel*, 1939.
- 2 Krannen-Fiedler, U., Sonderdruck aus „90 Jahre Dr. Willmar Schwabe“ p. 64–78 (1956).
- 3 Ruzicka, L., Baumgartner, W., Prelog, V., „*Helv. Chim. Acta*“ **32**, 2057 (1949).
- 4 Jermstad, A., Waaler, T., „*Pharm. Acta Helv.*“ **28**, 265 (1953).
- 5 Hindemith, H., „*Archiv für Experimentelle Pathologie*“ **201**, 397 (1943).
- 6 Stanciu N., Brăileanu C., Isbăşescu C., „*Farmacia*“, **3**, 35 (1955).
- 7 Opari, A., Mărăşoiu, Gh., „*Farmacia*“, **4**, 42 (1955).
- 8 Chiosa, L., Neuman, M., *Vitamine și Antivitamine*, Buc., Ed. medicală, 1955.
- 9 Paris, R., „*Prod. Pharm.*“ 543–549, 606–613 (1951).
- 10 Fiedler, U., Hildebrand, G., „*Arzneim.-Forsch.*“ **5**, Heft 8 (1955).
- 11 Stepantschitz, G., Kresbach, E., „*Z. Rheumaforsch.*“ **13**, 266 (1954).
- 12 Mattis, P., Scheele, I., Dortenmann S., „*Die Medizinische...*“ 716 (1953).
- 13 Lutzeyer, W., Zeier, A., „*Der Anaesthetist*“, **2**, 204 (1953).
- 14 Giggberger, H., Klibel, F., „*Klin. Wochenschr.*“ **31**, 457 (1953).
- 15 Giggberger, H., Klibel, F., „*Chem. Abstr.*“ 7655 a (1952).
- 16 „*Pharmazeutische Praxis*“ 16 (1957).
- 17 „*Prod. Pharm.*“ **11**, 244 (1956).
- 18 Giessner, R., „*Pharm. Zentralhalle*“, Bd. 98 Heft 10/1959, p. 562–569.
- 19 Lorenz, D., Marek, M. L., „*Arzneim.-Forsch.*“, **10**, Heft 4/1960, p. 263–272.
- 20 Patt, P., Winkler, W., „*Arzneim.-Forsch.*“, **10**, Heft 4/1960, p. 273–275.
- 21 Vogel, G., Uebel, H., „*Arzneim.-Forsch.*“ **10**, Heft 4/1960, p. 275–280.
- 22 Uebel, H., Patt, P., „*Arzneim.-Forsch.*“ **10**, Heft 4/1960, p. 280–284.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФРУКТОВ КОНСКОГО КАШТАНА

Лекарства из фруктов конского каштана
(*Aesculus Hippocastanum L.*)

(Краткое содержание)

В настоящей статье рассматриваются с точки зрения химической и фармакодинамической составные части экстракта конского каштана и устанавливается, что эффективность экстракта обуславливается больше сапонином, чем флавоновыми гликозидами. В дальнейшем приводится обзор различных лекарств, главным компонентом которых является экстракт конского каштана.

ÉTUDE SUR L'UTILISATION DES MARRONS D'INDE (I)

Médicaments à partir du marron d'Inde
(*Aesculus Hippocastanum L.*)

(Résumé)

L'article traite, du point de vue chimique et pharmacodynamique, des éléments entrant dans la composition de l'extrait de marron d'Inde et tire la conclusion que l'efficacité de cet extrait est due à la saponine, et moins aux glucosides flavoniques. On passe ensuite en revue les différents médicaments ayant pour composante principale l'extrait aesculinique.

APARAT AUTOMAT PENTRU DOZAREA ȘI COLECTAREA GAZELOR

de
LUDOVIC BINDÁ CZ

Munca experimentală cu 1-alcoxihalogenoalcanii [1] a ridicat necesitatea construirii unui aparat automat pentru dozarea gazelor. Asemenea aparate se cunosc în literatură, de ex. aparatul lui Szöts, funcționând cu servomotor cu închiderea robinetului de cauciuc [2] sau regulatoarele pneumatice de presiune [3], acestea însă nu au corespuns scopului urmărit. În cazul cercetărilor noastre s-a dovedit a fi aplicabilă aparatura care este prevăzută și cu un automat de înregistrare (care nu se găsește la aparatele cunoscute pentru dozarea gazelor) și poate fi folosit atât pentru dozarea, cât și pentru colectarea gazelor.

Aparatul se compune din 5 părți principale (v. fig. 1) :

1. Manometrul (M) umplut cu mercur care reglează funcționarea întregului aparat, prevăzut cu 2 contacte de platină. Unul dintre acestea (k_1) este sudat la partea inferioară a tubului în U și este în contact permanent cu mercurul. Al doilea contact (k_2), mobil este fixat în brațul deschis al manometrului cu ajutorul unui inel la înălțimea aproximativă, iar cu un ghivent se reglează fin la înălțimea dorită. Manometrul este așezat în fața unei scări milimetrice cu ajutorul căreia se mărește poziția coloanei de mercur.

2. Releul (R), al cărui electromagnet (e) prin rezistența (R_z) de circa 13 000 Ω este legat în circuitul manometrului (M). Întrerupătorul cu mercur (I) prevăzut cu 3 electrozi s-a confecționat în felul următor : din tuburi de sticlă bine curățite s-a confecționat rezervorul și după sudarea contactelor de platină s-a introdus cantitatea necesară de mercur distilat. Realizând o atmosferă de hidrogen de 1mmHg întrerupătorul se sudează. În întrerupătorul montat pe miezul de fier (f), acționat de electromagnetul (e), mercurul (în funcție ca electromagnetul (e) primește curent sau nu), scurt-circuitează când contactul (1), (2), când (2), (3).

