

În cel de al VI-lea an de apariție (1961) *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.

VI. (1961-es) évfolyamában a *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* változatlanul az alábbi sorozatokat öleli fel:

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

Minden sorozatban évenként két füzet jelenik meg.

На VI году издания (1961), *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, языкознание, литературоведение.

В каждой серии ежегодно выходят два выпуска.

Dans leur VI-me année de publication (1961) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les mêmes séries:

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

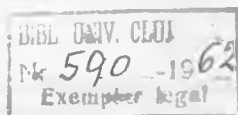
Chaque série comprend deux fascicules par année.

# STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES I FASCICULUS 2

1961

CHEMIA



C L U J

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

Acad. Prof. C. DAICOVICIU (redactor responsabil), Prof. 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

SUMAR — TARTALOM

I. HAIDUC, Despre caracterul aromatic al ciclurilor anorganice . . . . .	9
E. CHIFU și I. CADARIU, Despre mobilitatea superficială a soluțiilor de substanțe tensioactive (I). Scurgerea superficială împotriva presiunii hidrostatice . . .	19
I. CADARIU și T. GOINA, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizi organici (IX). Cercetări termice asupra aluminotartraților și aluminocitraților . . .	25
Acad. R. RIPAN și Gh. MARCU, Studiul structurii combinațiilor anorganice cu ajutorul izotopilor radioactivi (IX). Studiul comportării wolframului de sodiu sub acțiunea acizilor organici prin radiocromatografie și electro-radiocromatografie . . . . .	37
Acad. R. RIPAN și N. CALU, Studiu polarografic asupra acidului metawolframic	45
Acad. R. RIPAN, I. SOOS, și Cs. VARHELYI, Periodați noi crom(III)- și cobalt (III)-aminici (VI) . . . . .	53
Acad. R. RIPAN și C. STANISAV, Utilizarea hexametafosfatului de sodiu la separarea cantitativă a elementelor bivalente ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ) în prezența elementelor trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ ) . . . . .	63
C. LITEANU și M. MIOȘCU, Contribuții la problema determinării punctului de echivalență (VI). Calculul indicatorului la neutralizarea amestecurilor de acizi slabi (baze slabe) în concentrații neegale . . . . .	73
C. LITEANU și M. DEMIAN, Utilizarea schimbătorilor de ioni în analiza chimică (II). Separarea $\text{Ca}^{2+}$ , de $\text{Pb}^{2+}$ cu ajutorul cationiților . . . . .	85
C. LITEANU și S. BRAN, Metode rapide de analiză (IV). O nouă metodă pentru dozarea metalelor alcaline din silicați . . . . .	89
C. LITEANU și S. GOCAN, Folosirea ultrasunetului în analiza prin migrare diferențială (I). Separarea cromatografică pe hîrtie a amestecului $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ (eluent butanol + HCl) . . . . .	95
C. LITEANU și S. GOCAN, Termocromatografia pe hîrtie (I). Separarea amestecului $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ (eluent butanol + HCl) . . . . .	99
C. Gh. MACAROVICI, V. FARCAȘAN, G. SCHMIDT, V. BOTA, M. MACAROVICI, A. DORUȚIU, I. PIRVU, E. TESLER, Asupra determinării elementelor metalice grele și a arsenului în uleiurile comestibile, grăsimi, stearină și oleină tehnică . . . . .	103
<b>Acad. I. TANASESCU</b> și D. BREAZU, Prezența hidrogenilor mobili la o-nitrobenzilidenanilină . . . . .	109
I. GANEA și Al. BUGĂRIU, Despre steroide (XVII). Dinitratul hidodesoxicolatului de metil . . . . .	113
I. GANEA, A. VĂNYÓLÓS și R. ȚĂRANU, Hidrogenoliza catalitică a unor esteri nitrici din clasa acizilor biliari . . . . .	117
VARGHA J. és MONDUK I., Adalékok az $\alpha$ -N-diacilamino-iminoészterek kémia-jához (II). N-szukcinilamino-acetiminoészterek. (Contribuții la chimia N-diacilamino-iminoesterilor. II. N-succinilamino-acetiminoeteri) . . . . .	121

Z. FRENKEL, Studiul reacției dintre 2,4-dinitrobenzaldehydă și nitrobenzen în prezența acidului polifosforic. Sinteza acidului (2,4-dinitrobenzoil)-4-nitroantranilic	131
I. CADARIU și E. SCHÖNBERGER, Transformarea metanului cu oxid de carbon pe diferiți catalizatori . . . . .	135
I. MUREȘAN-KERTÉSZ, I. ALBU și M. GÁBOS, Obținerea și proprietățile latexelor de poliacrilați (II). Influența condițiilor de obținere și a îmbătrânirii asupra gradului de dispersie . . . . .	141
G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR și Șt. SANTA, Studiul sistemului bioxid de sulf-anilina (II). Determinarea căldurii de absorbție . . . . .	155
Gh. WEISS și L. ELŐPATAKI, Studiu asupra valorificării fructelor de castane sălbatice (II). Posibilitățile de valorificare complexă a fructelor de castane sălbatice în industria pielăriei . . . . .	159
G. NIAC, Un aparat de laborator pentru distilat mercur. Notă de laborator . . . . .	169
E. SCHÖNBERGER și C. SCHÖNBERGER, Studiu potențiomtric asupra esterului difosforic al metilstilbestrolului. Notă de laborator . . . . .	173
Al. OTEA, Utilizarea bicarbonatului de sodiu ca sursă de bioxid de carbon la microdozarea azotului după metoda Dumas-Pregl. Notă de laborator . . . . .	177
I. SOOS și F. MAKKAY, Contribuții la comportarea ionilor metalici în soluții tamponate de 8-hidroxi-quinolină, și la metodele de obținere a reactivului. Notă de laborator . . . . .	181

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

И. ГАЙДУК, Об ароматичности неорганических циклов . . . . .	9
Е. КИФУ и И. КЭДАРИУ, О поверхностной подвижности растворов поверхностно-активных веществ (I). Поверхностное течение против гидростатического давления . . . . .	19
И. КЭДАРИУ и Т. ГОЙНА, Комплексы тривалентных металлов с органическими гидроксикислотами (IX). Термические исследования винокислых и лимоннокислых комплексов алюминия . . . . .	25
Акад. Р. РИПАН и Г. МАРКУ, Изучение структуры неорганических соединений при помощи радиоактивных изотопов (IX). Изучение поведения вольфрамвокислого натрия под действием органических кислот способом радиохроматографии и электрорадиохроматографии . . . . .	37
Акад. Р. РИПАН и Н. КАЛУ, Поларографическое исследование метавольфрамовой кислоты . . . . .	45
Акад. Р. РИПАН, И. ШОШ, и Ч. ВАРГЕИИ, Новые хром(III)- и кобальт-(III)-аминные перодаты (VI) . . . . .	53
Акад. Р. РИПАН, и К. СТАНИСАВ, Применение гексаметафосфата натрия при количественном разделении двухвалентных элементов $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , в присутствии трехвалентных элементов ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ ). . . . .	63
К. ЛИТЯНУ, и М. МИОШКУ, К вопросу об определении эквивалентной точки (VI). Вычисление индикатора при нейтрализации смесей слабых кислот (слабые основания) в неравномерных концентрациях . . . . .	73
К. ЛИТЯНУ, и М. ДЕМЯН, Использование ионообменных смол в химическом анализе. Отделение $\text{Ca}^{2+}$ от $\text{Pb}^{2+}$ при помощи катионитов . . . . .	85
К. ЛИТЯНУ и С. БРАН, Быстрые методы анализа (IV). Новый быстрый метод дозировки щелочных металлов в силикатах . . . . .	89
К. ЛИТЯНУ и С. ГОКАН, Применение ультразвука при анализе путем дифференциальной миграции (I). Хроматографическое отделение на бумаге смеси $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ . . . . .	95
К. ЛИТЯНУ и С. ГОКАН, Термохроматография на бумаге (I). Разделение смеси $\text{Cd}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ . . . . .	99
К. Г. МАКАРОВИЧ, В. ФЭРКЭШАН, Г. ШМИДТ, В. БОТА, М. МАКАРОВИЧ, А. ДОРУЦИУ, И. ПЫРВУ, Е. ТЕСЛЕР, Об определении тяжелых металлов и мышьяка в пищевых маслах, жирах, стеарине и техническом олеине . . . . .	103
<b>Акад. И. ТЭНЭСЕСКУ</b> и Д. БРЯЗУ, Присутствие подвижных водородов в о-нитробензальдегиде . . . . .	109
И. ГАНЯ и А. БУГАРИУ, О стероидах (XVII). Динитрат метилового глюкоксиколата . . . . .	113
И. ГАНЯ, А. ВАНЬОЛОШ и Р. ЦЭРАНУ, Каталитический гидрогенолиз некоторых сложных эфиров азотной кислоты из класса желчных кислот . . . . .	117

Е. ВАРГА и И. МОНДУК, К изучению химии N-диациламиноиноэфиров (II). N-сукциниламиноацетиминоэфиры . . . . .	121
З. ФРЕНКЕЛ, Исследование реакции между 2,4-динитробензальдегидом и нитробензолом в присутствии полифосфорной кислоты. Синтез (2,4-динитробензоил)-4-нитроантралиновой кислоты . . . . .	131
И. КЭДАРИУ и Е. ШЕНБЕРГЕР, Превращение метана, содержащего окись углерода, на различных катализаторах . . . . .	135
И. МУРЕШАН-КЕРТЕС, И. АЛЬБУ и М. ГАБОШ, Получение и свойства полиакриловых латексов. Влияние условий получения на дисперсность . . . . .	141
Г. И. КУЛЧАР, И. ВОДНАР и Шт. ШАНТА, Исследование системы двуокись серы-анилин. Определение теплоты абсорбции . . . . .	155
Г. ВЕЙС, и Л. ЕЛЕПАТАКИ, Об использовании фруктов конского каштана II. Возможность комплексного использования фруктов конского каштана в кожевенном производстве. . . . .	159
Г. НЯК, Лабораторный прибор для перегонки ртути . . . . .	169
Е. ШЕНБЕРГЕР и К. ШЕНБЕРГЕР, Потенциометрическое исследование двухфосфатного эфира диэтилстилбестрола . . . . .	173
Ал. ОТЕА, Использование двууглекислого натрия в качестве источника двуокиси углерода при микродозировке по методу Дюма-Прегля . . . . .	177
И. ШОШ и Ф. МАККАИ, К вопросу о поведении металлических ионов в буферных растворах 8-гидроксихинолина и о методах получения реактива . . . . .	181

## SOMMAIRE — CONTENTS

I. HAIDUC, About the aromaticity of the inorganic cycles . . . . .	9
E. CHIFU et I. CADARIU, Sur la mobilité superficielle des solutions de substances tensioactives (I). L'écoulement superficiel opposé à la pression hydrostatique . . . . .	19
I. CADARIU et T. GOINA, Complexes des métaux trivalents avec des hydroxy-acides organiques (IX). Recherches thermiques sur les aluminotartrates et les aluminocitrates . . . . .	25
Acad. R. RIPAN et GIL. MARCU, Étude de la structure des combinaisons inorganiques à l'aide des isotopes radioactifs (IX). Étude du comportement du wolframate de sodium sous l'action des acides organiques par la radiochromatographie et l'électroradiochromatographie . . . . .	37
Acad. R. RIPAN et N. CALU, Étude polarographique de l'acide métawolframique . . . . .	45
Acad. R. RIPAN, I. SOOS et CS. VÁRHELYI, Periodates nouveaux de chrome(III)-et cobalt(III)-aminiques (IV) . . . . .	53
Acad. R. RIPAN et C. STANISAV, Utilisation de l'hexamétaphosphate de sodium pour la séparation quantitative des éléments bivalents ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ) en présence des éléments trivalents ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ ) . . . . .	63
C. LITEANU et M. MIOȘCU, Contribution à la détermination du point d'équivalence (VI). Calcul de l'indicateur pour la neutralisation des mélanges d'acides faibles (bases faibles) en concentrations inégales . . . . .	73
C. LITEANU et M. DEMIAN, L'utilisation des échangeurs d'ions dans l'analyse chimique (II). Séparation de $\text{Ca}^{2+}$ d'avec $\text{Pb}^{2+}$ à l'aide des cationites . . . . .	85
C. LITEANU et S. BRAN, Méthodes rapides d'analyse (IV). Une nouvelle méthode rapide pour doser les métaux alcalins des silicates . . . . .	89
C. LITEANU, et S. GOCAN, Emploi de l'ultra-son dans l'analyse par migration différentielle (I). Séparation chromatographique sur papier du mélange $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ . . . . .	95
C. LITEANU et S. GOCAN, La thermochromatographie sur papier (I). Séparation du mélange $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ . . . . .	99
C. GH. MACAROVICI, V. FĂRCAȘAN, G. SCHMIDT, V. BOTA, M. MACAROVICI, A. DORUȚIU, I. PIRVU, E. TESLER, Sur la détermination des éléments métalliques lourds et de l'arsenic dans les huiles comestibles, graisses, stéarine et oléine techniques . . . . .	103
Acad. I. TĂNAȘESCU et D. BREAZU, La présence des hydrogènes mobiles dans l'o-nitrobenzaldéhyde . . . . .	109
I. GANEA et AL. BUGARIU, Sur les stéroïdes(XVII). Le dinitrate de hyodésocolate de méthyle . . . . .	113
I. GANEA, A. VĂNYOLOS et R. ȚĂRANU, Hydrogénolyse catalytique d'esters nitriques de la classe des acides biliaires . . . . .	117



VARGHA J. et MONDUK I., Contribution à la chimie des N-diacylamino-imino- éthers (II). Les N-succinylamino-acétiminoéthers . . . . .	121
Z. FRENKEL, Étude de la réaction d'entre 2,4-dinitrobenzaldéhyde et nitrobenzène en présence de l'acide polyphosphorique. Synthèse de l'acide (2,4-dinitro- benzoil)-4-nitroanthranilique . . . . .	131
I. CĂDARIU et E. SCHÖNBERGER, Transformation du méthane avec de l'oxyde de carbone sur différents catalyseurs . . . . .	135
I. MUREȘAN-KERTESZ, I. ALBU et M. GĂBOS, Préparation et propriétés des latex de polyacrylates (II). L'influence des conditions d'obtention et du vieillisse- ment sur le degré de dispersion . . . . .	141
G. J. KULCSAR, I. VODNAR et ȘT. SANTA, Étude du système bioxyde du soufre- aniline (II). Détermination de la chaleur d'absorption . . . . .	156
GH. WEISS et L. ELÓPATAKI, Étude sur l'utilisation des marrons d'Inde (II). Pos- sibilités complexes d'utilisation des marrons d'Inde dans l'industrie des peaux . . . . .	159
G. NIAC, Un appareil de laboratoire pour la distillation du mercure . . . . .	169
E. SCHÖNBERGER et C. SCHÖNBERGER, Étude potentiométrique de l'ester diphosphorique du diéthylstilbestrol . . . . .	173
AL. OTEA, Utilisation du bicarbonate de sodium comme source de bioxyde de car- bone dans le microdosage de l'azote suivant la méthode Dumas-Pregl . . . . .	177
I. SOOS et E. MAKKAY, Contribution à l'étude du comportement des ions métalli- ques dans des solutions tamponnées de 8-hydroxy-quinoline, et aux méthodes d'obtention du réactif . . . . .	181

## DESPRE CARACTERUL AROMATIC AL CICLURILOR ANORGANICE

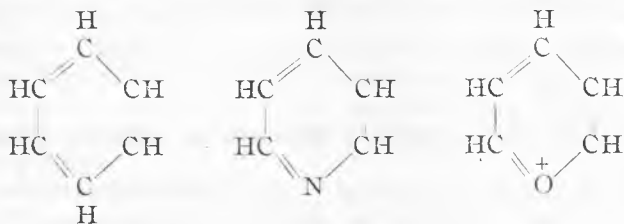
de  
IONEL HAIDUC

Problema caracterului aromatic al combinațiilor ciclice era considerată pînă nu de mult ca aparținînd exclusiv de domeniul chimiei organice. Studiul structurii ciclurilor anorganice a arătat că problema caracterului aromatic este mult mai largă extinzîndu-se și asupra unor cicluri fără carbon. Scopul notei de față este de a sistematiza cunoștințele actuale referitoare la caracterul aromatic și de a aduce unele contribuții la explicarea caracterului aromatic al unor cicluri anorganice.

După cum se știe, în ciclurile cu carbon caracterul aromatic se manifestă prin unele particularități structurale și chimice [1, 2]. Particularitățile structurale ale ciclurilor aromatice pot fi rezumate în modul următor:

- ciclul este plan
- toate legăturile din ciclu sînt egale ca lungime
- lungimea legăturilor din ciclu este mai scurtă decît a unei legături simple și mai mare decît a unei legături duble (caracter parțial de dublă legătură).

În chimia organică, caracterul aromatic se manifestă în afară de benzen și la alte combinații ciclice cu „legături duble conjugate“, chiar dacă grupele CH sînt înlocuite prin heteroatomi [2], de exemplu:



Deși caracterul aromatic al heterociclurilor se manifestă în măsură diferită, existența lui demonstrează că nu este o proprietate legată neapărat de compoziție (deci de prezența carbonului), ci mai ales de structura ciclului, prin urmare poate fi întîlnit și în cicluri fără carbon.

Esența fizică a conjugării dublelor legături a putut fi explicată abia cu ajutorul chimiei cuantice [3] și constă în suprapunerea orbitalilor  $p$  nehibridizați, ai căror electroni  $\pi$  formează legăturile duble. Astfel în loc de 6 orbitali  $p$  izolați existenți câte unul la fiecare grupare CH, în ciclu se formează orbitali moleculari extinși, cei 6 electroni  $\pi$  fiind uniform răspândiți în ciclu. Fenomenul se numește „delocalizarea electronilor  $\pi$ ”.

Practica chimică a pus în evidență rolul deosebit al grupării de 6 electroni în ciclurile aromatice. Acesta rezultă pe de o parte din faptul că și ciclurile penta- și heptaatomice care conțin 6 electroni au caracter aromatic, ca în anionul de ciclopentadieniliu și cationul de tropilu:



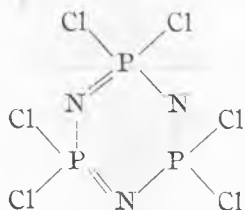
pe de altă parte din faptul că homologii învecinați ai benzenului, ciclobutadiena și ciclooctatetraena:



deși conțin legături duble conjugate, nu numai că nu au caracter aromatic dar nici măcar nu sînt stabile.

Teoria orbitalilor moleculari a permis, pe baza calculelor mecanic-cuantice, să se fundamenteze teoretic rolul sextetului electronic [3]. Este cunoscută regula lui E. Hückel, potrivit căreia numai ciclurile (cu carbon) care conțin  $4n + 2$  electroni  $\pi$  au caracter aromatic. Teoria orbitalilor moleculari arată că structura plană a ciclului este obligatorie, în caz contrar suprapunerea orbitalilor  $p$  fiind împiedicată.

Studiile roentgenografice și electronografice ale unor combinații ciclice anorganice au scos în evidență faptul că unele cicluri fără carbon prezintă caracteristicile stării aromatice amintite, adică configurație plană, distanțe interatomice egale în ciclu și caracter de legătură parțial dublă. Aceasta se constată în ciclurile cu fosfor-azot, bor-azot, bor-oxigen, bor-sulf, siliciu-oxigen, siliciu-azot, germaniu-oxigen. Faptul era ușor de explicat în cazul clorurii de trifosfonitril [4, 5, 6], cu structura:



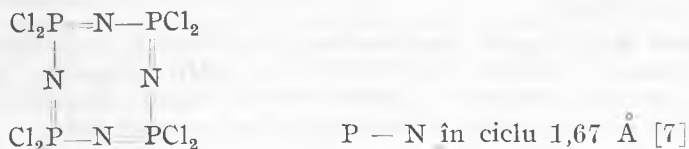
P—N în ciclu  $1,6 \pm 0,03 \text{ \AA}$  [6]

P—N calculat  $1,76 \text{ \AA}$

P—N calculat  $1,56 \text{ \AA}$

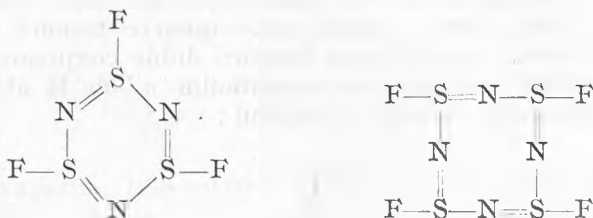
deoarece în ciclu există trei legături duble conjugate. Ceea ce era greu de explicat era stabilitatea remarcabilă a combinației corespunzătoare cu ciclu octoatomic, avînd 4 legături duble conjugate, știut fiind că ciclo-

octatetraena este nestabilă. Părea și mai surprinzător faptul că și în ciclul de 8 atomi distanțele erau toate egale, avînd aceeași lungime ca și în ciclul hexaatomic, ceea ce arăta că se produce conjugarea deși ciclul este neplan :



Nici un fel de speculații nu au putut da o explicație satisfăcătoare. Tot chimia cuantică a rezolvat problema. Astfel, Craig [8, 9, 10] a aplicat pentru prima dată teoria orbitalilor moleculari la studiul unui ciclu anorganic, reușind să explice caracterul aromatic al ciclurilor fosfonitrilice. Astfel s-a arătat că există o deosebire esențială între caracterul aromatic al ciclurilor fosfonitrilice și acela al ciclurilor cu carbon. Deosebirea constă în următoarele : în timp ce în ciclurile cu carbon electronii  $\pi$  fac parte din orbitali  $p$  (conjugare  $p_x - p_x$ ), în ciclurile cu fosfor-azot participă la conjugare electroni  $\pi$  din orbitalii  $p$  ai azotului și din orbitalii  $d$  ai fosforului (conjugare  $p_x - d_x$ ). După cum rezultă din calculele mecanic-cuantice, în cazul conjugării  $p_x - d_x$  sextetul electronic nu este obligator (deci nu se aplică regula lui Hückel) și nici structura plană, căci proprietățile de simetrie ale orbitalilor  $d$  permit suprapunerea lor și într-un ciclu necoplanar. Aceasta explică stabilitatea și caracterul aromatic al ciclurilor alternante octoatomice formate din fosfor și azot.