3. Robinet de sticlă (r_1), acționat de doi electromagneți (m_1 și m_2). Electromagneții prin releul (R) sînt alimentați cu o tensiune de 45 V prin transformatorul (Tr). Releul (R) — în funcție de presiunea ce domină

în sistem — conectează când electromagnetul (m_1), când electromagnetul (m_2) în circuit, astfel robinetul (r_1) se mișcă între limitele determinate de ciocnitoarele reglabile (c_1 și c_2), închizând respectiv deschizând calea lichidului

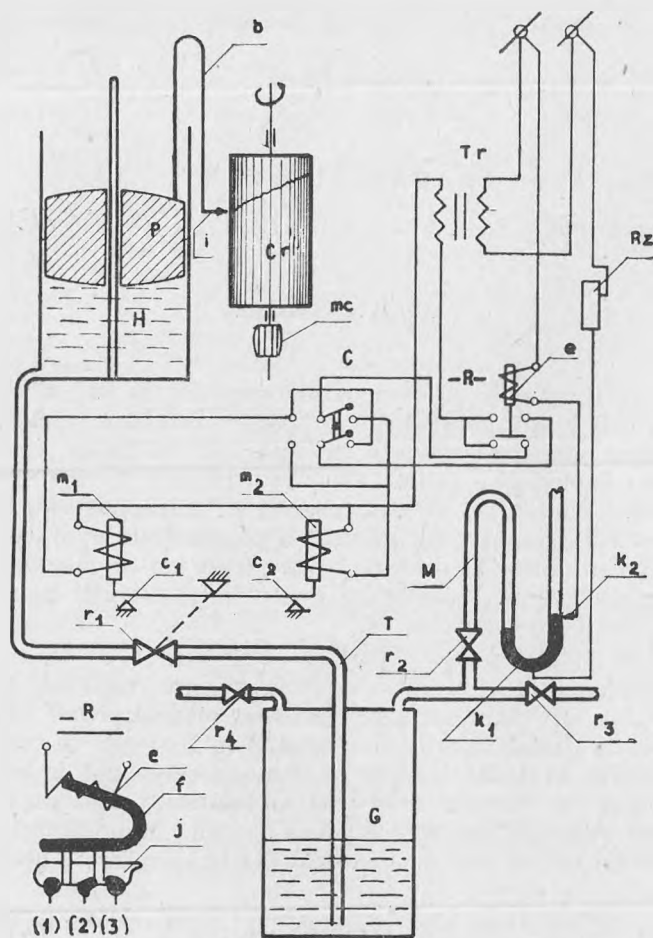


Fig. 1. Schema aparatului.

dului de închidere. Mărima deschiderii robinetului poate fi reglată și în timpul funcționării.

4. Rezervor de gaz (G) care prin intermediul robinetului de sticlă (r_2) este în legătură cu manometrul (M) și prin robinetul (r_3) se leagă de sistemul consumator respectiv producător de gaz. Robinetul (r_4) servește la umplerea respectiv golirea rezervorului (G) cu gaz. Prin tubul (T) și robinetul (r_1) rezervorul de gaz (G) este legat cu rezervorul (H), conținând lichidul de închidere.

5. **Aparat de înregistrare** Aceasta se compune dintr-un rezervor cilindric (H), conținând lichidul de închidere, prevăzut în partea inferioară cu un tub de scurgere. În rezervor se găsește plutitorul (P), la care prin brațul (b) se leagă dispozitivul de înregistrare (i), care marchează — pe hîrtia fixată pe cilindrul rotator (Cr) acționat de un mecanism de ceasornic (mc) — nivelul de totdeauna al lichidului de închidere.

În felul acesta obținem în mod nemijlocit curba care reprezintă cantitatea de gaz consumată, respectiv degajată în funcție de timp, care cu ajutorul unei scări calibrate poate fi citită imediat.

Aparatul poate fi folosit în general la lucrările cu gaze. Aranjamentul prezentat pe figură servește pentru dozare de gaz. În cazul folosirii aparatului pentru colectare de gaz, se aduce comutatorul (C) în poziția inversă, iar dispozitivul de înregistrare se așează sub rezervorul de gaz (G).

Prin reglarea contactului (k_2) al manometrului (M) se poate varia presiunea gazului cu + 50 mm Hg, în felul acesta fiind posibil ca în intervalul de mai sus să lucrăm întotdeauna la o presiune dorită constantă.

Unele părți ale aparatului dorim să le perfecționăm mai departe.

Catedra de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

1. Bindácz, L. și Balog A., „Chem. Ber.” **93**, 1732 (1960).
2. Szóts A., „Magyar kémikusok lapja” **8**, 43 (1953).
3. Beard, C. S. „Instruments and Automation,” 1957, 1479;
Marton, F. D. și Beard, C. S., „Instruments and Automation”, 1957, 2249.

АВТОМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ДЛЯ ДОЗИРОВКИ И СОБИРАНИЯ ГАЗОВ

(Краткое содержание)

В настоящей работе описывается новый, автоматический аппарат, применимый как в целях дозировки, так и собирания газов. Аппарат обеспечивает равномерное давление, будучи снабжен автоматическим регистрирующим приспособлением.