O conjugare de același tip se realizează și în ciclurile cu sulf și azot [11, 12] :



sulful participă la conjugare cu electroni  $d$  iar azotul cu electroni  $p$  [10].

Prin urmare, după Craig, există două tipuri de caracter aromatic :

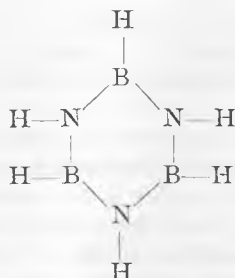
1. „aromaticitate homeomorfă”, bazată pe conjugare  $p_x - p_x$ , care se supune regulii lui E. Hückel, deci necesită prezența sextetului și configurație plană. Aceasta nu permite realizarea caracterului aromatic în ciclurile octoatomice.

2. „aromaticitate heteromorfă”, bazată pe conjugare  $p_x - d_x$ , care permite apariția caracterului aromatic și în cicluri de 8 atomi, întrucît nu necesită prezența sextetului electronic și nici configurație plană a ciclului.

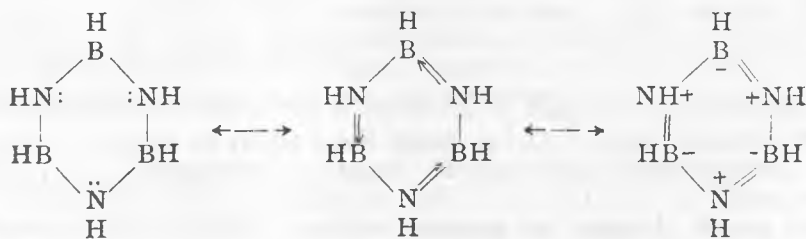
Se observă că în ambele cazuri de realizare a caracterului aromatic, fiecare atom din ciclu contribuie cu cîte un electron  $\pi$ . În cele ce urmează vom discuta și altă posibilitate de realizare a caracterului aromatic, care

pînă în prezent nu a făcut obiectul unui studiu special în literatură. E vorba de realizarea caracterului aromatic pe socoteala legăturilor coordinative, care pot apare în unele cicluri anorganice. Vom discuta un exemplu și apoi vom trage concluziile.

Borazolul  $B_3N_3H_6$  este combinația izoelectronică cu benzenul, avînd structură plană și celelalte caracteristici ale stării aromatice, de unde și numele de „benzen anorganic”. Ținînd cont de valența elementelor componente formula de structură a borazolului se scrie astfel [13]:



Această formulă nu conține legături duble și prin urmare nu explică natura aromatică a combinației, constatată experimental. Să observăm însă că atomii de azot din ciclu au fiecare cîte o pereche de electroni neparticipanți (un orbital  $p$  nehibridizat ocupat complet), iar fiecare atom de bor are cîte o lacună electronică (adică un orbital  $p$  nehibridizat vacant). În aceste condiții azotul devine donor, borul acceptor și se realizează legături coordinative  $N \rightarrow B$ , analoge celor din combinația de adiție dintre boran și amoniac  $H_3B \leftarrow NH_3$ , prin a cărei descompunere termică se formează borazolul [14]. Astfel, în ciclu apar legături duble conjugate, cu alte cuvinte devine posibilă „delocalizarea electronilor  $\pi$ ” de la atomii de azot, cu utilizarea orbitalilor vacanți ai borului:



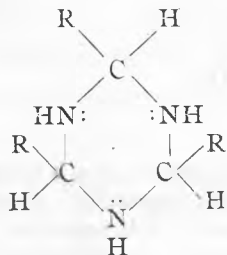
B—N în ciclu  $1,44 \pm 0,02 \text{ \AA}$  [15, 16, 17]

B—N calculat  $1,50 \text{ \AA}$

B—N calculat  $1,36 \text{ \AA}$

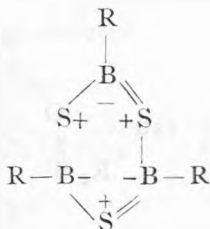
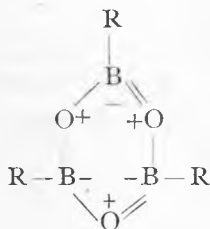
Astfel caracterul aromatic al acestei combinații se explică ușor.

După cum se vede, aici intervine o nouă posibilitate de realizare a caracterului aromatic, prin conjugarea unor legături duble deosebite de cele din chimia organică, deoarece a 2-a legătură este coordinativă. Se ajunge deci la concluzia că și conjugarea legăturilor duble coordinative permite realizarea caracterului aromatic, concluzie care nu putea să ne-o dea chimia organică. Că este așa într-adevăr o dovedește faptul că în combinația ciliară cu carbon în loc de bor:



atomii de carbon neavând orbitali vacanți nu se poate produce delocalizarea celor trei perechi de electroni  $\pi$ , astfel că deși în ciclu există un sextet de electroni, ciclul trimetilentriiminic nu este aromatic (are configurație sterică „scaun”) [18].

În același mod se realizează caracterul aromatic al ciclurilor boroxolice [19] și borsulfolice [20, 21].



B — O experim.  $1,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$  [19]      B — S experim.  $1,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$  [20]

B — O calculat  $1,45 \text{ \AA}$

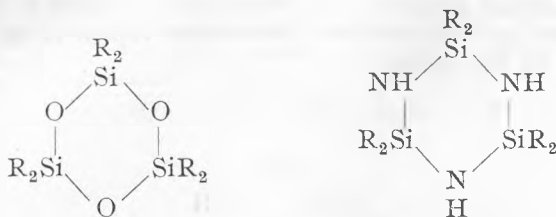
B — S calculat  $1,92 \text{ \AA}$

B = O calculat  $1,26 \text{ \AA}$

B = S calculat  $1,71 \text{ \AA}$

În cazul ciclurilor cu bor caracterul aromatic se realizează pe socoteala orbitalilor  $p$ , ca în benzen, deosebirea constând în aceea că numai unul dintre elementele din ciclu (azotul, oxigenul sau sulful) contribuie cu electroni. Pentru acest tip de conjugare propunem notația  $p_{2x} \rightarrow p_0$ , pentru a arăta că ambii electroni ai legăturii duble provin din același orbital. Propunem denumirea de „aromaticitate coordinativă” pentru această posibilitate de realizare a caracterului aromatic, bazată pe alternarea în ciclu a unor orbitali dublu ocupați cu orbitali vacanți. Vom observa că în cazul ciclurilor cu bor avem de a face cu un „caracter aromatic homeomorf”, deoarece la conjugare participă numai orbitali  $p$ .

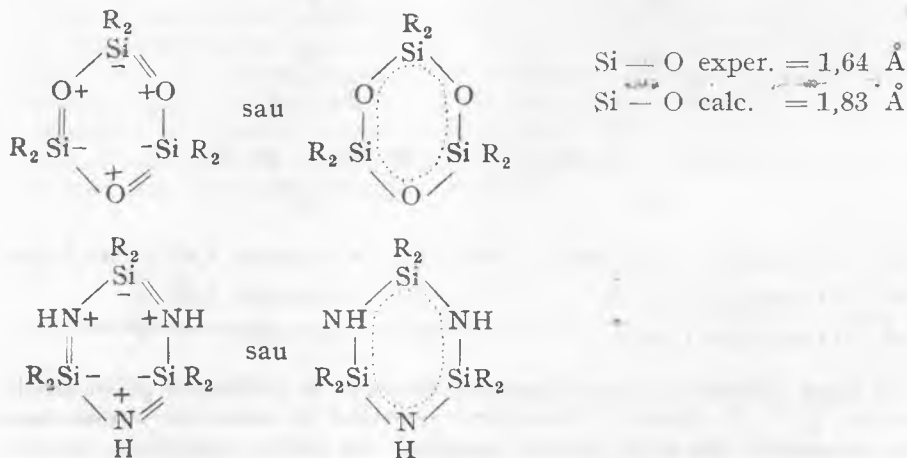
A rămas neexplicată în literatură structura plană și scurtarea distanțelor în ciclurile trisiloxanice [22, 23] și trisilazanice [24], constatată pe cale roentgenografică și spectroscopică. În aceste cicluri nu există legături duble :



iar siliciul nu are tendința de a forma o a 5-a legătură, căci fiind un element din grupa a IV -a a sistemului periodic, tipul de hibridizare caracteristică este  $sp^3$ , hibridizare în care își folosește toți cei patru orbitali de valență.

Cercetări recente teoretice și experimentale [25, 26], efectuate asupra unor combinații neciclice, au arătat că atunci când este legat cu un element puternic electronegativ siliciul poate folosi și orbitali  $3d$ , care în mod obișnuit sînt vacanți la acest element.

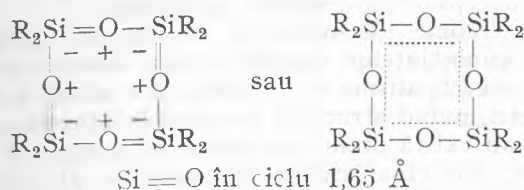
Aplicînd această concluzie la combinațiile ciclice, putem deci afirma că și aici se poate produce delocalizarea electronilor  $\pi$  ai oxigenului și azotului, cu utilizarea orbitalilor  $2d$  ai siliciului, explicînd astfel caracterul aromatic al acestor cicluri



Deoarece sulful este insuficient de electronegativ, în legătura Si—S nu se pot utiliza orbitalii  $d$  ai siliciului, astfel că ciclul cu siliciu-sulf nu este aromatic.

Caracterul aromatic al ciclurilor siloxanice și silazanice este deci tot de tip coordinativ, bazîndu-se pe conjugare  $p_{2\pi} \rightarrow d_0$ . După cum se vede aici e vorba de „aromaticitate heteromorfa”, care nu este condiționată de existența sextetului. Aceasta permite delocalizarea electronilor  $\pi$  și în

ciclurile octoatomice necoplanare și într-adevăr în ciclurile tetrasiloxanice și tetrasilazanice legăturile Si—O și Si—N au aceeași lungime ca și în ciclurile de 6 atomi [27, 28], ceea ce indică aceeași delocalizare



Aceleași concluzii sînt valabile și pentru ciclurile cu germaniu [29, 30].

\*

Pentru a rezuma cele arătate pînă aici, redăm în tabela 1 posibilitățile de realizare a caracterului aromatic în cicluri organice și anorganice.

Tabelul nr. 1

Posibilitățile de realizare a caracterului aromatic

	Caracter aromatic homeomorf		Caracter aromatic heteromorf	
	normal	coordinativ	normal	coordinativ
tip de conjugare	$p_\pi - p_x$	$p_{2\pi} \rightarrow p_0$	$p_\pi - d_x$	$p_{2\pi} \rightarrow d_0$
număr de atomi în ciclu	6 ( $4n + 2$ electroni)	6 ( $4n + 2$ electroni)	6, 8... ( $2n$ electroni)	6, 8... ( $2n$ electroni)
cicluri	$\text{C}_6$ $\text{C}_5\text{N}$ $\text{C}_4\text{N}_2$ $\text{C}_3\text{N}_3$	$\text{B}_3\text{N}_3$ $\text{B}_3\text{O}_3$ $\text{B}_3\text{S}_3$	$\text{P}_3\text{N}_3$ $\text{S}_3\text{N}_3$	$\text{P}_4\text{N}_4$ $\text{S}_4\text{N}_4$ $\text{Si}_3\text{O}_3$ $\text{Si}_3\text{N}_3$ $\text{Ge}_3\text{O}_3$ $\text{Ge}_3\text{N}_3$

După cum s-a arătat, caracterul aromatic homeomorf este condiționat de prezența sextetului electronic. Aceasta explică de ce pînă în prezent nu s-au obținut cicluri octoatomice care să conțină bor. În asemenea cicluri delocalizarea nu ar fi posibilă și prin urmare, combinațiile corespunzătoare nu pot fi stabile. În schimb, în ciclurile cu caracter aromatic heteromorf pot intra 6, 8 și chiar 10, 12 atomi (în general  $2n$ ). Într-adevăr, s-au obținut și astfel de combinații ciclice, mai ales cu siliciu.

Din cele expuse și mai ales din tabela 1 se mai desprinde o concluzie și anume: există un paralelism între natura legăturii chimice și natura caracterului aromatic; după cum există legături covalente normale și legături coordinative, tot așa există o „aromaticitate normală” și o „aromaticitate coordinativă”. Desigur, aceasta rezultă din acea proprietate a legăturii covalente, potrivit căreia este indiferent dacă cei doi electroni care o stabilesc provin din același orbital sau din orbitali diferiți.

Se constată și aici că în ciclurile anorganice are un rol deosebit alterarea unor elemente cu electronegativitate mai mare, respectiv mai mică



decît a carbonului, subliniată de noi în lucrări anterioare [31, 32]. Elementul electronegativ (oxigen, azot, uneori sulf), putînd juca rol de donor, permite realizarea caracterului aromatic în cicluri în care partenerul său electro-pozitiv poate fi acceptor (bor, siliciu, germaniu).

În încheiere trebuie să subliniem că studiul ciclurilor anorganice permite lărgirea cunoștințelor noastre despre caracterul aromatic. Dacă în 1956 W. Baker [2] afirma că „există unele cazuri paradoxale de compuși pur anorganici, avînd structuri benzenoide aromatice”, putem afirma azi nu numai că nu există nimic paradoxal în caracterul aromatic al unor cicluri anorganice, dar chiar caracterul aromatic al ciclului benzenic nu este decît un caz particular.

#### BIBLIOGRAFIE

1. A. T. Balaban, „Studii Cercet. Chimie”, **7**, 257, (1959).
2. W. Baker, *Perspectives in Organic Chemistry*, Editor A. Todd, Intersci. Publ., New York 1956.
3. E. Hückel, „Z. Physik”, **70**, 204 (1931).
4. N. H. Stockes, „Amer. Chem. J.”, **17**, 275 (1895); **18**, 629, 780 (1896).
5. L. F. Audrieth, R. Steinmann, A. Toy, „Chem. Revs.”, **32**, 99 (1943).
6. L. O. Brockway, W. M. Bright, „J. Amer. Chem. Soc.”, **65**, 1551 (1943).
7. J. A. A. Ketelaar, T. A. de Vries, „Rec. Trav. Chim. Pays-Bas”, **58**, 1081 (1939)
8. D. P. Craig, „Chem. & Ind.”, **1958**, 3.
9. D. P. Craig, N. L. Paddock, „Nature”, **181**, 1052 (1958).
10. D. P. Craig, „J. Chem. Soc.”, **1959**, 997.
11. H. Schröder, O. Glemser, „Z. anorg. allg. Chem.”, **298**, 78 (1959).
12. M. Goehring, *Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen*, Akademie Verlag, Berlin, 1957.
13. E. Wiberg, „Naturwiss.”, **35**, 182 (1948).
14. E. Wiberg, A. Bolz, „Ber.”, **73**, 209 (1940)
15. S. H. Bauer, „J. Amer. Chem. Soc.”, **60**, 524 (1938).
16. K. P. Coffin, S. H. Bauer, „J. Chem. Phys.”, **59**, 193, (1955)
17. E. Wiberg, XVI. *Internat. Congress IUPAC, Paris*, 18–24. VII. 1957, „Experientia” Suppl. VII, 183 (1957).
18. E. W. Lund, „Acta Chem. Scand.”, **3**, 1180 (1949).
19. S. H. Bauer, J. Beach, „J. Amer. Chem. Soc.”, **63**, 1394 (1940).
20. Z. V. Zvonkova, „Kristallografia” (U.R.S.S.), **3**, 564 (1958).
21. E. Wiberg, W. Sturm, „Angew. Chem.” **67**, 483 (1955).
22. E. H. Aggarwal, S. H. Bauer, „J. Chem. Phys.”, **18**, 42 (1942).
23. G. Peyronel, „Atti. Acad. Naz. Lincei”, **16**, 231 (1956).
24. H. Kriegsmann, „Z. anorg. allg. Chem.”, **298**, 223 (1959).
25. D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, „J. Chem. Soc.”, **1954**, 332.
26. H. Kriegsmann, „Z. anorg. allg. Chem.”, **299**, 138 (1959).
27. H. Steinfink, B. Post, J. Fankuchen, „Acta Cryst.”, **8**, 420 (1955).
28. L. K. Frewd, M. J. Hunter, „J. Amer. Chem. Soc.”, **67**, 2275 (1945)
29. E. A. Flood, „J. Amer. Chem. Soc.”, **54**, 1663 (1932).
30. H. H. Anderson, „J. Amer. Chem. Soc.”, **72**, 194 (1950).
31. I. Haiduc, „Jurn. Obșc. Him.” (U.R.S.S.), **30**, 1406 (1960).
32. I. Haiduc, *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*, Editura Academiei R.P.R., sub tipar.

## ОБ АРОМАТИЧНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ

(Краткое содержание)

1. — В литературе по данному вопросу описываются два способа осуществления ароматичности: посредством сопряжения  $p_{\pi} - p_{\pi}$  (в органических циклах) и посредством сопряжения  $p_{\pi} - d_{\pi}$  (в чередующихся неорганических циклах, с содержанием фосфора-азота и серы-азота). В обоих случаях каждый атом цикла принимает участие с одним электроном.

2. — Существует возможность осуществления ароматичности в чередующихся неорганических циклах таким образом, что лишь один элемент цикла принимает участие с электронами, другой же — с свободными орбитами. Таким образом, в циклах с бором, ароматичность осуществляется посредством сопряжения двойных полярных (координационных) связей; неподеленные пары электронов азота, кислорода или серы могут делокализоваться использованием свободных орбит бора (сопряжение  $p_{2\pi} \rightarrow p$ ). Предлагается термин „координационная ароматичность“.

3. — Ароматичность циклов кремний-кислород и кремний-азот обуславливается делокализацией неподеленных пар электронов кислорода и азота за счет орбитов  $3d$  кремния, путем осуществления сопряжения типа  $p_{2\pi} \rightarrow d_0$  также координационной природы.

4. — В таблице 1 систематизированы возможности осуществления ароматичности, причем указывается на параллелизм между природой химической связи и природой ароматичности. Различаются „нормальная ароматичность“ (когда каждый атом цикла принимает участие в сопряжении с одним электроном) и координационная ароматичность“ (когда атомы одного элемента из цикла принимают участие с парами электронов, а остальные — с свободными орбитами).

## ABOUT THE AROMATICITY OF THE INORGANIC CYCLES

(Summary)

1. Current chemical literature points out two possibilities of achieving aromaticity: by conjugation  $p_{\pi} - p_{\pi}$  (in organic cycles) and by conjugation  $p_{\pi} - p_{\pi}$  (in inorganic cycles alternating with phosphor-nitrogen and sulphur-nitrogen).

In both cases each atom of the cycle contributes with an electron.

2. One can obtain aromaticity in alternating inorganic cycles, so that only one element of the cycle would contribute with electrons, the other with unoccupied orbitals. Thus in cycles with boron, aromaticity is achieved by the conjugation of some double semipolar (co-ordinative) links, the nitrogen, oxygen or sulphur electrons not taking part can be detached using the unoccupied orbitals of the boron (conjugation  $p_{2\pi} \rightarrow p_0$ ).

It is advisable to call it co-ordinative aromaticity.

3. The aromaticity of the silicon-oxygen and silicon-nitrogen cycles is explained by the detachment of the oxygen and nitrogen non participating electrons at the expense of  $3d$  silicon orbitals achieving a  $p_{2\pi} \rightarrow d_0$  type conjugation of co-ordinative nature too.

4. In table No. 1 the possibilities to achieve aromaticity are systematized pointing out the parallelism between the nature of the chemical link and the nature of the aromaticity. A normal aromaticity (when each atom of the cycle contributes with an electron to the conjugation) is differentiated, and a co-ordinative one (aromaticity) (when the atoms of the cycle contribute with pairs of electrons and the others with unoccupied orbitals).



# DESPRE MOBILITATEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR DE SUBSTANȚE TENSIOACTIVE (I) SCURGEREA SUPERFICIALĂ ÎMPOTRIVA PRESIUNII HIDROSTATICE

de

E. CHIFU și I. CĂDARIU

Studiind deplasarea unor filme insolubile la suprafața apei, B l a n k și L a M e r constată că transferul poate avea loc și în condițiile unei presiuni hidrostatice opuse [1,2,3]. Autorii admit, împreună cu S c h u l m a n și T e o r e l l [4], că în mișcarea sa orice film insolubil transportă și un substrat de apă, a cărui grosime este cca.  $3 \cdot 10^{-3}$  cm. Când transferul filmului se produce împotriva curentului de apă—curent provocat de presiunea hidrostatică opusă—autorii se mărginesc la observația că atât mișcarea filmului cât și a substratului, decelată cu ajutorul unui colorant, are loc mai lent.

De altfel, posibilitatea scurgerii superficiale în contracurent lichid este luată în considerare în teoria „stabilității cinetice” a membranelor lichide curbate. În această teorie se presupune că subțierea spontană a membranei, datorită „sorbției capilare”, poate fi parțial împiedecată de așa numitul efect PMG (Plateau-Marangoni-Gibbs), efect cauzat de diferențele de tensiune superficială [5,6].

În prezenta notă ne propunem să verificăm observațiile lui B l a n k și L a M e r referitoare la transferul împotriva presiunii hidrostatice, de data aceasta pe cazul *soluțiilor de substanțe tensioactive* (filme „solubile”). De asemenea, plecând de la ideea că o anumită valoare a presiunii hidrostatice opuse trebuie să anuleze transportul superficial, ne propunem să găsim relația dintre această valoare și presiunea bidimensională a soluțiilor.

## PARTE EXPERIMENTALĂ

Dispozitivul experimental—în principiu similar celui utilizat de B l a n k și L a M e r—este schițat în fig. 1.

În vasul 1 se găsește soluția de substanță tensioactivă iar în 2 solventul pur (apă) care se împropătează continuu prin sifonare. Cele două vase sînt legate între ele printr-o garnitură 3 de baghete de sticlă sudate în lungime; în secțiune garnitura este arătată de fig. 2a. Garnituri asemănătoare au fost utilizate de A b r i b a t, R o s a n o și V a i l l e t [7] la studiul scurgerii filmelor insolubile. În șanțul dintre două baghete, în urma ascensiunii capilare, se formează — de ambele părți — câte un canal lichid a cărui secțiune este arătată în fig. 2b.

Substanța tensioactivă se scurge din 1 în 2 prin canalul capilar, ceea ce se pune ușor în evidență dacă suprafața apei din 2 se pudrează cu talc. Firele de talc se orientează după liniile de curent, cum se schițează în fig. 3.

Dacă inițial nivelul lichidului în cele două vase este identic și apoi se coboară vasul 1 — fixat pe un stativ glisant — se produce o anumită denivelare hidrostatică care se citește cu ajutorul unui microscop orizontal prevăzut cu vernier.

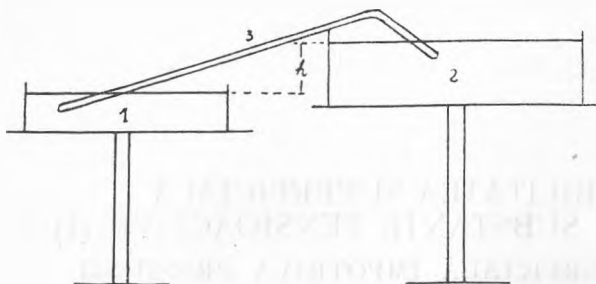


Fig. 1.

Analog cu cele observate de Blank și L a Mer pentru filmele insolubile, am constatat că și cazul soluțiilor de substanțe tensioactive transferul se poate produce împotriva curentului de apă provocat de denivelarea hidrostatică. Pe măsură ce denivelarea hidrostatică crește, mișcarea firelor de talc devine mai lentă.

În experiențele noastre, spre deosebire de Blank și L a Mer, am măsurat denivelarea hidrostatică  $h$  la care mișcarea firelor de talc încetează. Pentru a repera cât mai exact această denivelare vasul 1 trebuie coborât destul de lent și este recomandabil ca firele de talc să fie urmărite cu ajutorul unei lupe.

În tabelul alăturat se dau câteva rezultate obținute pentru soluțiile apoase indicate de diferite presiuni bidimensionale:

$$P_s = \sigma_o - \sigma_a$$

unde  $\sigma_o$  este tensiunea superficială a apei și  $\sigma_a$  a soluției. Tensiunea superficială a fost măsurată prin metoda bulei de gaz. Din denivelările hidrostatice  $h$  măsurate experimental, se calculează — în coloana patra a tabelului — presiunile hidrostatice corespunzătoare:

$$P_h = h d g$$

considerînd — într-o primă aproximație — densitatea  $d$  a soluțiilor apoase suficient de diluate egală cu unitatea.

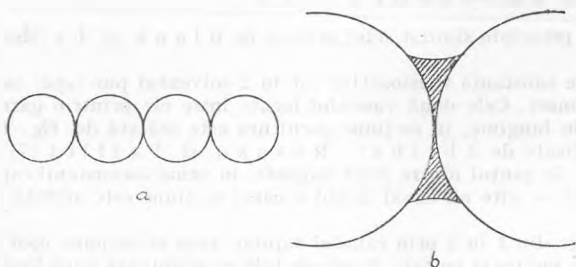


Fig. 2.

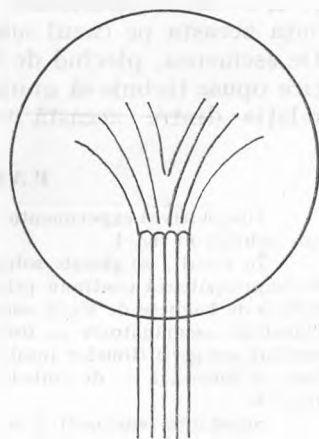


Fig. 3.

Tabel

Soluția conc. % (volum)	$P_s$ dine. cm. $^{-1}$	h cm.	$P_h$ dine. cm. $^{-2}$	
acid caprilic	0,04	38,4	3,94	3860
" "	0,02	28,2	2,81	2760
" "	0,01	21,8	2,13	2090
" "	0,005	15,4	1,71	1680
" "	0,0025	7,3	0,87	850
acid capronic	0,8	41,0	4,29	4210
" "	0,4	30,7	3,09	3030
" "	0,2	21,8	2,15	2110
" "	0,1	13,8	1,41	1380
" "	0,05	8,3	0,76	740
alcool n amilic	1,6	34,6	3,46	3390
" "	0,8	26,0	2,49	2440
" "	0,4	19,2	2,01	1970
" "	0,2	11,6	1,32	1290
" "	0,1	6,0	0,76	740
alcool izoamilic primar	1,2	32,7	3,42	3350
" "	0,6	24,3	2,40	2350
" "	0,3	12,0	1,32	1290
alcool n butilic	4,0	34,6	3,50	3440
" "	2,0	25,6	2,68	2630
" "	1,0	17,3	1,69	1660
" "	0,5	11,5	1,21	1190
" "	0,25	5,1	0,64	630
alcool butilic secundar	3,0	25,7	2,52	2470
" "	2,0	19,2	2,02	1980
" "	1,0	16,7	1,66	1630

## DISCUȚIA REZULTATELOR

În cele ce urmează nu este necesar să se facă presupuneri asupra mecanismului de transfer, deoarece fenomenul a fost studiat la echilibru, când forțele superficiale contrabalansează exact pe cele hidrostactice.

Considerăm că „forța motrice“ a deplasării tensioactive este presiunea bidimensională:

$$P_s = \sigma_o - \sigma_a$$

În experiențele noastre  $P_s$  este presiunea bidimensională a soluției din vasul 1 și totodată diferența presiunilor bidimensionale dintre 1 și 2, deoarece conform condițiilor de lucru, în vasul 2,  $P_s = 0$ .

În echilibru, când încetează mișcarea firelor de talc, forța superficială

$$(\sigma_o - \sigma_a)l = P_s \cdot l$$

trebuie să fie egală cu forța hidrostatică:

$$h d g s = P_h \cdot s$$

dacă s este „secțiunea” canalului capilar lichid și l „perimetrul”; rezultă că:

$$\sigma_o - \sigma_a = P_h \cdot s/l$$

Remarcăm că ultima ecuație este formal analoagă celei a lui Jurin pentru ascensiunea capilară.

Din datele cuprinse în tabel rezultă că proporționalitatea directă — descrisă de ecuație — între presiunea bidimensională a soluției și presi-

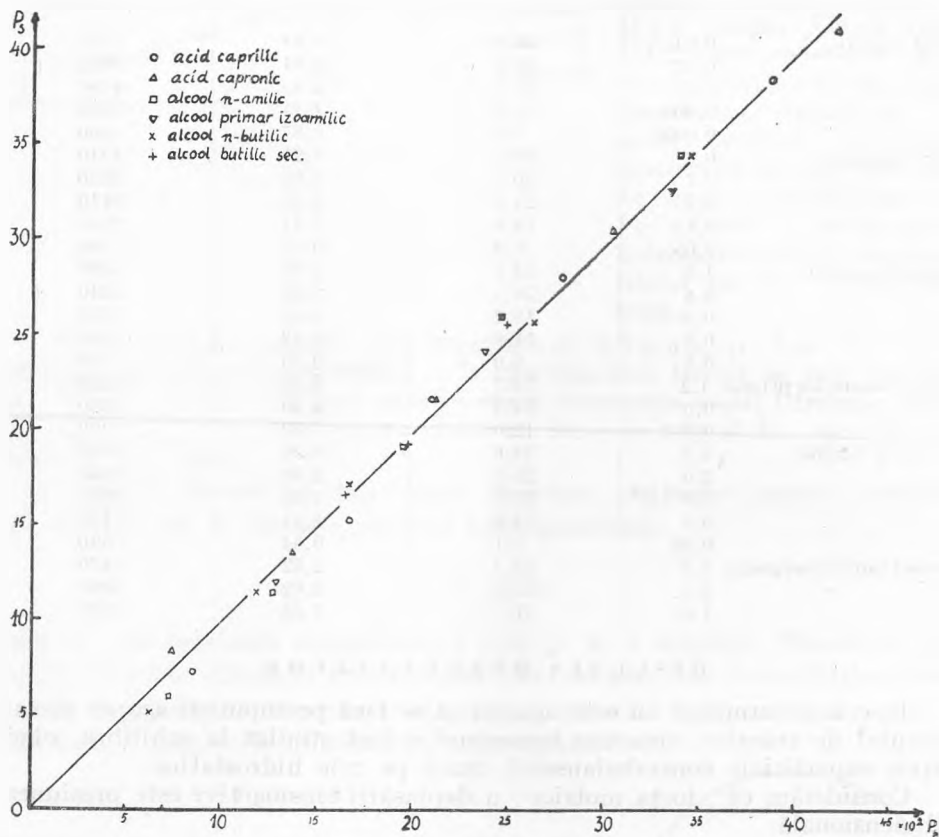


Fig. 4.

unea hidrostatică care o echilibrează, se verifică într-o primă aproximație. În fig. 4 se reprezintă grafic  $P_s$  în funcție de  $P_b$ .

Din panta dreptei se capătă direct valoarea „factorului geometric”  $s/l$ ; pentru canalele lichide date rezultă că  $s/l = 9,9 \cdot 10^{-3}$  cm.

De altă parte, valoarea acestui factor, respectiv profilul canalelor capilare lichide poate fi apreciat direct (cu ajutorul microscopului). În experiențele noastre secțiunea capilarelor se apropie de a unui triunghi isoscel cu laturi ușor curbate. Deoarece sudarea baghetelor de sticlă s-a făcut la cald, ele au fost ușor deformate și în condițiile noastre un calcul geometric riguros ar fi fost imposibil. Aprecierile sumare pe care le-am putut face arată că ordinul de mărime al raportului  $s/l$  este cel căpătat din panta dreptei  $P_s - P_b$ .

Din diagrama redată în fig. 4 se observă că erori mai mari afectează în special determinările făcute pentru presiuni bidimensionale relativ mici; acest fapt era de așteptat atât datorită impreciziei de măsurare a unor nivelări  $h$  mici, cât și pentru motivul că aici mișcarea firelor de talc se sesizează mai greu. Menționăm că utilizând ecuația:

$$P_s = P_h \cdot s/l$$

am făcut două aproximații:

— densitatea soluțiilor se consideră egală cu a apei,  
 — „factorul geometric”  $s/l$  este același pentru toate soluțiile. Or, la diferite concentrații — respectiv tensiuni superficiale — ale soluțiilor este probabil că profilul canalelor lichide (factorul  $s/l$ ) este variabil datorită schimbării condițiilor de umectare. În legătura cu aceasta se observă că deviațiile de la dreapta din fig. 4 sînt — de preferință — într-un sens la concentrații mici și de sens contrar la concentrații mai mari. Aceste fapte necesită verificări mai riguroase.

Din cele de mai sus rezultă că determinarea presiunii hidrostactice opuse la care încetează curentul tensioactiv poate constitui totodată — principial — o nouă metodă de măsurare a presiunii bidimensionale a soluțiilor. În forma expusă ea nu este decît o metodă relativă.

Avantajele metodei ar consta în aparatura extrem de simplă și rapiditatea măsurărilor. Semnalăm că ea a fost încercată și pe cazul filmelor insolubile, dar aici nu avem încă rezultate concludente.

Pentru a ridica precizia metodei credem că se pot urma cel puțin două căi :

— micșorarea „factorului geometric”  $s/l$ , ceea ce duce la creșterea nivelării hidrostactice  $h$ ,

— utilizarea drept „indicator” nu a firelor de talc, ce posedă o anumită inerție, ci a izotopilor radioactivi.

Cu ajutorul izotopilor radioactivi intenționăm de asemenea să verificăm dacă proporționalitatea găsită de noi într-o primă aproximație se extinde pe un interval larg de presiuni bidimensionale.

#### B I B L I O G R A F I E

1. Blank, M., La Mer, V. K., J. Phys. Chem. **61**, 1611, 1957 (C.A. **52** 5088 h, 1958)
2. Blank, M., La Mer, V. K. Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity, 1 102—8 (Butterworths Sci. Publ.) London 1957.
3. LaMer, V. K., Blank, M., J. Colloid Sci. **11**, 608, 688, 1956. (C. A., **51** 4093 b, 1957.)
4. Schulman, I. H., Teorell, T., Trans. Faraday Soc. **54**, 1337, 1938 (C. A., **33**, 911. 8, 1939)
5. Rebinder, P. A. Pospelova, K. A., *Vstupitelni Statia, Emulsi* W. Clayton (Izt. In. Lit.) Moskva, 1950.
6. Dereaghin, B. V., Titijevskaia, A. S. *op.cit.* 2, 211—19.
7. Abribat, M., Rosano, H. I., Vaillet, G. C. R., **230**, 1219, 15/3, 1954 (C. **1954** 9942).



О ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОДВИЖНОСТИ РАСТВОРОВ  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (I)

*Поверхностное течение против гидростатического давления*

(Краткое содержание)

В настоящей заметке отмечается что между двухмерным давлением поверхностно-активных растворов и противоположным гидростатическим давлением, останавливающим движение в капиллярах, существует прямо пропорциональное отношение.

Это обстоятельство может послужить в качестве предпосылки для разработки нового метода измерения двухмерных давлений.

SUR LA MOBILITÉ SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS DE SUBSTANCES  
TENSIOACTIVES (I)

*L'écoulement superficiel opposé à la pression hydrostatique*

(R é s u m é)

La présente note montre qu'il existe une proportionnalité directe entre la pression bidimensionnelle des solutions tensioactives et la pression hydrostatique opposée, qui arrête l'écoulement par capillaires.

Ce fait peut constituer une prémisse pour l'élaboration d'une nouvelle méthode de mesure des pressions bidimensionnelles.

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE  
CU HIDROXIACIZI ORGANICI (IX)  
CERCETĂRI TERMICE ASUPRA ALUMINOTARTRATILOR ȘI  
ALUMINOCITRATILOR

de

I. CĂDARIU și T. GOINA

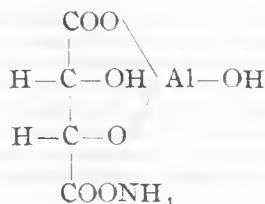
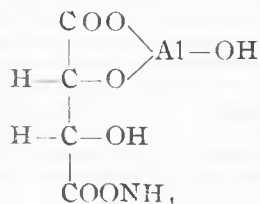
*Comunicare prezentată la sesiunea științifică jubiliară a Universității  
„Al. I. Cuza”, Iași, 26-30 oct. 1960*

I N T R O D U C E R E

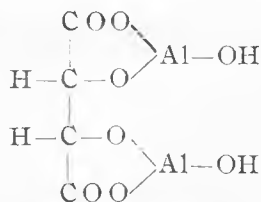
Unele combinații organice polihidroxilice precum și acizii organici  $\alpha$ -hidroxilați — respectiv sărurile lor — împiedică precipitarea multor ioni metalici polivalenți ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) cu agenții precipitanți obișnuiți:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  [1], datorită formării de cicluri chelatrice, relativ stabile. Mult studiată sub acest aspect este interacțiunea ionului  $\text{Al}^{3+}$  cu anionii tartric și citric, în special de către Pavlinova [2]. Problema a fost reluată în ultimul timp și în laboratorul nostru, utilizând metoda potențiometrică [3,5] și conductometrică [4].

Deși anionii menționați, datorită proprietăților donoare numai prin oxigen, nu au o acțiune specifică, totuși tăria legăturii coordinative stabile crește repede cu sarcina ionului metalic și descrește cu raza sa [6]. Ca atare compuşii ionului  $\text{Al}^{3+}$  ne așteptăm să fie stabili, fapt ce în realitate se și constată. În plus stabilitatea relativ mare se poate explica și prin închiderea ciclurilor chelatrice de 5 sau 6 atomi, lipsite de tensiune.

Natura chelatică a compusului format între anionul tartric și  $\text{Al}^{3+}$  a fost preconizată încă de către H a n u ș și Q u a d r a t [1] pe baza analizei chimice a produsului izolat în stare solidă, sub forma sării de amoniu, pentru care ei admit ca posibile două formulări:



În soluție nu este exclusă formarea a două cicluri în aceeași moleculă:



fapt ce ar explica de ce aciditatea unei soluții de sare de aluminiu și tartrat neutru de sodiu, observată potențiomtric [3] este maximă pentru raportul T: Al= 0,5. Totuși un astfel de produs nu pare a fi prea stabil: în prezența a 0,5 moli tartrat/1 atom gram aluminiu se precipită cantitativ  $\text{Al}(\text{OH})_3$  prin adaos de amoniac [1,3,4,], dar un mic surplus, de cca. 0,2 moli peste această cantitate, e suficient să oprească complet precipitarea, cel puțin la concentrații 0,05–0,10 m. În soluții mai concentrate (0,25–0,50 m) e nevoie de cca. 1 mol tartrat/mol aluminiu pentru mascarea completă a aluminiului.

Dacă se înlocuiește tartratul cu citrat neutru de sodiu, se constată, în aceleași condiții, că ajung cca. 0,4, respectiv 0,5 moli citrat/mol aluminiu, pentru a opri complet precipitarea aluminiului. Această eficacitate sporită în oprirea precipitării e datorită probabil faptului că citratul funcționează ca tridentat, sau pur și simplu acumulării mai multor grupări  $-\text{COO}^-$  în aceeași moleculă, care opresc accesul ionilor  $\text{OH}^-$  prin repulsie electrostatică.

Deși prezența grupării hidroxilice concomitent cu cea a carboxilului salifiat e necesară, nu este exclus ca acizii policarboxilici să manifeste și ei aptitudinea de a reține aluminiul în soluție. Acidul oxalic în orice caz manifestă această aptitudine.

Studiul reacției ionului  $\text{Al}^{3+}$  cu anionii  $\alpha$ -hidroxi acizilor, s-a abordat și prin metoda termică având în vedere că procesele de chelatizare sînt însoțite de efecte entropice (8,9) astfel că pot apărea variații entalpice considerabile ( $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ) chiar și în acele cazuri cînd modificările energiei libere,  $\Delta G$ , care stau în fond la baza măsurătorilor potențiomtrice, sînt neînsemnate. De altfel metoda este recomandată în literatură și a fost folosită în studiul unor sisteme similare (10, 11, 12).

Procedeu experimental folosit revine în esență în a măsura variația de temperatură la amestecarea continuă a soluțiilor reactive, într-un calorimetru cuasi-adiabatic echipat cu un termometru Beckmann. Calorimetrul constă dintr-un pahar de sticlă de 100 cc fixat într-un vas Dewar, instalat în termostatul Höppler ( $\pm 0,005^\circ\text{C}$ ). Vasul Dewar se acopere cu un capac de cupru cu orificii pentru termometru și eprubeta ce conține una din soluțiile reactante. În felul acesta se evită pierderile de căldură cu exteriorul, asigurîndu-se o constanță a temperaturii în limitele  $0,005-0,010^\circ\text{C}$ . În momentul amestecării eprubeta se sparge prin ușoară lovire de fundul paharului. Temperatura în momentul reacției s-a determinat prin interpolare grafică. Soluțiile au fost păstrate tot timpul la termostat și se aduceau în calorimetru volume variabile prin pipetare. Volumul total de soluție după amestecare era același în toate determinările, egal cu 50 cc.

Pentru a utiliza datele experimentale la calculul căldurilor de reacție, întregul ansamblu calorimetric a fost etalonat cu o soluție standard de HCl 0,5 m, luind pentru căldura de neutralizare valoarea de 13700 cal./echivalent gram.

Rezultatele măsurătorilor se prezintă sub formă grafică, figurind în ordonată denivelarea termică  $\pm \Delta T$  °C, iar în abscisă compoziția amestecului, exprimată prin fracția molară de volum, X.

## REZULTATE EXPERIMENTALE

Pentru sistemul Tartrat- $\text{AlCl}_3$  rezultatele experimentale sînt reunite în fig. 1. Curba *a* se referă la amestecul soluțiilor echimoleculare  $\text{AlCl}_3$ - Tartrat acid de sodiu, 0,5 m, iar *b* la  $\text{AlCl}_3$ - Tartrat neutru de sodiu, 0,5 m. Pentru comparație s-au înregistrat denivelările termice și în cazul amestecurilor echimoleculare  $\text{AlCl}_3$ - Succinat disodic, 0,5 m (curba *c*).

În cazul sistemului  $\text{AlCl}_3$ - Tartrat acid de sodiu, denivelarea maximă de temperatură se situează în jurul raportului molar 3 T: 1 Al, curba prezentînd pante unice de o parte și de alta a maximumului, fapt ce ar pleda pentru un proces unitar în tot domeniul fracțiilor molare. Valoarea obținută din prelungirea porțiunilor liniare dă exact raportul molar 3 T: 1 Al.