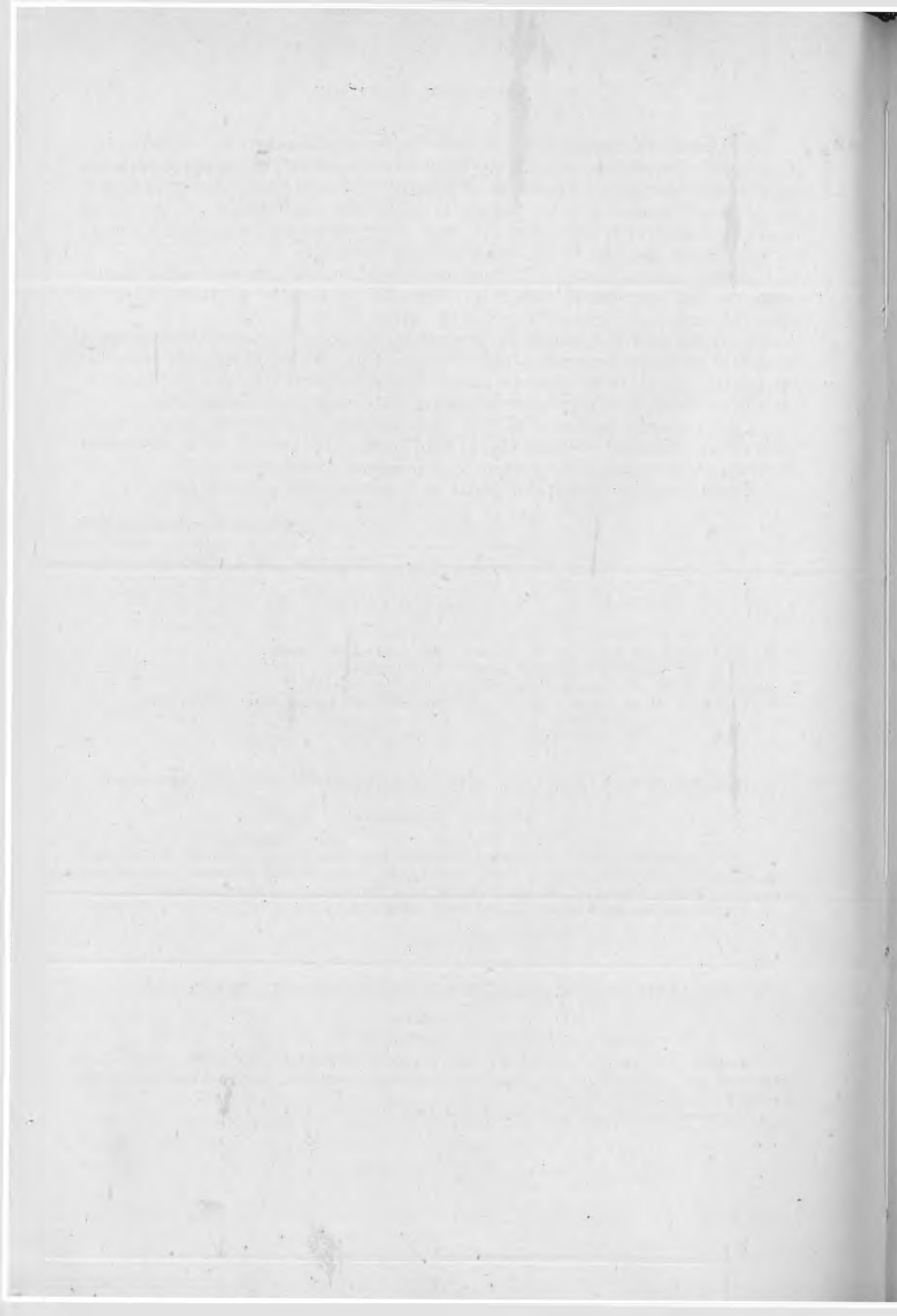
Указанный аппарат может найти себе общее применение в работах с газами.

APPAREIL AUTOMATIQUE POUR DOSER ET RECUEILLIR LES GAZ

(Résumé)

L'auteur présente un appareil nouveau, automate, utilisable non seulement pour doser mais aussi pour recueillir les gaz, assurant une pression constante, pourvu d'une installation d'enregistrement automatique.

L'appareil est utilisable en général dans les travaux sur les gaz.



DISPOZITIV PENTRU PRELUCRAREA CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ A POLAROGRAMELOR

de

IADISLAU KÉKEDY

Polarograma este graficul intensității curentului în funcție de tensiunea aplicată pe electrod în condiții date. Prelucrarea calitativă comportă stabilirea absciselor unor puncte caracteristice, determinarea poziției acestora

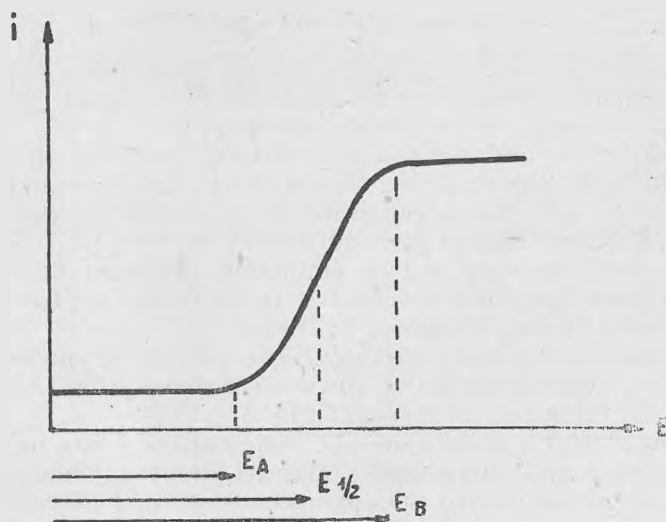


Fig. 1. Prelucrarea calitativă a polarogramelor.