Trecînd la sistemul  $\text{AlCl}_3$ - Tartrat neutru de sodiu, se observă o denivelare maximă de temperatură în jurul raportului molar 3 T: 2 Al, cu mențiunea că pe porțiunea ascendentă (zona cu tartrat în exces) curba nu prezintă pantă unică. De aceea nu e sigur că procesul e unic și s-ar putea ca vîrfurile ascuțite de la 1,75 T: 1 Al — obținut prelungînd porțiunile liniare extreme — să nu reflecte adevărata stochiometrie de reacție. Cifra 1,75 poate exprima o medie între 1,5 și 2.

Savcenko [12] menționează că a obținut tot o astfel de curbă cu un maxim plat al efectului caloric între 1,5 și 2, pentru sistemul  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - Tartrat neutru de sodiu, preconizînd două stadii distincte în mersul reacției.

Folosind extrapolarea liniară în domeniul cu  $X_{Al} > 0,30$ , se primește valoarea 1,5 T: 1 Al, cifră ce ar putea indica stochiometria reală de reacție.

Denivelarea termică maximă se obține pentru cazul  $\text{AlCl}_3$ - Succinat, la raportul 3 Succinic: 2 Al, așa cum pretinde formal stochiometria reacției de formare a sării normale ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ )<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>, cu respectarea echivalenței de sarcină dintre ioni.

Figura 2 reunește rezultatele termice pentru cazul cînd s-a folosit anionul citric, la grade diferite de salifiere. Astfel curba *a* se referă la sistemul  $\text{AlCl}_3$ - Citrat monosodic, soluțiile fiind echimoleculare, de concentrație 0,5 m. Sîntem astfel într-o situație comparabilă cu cea de la sistemul  $\text{AlCl}_3$ - Tartrat monosodic, iar rezultatele sînt analoge. Curbele 1*a* și 2*a* aproape că se suprapun. Curba *b* a fost obținută la amestecarea soluțiilor echimoleculare, 0,5 m, de citrat disodic și  $\text{AlCl}_3$ , sistem ce permite o comparație cu cel al Tartratului neutru- $\text{AlCl}_3$ . Pe porțiunea cu exces de aluminiu (deficit de hidroxianion) curbele se suprapun aproape perfect. Diferențe se înregistrează dincolo de raportul 1 Hidroxianion: 1 Al. Extrapolarea porțiunilor extreme conduce la un raport de cca 2 Ci: 1 Al, deși nu e sigur nici aici că procesul e unitar pe întreg domeniul de compoziție.

În fine, curba *c* se referă la sistemul  $\text{AlCl}_3$ - Citrat trisodic, în aceleași condiții ca mai sus. S-ar părea la prima vedere că punctele experimentale se înșiruie bine pe două drepte, a căror întretăiere dă un raport real de reacție (3 Ci: 2 Al). Faptul însă că maximumul curbei experimentale este prea plat, aproape toate amestecurile cu  $0,33 < X_{Al} < 0,5$  fiind echitermice, pledează mai curînd pentru procese ce se suprapun. Deci vîrfurile ascuțite de la raportul 1,5 Ci: 1 Al reflectă doar un rezultat mediu între stochiometria 1:1 și 2:1.

Pe de altă parte cazul amestecurilor aluminocitricice scoate în evidență foarte elocvent faptul că reacția termică nu se produce neapărat cu respectarea echivalenței de sarcină  $\text{Al}^{3+}$ : Anion<sup>-</sup>.

În paralel s-au efectuat aceleași măsurători folosind în loc de  $\text{AlCl}_3$  o soluție de aluminat de sodiu. Aceasta pentru a decela substituția grupării  $\text{OH}^-$  din aluminat cu radicali tartrici, prin eventuale efecte entalpice. Soluția de aluminat a fost preparată din  $\text{AlCl}_3$  și NaOH. Pentru a obține soluții stabile de aluminat, s-a adăugat un surplus de NaOH, astfel că soluția posedă un raport caustic de cca. 1,6. Stabilirea conținutului în aluminiu s-a făcut gravimetric prin metoda cu oxină.

În figura 3 se dă rezultatul obținut la amestecarea unei soluții 0,5 m aluminat de sodiu cu o soluție echimoleculară de tartrat de sodiu. Efectele calorice exoterme sînt apreciabile, în cazul tartratului, pe cînd pentru citrat, în aceleași condiții, sînt neînsemnate, lucru ce pare

curios, de vreme ce soluția proaspătă de aluminat cu  $pH$  aproximativ 11, care conținea vizibil  $Al(OH)_3$  în suspensie se clarifică imediat, prin tratare cu citrat neutru de sodiu.

Existența efectelor termice la amestecarea soluției de aluminat cu tartrat de sodiu, pledează în favoarea unei substituiri a radicalilor  $OH^-$  din aluminat cu radicali tartrici.

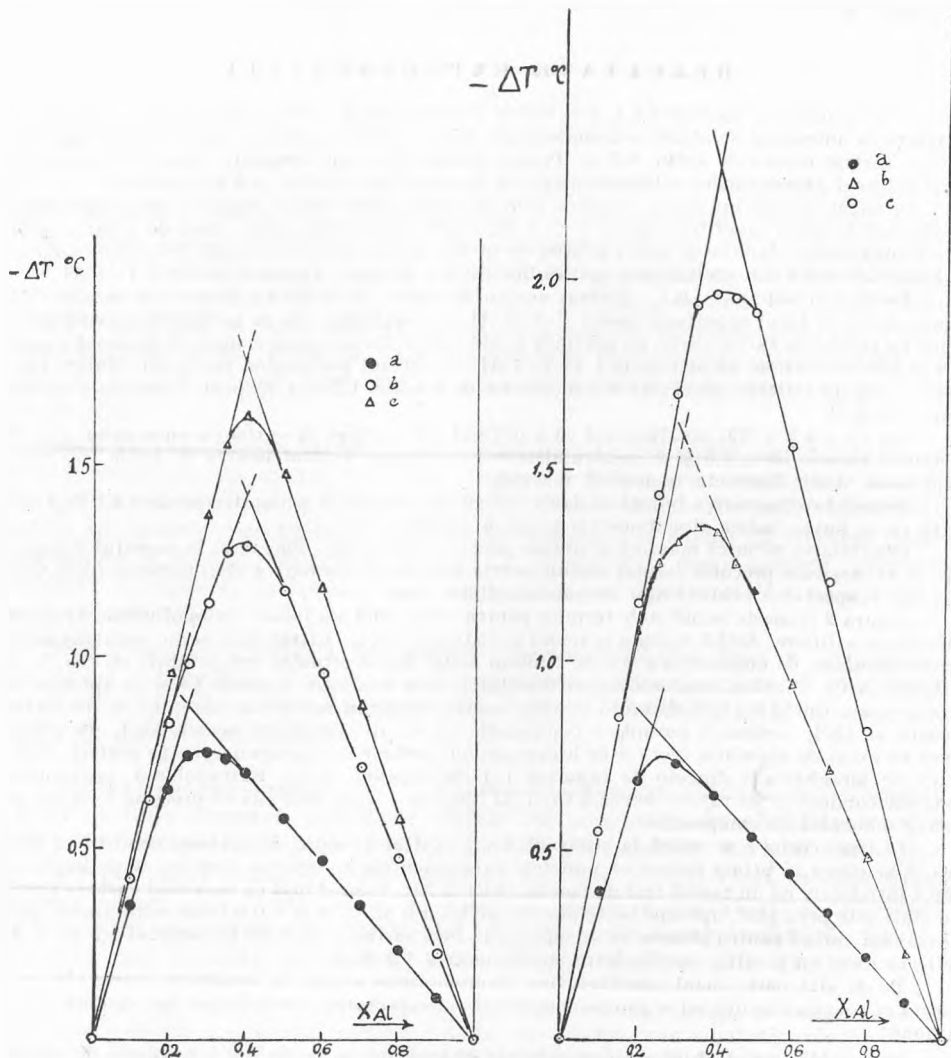


Fig. 1.

Fig. 2.

Curba prezintă neregularități prea evidente pentru a putea afirma cu certitudine în ce măsură se produce această substituție. Efectul caloric prezintă totuși un maxim pe la raportul 4 T : 1 Al, un indiciu că pînă la urmă substituția cu radicali tartrici s-ar face în întregime.

Cercetările anterioare au arătat că interacțiunea ionului de  $Al^{3+}$  cu hidroxisarea se soldează cu o scădere apreciabilă de  $pH$  (3). Cu salicilat de sodiu de exemplu, s-a constatat că pentru

fiecare atom gram de aluminiu se eliberează 2 moli acid salicilic, titrabili în amestecurile alumino salicilice folosind albastru de bromtimol ca indicator, sau potențiomtric [7]. În titrarea potențiomtrică a amestecurilor aluminotartrice nu se înregistrează un salt net de potențial pe tot parcursul curbei de titrare [3]. Dacă însă amestecurile de sare de aluminiu și bitar-

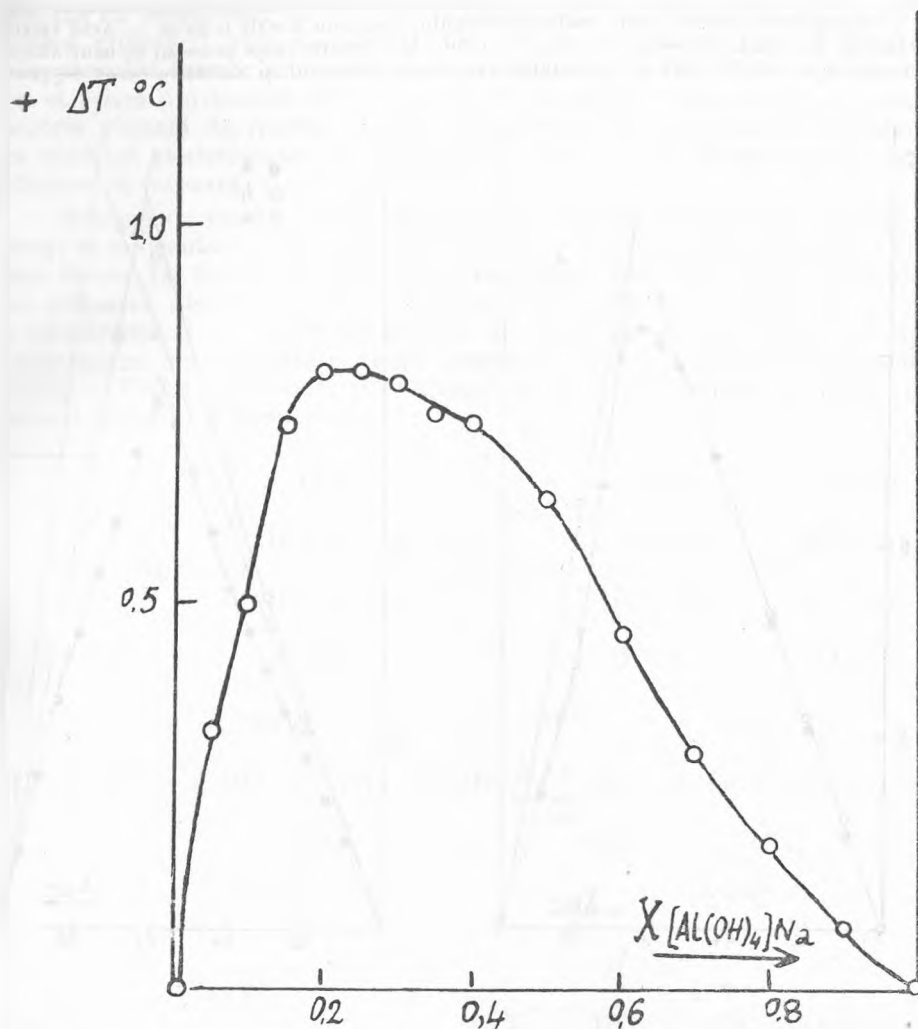


Fig. 3.

trat sînt readuse cu NaOH pînă la  $pH$ -ul 3,56 (corespunzător bitartratului de potasiu), rezultă 2 echivalenți acid eliberați pentru fiecare atom gram de aluminiu. Folosirea aceluiași procedeu și pentru amestecurile de  $Al^{3+}$  și tartrat neutru arată că se eliberează ceva mai mult decît 2 echivalenți de acid (5).

S-a urmărit și pe cale termică numărul de ioni  $H^+$  eliberați în interacțiunea aluminiului atît cu tartratul (fig. 4) cît și cu citratul neutru de sodiu (fig. 5). S-a folosit același procedeu

al amestecurilor continue, unul din componenți fiind o soluție standard de NaOH, iar celălalt soluția echimoleculară de  $\text{AlCl}_3$  adiționată de cantități variabile de tartrat sau citrat.

Examinând rezultatele din figura 4 *a*, care se referă la amestecul continuu de NaOH 0,25 m +  $\text{AlCl}_3$  0,25 m, ultima conținând simultan și 0,50 moli tartrat neutru de sodiu, se constată o suprapunere perfectă peste curba amestecului continuu NaOH 0,25 m + Acid tartric 0,25 m (fig. 4 *b*), în tot domeniul cu  $X_{\text{OH}^-} \leq 0,50$ . Mai departe peste procesul de neutralizare se suprapune un alt efect, ce se face simțit mai ales în domeniul cu NaOH în exces. Se poate

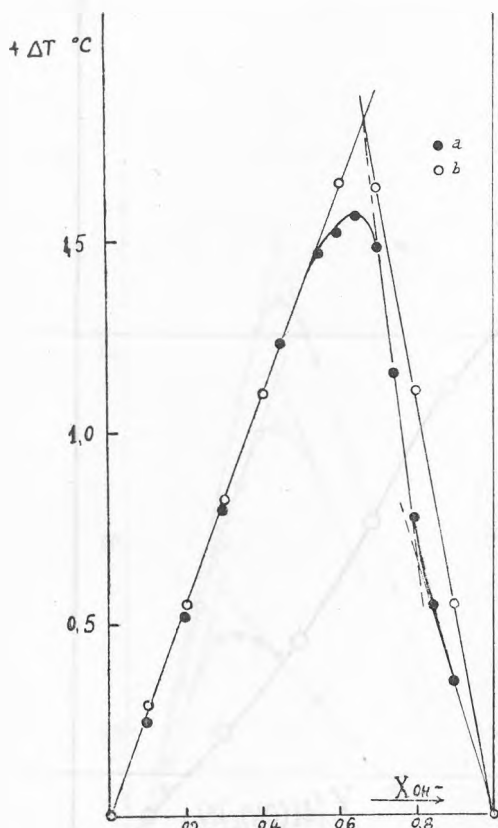


Fig. 4.

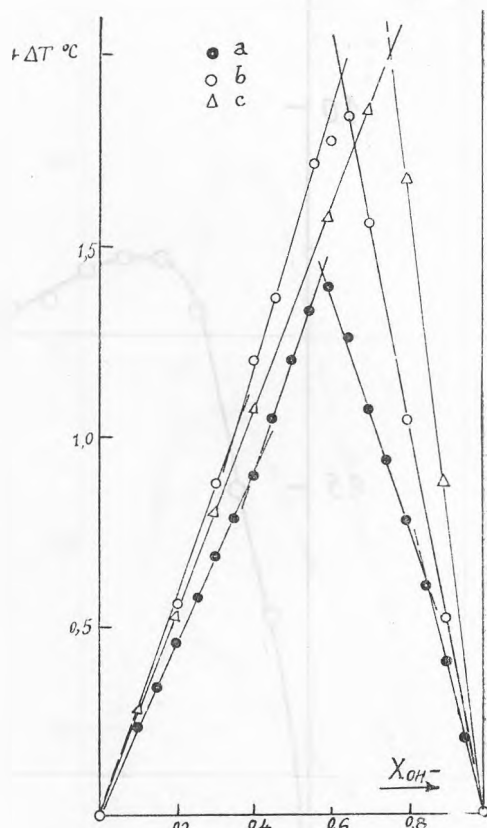


Fig. 5.

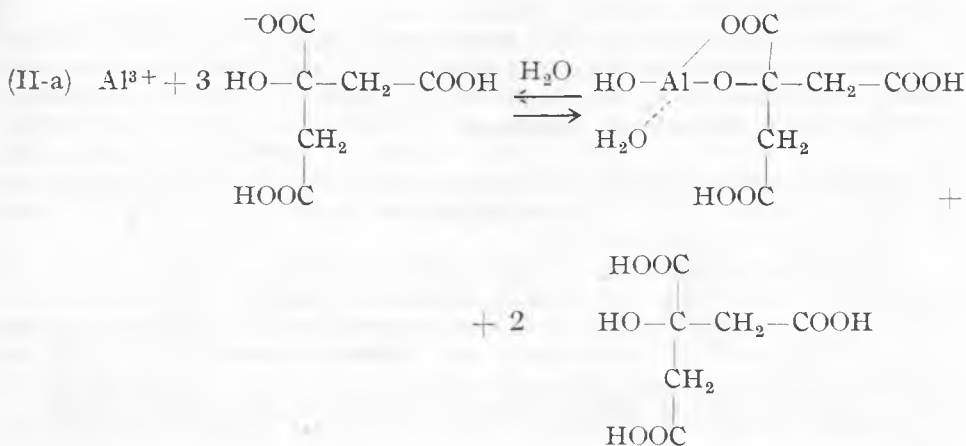
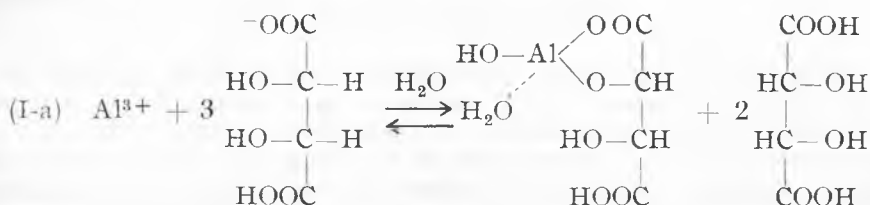
aprecia totuși un maxim al efectului caloric pentru raportul 2 NaOH: 1 Al. Pe ramura descendentă a curbei apare un cot în jurul raportului molar 4 NaOH: 1 Al, indicând probabil formarea aluminatului substituit măcar în parte cu grupări tartrice.

Amestecurile aluminocitricice, tratate cu NaOH după același procedeu, sînt redată în fig. 5. Curba *a* prezintă amestecul aluminocitricic de compoziție 1 Citrat: 1 Al și *b*, 2 Citrat: 1 Al, tratate cu NaOH 0,25 m. Curba *c* se referă la acidul citric 0,25 m, tratat cu NaOH 0,25 m, pentru comparație. Curbele obținute nu se suprapun cu cea a acidului citric, și diferă și între ele, semn că fenomenele ce au loc depind atât de raportul Citrat/Al, cît și de valoarea  $p_H$ -ului.

## DISCUȚIA REZULTATELOR

S-a văzut mai sus că interacțiunea ionului  $Al^{3+}$  cu sărurile acide sau neutre ale acizilor organici  $\alpha$ -hidroxilați se produce cu eliberare de ioni  $H^+$ . Faptul că acești ioni de  $H^+$  pot fi consumați de sistemul în cauză fie sub forma eliberării hidroxiacidului, fie într-un proces de „autoacidifiere” a complexului însuși, prin trecerea unui radical  $-COO^-$  în  $-COOH$ , face ca să apară o diferență între raportul de combinare din complex și stochiometria globală de reacție. Valoarea  $p_H$ -ului ce se stabilește în amestecuri, ca rezultat al sistemului tampon ce ia naștere, este în bună măsură răspunzătoare de această diferență.

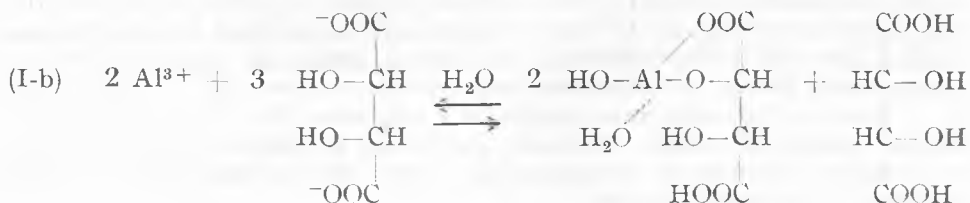
Schema de reacție se modifică după numărul carboxililor ionizați prezenți în molecula hidroxiacidului, dacă nu și după numărul grupărilor alcoolice însele. De fapt ionul  $Al^{3+}$  poate reacționa simultan cu apa (hidroliză), cu gruparea alcoolică și cu carboxilul. Între cele trei procese se produce o concurență al cărei rezultat depinde de condițiile concrete de lucru. Astfel asemănarea de comportare dintre sistemul  $AlCl_3$  — Tartrat monosodic și  $AlCl_3$  — Citrat monosodic pare destul de evidentă pentru a reda fenomenul printr-o schemă comună:



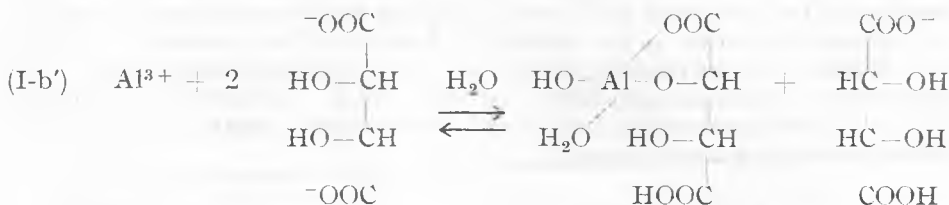
Trecînd la tartratul neutru, respectiv la citratul neutru de sodiu, fenomenele se complică din cauză că apare posibilitatea eliberării fie a



hidroxiacidului fie a anionului acid respectiv, după cantitatea de hidroxisare prezentă. La tartrat par probabile următoarele scheme de reacție :



sau



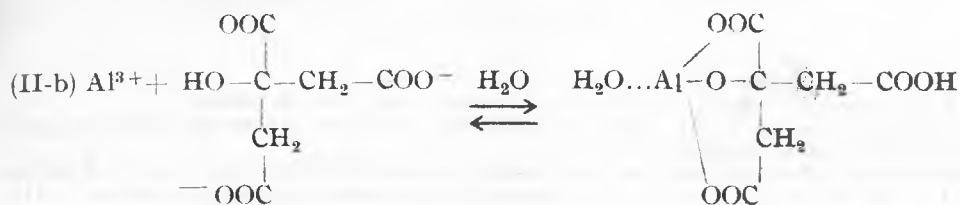
După schemele de reacție (I-b) și (I-b') este vorba de formarea complexului chelatic în raportul 1 : 1, un compus cu caracter acid, care ar putea fi denumit acidul aluminotartric, cu eliberarea simultană a 0,5 moli acid tartric, respectiv 1 mol tartrat acid pe mol aluminiu. Deși din punctul de vedere al titrării potențiometrice schemele sînt echivalente, termic apare o diferență, condiționată de mica deosebire de tărie (și de căldură de neutralizare) dintre cei doi carboxili tartrici.

Amestecurile aluminotartrice se comportă analog cu o soluție echivalentă de acid tartric pînă la 1 echivalent de hidroxid, dar după aceea apar abateri sensibile, care pot fi atribuite desfacerii parțiale a legăturii chelatice (de la carboxil); ca urmare se modifică efectul termic de neutralizare. În felul acesta și cea de a treia valență a aluminiului devine parțial disponibilă pentru hidroliză. Se înțelege atunci de ce retitrarea amestecurilor aluminotartrice pînă la  $p_H$ -ul tartratului neutru, reclamă un mic surplus peste 2 echivalenți de bază.

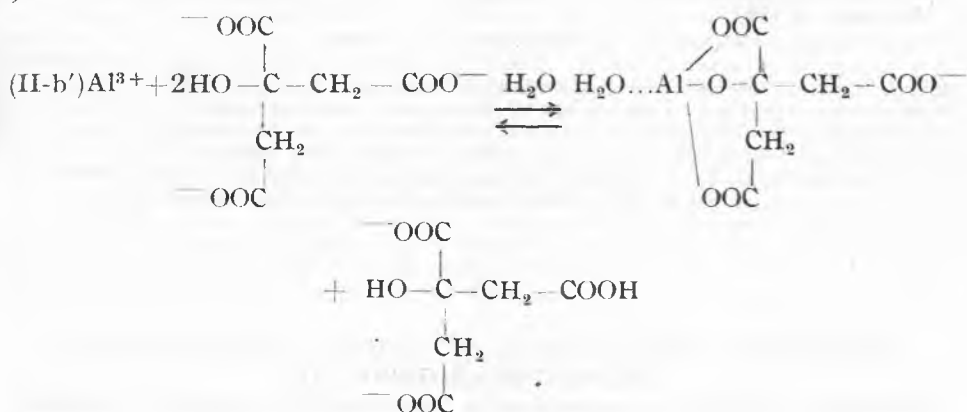
Relativ la amestecurile aluminocitricice, literatura menționează că raportul de combinare nu rămîne constant ci variază după condiții [13], ceea ce pare să reiasă și din rezultatele noastre. De exemplu între amestecurile de  $\text{Al}^{3+}$  cu 1 și 2 moli citrat apar diferențe la tratare cu  $\text{NaOH}$ , iar potențiometric se titrează un număr variabil de ioni  $\text{H}^+$  după proporția de citrat prezentă. (Datele potențiometrice vor face obiectul unui studiu separat).

Pe baza rezultatelor din prezenta lucrare pare totuși verosimilă o schemă de reacție oarecum similară. S-ar părea că două valențe ale  $\text{Al}^{3+}$  sînt blocate prin funcțiile carboxilice ale anionului citric, cel puțin în prezență

de 1 mol citrat și la concentrații 0,25 – 0,50 m și abia una singură e la dispoziția funcției hidroxilice:



și eventual



Suprapunerea schemelor (II-b) și (II-b') ar duce la stochiometria aparentă de 3 Ci: 2 Al.

Rezultatele obținute în mediu alcalin par să pledeze pentru formarea ionului  $[\text{Al}(\text{OR})_4]^{n-}$  asemănător ionului tetrahidroxialuminic  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , în care o parte sau poate chiar toate grupele  $\text{OH}^-$  să fie substituie cu radicali tartrici ( $-\text{OR} = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6^{3-}$ ). La valori atât de ridicate ale  $p_H$ -ului implicarea funcției carboxilice în formarea complexului este cu totul exclusă.

Căldurile de reacție calculate din denivelarea maximă de temperatură (valoarea extrapolată), sînt următoarele:

$\text{AlCl}_3$ —Tartrat acid de sodiu	+ 8250 cal/mol Al
$\text{AlCl}_3$ —Tartrat neutru de sodiu	+ 8350 " " "
$\text{AlCl}_3$ —Citrat monosodic	+ 8100 " " "
$\text{AlCl}_3$ —Citrat trisodic	+ 13500 " " "

Cu această ocazie menționăm că acidul tartric și citric se titrează termic în treaptă unică, dînd următoarele valori medii pentru căldura de neutralizare:

Acid tartric	— 13000 cal/echivalent
Acid citric	— 12500 " "

## BIBLIOGRAFIE

1. Hanuș, J. și Quadrăt, O. t., „Z. anorg. Chem.“, 63, 306 (1909).
2. Pavlinova, A. V., „Acta Univ. Voroneg.“ (U.S.S.R), 11, nr. 2,7 (1939); „С. А.“ 36, 1258, 1259 (1942).
3. Cădăriu, I. și Oniciu, L., „Studii și cercetări științifice, Cluj“, 5, 3-4, 95 (1954).
4. Cădăriu, I. și Goina, T., „Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai“, III, 4,9 (1958).
5. Cădăriu, I. și Oniciu, L., „Studia Universitatis Babeș-Bolyai“ Ser. I Fasc. 2 Chemia 39 1960.
6. Schwarzenbach, G., „Anal. Chem.“ 32,7 (1960)
7. Cădăriu, I. și Oniciu, L., „Studii și cercetări de chimie“, Cluj, 1, 113 (1959).
8. Bailar, J., *Chemistry of the Coordination Compounds*, Reinhold, 1956.
9. Calvin, M. și Bailes, „J. Amer. Chem. Soc.“, 68, 949 (1946).
10. Jordan, J. și Ben-Yair, M. P., „Arkiv Kemi“, 11, 239 (1957).
11. Jordan, J. și Allemann, T. G., „Anal. Chem.“, 29,9 (1957).
12. Saveenko, G. S., „Izv. Sekt. fiz. him. analiza A.N.S.S.S.R.“, 25, 303 (1954).
13. Williams-Wynn, D., „J. Soc. Leather Tr. Ch.“ XI,II, 22 (1958).

### КОМПЛЕКСЫ ТРИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (IX)

*Термические исследования виннокислых и лимоннокислых комплексов алюминия*

(Краткое содержание)

Рассматривается образование хелатных соединений алюминия с гидроксидионами винной и лимонной кислот в водной среде, на основании энтальпических изменений в случае непрерывных смесей.

Сравниваются достигнутые результаты с таковыми, полученными другими способами. Таким образом выясняется, что кислый виннокислый натрий и двукислый лимоннокислый натрий реагируют с ионом  $Al^{3+}$  совершенно тождественно, дав хелат 1:1 и освободив два эквивалента органической кислоты.

Смеси  $Al^{3+}$  с нейтральными солями — средний виннокислый натрий, средний лимоннокислый натрий — не приводят к выводам столь же несомненного характера. Очень возможно, однако, что тартрат дает бидентатный комплекс с освобождением 2 кислотных эквивалентов, а цитрит — тридентатный комплекс 1:1 с освобождением одного кислотного эквивалента (или немногим больше в зависимости от избытка добавленного цитрата).

Освобожденная кислота была прослежена и непосредственно путем термического титрования с NaOH алюмоциннокислых и алюмолимоннокислых смесей. Тот факт, что в алюмоциннокислых смесях титруется более или менее определенно лишь 2 из 3 валентностей алюминия, является следствием устойчивости связи карбоксила, который гидролизруется постепенно только лишь в чисто щелочной среде. В случае цитрата одна валентность титруется немедленно, остальные две постепенно гидролизуются путем прогрессивного пощелачивания.

Термический эффект выявился также при смешивании растворов тартратов с алюминатом натрия, чем доказывается, что замещение групп OH группами OR — от спиртовой функции — происходит также в чисто щелочной среде. Зато смешивание цитрата с алюминатом натрия не имеет термического эффекта.

## COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS AVEC LES HYDROXYACIDES ORGANIQUES (IX)

*Recherches thermiques sur les aluminotartrates et les aluminocitrates*

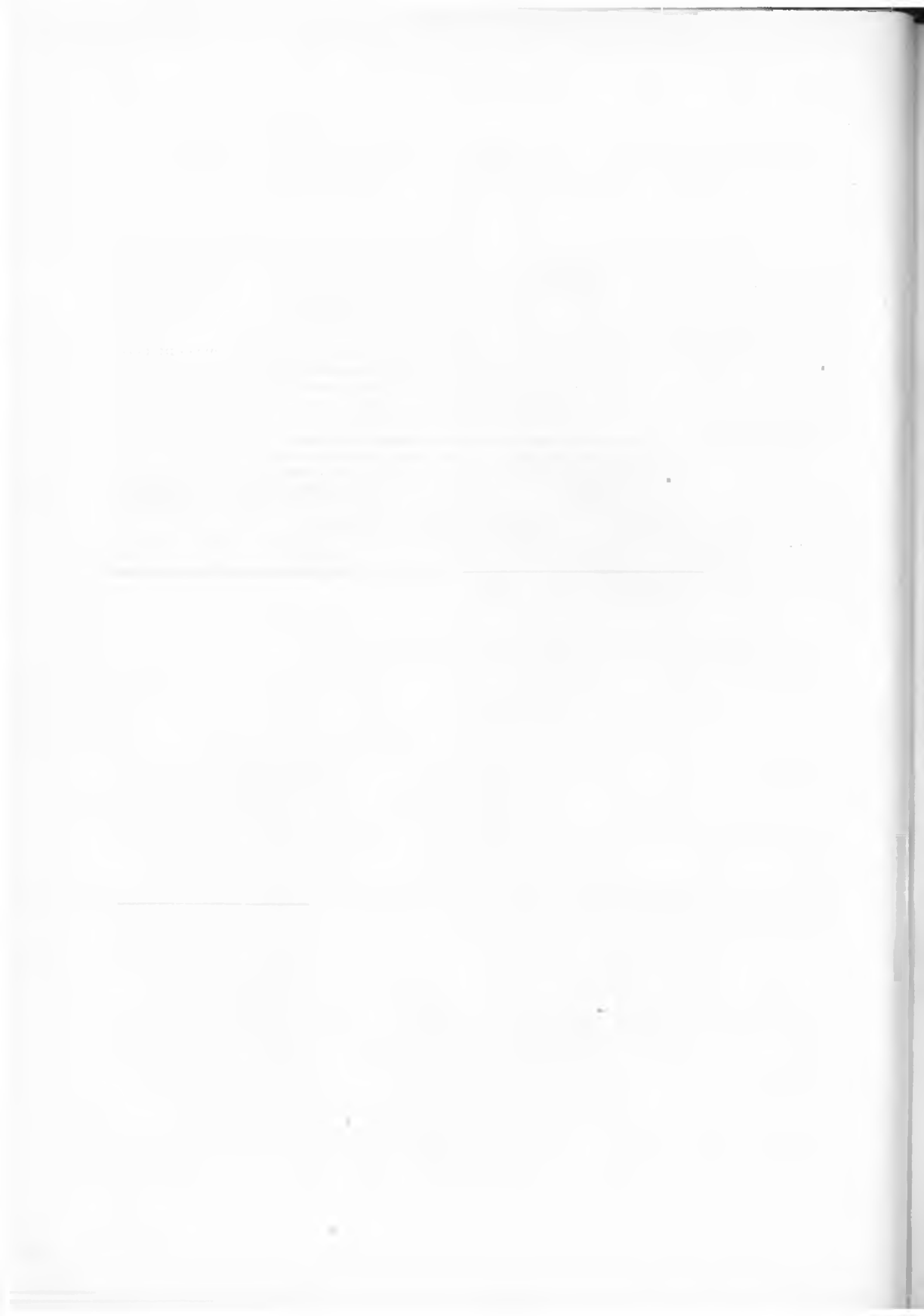
(R é s u m é)

La présente étude met en discussion la formation des composés chélatiques de l'aluminium avec les hydroxyanions tartrique et citrique en milieu aqueux, à partir de mesures entalpiques effectuées sur des mélanges continus. On compare les résultats avec ceux qui ont été obtenus par d'autres voies. On trouve ainsi que le tartrate monosodique et le citrate monosodique réagissent avec l'ion  $Al^{3+}$  de façon parfaitement analogue, en donnant un chélate 1 : 1 et en libérant deux équivalents d'acide organique.

Les mélanges de  $Al^{3+}$  et de sels neutres — tartrate disodique, citrate trisodique — ne permettent plus de tirer des conclusions aussi évidentes. Il semble cependant probable que le tartrate donne un complexe bidenté 1 : 1 avec libération de 2 équivalents acides, et le citrate un complexe tridenté 1 : 1 avec libération de 1 équivalent acide (ou un peu plus, selon l'excès de citrate ajouté).

L'acide libéré a été aussi étudié directement par titrage thermique au NaOH des mélanges alumino-tartriques et alumino-citriques. Le fait que, dans les mélanges alumino-tartriques, on ne titre plus ou moins nettement que 2 des 3 valences de l'aluminium, provient sans doute de la résistance de la liaison avec le carboxyle, qui ne s'hydrolyse graduellement qu'en milieu nettement alcalin. Dans le cas du citrate une seule valence est immédiatement titrable, les deux autres s'hydrolysant peu à peu par alcalinisation progressive.

On a constaté aussi un effet thermique en mélangeant les solutions de tartrate avec de l'aluminate de sodium, ce qui prouve que le remplacement des groupes OH par OR — de la fonction alcoolique — se produit aussi en milieu nettement alcalin. En revanche, le mélange du citrate avec l'aluminate de sodium est nulotherme.



# STUDIUL STRUCTURII COMBINAȚIILOR ANORGANICE CU AJUTORUL IZOTOPIILOR RADIOACTIVI (IX)

## STUDIUL COMPORTĂRII WOLFRAMATULUI DE SODIU SUB ACȚIUNEA ACIZILOR ORGANICI PRIN RADIOCROMATOGRAFIE ȘI ELECTRO-RADIOCROMATOGRAFIE

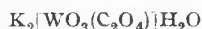
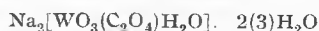
de

Acad. RALUCA RIPAN și GHEORGHE MARCU

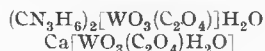
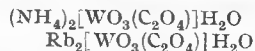
*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universității „Babeș-Bolyai”,  
din 21 – 23 aprilie 1960*

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că este posibilă studierea cantitativă a gradului de condensare a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sub acțiunea acizilor tari, aplicând metoda radiocromatografică. Rezultate comparabile s-au obținut ulterior și prin metoda electro-radiocromatografică [2]. În cadrul unor studii de cercetare a schimbului izotopic între izo- și heteropolicominațiile de wolfram, s-a constatat [3] că acestea pot fi separate pe hîrtie cromatografică atît la cromatografie cît și la electrocromatografie, dacă se lucrează în prezență de acizi organici ca: acid oxalic, citric sau tartric. Pe baza acestor rezultate s-a întreprins un studiu asupra modului de comportare a soluțiilor de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  tratate cu diferiți acizi organici.

Relativ la combinațiile care iau naștere între wolframați și acizii organici se cunosc în general puține studii; cele mai numeroase au fost făcute în legătură cu complexii oxalo-wolframic, al căror ion complex s-a dovedit a fi de forma  $[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ . Dintre derivații acestei clase sintetizați în mare parte de A. Rosenheim [4] și de R. Haeblerle [5] se cunosc derivații cu sodiu și potasiu:



precum și derivații de amoniu [4,5] de guanidină [5], de rubidiu [6] și de calciu [7]:



N. I. Block [8] menționează existența combinației complexe de forma  $[\text{W}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{2-}$ , iar H. Funk, K. Niederlander [9] și H. Funk, W. Braumann [10] a celei de forma  $[\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6]$ . R. Ripan, A. Duca, I. Ceteanu [11] arată conductometric că reacțiile dintre wolframați și acidul oxalic au loc pe etape pînă la raportul  $1 \text{WO}_4^{2-} : 6 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , dovadă că reacțiile sînt de substituție, cel mai stabil fiind complexul corespunzător raportului  $1 \text{WO}_4^{2-} : 1 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Acidul tartric formează de asemenea compuși cu wolframații alcalini

și anume mono- și ditartrați wolframici. Dintre primii au fost obținuți de către A. Rosenheim, H. Itzig [12] precum și de D. Gernesz [13] derivații cu sodiu, potasiu și amoniu:



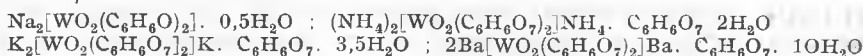
Ditartrații wolframici au fost preparați de G. G. Henderson, J. M. Barr [14] și anume:



Acidul malic formează un monomalat de sodiu  $\text{Na}_2[\text{WO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]$  preparat de H. Grossman, H. Pötter [15] iar în rest dimalați analogi ditartraților wolframici. Toți acești derivați au fost obținuți de G. G. Henderson, Th. W. Orr, R. J. G. Whitehead [16] și anume:



Lucrând cu acid citric J. Lefort [17] obține sarea de sodiu a monocitratului wolframic  $\text{Na}_2[\text{WO}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]$ . G. G. Henderson, Th. W. Orr, R. J. G. Whitehead [18] prepară dicitrați wolframici de forma:



Corespunzător acidului galic, L. Fernandez [19] obține sarea de potasiu:  $\text{K}[\text{WO}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{OH})\text{O}_2\text{CO}_2]$ , iar R. Weiland, A. Babel, K. Gross, H. Mai [20] derivații de bariu și de piridină:



Aceiași autori prepară digalații wolframici corespunzători sărurilor de potasiu și de piridină



În sfârșit R. Weissland, A. Babel, K. Gross, H. Mai [21] sintetizează derivați de sodiu și potasiu ai acidului salicilic:



iar G. G. Henderson, Th. W. Orr, R. J. G. Whitehead [22] un derivat de potasiu corespunzător acidului mucic:  $\text{K}[\text{WO}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Singurul studiu în legătură cu comportarea cromatografică și electrocromatografică a fost făcut la sistemul acid oxalic-wolframat de sodiu de R. Ripan, A. Ducea, I. Ceteanu [11], iar în ce privește indicatorii radioactivi încă n-au fost aplicați la aceste clase de combinații. În lucrarea de față s-a studiat în paralel prin radiocromatografie și electro-radiocromatografie comportarea  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sub acțiunea acizilor organici, stabilindu-se care au acțiune condensantă și care permit migrarea wolframului la valori scăzute de pH. Experiențele s-au efectuat cu cei mai reprezentativi acizi organici în comparație cu HCl și  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Ca indicator radioactiv s-a folosit wolframul — 185.

La radiocromatografia pe hîrtie, s-a lucrat prin metoda ascendentă cu hîrtie Whatman nr. 1 în soluții saturate de NaCl. După uscarea benzile au fost măsurate din 0,5 în 0,5 cm cu un contor Geiger-Muller pentru radiații  $\beta$ , iar rezultatele obținute au fost reprezentate grafic: variația radioactivității în funcție de lungimea benzii cromatografice (fig. 1 și 2). Totodată s-a calculat în procente cantitatea de wolfram rămasă la ștărt și ceea care a migrat prin irigare cu soluție saturată de NaCl (tabloul nr. 1 și 2).

Electro-radiocromatografia a fost efectuată tot cu hîrtie Whatman nr. 1, în soluții de NaCl 3M la un gradient de potențial de 3,5 V cm și 0,4 mA timp de o oră. După uscarea benzile s-au decupat în sectoare cărora li s-a determinat radioactivitatea. Aspectul general al benzilor de hîrtie este redat în fig. 3, iar repartizarea wolframului în balourile nr. 1 și 2 fiind identică cu cea obținută în cazul radiocromatografiei.

După cum se constată din rezultatele obținute prin ambele metode, cea mai mare parte din wolframat, la valori scăzute de pH  $\sim 2,5$  rămîne

la punctul de încărcare în cazul când se lucrează cu acizi monovalenți (tabelul nr. 1). În cazul acizilor polivalenți (tabelul nr. 2) majoritatea wolframului este regăsită la front sau în apropierea frontului solventului în cazul

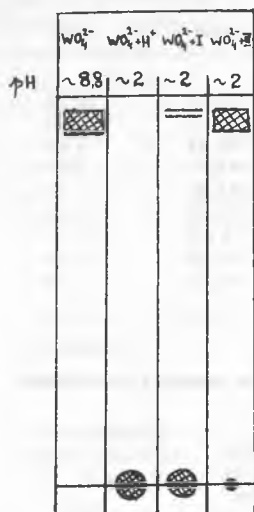


Fig. 1. Aspectul general al cromatogramelor privind acțiunea acizilor organici asupra wolframului de sodiu. (I) acizi condensanți; (II) acizi ce favorizează migrarea.