E_A potențialul începutului de undă.

$E^{1/2}$ potențialul de semiundă.

E_B potențialul sfârșitului de undă.

în raport de coordonata-tensiune orizontală adică stabilirea distanțelor de la punctul de origine sau de la un punct corespunzător unui potențial bine determinat pe abscisă (de ex. abscisele indicate pe fig. 1).

Evaluarea cantitativă a polarogramelor constă în determinarea înălțimii undeii, adică a diferenței dintre două puncte stabilite cu ajutorul unor linii ajutătoare și măsurată pe o dreaptă paralelă cu axa ordonatelor (fig. 2).

La polarograme (înregistrate automat fotografic, sau cu înregistrare manuală [1]) această prelucrare înseamnă deci măsurarea unor distanțe

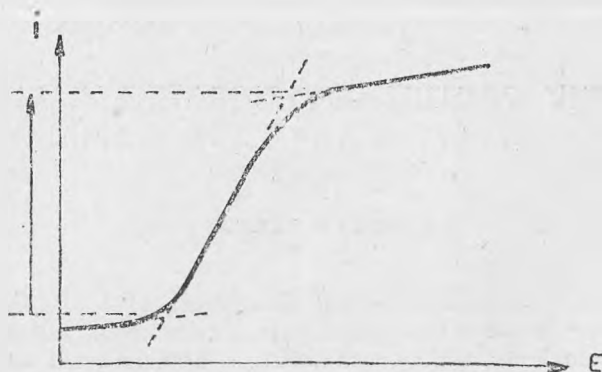


Fig. 2. Prelucrarea cantitativă a polarogramelor.

în direcție orizontală, respectiv verticală, urmînd ca aceste distanțe să fie convertite în milivolți, respectiv microamperi.

După datele din literatură aceste distanțe se măsoară cu ajutorul unui echer sau a hîrtii milimetrice, fracțiunile de mm determinîndu-se prin apreciere ([2], [3], [4]). Mai recent se indică ca material ajutător un dreptunghi de celoid prevăzut cu diviziuni ([4]). Dezavantajele acestei metode de măsurare sînt: precizia redusă, stabilirea punctului de inflexiune a polarogramei prin apreciere, necesitatea tragerii mai multor linii ajutătoare, rapiditatea redusă în munca în serie.

Toate aceste operații se pot prescurta și precizia prelucrării calitative și cantitative a polarogramelor se poate ridica cu ajutorul dispozitivului și a modului de lucru propus de autor (fig. 3).

Dispozitivul constă dintr-o măsută peste care se poate întinde și fixa hîrtia cu polarograme. Dimensiunile măsuței dreptunghiulare sînt determinate de dimensiunile hîrtiei polarografice. Prototipul executat și dimensionat în raport cu polarograful tip Heyrovsky model V 301, are următoarele dimensiuni: lungimea 225 mm, lățimea 130 mm, grosimea (fără picioare) 30 mm. Lățimea aparatului este astfel aleasă, încît după întinderea hîrtiei polarografice, în lungimea ei să rămînă loc pentru o scară gradată în mm. Pe această scară se pot citi abscisele punctelor dorite de pe polarogramă cu o precizie de $1/10$ mm cu ajutorul unui vernier fixat pe un cursor. Cursorul este din plexiglas, lungimea lui este egală cu lățimea măsuței, el are o lățime de 35 mm și se poate mișca în stînga sau în dreapta pe deasupra măsuței. Acest cursor are două gradații:

1. Una orizontală ce constă din zece diviziuni echidistante pe un interval de 9 mm servind drept vernier al gradației orizontale fixate pe măsuță.

2. O gradație verticală care constă din diviziuni echidistante de 0,5 mm de-a lungul lungimii utile a cursorului, și servește pentru stabilirea

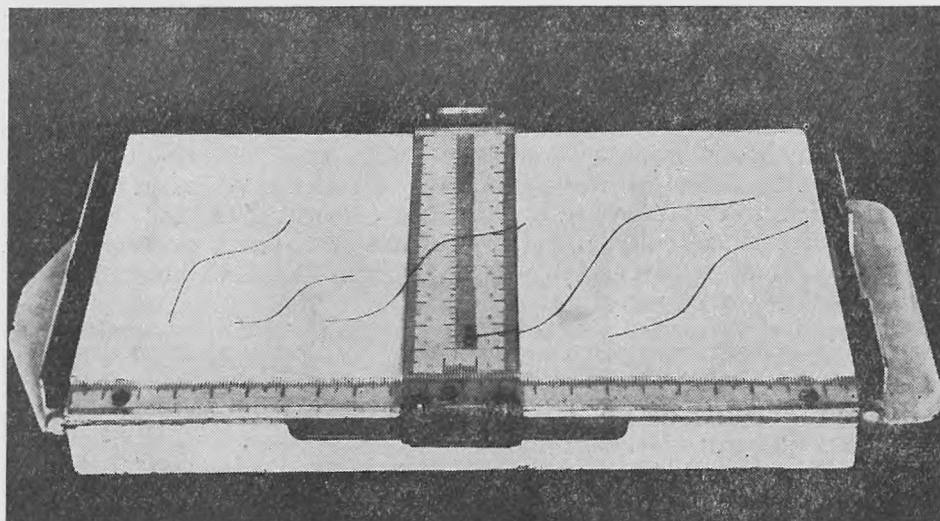


Fig. 3. Dispozitivul pentru prelucrarea calitativă și cantitativă a polarogramelor.

distanțelor verticale de pe polarograme. Cursorul se mișcă în două nuturi, este stabilizat printr-un arc și se poate scoate de pe măsuță prin deplasare pînă la extremitățile ei.