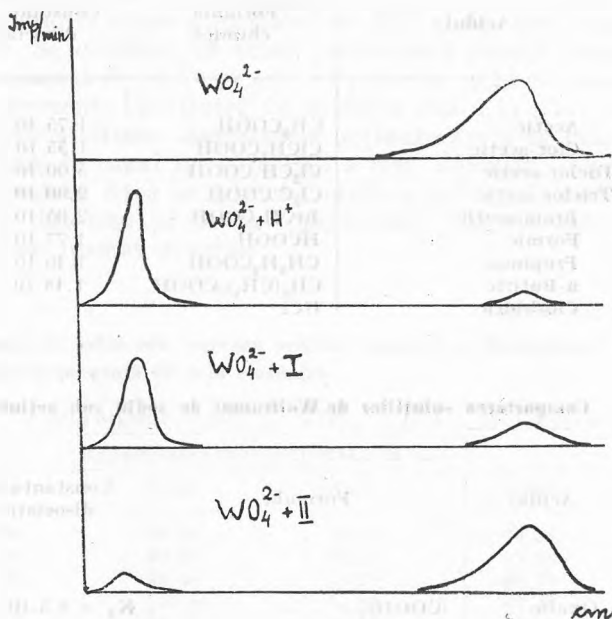


Fig. 2. Variația în general a radioactivității de-a lungul benzilor cromatografice în funcție de acizii organici întrebuințați: (I) acizi condensanți; (II) acizi ce favorizează migrarea.

-			$WO_4^{2-}$	+
-			$WO_4^{2-} + H^+$	+
-			$WO_4^{2-} + I$	+
-			$WO_4^{2-} + II$	+

Fig. 3. Aspectul general al benzilor electrocromatografice privind acțiunea acizilor organici asupra wolframului de sodiu. (I) acizi condensanți; (II) acizi ce favorizează migrarea.

radiocromatografiei, sau migrează cu 2—4 cm spre anodă în cazul electrocromatografiei. Sensul migrației dovedește totodată că ionii ce se formează în prezența acestor acizi au încărcare negativă. Pentru a se scoate și mai bine în relief acțiunea unor acizi organici polivalenți care favorizează migra-



Tabelul nr. 1

## Comportarea soluțiilor de Wolfram de sodiu sub acțiunea acizilor organici monovalenți

Acidul	Formula chimică	Constanta de disociație	Repartizarea radioactivității în %	
			start	front
Acetic	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	79,01	20,99
Clor-acetic	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	94,77	5,23
Diclor-acetic	$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	96,04	3,96
Triclor-acetic	$\text{Cl}_3\text{C.COOH}$	$2,00 \cdot 10^{-1}$	94,13	5,87
Brom-acetic	$\text{BrCH}_2\text{COOH}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	94,90	5,10
Formic	$\text{HCOOH}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	95,67	4,23
Propionic	$\text{CH}_3\text{H}_2\text{COOH}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	8,63	31,57
n-Butiric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	89,32	10,18
Clorhidric	$\text{HCl}$	—	96,68	5,32

Tabelul nr. 2

## Comportarea soluțiilor de Wolfram de sodiu sub acțiunea acizilor organici polivalenți

Acidul	Formula	Constanta de disociație	Migra-rea în mm	Repartizarea radioactivității în %	
				start	front
Oxalic	$(\text{COOH})_2$	$K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$	40	5,25	94,75
Fumaric	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-5}$	30	63,85	36,15
Tartric	$(\text{COH})_2(\text{COOH})_2$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 4,5 \cdot 10^{-5}$	35	7,05	92,95
o-Ftalic	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})_2$	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 3,9 \cdot 10^{-8}$	25	72,53	24,47
Malonic	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$	45	58,10	41,90
d-Asparagic	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	$K = 1,3 \cdot 10^{-4}$	35	41,37	58,63
Lactic	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$	$K = 1,4 \cdot 10^{-4}$	25	7,00	93,00
Malic	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$	$K_1 = 3,8 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-5}$	35	8,06	91,94
Citric	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_2$	$K_1 = 8,7 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 4,0 \cdot 10^{-8}$	35	8,79	91,21
Adipic	$(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_4$	$K_1 = 3,7 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 3,8 \cdot 10^{-8}$	30	61,15	38,85
Glutaric	$(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 3,8 \cdot 10^{-8}$	30	52,27	47,73
Succinic	$(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$	$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 3,4 \cdot 10^{-8}$	30	77,15	22,85
Salicilic	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$	25	76,27	23,73
Picric	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	$K = 4,2 \cdot 10^{-1}$	35	90,23	9,77
Sulfanilic	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	$K = 6,5 \cdot 10^{-4}$ $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$	35	46,72	53,22
Fosforic	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$	35	5,04	95,06

rea s-au repetat experiențele într-un mod diferit și anume: 1. Soluțiile pe wolframata s-au acidulat cu HCl pînă la pH-ul la care ajungeau sistemele prin tratare cu acizii organici respectivi, deci  $> 2,5$ , apoi s-au tratat cu acid organic în exces și s-au analizat prin metodele descrise anterior. 2. Soluțiile de wolframata și acid organic în exces s-au tratat cu HCl și din nou s-au studiat sistemele respective. Se constată că acizii polivalenți permit migrarea wolframului chiar în prezență de HCl care este un puternic acid condensant. Tabelul nr. 3 redă în procente cantitatea de wolfram aflată la ștart și la front pentru toate sistemele studiate. Rezultatele obținute arată că migrarea cu frontul este mai mare în cazul în care HCl a fost adăugat după acidul organic și ceva mai redusă dacă se schimbă ordinea adăugării acestora. Aceste comportări se datoresc probabil complecsării izopolicombi-națiilor care indiscutabil s-au format anterior.

Tabelul nr. 3

Comportarea soluțiilor de Wolframata de sodiu sub acțiunea acizilor organici ce favorizează migrarea în prezență de acid clorhidric

Acidul	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + acid organic + HCl		WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + HCl + acid organic	
	Repartizarea radioactivității în %			
	star	front	start	front
Oxalic	5,66	94,34	25,46	74,54
Tartric	1,00	99,00	32,82	67,18
Citric	1,00	99,00	33,23	66,77
Lactic	0,00	100,00	32,52	67,48
Malic	1,47	98,53	30,44	69,56
Malonic	33,55	66,45	71,79	28,21
Fosforic	37,75	62,25	83,38	16,62

În concluzie, analizînd întreaga serie de acizi organici aplicați asupra wolframului de sodiu se constată că:

- Acizii monovalenți au tendința predominantă de condensare, ea fiind comparabilă cu a acidului clorhidric la acizii: formic, mono-, di- și tricloracetic și bromacetic, destul de mare la acizii acetic și n-butiric și mai scăzută la acidul propionic.
- Acizii: oxalic, citric, tartric, lactic și maleic determină migrarea în apropierea frontului a combinațiilor de wolfram prezente în aceste condiții, migrare comparabilă cu a acidului fosforic.
- Acizii: fumaric, malonic, d-asparagic, adipic, glutaric și sulfanilic sînt acizi care permit în egală măsură atât migrarea cît și condensarea wolframului.
- Acizii la care migrarea este foarte scăzută sînt acizii succinic, o-ftalic, salicilic și picric.

Aceste rezultate ne vor permite în viitor aplicarea acizilor organici la studiul sistemelor izo- și heteropolicombi-națiilor.

## BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, G. Marcu, „Studii și cercetări chimie (Cluj)” **1**, p. 17 (1959).
2. R. Ripan, G. Marcu, „Studii și cercetări chimie (Cluj)” **2**, p. 201 (1959).
3. R. Ripan, G. Marcu, „Studii și cercetări chimie (Cluj)” **2**, p. 209 (1959).
4. A. Rosenheim, „Z. anorg. Ch.”, **4**, p. 352—360 (1893).
5. R. Haerberle, Dissert. Berlin 1911.
6. A. Rosenheim, I. Koppel, „Z. anorg. Ch.”, **21**, p., 17 (1899).
7. A. Mazzuchelli, G. Inghilleri, „Atti. Linc.” (5), **17**, II, p. 30 (1908).
8. N. I. Blok, *Analiza chimică cantitativă*, Ed. Tehn., p. 372 (1955), trad. 1. rusă.
9. H. Funk, K. Niederländer, „Ber. dtsh. chem. Ges.”, **61**, 249 (1928).
10. H. Funk, W. Brauman, „Z. anorg. allg. Chem.”, **231**, p., 264 (1934).
11. R. Ripan, A. Duca, I. Ceteanu, „Studii și cercetări chimie (Cluj)” **1**, p. 31 (1959).
12. A. Rosenheim, H. Itzig, „Ber. dtsh. chem. Ges.” **33**, p. 707 (1900).
13. D. Gernez, „C. r.” **106**, p. 1527 (1888).
14. G. G. Henderson, J. M. Barr, „J. chem. Soc.”, **69**, p. 1451—56 (1896).
15. H. Grossman, H. Pötter, „Z. phys. Ch.”, **56**, p. 577, 596 (1906).
16. G. G. Henderson, Th. W. Orr, R. J. G. Whitehead, „J. chem. Soc.”, **75**, p. 549 (1899).
17. J. Lefort, „C. r.”, **82**, p. 1182 (1876).
18. G. G. Henderson, Th. W. Orr, R. J. G. Whitehead, „J. chem. Soc.”, **75**, p. 542, 547 (1899).
19. L. Fernandez, „Gazz. chim. Ital.”, **53**, p., 514 (1923).
20. R. Weinland, A. Babel, K. Gross, H. Mai, „Z. anorg. Ch.” **150**, p. 186, 187, 204 (1926).
21. R. Weinland, A. Babel, K. Gross, H. Mai, „Z. anorg. Ch.”, **150**, p. 177 (1926).
22. G. G. Henderson, Th. W. Orr, R. J. G. Whitehead, „J. chem. Soc.”, **75**, p. 542, 553 (1899).

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ (IX)

*Изучение поведения вольфрамвокислого натрия под действием органических кислот способом радиохроматографии и электрорадиохроматографии.*

(Краткое содержание)

Исследовалось путем радиохроматографии и электрорадиохроматографии поведение растворов вольфрамвокислого натрия под действием различных органических кислот. Установлено следующее:

1) Одновалентные кислоты проявляют резко выраженное стремление к конденсации, сравнимое с таковой хлористоводородной кислоты у кислот: муравьиной, моно-, ди- и трихлоруксусной кислот, а также бромуксусной кислоты, достаточно сильной у уксусной и п-масляной кислот и более слабой у пропионовой кислоты.

2) Кислоты: шавелевая, лимонная, винная, молочная, малеиновая определяют миграцию близ фронта соединений вольфрама, присутствующих в этих условиях, миграцию, сравнимую с таковой фосфорной кислоты. Больше того, эта миграция осуществляется даже тогда, когда к системе добавляется позднее хлористоводородная кислота.

3) Кислоты: фумаровая, малоновая, d-аспарагиновая, адипиновая, глутаровая и сульфаниловая допускают в равной мере и миграцию и конденсацию.

4) Многовалентными кислотами, у которых миграция очень незначительна, являются следующие: янтарная, о-фталсалициловая и пикриновая.

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

*Etude du comportement du wolframate de sodium sous l'action des acides organiques par la radiochromatographie et l'électroradiochromatographie*

(R é s u m é)

A la suite de leur étude, les auteurs ont établi que:

1. Les acides monovalents ont une tendance prononcée à la condensation, celle-ci étant comparable à celle de l'acide chlorhydrique pour les acides: formique, mono-, di- et trichloracétique et bromacétique, assez grande pour les acides acétique et n-butyrique, plus réduite pour l'acide propionique.

2. Les acides: oxalique, citrique, tartrique, lactique et maléique déterminent à proximité du front la migration des combinaisons de wolfram présentes dans ces conditions, migration comparable à celle de l'acide phosphorique. En outre, cette migration est obtenue même si l'on ajoute ultérieurement au système de l'acide chlorhydrique.

3. Les acides: fumarique, malonique, d-aspargique, adipique, glutarique et sulfanilique permettent dans une égale mesure la migration et la condensation.

4. Les acides polyvalents pour lesquels la migration est très réduite sont les suivants: succinique, o-phthalisalicylique et picrique.



# STUDIUL POLAROGRAFIC ASUPRA ACIDULUI METAWOLFRAMIC

de

Acad. R. RIPAN și N. CALU

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universității „Babeș-Bolyai”,  
din 21—23 aprilie 1960*

Acidul metawolframic,  $H_6[H_2W_{12}O_{40} \text{ aq}]$ , se comportă în mod obișnuit ca un acid hexabazic, cu șase ioni de hidrogen pentru o moleculă de poliacid, puternic disociați în soluțiile apoase și care au fost puși în evidență, în studii anterioare [1,2], pe cale potențiomtrică, conductometrică sau prin sinteză.

În continuare, în prezenta lucrare, se urmărește polarografic prin metoda derivată, stabilitatea acidului metawolframic în funcție de pH — la tratarea cu o bază tare —, cât și în funcție de concentrație.

În câteva note [3—6], noi am studiat polarografic formarea și stabilitatea unor izopoliacizi cu molibden și wolfram, cât și comportarea acizilor silico-12 wolframic și fosfo-12 wolframic în funcție de pH și concentrație. Astfel, pe baza datelor experimentale obținute pînă în prezent în acest domeniu, noi conchidem că în timpul reducerii poliacizilor cu molibden și wolfram pe catodul picurător de mercur, se obțin — în funcție de pH și concentrație — mai mult unde polarografice, care corespund fie reducerii parțiale a molibdenului hexavalent sau wolfranului hexavalent din anionii poliacizilor, fie descărcării hidrogenului.

Se menționează că în acest studiu polarografic s-a folosit metoda derivată, care a permis să se obțină unde polarografice distincte și în soluții relativ concentrate, avînd astfel posibilitatea de a examina poliacizii într-un domeniu larg de concentrație — de exemplu  $10^{-1}$ — $10^{-3}$  M în  $WO_3$ .

În fig. 1 sînt prezentate polarogramele obținute pe soluțiile citorva poliacizi cu wolfram, seria 12 și anume pe acizii metawolframic, silico-12 wolframic și fosfo-12 wolframic.

Polarogramele au fost înregistrate pînă la potențialele la care predomină reducerea ionilor de hidrogen disociați<sup>1</sup>.

În tabloul 1 sînt trecute datele caracteristice undelor polarografice prezentate de cei trei poliacizi (fig. 1).

Din polarogramele prezentate în fig. 1 se constată că cei trei poliacizi cu wolfram, cu aceeași structură cristalină, se comportă asemănător în procesul de reducere pe catodul picurător de mercur, prezentînd trei unde polarografice pînă la reducerea ionilor de hidrogen disociați.

<sup>1</sup> Modul de lucru a fost expus în lucrarea „Studiul izopoliwolframaților prin metoda polarografică derivată” [3].

Concentrația acidului metawolframic se exprimă în  $WO_3$ .

Tabelul nr. 1

**Datele caracteristice undelor polarografice ale acizilor metawolframic, silico-12 wolframic și fosfo-12 wolframic.**  
**Concentrația:  $10^{-1}$  M în  $WO_3$**

Poliacidul	$E_{1/2}$ (V)	h (mm) $S = 1/70$
$H_6[H_2W_{12}O_{40}]$ aq]	- 0,52	36
	- 0,72	23
	- 0,98	36
$H_4[SiW_{12}O_{40}]$ aq]	- 0,29	26
	- 0,61	31
$H_3[PW_{12}O_{40}]$ aq]	- 0,92	46
	- 0,12	16
	- 0,38	23
	- 0,94	69

Cele trei unde polarografice prezentate de poliacidii cu wolfram, seria 12, se deosebesc însă de la un poliacid la altul în privința intensității curentilor de difuziune și a potențialelor de semiundă, fapt ce denotă că în soluțiile apoase, la concentrația respectivă, există probabil unele deosebiri de structură între anionii celor trei poliacizi. Deosebiri survenite probabil, în anionii respectivi, în urma proceselor de hidroliză apărute la dizolvarea poliacidizilor în apă — deosebiri mai mult sau mai puțin avansate, în funcție de stabilitatea poliacidizilor respectivi.

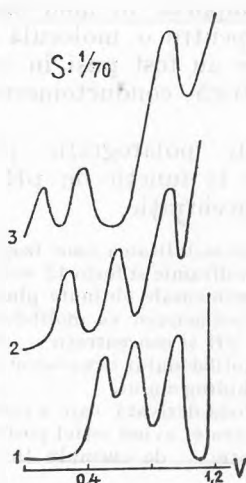


Fig. 1. Polarograme obținute pe soluțiile citorva poliacidizilor cu wolfram, la concentrația  $10^{-1}$  M în  $WO_3$ :

1. acid metawolframic
2. ,, silico-12 wolframic
3. ,, fosfo-12 wolframic

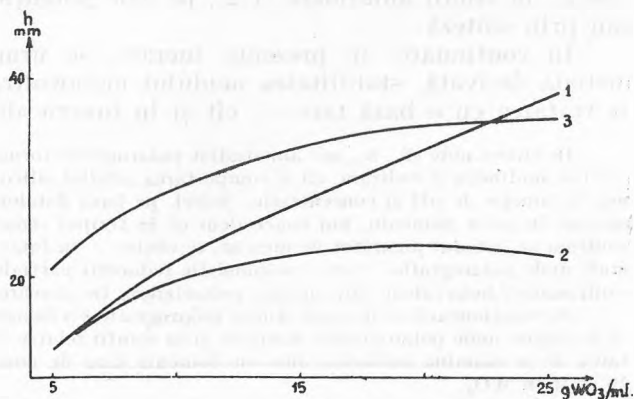


Fig. 2. Dependența, în funcție de concentrație, a înălțimilor undelor polarografice ale acidului metawolframic:

1. pentru prima undă polarografică ( $E_{1/2} - 0,52$  V)
2. ,, a doua ,, ,, ( $E_{1/2} - 0,72$  V)
3. ,, a treia ,, ,, ( $E_{1/2} - 0,98$  V)

Prima dintre cele trei unde polarografice, în care intensitatea curentului de difuziune este proporțională cu concentrația și care — așa cum arată măsurătorile coulombmetrice [5,6] — corespunde reducerii parțiale a wolframului hexavalent din anionii respectivi, este caracteristică poliacidizilor cu wolfram, seria 12.

La următoarele două unde polarografice intensitatea curentului de difuziune nu mai este însă proporțională cu concentrația, procesele devin mai complexe. De fapt, prin măsură-

toșile coulombmetrice [5,6] s-a găsit că începînd cu potențialele ce corespund celei de a doua undă polarografică, pe lângă reducerea wolframului încep să apară și alte procese de reducere electrochimică.

Așadar unda caracteristică și deci cea mai corespunzătoare pentru urmărirea polarografică a stabilității poliacizilor cu wolfram menționați, în funcție de pH și concentrație, este prima lor undă polarografică.

În fig. 2 se arată dependența, în funcție de concentrație, a înălțimilor celor trei unde polarografice cu  $E_{1/2} = 0,52$ ;  $-0,72$  și  $-0,98$  V, ale acidului metawolframic.

Din curbele prezentate în fig. 2 se constată că prima dintre cele trei unde polarografice, cu  $E_{1/2} = 0,52$  V, în care intensitatea curentului de difuziune este proporțională cu concentrația (în domeniul de concentrație: 12 – 25 mg  $WO_3$  ml), este cea mai caracteristică acidului metawolframic – așa cum s-a discutat mai sus. De aceea, se urmărește stabilitatea acidului metawolframic, în funcție de pH și concentrație, în special prin prima undă polarografică.

Acidul metawolframic a fost obținut, în soluție, din sarea corespunzătoare de bariu cu o cantitate echivalentă de acid sulfuric [1].

În tabloul 2 sînt trecute rezultatele obținute la analiza sării de bariu a acidului metawolframic – metawolframatul de bariu.

Tabloul nr. 2

Datele obținute la analiza metawolframatului de bariu –  $Ba [H_2W_{12}O_{40}]$

Compozenții	Ba	$WO_3$	$H_2O$	
			105°C	105 – 700°C
%	11,44	75,71	9,19	3,13
Raportul compozenților	3,00	11,75	18,36	6,26

Se menționează că metawolframatul de bariu uscat la 105°C, absoarbe din aer la temperatura obișnuită o parte din moleculele de apă pierdute în timpul uscării. Deci pierderea și absorbția unei părți din moleculele de apă ale acestei sări, constituie un fenomen reversibil.

În fig. 3 se arată variația pH-ului unei soluții de metawolframat de bariu, la tratare cu acid sulfuric în vederea obținerii acidului metawolframic.

În fig. 4 se prezintă polarogramele obținute pe soluții de aceeași con-

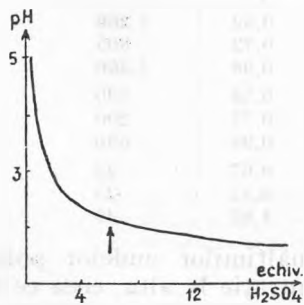


Fig. 3. Variația pH-ului unei soluții de metawolframat de bariu la tratare cu acid sulfuric. Concentrația:  $5 \cdot 10^{-2}$  M în  $WO_3$ .

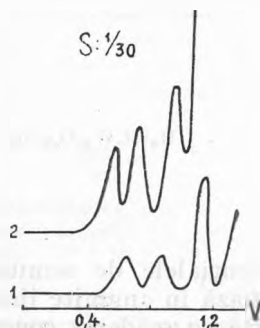


Fig. 4. Polarograme obținute pe două soluții wolframicе, la concentrația  $5 \cdot 10^{-2}$  M în  $WO_3$ :

1. metawolframat de bariu
2. acid metawolframic



centrație,  $5 \cdot 10^{-2}$  M în  $\text{WO}_3$ , de metawolfram de bariu și acid metawolframic.

În tabloul 3 sînt trecute datele caracteristice undelor polarografice prezentate de cei doi poliwolframați.