Măsuța are 4 piciorușe de cauciuc și prototipul ce s-a confecționat în atelierul mecanic al Facultății de chimie s-a turnat din aluminiu. Pentru ca cursorul să se poată scoate ușor la extremitățile măsuței, fălcile cu resort pentru fixarea hîrtiei polarografice aflate aici, sînt așezate la nivelul planului orizontal al măsuței.

MODUL DE INTREBUINȚARE AL APARATULUI

1. Se scoate cursorul de pe măsuță prin deplasare spre dreapta sau spre stînga.

2. Se întinde pe măsuță hîrtia polarografică, fixîndu-se mai întîi la un capăt al măsuței, apoi la celălalt.

3. Cu ajutorul unui creion nu prea moale și bine ascuțit și ajutătoare cu care se stabilesc cele două puncte de reper, a căror distanță verticală constituie înălțimea treptei polarografice care urmează a fi măsurată. Se procedează la fel la toate polarogramele și toate treptele polarografice de pe hîrtia dată.

4. Se așează cursorul pe măsura și se mișcă pînă cînd gradația lui verticală ajunge în dreptul punctului de reper inferior (stabilit conform pct. 3) din prima polarogramă. Se citește poziția lui față de această gradație apreciindu-se cel puțin jumătățile de diviziuni, adică $1/4$ mm. Se mișcă apoi cursorul pînă la celălalt punct (stabilit conform pct. 3) și se citește la fel și poziția lui. Diferența dintre cele două citiri este înălțimea treptei stabilită cu o precizie de cel puțin $1/4$ mm. Pe baza curbei-etalon construite pentru substanța respectivă (și la care stabilirea înălțimii treptelor s-a făcut la fel) se poate afla concentrația coresponzătoare.

5. Pentru stabilirea abscisei (potențialului) oricărui punct de pe polarogramă, de ex. : a punctului de semiundă (potențialul de semiundă) se procedează în modul următor. Înălțimea treptei stabilită anterior (pct. 4) se împarte la doi iar numărul astfel obținut se adună la ordonata punctului de reper inferior (stabilit la pct. 3). Se mișcă cursorul pînă cînd diviziunea astfel obținută atinge polarograma. Se notează acest punct pe polarogramă și din el se trage o perpendiculară (cu ajutorul marginii cursorului) pe abscisă, pînă la marginea hîrtiei.

Cu ajutorul cursorului se stabilește cu o precizie de $1/10$ mm (vernier) distanța acestei linii de la potențialul zero a polarogramei, respectiv de la o abscisă cu potențial cunoscut. Cunoscînd valoarea potențialului aplicat pe tamburul potențiomtric în cursul analizei putem stabili ușor valoarea în milivolți a citirii astfel obținute.

Se procedează la fel cu toate polarogramele și toate treptele de pe hîrtia polarografică.

Prelucrarea calitativă și cantitativă a polarogramelor cu aparatul și procedeul descris este mult mai precisă, mai rapidă și mai sigură, delît cu metodele cunoscute.

*Catedra de chimie anorganică
și analitică*

B I B L I O G R A F I E

1. L. Kékedy — C. Policsek, „Revista de chimie” 1955 nr. 11, p. 618.
2. Heyrovsky — Zuman, *Uvod do praktické polarografie*. Praha, 1953.
3. Milos Spalenska, *Metode polarografice în metalurgie*. Editura tehnică. București, 1956.
4. C. Perovici, *Introducere în polarografie*. Editura tehnică. București, 1956.

ПРИБОР ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОЙ И КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛЯРОГРАММ

(Краткое содержание).

При помощи прибора, изображенного на рис. 3, можно быстро и с большой точностью определить высоту полярографических волн, а также — соответствующий потенциал любой точки полярограммы. Аппарат состоит из металлического столика,

размеры которого соответствуют полярографической бумаге (с записью фотографическим или рукописным способом, например по [1]) и на котором закрепляется бумага. После начертания вспомогательных линий высота ступеней определяется при помощи градуированного $\frac{1}{2}$ мм плексигласного указателя, передвигающегося по бумаге. Величины потенциалов определяются при помощи миллиметровой шкалы, закрепленной на столике и с верньером на плексигласном указателе. Столик установлен на 4 каучуковых ножках и может быть изготовлен из алюминия.

Размеры аппарата, изображенного на рис. 3, соответствуют полярографу Гейровского, модель V 301.

APPARATUS FOR QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ESTIMATION OF POLAROGRAMS

(Summary)

With the help of the apparatus represented on fig. 3 one can establish easily the height of polarographic waves, as well the potential of whichever point with great rapidity and accuracy. The apparatus consists of a small metallic table of suitable dimensions for the polarographic paper (inregistered photographically or manually e. g. according to [1]) on which the paper can be fixed. After drawing the auxiliary lines, the height of the waves is established by means of a plexiglass ruler with scale ($\frac{1}{2}$ mm) which moves fixed on the table over the paper. The potential values are determined by means of a millimeter scale fixed on the table and the nonius scale on the plexiglass ruler. The apparatus has four little rubber feet and can be made of aluminium. The dimensions of the apparatus on the figure correspond to the polarograph model Heyrovsky V 301.

O NOUĂ METODĂ PENTRU CREȘTEREA UNIFORMĂ A TEMPERATURII CUPTORULUI ÎN ANALIZA TERMICĂ INSTALAȚIE COMBINATĂ PENTRU ANALIZA TERMOGRAVIME- TRICĂ ȘI TERMODIFERENȚIALĂ

de

CANDIN LITEANU și IOSIF GEBEFÜGI

Prezentată în sesiunea științifică a Universităților „V. Babeș” și „Bolyai”, din 20—22 mai 1959

Creșterea uniformă a temperaturii cuptorului constituie una din problemele de bază în analiza termogravimetrică și termodiferențială, cunoscându-se mai multe tipuri de dispozitive construite în acest scop.

În cele ce urmează se descrie un nou procedeu pentru creșterea uniformă a temperaturii unui cuptor. Baza metodei o constituie folosirea unui galvanometru de contact, al cărui contact se deplasează cu o viteză constantă, dar cu puțin mai mică decât viteza de creștere a temperaturii cuptorului. Din acest motiv curentul de încălzire al cuptorului va fi intermitent iar curba de încălzire temperatură-timp va fi dințată.

S-a constatat însă că dacă după întreruperea curentului principal de încălzire, prin cuptor continuă să treacă un curent cu intensitatea aprox. pe jumătate din a curentului principal, curba de încălzire temperatură-timp este continuă. În cele ce urmează acest curent se va numi curent rezidual.

Schema instalației este redată în planșa anexată și se compune din trei părți :

- I. aparatură pentru analiza termogravimetrică
- II. aparatură pentru analiza termodiferențială, și
- III. aparatura comună.

I. Aparatura pentru analiza termogravimetrică se compune din : balanța cu citire optică 15, cuptor electric 10, cuplu termoelectric 22 și dispozitiv de derivare a curbei termogravimetrice 16.

II. Aparatura pentru analiza termodiferențială se compune din : cuptor electric 14, 2 cupluri termoelectrice 21, bloc de nichel cu două deschideri și schimbător 12.

III. Aparatura comună se compune din : a) milivoltmetru pentru măsurarea temperaturii cuptoarelor 20, b) galvanometru cu oglindă 18

pentru măsurarea curentului diferențial, fie al celor două cupluri din cuptorul pentru analiza termodiferențială, fie pentru măsurarea curentului indus în circuitul bobinei din dispozitivul de derivare a curbei termogravimetrice, c) dispozitivul de alimentare cu curent de la rețea a celor două cuptoare electrice, d) aparatul pentru reglarea temperaturii (galvanometru de contact), atît în condiții izoterme 2 (fără dispozitivul program), cît și în condiții de creștere uniformă cu dispozitivul program 3, e) întrerupător basculant cu mercur 1.

Partea originală a instalației o constituie — așa cum s-a mai arătat — tocmai aparatul pentru asigurarea creșterii uniforme a temperaturii celor două cuptoare. Se compune dintr-un galvanometru de contact, al cărui contact 23 se deplasează uniform spre dreapta cu ajutorul unei transmisii acționată de un mecanism de orologerie 3. Transmisia se realizează între o șaibă în trepte 24 cuplată pe axul central al mecanismului de orologerie și o șaibă 25 cuplată pe axul legat cu contactul galvanometrului regulator cu ajutorul unui fir cu greutate 26.

Mecanismul de orogire împreună cu șaiba în trepte se poate deplasa în fața și în spate pentru realizarea cuplajului de transmisie cu șaiba galvanometrului de contact. În acest mod se pot asigura diferite viteze de deplasare a contactului galvanometrului și deci și de încălzire a cuptorului.

Pentru asigurarea unei creșteri uniforme a temperaturii cuptorului este necesar ca pe de o parte viteza de deplasare a contactului galvanometrului să fie numai cu puțin mai mică decît viteza de deplasare a indicatorului galvanometrului (condiția A), iar pe de altă parte ca la stabilirea contactului, curentul să nu fie integral anulat, ci în circuitul cuptorului să rămînă un curent (rezidual) de o anumită intensitate (condiția B).

Cu ajutorul rezistenței 4 se asigură alimentarea cuptorului cu un astfel de curent încît să se realizeze condiția A (încercări prealabile, care vor determina intensitatea în funcție de cuptor pe de o parte și de intervalul de temperatură). Cu ajutorul rezistenței 5 se asigură realizarea condiției B (încercări în funcție de cuptor pe de o parte și de intervalul de temperatură) $1/n$ din intensitatea curentului principal de încălzire.