Tabelul nr. 3

**Datele caracteristice undelor polarografice ale metawolframului de bariu și acidului metawolframic. Concentrația:  $5 \cdot 10^{-2}$  M în  $\text{WO}_3$**

Poliwolframatul	$E_{1/2}$ (V)	h (mm) S = 1/30
$\text{Ba}_3[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \text{ aq}$	- 0,67	16
	- 0,88	12
	- 1,17	42
$\text{H}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \text{ aq}$	- 0,54	29
	- 0,70	29
	- 0,93	46

Potențialele de semiundă și raportul înălțimilor undelor polarografice prezentate de cei doi poliwolframați (fig. 4), diferă în anumite limite, ceea ce denotă unele deosebiri de structură între anionul metawolframic din metawolframatul de bariu, față de cel din acidul metawolframic.

În fig. 5 se prezintă câteva polarograme obținute cu soluții de acid metawolframic de diferite concentrații ( $10^{-1}$ — $10^{-3}$  M în  $\text{WO}_3$ )

În tabloul 4 sînt trecute datele caracteristice undelor polarografice prezentate de acidul metawolframic — la diferite concentrații.

Tabelul nr. 4

**Datele caracteristice undelor polarografice ale acidului metawolframic, la diferite concentrații. Înălțimea undelor polarografice s-a calculat pentru S = 1/2**

Poliacidul	Conc. ( $\text{WO}_3$ )	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$\text{H}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \text{ aq}$	$10^{-1}$ M	- 0,52	1 260
		- 0,72	805
		- 0,98	1 260
	$10^{-2}$ M	- 0,58	190
		- 0,75	200
		- 0,98	630
	$10^{-3}$ M	- 0,67	22
		- 0,87	23
		- 1,07	49

Potențialele de semiundă și raportul înălțimilor undelor polarografice variază în anumite limite, de la o concentrație la alta, ceea ce denotă că o dată cu scăderea concentrației stabilitatea anionului complex se micșorează, avînd loc anumite modificări structurale.

În fig. 6 se arată variația pH-ului unei soluții de acid metawolframic la tratare cu o bază tare, NaOH, în condiții asemănătoare studiului polarografic.

Din curba potențiometrică prezentată în fig. 6 se constată un salt de pH la raportul 6 NaOH:  $H_6[H_2W_{12}O_{40} aq]$ , în acord cu datele din literatură [1].

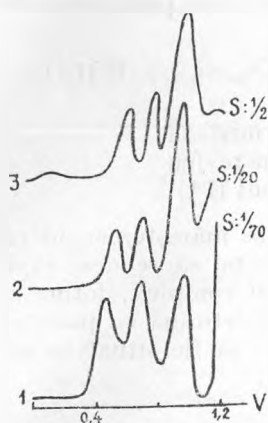


Fig. 5. Polarograme obținute cu soluții de acid metawolframic de diferite concentrații:

1.  $10^{-1}$  M în  $WO_3$
2.  $10^{-2}$  M în  $WO_3$
3.  $10^{-3}$  M în  $WO_3$

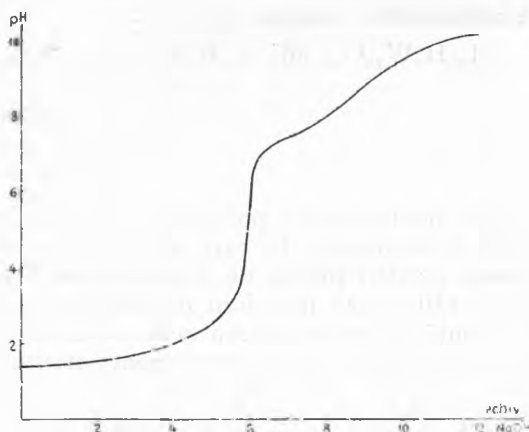


Fig. 6. Variația pH-ului unei soluții de acid metawolframic la tratare cu NaOH. Concentrația:  $10^{-1}$  M în  $WO_3$ .

În fig. 7 se arată variația înălțimii primei unde polarografice, cu  $E_{1/2} = -0,52$  V, a acidului metawolframic — la concentrația  $10^{-1}$  M în  $WO_3$  — în procesul neutralizării și descompunerii sale cu NaOH.

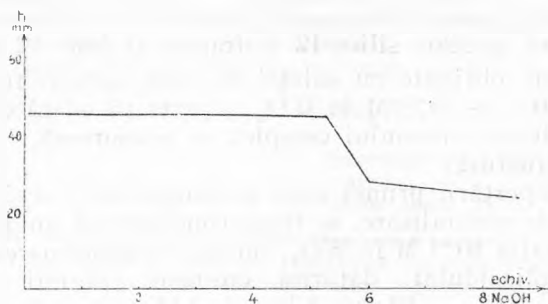
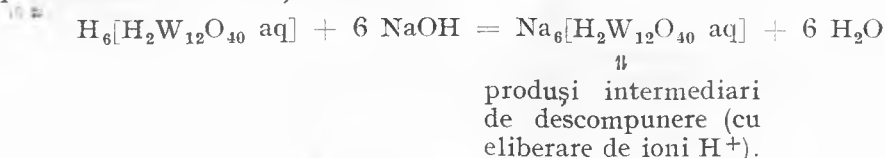


Fig. 7. Variația înălțimii primei unde polarografice, cu  $E_{1/2} = -0,52$  V, a acidului metawolframic, în procesul neutralizării cu NaOH. Concentrația:  $10^{-1}$  M în  $WO_3$ .

Din curba prezentată în fig. 7 rezultă că înălțimea primei unde polarografice — caracteristică anionului acidului metawolframic, forma saturată — rămâne constantă în procesul neutralizării pînă între rapoartele 5–6NaOH:  $H_6[H_2W_{12}O_{40} aq]$ , cînd se micșorează considerabil, indicînd, în acest moment, o scădere a concentrației anionului complex, forma saturată.

Așadar, în procesul neutralizării, anionul acidului metawolframic la concentrația  $10^{-1}$  M în  $WO_3$ , suferă o transformare accentuată între 5–6 moli de bază pentru un mol de poliacid. Procesul s-ar putea reprezenta prin următoarea ecuație chimică:



Prin neutralizarea poliacidului pH-ul soluției se mărește considerabil, trecînd în domeniul în care anionul respectiv începe să se descompună. În urma acestui proces de transformare a anionului complex, forma saturată, se eliberează însă ioni de hidrogen, ceea ce determină ca punctul de echivalență la neutralizarea acidului metawolframic să fie situat în mediu acid — așa cum se vede pe curba potențimetrică.

### CONCLUZII

Acidul metawolframic se reduce pe catodul picurător de mercur, prezentînd mai mult unde polarografice.

Prima dintre aceste unde polarografice — caracteristică anionului acidului metawolframic, forma saturată — corespunde unui proces omogen și anume reducerii parțiale a wolframului hexavalent din anion la wolfram pentavalent (în albastru de wolfram).

În cazul celorlalte unde polarografice procesele devin mai complexe.

Acidul metawolframic se comportă, în timpul reducerii pe catodul picurător de mercur, asemănător altor poliacizi cu wolfram din seria 12 și anume asemănător acizilor silico-12 wolframic și fosfo-12 wolframic.

Polarogramele obținute cu soluții de acid metawolframic de diferite concentrații —  $10^{-1}$  —  $10^{-3}$  M în  $WO_3$  — arată că odată cu scăderea concentrației stabilitatea anionului complex se micșorează, avînd loc unele modificări de structură.

Pe baza comportării primei unde polarografice a acidului metawolframic în procesul de neutralizare, se trage concluzia că anionul acestui poliacid, la concentrația  $10^{-1}$  M în  $WO_3$ , suferă o transformare accentuată după neutralizarea poliacidului, datorită creșterii pH-ului soluției — transformare în urma căreia se eliberează ioni de hidrogen.

În concluzie, prin metoda polarografică s-a urmărit direct — prin unda polarografică caracteristică — comportarea anionului acidului metawolframic la tratarea acestuia cu NaOH, cînd s-a constatat că în timpul neutralizării celui de al șaselea ion de hidrogen al poliacidului încep transformări în anionul complex.

## BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan și C. Liteanu, „Bul. Soc. Științe Cluj”, **10**, 211 (1948).
2. R. Ripan și C. Pristavu, „Acta chim. Acad. Sci. Hung.”, **16**, 83 (1958).
3. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie Cluj”, **1**, 7, (1960).
4. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie Cluj”, **1**, 21, (1960).
5. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie Cluj”, (sub tipar).
6. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie Cluj” (sub tipar).

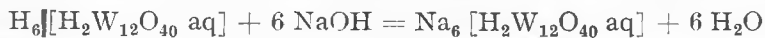
ПОЛАРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ  
(Краткое содержание)

Метавольфрамовая кислота, равно как и другие поликислоты с вольфрамом, например, 12-кремневольфрамовая и 12-фосфорновольфрамовая кислоты отличаются большим числом поларографических волн во время восстановления на капаящем ртутном катоде. Первая из этих волн, соответствующая частичному восстановлению шестивалентного вольфрамового аниона до пентавалентного вольфрама, присуща аниону метавольфрамовой кислоты насыщенной формы.

Поларограммы, полученные с растворами метавольфрамовой кислоты различных концентраций ( $10^{-1}$ — $10^{-3}$ М в  $WO_3$ ), показывают, что одновременно с снижением концентрации стабильность комплексного аниона уменьшается, причем имеют место некоторые структуральные изменения.

Высота первой поларографической волны метавольфрамовой кислоты остается неизменной в процессе нейтрализации вплоть до отношений 5—6 NaOH :  $H_6[H_2W_{12}O_{40}aq]$ , когда она значительно уменьшается, что указывает на снижение концентрации аниона (насыщенной формы) этой поликислоты.

Таким образом, в процессе нейтрализации метавольфрамовой кислоты при концентрации  $10^{-1}$ М в  $WO_3$  соответствующий анион претерпевает сильно выраженное превращение в пределах от 5 до 6 основных молей на 1 поликислотный моль. Данный процесс может быть выражен в следующем химическом уравнении:



промежуточные продукты  
распада (с освобождением ионов  $H^+$ ).

В результате нейтрализации метавольфрамовой кислоты рН раствора значительно возрастает, переходя в область, в которой соответствующий анион начинает распадаться — с одновременным освобождением анионов водорода.

## ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE DE L'ACIDE MÉTAWOLFRAMIQUE

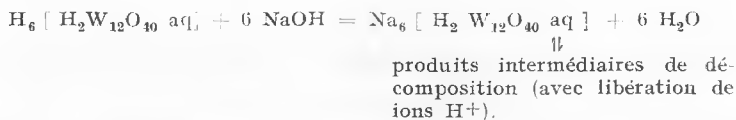
(Résumé)

L'acide métawolframique, comme d'autres polyacides à wolfram — par exemple les acides silico-12 wolframique et phospho-12 wolframique —, présente durant la réduction sur la cathode-égouttoir de mercure plusieurs ondes polarographiques. La première d'entre elles qui correspond à la réduction partielle du wolfram hexavalent de l'anion à du wolfram pentavalent, est caractéristique de l'anion de l'acide métawolframique, forme saturée.

Les polarogrammes obtenus avec des solutions d'acide métawolframique de différentes concentrations ( $10^{-1}$  —  $10^{-3}$  M dans  $WO_3$ ), montrent qu'avec la décroissance de concentration la stabilité de l'anion complexe diminue et qu'il se produit certaines modifications de structure.

La hauteur de la première onde polarographique de l'acide métawolframique demeure constante dans le processus de neutralisation, jusqu'entre les rapports 5—6NaOH:  $H_6[H_2W_{12}O_{40}aq]$ , intervalle où elle s'abaisse considérablement, ce qui révèle une diminution de concentration de l'anion — forme saturée — de ce polyacide.

Ainsi donc, dans le processus de neutralisation de l'acide métawolframique à la concentration  $10^{-1}$  M dans  $WO_3$ , l'anion respectif subit une transformation accentuée entre 5 et 6 mols de base pour un mol de polyacide. Le processus pourrait être représenté par l'équation chimique suivante:



Par suite de la neutralisation de l'acide métawolframique le pH de la solution augmente considérablement, passant dans le domaine où l'anion respectif commence à se décomposer — avec libération des ions d'hydrogène.

# PERIODAȚI NOI CROM(III)- ȘI COBALT(III)-AMINICI (VI)

de

Acad. R. BIPAN, I. SOOS și CS. VÁRHELYI

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

Cationii complecși crom-(III)-aminici au factori energetici (rază termochimică, sarcină etc.) aproape identici cu cei ai cobalt-(III)-aminilor. Datorită acestui fapt, s-ar putea obține prin reacții de dublu schimb în mod analog cu sinteza periodaților cobalt-(III)-aminici, o serie de metaperiodați, dimezoperiodați, eventual și paraperiodați crom-(III)-aminici nedescrși în literatură.

Formarea acestor săruri însă este influențată de pH-ul soluției, de echilibrele de hidratare și de procesele oxido-reducătoare în sistemele: săruri crom-(III)-aminice -  $H_5JO_6 - H_2O$ , după cum am remarcat într-o comunicare preliminară [1].

Studiind interacțiunea acidului periodic cu diferite săruri complexe crom-(III)-aminice- mai ales în soluții neutre sau alcaline—, am obținut câțiva metaperiodați și dimezoperiodați din seriile hexammin-, monoacido-pentammin- și diacido-tetrammin-cromic.

În mediu acid în general soluția reactivilor devine galbenă din cauza formării ionului  $CrO_4^{--}$ .

În prima parte a lucrării am descris câțiva periodați crom-(III)-aminici.

În partea a doua s-au descris și cinci periodați noi cobalt-(III)-aminici.

În afară de sinteza și analiza chimică se dau date cristalografice, termogravimetrice și de solubilitate referitoare la combinațiile de mai jos:

1.  $[Cr(NH_3)_5 H_2O] HJ_2O_9 \cdot 3 H_2O$ .
2.  $[Cr(NH_3)_5 Cl]_2 J_2O_9 \cdot 3H_2O$ .
3.  $[Cr(NH_3)_5 Cl] (JO_4)_2$ .
4.  $[Cr(NH_3)_5 Br] (JO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .
5.  $[Cr(NH_3)_5 SCN]_2 J_2O_9 \cdot 8H_2O$ .
6. cis-  $[Cr(en)_2 Cl_2] JO_4$ .
7. trans-  $[Cr(en)_2 (SCN)_2] JO_4$ .
8.  $[Co(NH_3)_6]_4 (J_2O_9)_3$ .
9.  $[Co(NH_3)_5 H_2O]_4 (J_2O_9)_3$ .

10.  $[\text{Co}(\text{en})_3]_4 (\text{J}_2\text{O}_9)_3$ .  
 11.  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]_4 (\text{J}_2\text{O}_9)_3$ .  
 12.  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl NO}_2] \text{JO}_4$ .

Proprietățile chimice ale acestor substanțe sînt asemănătoare celor descrise în comunicările anterioare [2,3,4].

Datele cristalografice referitoare la culoarea, forma, extincția, clivajele, dimensiunile, culoarea de birefringență au fost determinate cu microscop polarizant.

Sistemele cristaline nu s-au putut determina din cauza dimensiunilor mici ale cristalelor.

### I.

1.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}] \text{HJ}_2\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (608,06).

Preparare. Se amestecă într-un mojar de porțelan 2,5 g  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  și 10 ml apă cu  $\text{Ag}_2\text{O}$  umed, preparat din 7 g  $\text{AgNO}_3$  [5].

Soluția roșie se pune la gheață și după răcire se amestecă cu o soluție rece (0°C) de  $\text{H}_5\text{JO}_6$ . (7–8 g  $\text{H}_5\text{JO}_6$  în 80 ml de apă).

În scurt timp precipită o substanță microcristalină de culoare roză. Se filtrează imediat se spală de 3–4 ori cu câte 5–10 ml de apă, apoi cu alcool și cu eter, la urmă se usucă la aer liber. Culoarea substanței devine galbenă-roză.

Randament: 2,0 g (32%).

Analiză. Calc.	$\text{NH}_3$ ... 14,00 ... J ... 41,74
Găsit	$\text{NH}_3$ ... 13,50 ... J ... 41,83

**Proprietăți.** Cristalele se dizolvă în acizi minerali diluați. Culoarea soluției devine treptat galbenă din cauza formării  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Solubilitate la 22° C 1.  $10^{-3}$  moli lit. Din termograma nr. 1. reiese că substanța pierde 2 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  pînă la 130° și se descompune brusc la 180° C (termograma nr. 1).

2.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]_2 \text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (398,6).

Preparare. Se dizolvă 2,5 g  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  (6) în 200 ml de apă slab acidulată cu câteva picături de acid sulfuric diluat și se amestecă cu o soluție alcalină de  $\text{KJO}_4$ . (4,6 g  $\text{KJO}_4$  și 2 g  $\text{KOH}$  în 50 ml de apă.)

În scurt timp se separă un precipitat voluminos, amorf, de culoare roșie, care se transformă în 5 minute într-o substanță cristalină strălucitoare.

După 6–8 minute se filtrează, se spală de 3 ori cu câte 10 ml de apă și se usucă la aer.

Randament: 2,5 g (62%).

Observație. Dacă nu separăm rapid cristalele de soluție mămă alcalină, substanța se descompune cu degajare de  $\text{NH}_3$ , formînd  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Analiză. Calc.	Cr. ... 13,05. ... $\text{NH}_3$ . ... 21,36. ... J. ... 31,84
Găsit	Cr. ... 12,90. ... $\text{NH}_3$ . ... 21,25. ... J. ... 31,00

**Proprietăți.** Solubilitate la 22°C: 0,58 g/lit., adică  $1,45 \cdot 10^{-3}$  moli/lit. Din termograma nr. 2 reiese că substanța este stabilă pînă la 150° și se descompune treptat. O descompunere mai considerabilă se observă la 220°. **Date cristalografice** Cristale de formă solzoasă, tabulară, netransparente, sub microscop de culoare brună-neagră.

(Fotografia microscopică nr. 1, termograma nr. 2.)

3.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] (\text{JO}_4)_2$ . (554,5).

Preparare. Se dizolvă 2,5 g  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  în 200 ml de apă slab acidulată și se adaugă 5 g  $\text{Na}_2\text{JO}_4$  cristalin.

În scurt timp precipită o substanță microcristalină, de culoare roșie. Se filtrează după 5 minute, se spală cu puțină apă și se usucă la aer.

Randament: 2,8 g (50%).

Analiză. Calc. Cr... 9,49...  $\text{NH}_3$ ... 15,36... J... 45,78

Găsit Cr... 9,70...  $\text{NH}_3$ ... 15,45... J... 45,92

**Proprietăți.** Solubilitate la 22°: 5,6 g/lit, adică  $1,02 \cdot 10^{-2}$  moli/lit. Din diagrama TG nr. 3 reiese faptul că substanța nu conține apă de cristalizare și se descompune foarte violent la 128°C.

**Date cristalografice.** Ace și prisme scurte formînd agregate. Culoarea sub microscop galbenă-violetă cu contur pronunțat violet. Culoare de birefrință slabă. Extincție dreaptă. Clivaje nu se observă. Mărime: lungime: 0,05 mm, lățime: 0,01-0,05 mm. Sistemul cristalin probabil rhombic. (Fotografia microscopică nr. 2 termograma nr. 3).

4.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}] (\text{JO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (652,9)$ .

Preparare. Se dizolvă 6 g  $\text{H}_5\text{JO}_6$  în 50-60 ml de apă, se adaugă NaOH pînă la pH = 3-4 și se amestecă cu 1,2 g  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}] \text{Br}_2 [7]$  în 150 ml de apă.

După o agitare de 5 minute se separă cristale strălucitoare, se spală cu apă și se usucă la aer.

Randament: 1,15 g (55%).

Analiză. Calc.  $\text{NH}_3$ ... 13,03... J... 38,87

Găsit  $\text{NH}_3$ ... 13,00... J... 38,80

**Proprietăți.** Solubilitate la 22°:  $1 \cdot 10^{-3}$  moli/lit. Din termograma nr. 4 reiese că substanța se descompune foarte violent la 105°C înainte de a elimina moleculele de apă de cristalizare.

**Date cristalografice.** Lame transparente octaedrice. izotrope. Formează agregate cristaline. Diametrul agregatelor: 0,1-0,2 mm. Clivaje, extincție nu se observă.

(termograma nr. 4.)

5.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]_2 \text{J}_2\text{O}_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ .

Preparare. Se dizolvă 1 g  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}] (\text{NO}_3)_2 (8)$  în 120-140 ml de apă și se adaugă 2 g  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{pH}$ -ul soluției este egal cu 9. După 10-15 minute se filtrează cristalele strălucitoare formate. Se spală cu apă și se usucă la aer.

Randament: 0,75 g (48%).

Analiză. Calc.  $\text{NH}_3$ ... 18,26... J... 27,22

Găsit  $\text{NH}_3$ ... 18,35... J... 27,00

**Proprietăți.** Solubilitate la 22°:  $1 \cdot 10^{-3}$  moli lit. Din termograma nr. 5 reiese că substanța se deshidratează începînd de la 80°C. Pierderea în greutate la 150° corespunde eliminării a 8 molecule de apă. La 178° substanța se descompune prin degajare de apă, amoniac, iod.

**Date cristalografice.** Cristalele galbene sub microscop sînt transparente, aproape incolore. Culoare de birefrință foarte ridicată. Formează prisme lungi, subțiri. Mărime: lățime: 0,05-0,1 mm, lungime 0,1-1,0 mm. Extincție dreaptă, clivaje nu se observă.

(Fotografia microscopică nr. 3/termograma nr. 5.)

6. *cis*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \text{JO}_4 (433,8)$ .



Preparare. Se dizolvă 5,6 g  $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$  Cl [9] în 300 ml de apă și se adaugă o soluție de acid periodic (11,5 g  $\text{H}_5\text{J}_2\text{O}_6$  în 60 ml de apă). După o agitare de 5–10 minute se separă cristale strălucitoare de culoare violetă.

Randament: 3,35 g (39%).