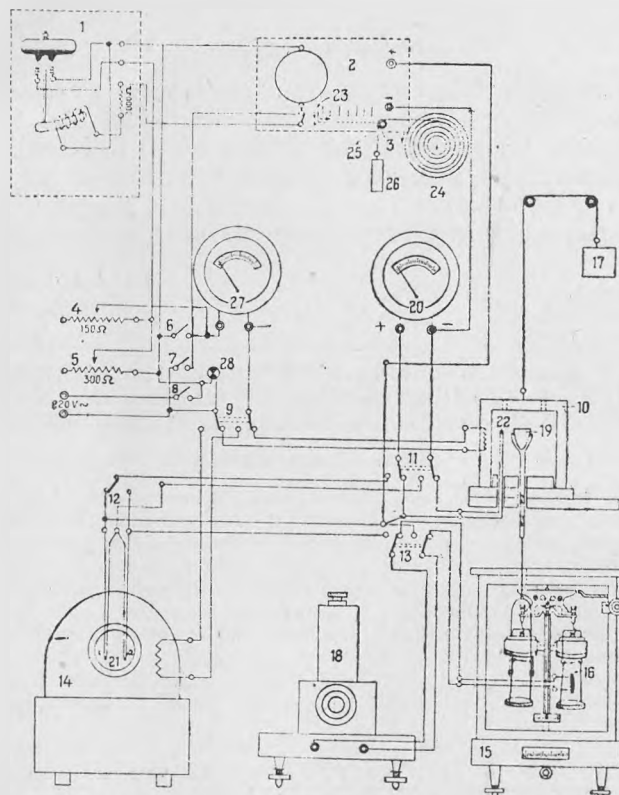
Modul de funcționare rezultă din planșa alăturată. Cu ajutorul schimbătorului 9 și cu întrerupătorul principal 8 se introduce în circuitul de alimentare de la rețea fie instalația pentru analiza termogravimetrică, fie pentru analiza termodiferențială. Prin scoaterea întrerupătorului 6 și cu ajutorul întrerupătorului 7 se introduce în circuitul cuptoarelor prin intermediul termoregulatorului automat, curentul principal de încălzire.

Cînd acul galvanometrului termoregulatorului (deplasat de curentul termoelementului) atinge contactul, curentul bobinei întrerupătorului basculant se întrerupe, odată cu închiderea curentului care trece prin rezistența 4, rămînînd numai un curent ce trece prin rezistența 5 (mai mare), deci un curent rezidual mai slab.

Milivoltmetrul 20 pentru măsurarea temperaturii cuptorului se introduce în circuitul celor două termoelemente din cuptoare, cu ajutorul schimbătorului 11. Galvanometrul cu oglindă se introduce cu ajutorul schimbătorului 13 în circuitul termoelementelor legate diferențial 21 sau în circuitul

dispozitivului de derivare a curbei termogravimetrice 16. Galvanometrul termoregulatorului 2 se introduce cu ajutorul schimbătorului 11 în circuitul celor două termoelemente care indică totodată și temperatura cuptoarelor 10 și 14.

Cu ajutorul schimbătorului 12 se introduce în circuitul milivoltmetrului 20 pentru măsurarea temperaturii proceselor în analiza TD oricare din cele două termocupluri 21 și anume : cel din substanța inertă (din dreapta)



pentru transformările exoterme și cel din substanța de cercetat (din stînga) pentru transformările endoterme.

Pentru reglarea temperaturii cuptorului 14 — analiza TD, în circuitul galvanometrului termoregulatorului 2 este introdus numai unul din cele două termocupluri 21 și anume cel din substanța inertă (din dreapta).

Cu ajutorul întrerupătorului 6 se poate alimenta direct de la rețea și fără reglarea creșterii uniforme a temperaturii oricare din cele două cuptoare (încălzire rapidă) în determinări de cercetare a comportării termice a substanțelor supuse analizei.

Rezultă așa dar că, odată nu poate fi folosit decât un cuptor, respectiv una din aparaturi.

Observație importantă. a) Galvanometrul de contact poate fi folosit fără scoaterea acestuia din echipamentul original al unui cuptor cu bare de silită (Siemens-Plania). Dispozitivul program trebuie evident construit aparte.

b) Balanța cu citire optică este una obișnuită (Gosmetr, Meopta etc.).

c) Cuptorul termobalanței poate fi unul obișnuit pentru calcinare.

d) Cuptorul pentru analiza TD se poate confecționa prin adaptarea unui cuptor obișnuit cu încălzire electrică.

Domenii de aplicație

Instalația se poate folosi pentru studiul tuturor proceselor ce decurg cu variație de greutate (analiza termogravimetrică), atît în condiții de creștere uniformă a temperaturii, cît și în condiții izoterme.

Se mai poate folosi și pentru stabilirea naturii și mărimii efectelor termice atît la transformările însoțite de variația greutății cît și la cele neînsoțite de variația greutății (transformări de fază, analiza termodiferențială)

*Catedra de chimie anorganică
și analitică*

НОВЫЙ МЕТОД ДЛЯ РАВНОМЕРНОГО ПОВЫШЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕЧИ В ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ. КОМБИНИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО И ТЕРМОДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗОВ

(Краткое содержание)

Описывается новый метод для обеспечения равномерного повышения температуры печи. Метод заключается в применении контактного гальванометра (терморегулятора) контакт которого перемещается с постоянной скоростью, причем интенсивность тока выбирается с таким расчетом, чтобы скорость повышения температуры печи была немногим больше, чем таковая перемещения контакта.

С целью улучшения равномерного повышения температуры в печи сохраняется остаточный ток и после контакта со стрелкой гальванометра, следовательно, после выключения главного тока.

В дальнейшем описываются составные части установки и её работа. Вся установка может быть легко сооружена средствами любой лаборатории.

NOUVELLE MÉTHODE POUR L'ÉLÉVATION UNIFORME DE LA TEMPÉRATURE DU FOUR DANS L'ANALYSE THERMIQUE. INSTALLATION COMBINÉE POUR ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE ET THERMODIFFÉRENTIELLE

(Résumé)

L'article expose une méthode nouvelle pour assurer la croissance uniforme de la température d'un four. La base de la méthode consiste dans l'emploi d'un galvanomètre de contact (thermorégulateur) dont le contact se déplace à vitesse constante, l'intensité du courant étant choisie de telle sorte que la vitesse d'élévation de la température du four ne soit qu'un peu plus grande que celle du déplacement du contact.

Pour améliorer l'uniformité de l'accroissement de température, il reste dans le four un courant résiduel également après le contact avec l'aiguille du galvanomètre, donc après l'interruption du courant principal.

On décrit ensuite les parties composant l'installation et le mode de fonctionnement. L'installation tout entière peut être aisément réalisée avec les moyens dont dispose n'importe quel laboratoire.

CONTRIBUȚIUNI LA SINTEZA 2,4-DINITROBENZALDEHIDEI

Notă de laborator

de

Acad. I. TÂNĂSESCU și Z. FRENKEL

Una din sintezele cele mai importante a 2,4-dinitrobenzaldehydei este cea care pleacă de la 2,4-dinitrotoluen și p. nitroso-dimetilanilină. Prin condensarea acestor produși în mediu slab alcalin se obține baza Schiff, care ulterior printr-o hidroliză acidă dă naștere la 2,4-dinitrobenzaldehydă și dimetil-p. fenilen diamină.

Sinteza de mai sus elaborată de F. Sachs și R. Kempf [1] în decursul timpului a suferit diferite completări, mai ales în ceea ce privește cantitatea și felul agenților de condensare și hidroliză.

În cele ce urmează ne vom opri doar asupra principalelor schimbări intervenite în operația de hidroliză.

Sachs și Kempf [1] preconizează hidroliza bazei Schiff cu ajutorul acidului azotic diluat la rece. Acest fel de hidroliză care durează zile întregi, a fost înlocuită mai târziu de Lövy și Wescott [2] cu cea cu acid clorhidric 1:1 încălzind amestecul la 80°C timp de 3 ore.

Mai recent G. M. Bennett, și E. V. Bell [3] în descrierea dată în *Syntheses organiques* [4] indică deasemenea acidul clorhidric 1:1 ca agent de hidroliză, reacția decurgând la 105°C prin barbotare de vapori supraîncălziți, care servesc și pentru agitarea lichidului. Se preconizează ca hidroliza să aibe loc în două etape distincte, de fiecare dată amestecul fiind încălzit câte 15 minute la temperatura menționată mai sus. După prima etapă soluția aposă se decantează și se înlocuiește cu o nouă cantitate de acid clorhidric 1:1. Metoda elaborate de Bennett și Bell duce la formarea 2,4-dinitrobenzaldehydei cu un randament de 24—32%.

Metoda de mai sus [3] are anumite inconveniente, dintre care menționăm în primul rând dificultatea de a menține cu ajutorul vaporilor supraîncălziți tot timpul hidrolizei temperatura constantă de 105°C. În condiții de laborator aceasta cere montaje dificile (spirale de cupru, legături de asbest, becuri speciale, etc.). Deoarece încălzirea amestecului de hidroliză se face numai cu vapori supraîncălziți, aceasta aduce cu sine o mărire considera-

Ing. D. Săndulescu și V. Buzescu, *Calculul și probleme de chimie fizică*, vol. I. 1959 (467 p.), Editura tehnică, București.

Manualele de probleme fizico-chimice existente sînt destul de rare; chiar în literatura științifică internațională ele se pot număra pe degete. Se pot aminti printre ele două cărți engleze — cea lui Guggenheim-Prue și cea a lui Sillen-Lange-Gabrielson — una germană, a lui Fromherz și în fine *Exemple și probleme de termodinamică*, de Karapetianț, tradusă din limba rusă prin grija Editurii tehnice.

De aceea ni se pare îmbucurător atît faptul că doi autori romîni au avut curajul să întreprindă o asemenea lucrare, cît și faptul că Editura tehnică a hotărît s-o publice. În acest fel se completează în mod fericit editarea manualelor de Chimie fizică inițiată prin publicarea *Chimiei fizice teoretice* de Erdy-Gruz, a *Manualului de laborator* de Swietoslawski și a *Electrochimiei* de Atanasiu.

După felul cum e concepută lucrarea, ea este destinată să aducă și completări de calcul matematic pentru chimiști pe lîngă problemele fizico-chimice propriu zise. Volumul apărut e divizat în trei părți: *Introducere*,

Stările de agregare și Termodinamica chimică, totalizînd 20 capitole. El conține un material bogat și interesant, în care pe de o parte asistentul găsește numeroase exemple, aplicații și probleme pentru seminar; pe de altă parte chimistul fizician în genere își poate îmbogăți și pune la punct cunoștințele sale teoretice.

Îmbunătățiri ce s-ar putea aduce edițiilor viitoare ar fi: rectificarea unor erori de tipar sau de amănunt, ținerea la zi a valorilor date pentru constantele fizice și eventual altele, care vor putea fi recomandate autorilor după o perioadă de utilizare a cărții ca manual de consultație la disciplina Chimie fizică. Pentru a evita uzura prea rapidă, credem că era bine ca manualul să fi apărut cartonat și nu broșat. În fine, credem că era just ca pe copertă să figureze numele autorilor, căci și aceasta e o răsplătă pentru munca depusă de ei. Desigur un atare manual este, prin forța lucrurilor, o lucrare de compilație, dar la urma urmei majoritatea manualelor intră în această categorie.

Așteptăm cu interes apariția volumului II, care va cuprinde pe lîngă restul capitolelor de Termodinamică chimică, capitolele de Electrochimie, Chimia suprafețelor, Cinetică chimică și Structură moleculară.

I. CĂDARIU