Analiză. Calc. Cr. . . 11,98 . . . J. . . 29,15

Găsit Cr. . . 11,85 . . . J. . . 29,70

**Proprietăți.** Solubilitate la 22° C:  $10^{-3}$  moli/lit.

Termograma nr. 6 arată că substanța nu conține apă de cristalizare și se descompune violent la 188°C.

**Date cristalografice.** Prisme subțiri și scurte. Dimensiuni: lățime: 0,1–0,4 mm, lungime: 0,5–1,0 mm. Culoare de birefringență ridicată. Extincție dreaptă. Clivaje bune, longitudinale, rareori și transversale.

(Fotograf a microscopică Nr. 4–5. Termograma Nr. 6).

7. *trans-}[\text{Cr}(\text{en})\_2(\text{SCN})\_2]  $\text{JO}_4$  (479,1).*

Preparare. Se dizolvă 0,5 g  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$  Cl [10] în 25 ml de apă și se adaugă 2 g  $\text{H}_5\text{J}_2\text{O}_6$  în 40 ml de apă neutralizat cu NaOH pînă la  $\text{P}_H = 4$ .

În 15–20 minute se separă cristale de culoare galbenă.

Se spală cu apă și se usucă la aer.

Randament: 0,35 g (48%).

Analiză. Calc. Cr. . . 10,85 . . . J. . . 26,49

Găsit Cr. . . 11,00 . . . J. . . 27,00

**Proprietăți.** Este o substanță explosivă. Se descompune în jurul temperaturii de 100–120° prin detonație. Solubilitate la 22°C:  $10^{-3}$  moli/lit

**Date cristalografice.** Grăunțe neregulate, colțuroase, triunghiulare formînd agregate. Diametrul grăunțelor: 0,3–0,4 mm. Extincție diferită. Crăpături neregulate.

## II.

8.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4 (\text{J}_2\text{O}_9)_3$ . (1838).

Preparare. Se dizolvă 2,7 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  în 200 ml de apă, se încălzește pînă la 90° și se adaugă o soluție alcalină de  $\text{KJ}_2\text{O}_4$ . (4,6 g  $\text{KJ}_2\text{O}_4$  și 2,0 g KOH în 100 ml de apă.)

Precipită instantaneu o substanță voluminoasă, microcristalină de culoare portocalie. Se pune pe o baie de apă timp de 15–20 minute, apoi se filtrează și se spală de mai multe ori cu apă caldă.

Se usucă în aer liber timp de 5–7 zile, iar la urmă pe o placă de porțelan poros.

Randament: 4,5 g (95%).

Substanța uscată în aer liber conține circa 15% apă higroscopică.

Analiză. Calc. Co. . . 12,85 . . .  $\text{NH}_3$ . . . 22,23 . . . J. . . 41,40

Găsit Co. . . 12,60 . . .  $\text{NH}_3$ . . . 21,90 . . . J. . . 40,80

**Proprietăți.** Este o substanță foarte greu solubilă. Solubilitate la 22°C  $1,25 \cdot 10^{-5}$  moli/lit. Termograma nr. 7. arată că substanța pierde pînă pe 15% apă higroscopică pînă la 150° și se descompune violent la 194°.

**Date cristalografice.** Agregate de cristale foarte mici, cu diametrul: 0,001–0,002 mm.

(Termograma nr. 7)

9.  $[\text{Co}(\text{en})_3]_4 (\text{J}_2\text{O}_9)_3$ . (2149).

Preparare. Se dizolvă 4,25 g  $[\text{Co}(\text{en})_3] \text{Cl}_3$  în 400 ml de apă, se încălzește pînă la 90°C și se adaugă o soluție alcalină de  $\text{KJ}_2\text{O}_4$  (4,6 g  $\text{KJ}_2\text{O}_4$  și 2,0 g KOH în 100 ml de apă).

Precipită instantaneu o substanță voluminoasă, microcristalină de culoare galbenă deschisă. Se pune pe o baie de apă timp de 15–20 minute, apoi se filtrează și se prelucrează precipitatul în mod analog cu substanța nr. 8.

Randament: 5,7 g (90–95%).

Substanța uscată în aer liber conține circa 15% apă higroscopică.

Analiză: Calc. Co. . . 10,97 . . . J. . . 35,43

Găsit Co. . . 10,70 . . . J. . . 34,90

**Proprietăți.** Substanță foarte greu solubilă în apă. Solubilitate la 22° C. 14,8. 10<sup>-5</sup> moli/lit. Termograma nr. 8 arată că substanța pierde treptat apă higroscopică și se descompune violent la 120° C.

**Date cristalografice.** Agregate aciculare foarte subțiri. Dimensiuni: lățime: 0,001 mm, lungime 0,05 mm, Polichroism nu are.

(Termograma nr. 8.)

### 10. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>4</sub> (J<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)<sub>3</sub>. (1841).

Dacă se amestecă o soluție de [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sau [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O] (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> cu amoniac, iar apoi cu periodat de amoniu, se obține un precipitat voluminos, microcristalin. Intrebuițind K<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub> sau KJO<sub>4</sub> dizolvat în KOH în locul periodatului de amoniu se ajunge la același rezultat.

Preparare. Se dizolvă 3,3 g [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O] (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> în 200 ml de apă și se adaugă o soluție alcalină de KJO<sub>4</sub> (4,6 g KJO<sub>4</sub> și 2,0 g KOH în 100 ml de apă).

Se formează instantaneu un precipitat microcristalin, voluminos de culoare roză. Se pune pe o baie de apă timp de 15–20 minute, apoi se filtrează, și se prelucrează precipitatul în mod analog cu substanța nr. 8.

Randament: 3,6 g (80%).

Substanța uscată în aer liber conține circa 15% apă higroscopică.

Analiză: Calc. Co. . . 11,52 . . . NH<sub>3</sub>. . . 16,63 . . . J. . . 37,22

Găsit Co. . . 11,74 . . . NH<sub>3</sub>. . . 16,30 . . . J. . . 36,70

**Proprietăți.** Substanță greu solubilă în apă. Solubilitate la 22° C: 0,46. 10<sup>-4</sup> moli lit. Din termograma nr. 9 reiese că substanța, între 100–160 C, pierde în cantitativ din greutate și se descompune violent la 196°.

**Date cristalografice.** Agregate aci ulare foarte subțiri. dimensiuni: diametre: 0,001–0,005 mm. (Termograma nr. 9.)

### 11. *trans*[Co(en)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (J<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (2045).

Metoda de preparare a acestei combinații este analoagă cu sinteza periodaților nr. 8, 9 și 10.

Din 3,2 g *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] Cl<sub>3</sub> [11] în 200 ml de apă și din 4,6 g KJO<sub>4</sub> în 100 ml de KOH 0,5 n se obține 3,3 g substanță galbenă deschisă, voluminoasă, microcristalină. Substanța uscată în aer liber conține circa 15% apă higroscopică.

Analiză: Calc. Co. . . 11,52 . . . NH<sub>3</sub>. . . 6,66 . . . J. . . 37,23

Găsit Co. . . 11,41 . . . NH<sub>3</sub>. . . 6,50 . . . J. . . 37,60

**Proprietăți.** Substanță foarte greu solubilă. Solubilitate la 22°C 3,74. 10<sup>-5</sup> moli lit. Din termograma nr. 10 reiese faptul, că pierderea apei higroscopice începe la 60°. Intre 110–117°C se observă o pierdere în greutate mai rapidă. La 220. subst nța se descompune violent prin degajare de iod, amoniac, apă și etilendiamină.

**Observație.** Combinațiile nr. 8, 9, 10 și 11 se formează instantaneu, sînt foarte greu solubile și din această cauză se pare că pot fi întrebuițate pentru separarea ionului J<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>-4</sup> dintr-un amestec de anioni în soluții alcaline.

### 12. *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>ClNO<sub>2</sub>]JO<sub>4</sub> (4°C, 4).

Substanța aceasta a fost obținută recent și de N. I. L o b a n o v [12] pe o altă cale. Afară de sinteza și analiza chimică noi am completat datele fizico-chimice ale acestei combinații cu măsurători de solubilitate, date cristalografice, etc.

Preparare. Se dizolvă 2 g trans-[Co(en)<sub>2</sub>Cl NO<sub>2</sub>] NO<sub>3</sub> [13] în 80 ml de apă și se adaugă 4,5 g H<sub>5</sub>J<sub>2</sub>O<sub>6</sub> în 50 ml de apă, neutralizat cu NaOH pînă la P<sub>H</sub> = 4.

După 5–6 ore se filtrează cristalele de culoare portocalie.

Randament: 0,5 g (18%).

Analiză. Calc. Co. . . 13,08 . . . J. . . 28,17

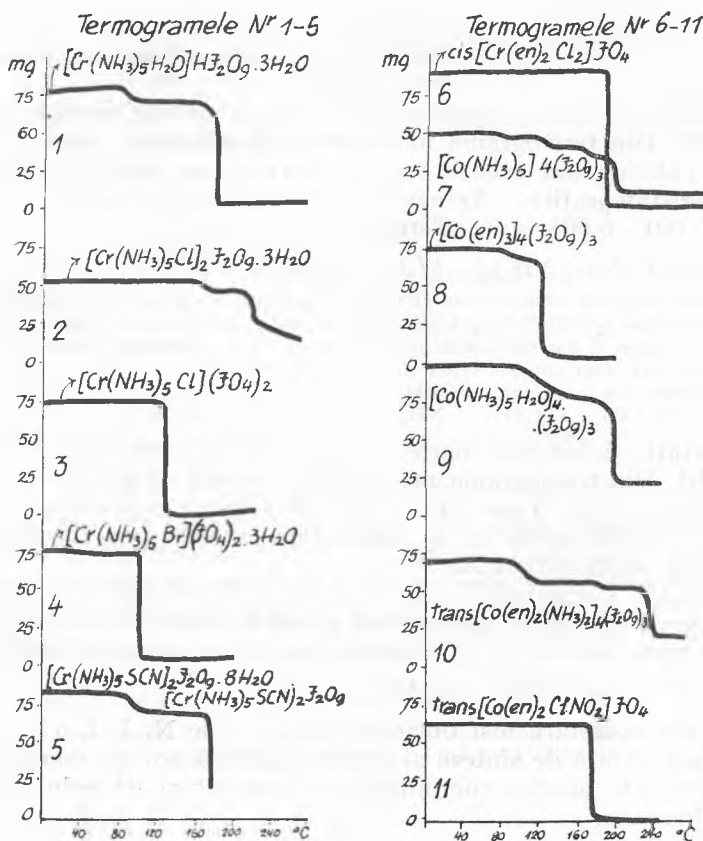
Găsit Co. . . 13,15 . . . J. . . 28,26

**Proprietăți.** Substanță solubilă în apă. Solubilitate la 22°C 10<sup>-2</sup> moli lit. Termograma nr. 11 arată că substanța nu conține apă de cristalizare și se descompune prin explozie la 172°C.

**Date cristalografice.** Cristale transparente cu nuanță galbenă. Culoare de birefrință puțin ridicată. Forma: prisme cu fețe de piramidă. Clivaje longitudinale. Extincție oblică: 38°. Mărime: lățime: 0,05–0,2 mm, lungime: 0,3–0,9 mm.

(Fotografia microscopică nr. 6, termograma nr. 11.)

Din soluția sărurilor cis-[Co(en)<sub>2</sub>Cl SCN] NO<sub>3</sub> și trans-[Co(en)<sub>2</sub>Cl SCN] NO<sub>3</sub> nu am obținut periodați prin reacții de dublu schimb nici cu acid periodic la p<sup>H</sup> = 1,4 și 11 și nici cu o soluție de K<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.



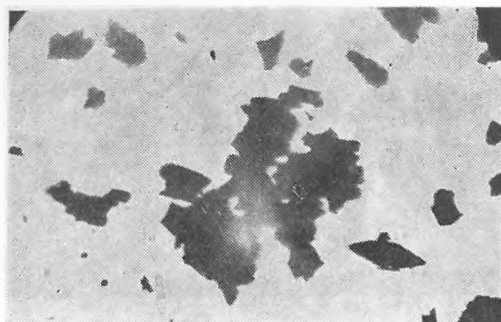


Foto 1.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (16 x)

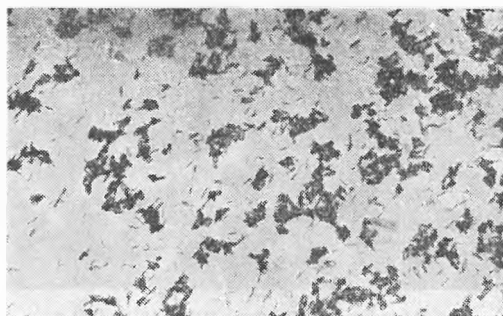


Foto 2.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{JO}_4)_2$  (66 x)

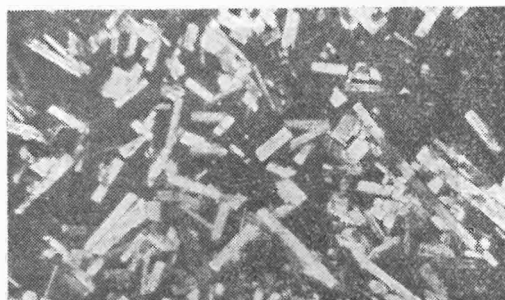


Foto 3.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (250 x)  
(Cu Nicoli încrucișați)



Foto 4. cis- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{JO}_4$  (150 x)



Foto 5. cis- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{JO}_4$  (150 x)  
(cu Nicolii încrucișați)



Foto 6. trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClNO}_2]\text{JO}_4$  (120 x)  
(cu Nicolii încrucișați)

## CONCLUZII

Studiind în continuare interacțiunea acidului periodic și a periodaților la diferite valori de  $p^H$  cu cationii complecși cobalt-(III)- și crom-(III)-aminici, s-au obținut o serie de meta- și dimezoperiodați de tipurile hexamminic, monoacido-pentamminic și diacido-tetramminic.

S-a constatat că mediul alcalin favorizează formarea ionilor de  $J_2O_9^{-4}$  și a dimezoperiodaților hexammin-cobaltici.

Din cauza numărului restrâns al periodaților crom-(III)-aminici nu putem trage concluzii generale asupra formării lor, în momentul de față.

## BIBLIOGRAFIE

1. I. Soos, Cs. Várhelyi, „Studia Univ. Babeş-Bolyai. Chemia“ (2) V. 95 (1960).
2. R. Ripan, Cs. Várhelyi, „Studii cerc. chimie (Cluj)“, 10. 43 (1959).
3. Cs. Várhelyi, E. Kékedy, A. Götz, „Studii cerc. chimie (Cluj)“ 10, 251 (1959).
4. Cs. Várhelyi, M. Kézsmárky, E. Borovszky, „Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia“ (2) IV, 47 (1959).
5. H. Christensen, „J. prakt. Chem.“ (2) 23. 27 (1881).
6. S. M. Jørgensen, „J. prakt. Chem.“ (2) 20, 107 (1879).
7. S. M. Jørgensen, „J. prakt. Chem.“ (2) 20, 126 (1879).
8. A. Werner, Holban, „Ber. dtsh. chem. Ges.“ 39. 2669 (1906).
9. P. Pfeiffer, H. Koch, „Ber. dtsh. chem. Ges.“ 37, 4227 (1904).
10. P. Pfeiffer, „Z. anorg. allg. Chem.“ 29 113 (1901).
11. J. Baylar, H Work, „J. Amer. Chem. Soc.“ 67, 176 (1915).
12. N. I. Lobanov, „Jurn. neorg. chim.“ 5, 565 (1960).
13. A. Werner, „Liebig's Ann. Chem.“ 386. 1, (1912).

## НОВЫЕ ХРОМ(III) - И КОБАЛЬТ(III)-АМИНОВЫЕ ПЕРИОДАТЫ (VI)

(Краткое содержание)

Описывается ряд реакций двойного обмена в растворах между хроми-(III)- и кобальт-(III)-аминовыми солями гексамминового, моноацидо-пентаминового и диацидо-тетрааминового типа и между паранидной кислотой при  $p^H = 1,4$ , и 12, или  $NaJO_4$ , или  $K_2J_2O_9$ . Установлено, что щелочная среда способствует образованию гексаминкобальтовых dimezoperiodатов.

Вследствие незначительного числа хроми-(III)-аминовых периодатов нельзя прийти к общим выводам относительно образования их в данное время.

Приводятся синтез, химический и термогравиметрический анализы, результаты кристаллографического исследования, а также определение растворимости следующих новых соединений:

- 1)  $[Cr(NH_3)_5H_2O]HJ_2O_9 \cdot 3H_2O$
- 2)  $[Cr(NH_3)_5Cl]_2J_2O_9 \cdot 3H_2O$
- 3)  $[Cr(NH_3)_5Cl]JO_4$
- 4)  $[Cr(NH_3)_5Br](JO_4)_2 \cdot 3H_2O$
- 5)  $[Cr(NH_3)_5SCN]_2J_2O_9 \cdot 8H_2O$
- 6) cis-  $[Cr(en)_2Cl_2] \cdot JO_4$
- 7) trans-  $[Cr(en)_2(SCN)_2] \cdot JO_4$
- 8)  $[Co(NH_3)_6]_4(J_2O_9)_3$
- 9)  $[Co(NH_3)_5H_2O]_4(J_2O_9)_3$
- 10)  $[Co(en)_3]_4(J_2O_9)_3$
- 11) trans-  $[Co(en)_2(NH_3)_2]_4(J_2O_9)_3$
- 12) trans-  $[Co(en)_2ClNO_2]JO_4$

## PERIODATES NOUVEAUX DE CHROME(III)- ET COBALT(III)-AMINIQUES (VI)

(R é s u m é)

Les auteurs décrivent dans leur travail une série de réactions d'échange double dans les solutions entre des sels de chrome-(III) -et cobalt-(III)-aminique de type hexaminique, monoacido-pentaminique et diacidotétraminique, et d'autre part l'acide paraperiodique de  $\text{pH} = 1,4$  et  $12$ , respectivement  $\text{NaJO}_4$ , ou  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ .

On a constaté que le milieu alcalin favorise la formation des dimésoperiodates hexamine-cobaltiques.

En raison du nombre réduit des periodates de chrome- (III) -aminiques, nous ne pouvons pas tirer pour le moment des conclusions générales sur leur formation.

Le présent travail décrit la synthèse, l'analyse chimique, l'analyse thermogravimétrique, l'étude cristallographique et la détermination de la solubilité des combinaisons nouvelles suivantes:

1.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}] \text{HJ}_2\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
2.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2 \text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
3.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] (\text{JO}_4)_2$
4.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Br}] (\text{JO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
5.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{SCN}]_2 \text{J}_2\text{O}_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
6. cis-  $[\text{Cr}(\text{en})_2 \text{Cl}_2] \text{JO}_4$
7. trans-  $[\text{Cr}(\text{en})_2 (\text{SCN})_2] \text{JO}_4$
8.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4 (\text{J}_2\text{O}_9)_3$
9.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}]_4 (\text{J}_2\text{O}_9)_3$
10.  $[\text{Co}(\text{en})_3]_4 (\text{J}_2\text{O}_9)_3$
11. trans-  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]_4 (\text{J}_2\text{O}_9)_3$
12. trans-  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClNO}_2] \text{JO}_4$

# UTILIZAREA HEXAMETAFOSFATULUI DE SODIU LA SEPARAREA CANTITATIVĂ A ELEMENTELOR BIVALENTE ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ) ÎN PREZENȚA ELEMENTELOR TRIVALENTE ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ )

de

Acad. R. RIPAN și C. STANISAV

Continuînd studiul formării hexametafosfaților solubili în soluție apoasă [1], cît și studiul stabilității diferiților hexametafosfați, am ajuns la o serie de rezultate noi care ne-au arătat o stabilitate diferită a hexametafosfaților metalelor trivalente, mai mare față de acelea a metalelor grele bivalente: Cu, Zn, Co, Ni.

În studiul de față prezentăm rezultatele obținute în această problemă și condițiile de separare a elementelor trivalente, de acelea bivalente cînd se găsesc în amestec.

Aceste probleme apar la analiza minereurilor de cupru, zinc, cobalt și nichel, minereuri care conțin fier și aluminiu. Dozarea și separarea cuprului de fier și aluminiu devine o problemă dificilă, în cazul cînd aceste minereuri conțin cantități mari de fier sau aluminiu alături de cantități mici de cupru.

Datorită importanței mari ce o prezintă separarea elementelor bivalente de cele trivalente pentru analiza minereurilor, în literatura chimică se cunosc multe procedee.

În anul 1936 G. S p a c u și C. G. M a c a r o v i c i [2] au arătat că se pot doza simultan cobaltul și nichelul în prezența ionilor de fier și au împărțit aceste metode în două mari categorii:

Din prima categorie fac parte metodele care separă întii elementele trivalente prin precipitare, iar elementele bivalente sînt menținute în soluție sub formă de combinații solubile.

Din a doua categorie fac parte metodele care separă mai întii elementele bivalente prin precipitarea lor cu anumiți reactivi, iar elementele trivalente rămîn în soluție sub formă de complecși solubili.

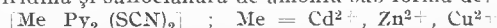
Prof. P. S p a c u [3] separă prima dată fierul prin precipitarea lui cu piridină sub formă de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , iar cuprul, cobaltul și nichelul rămîn în soluție sub formă de complecși solubili. Pentru a evita pierderile în cupru, cobalt sau nichel care sînt adsorbiți de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , autorul recomandă dizolvarea  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  în puțin HCl și reprecipitarea fierului cu piridină. După filtrarea  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , se adaugă în soluție  $\text{NH}_4\text{SCN}$  solidă, cînd precipită elementele bivalente, după metoda indicată de G. S p a c u și I. D i c k [4].

În anul 1936 O s t r o u m o v publică o metodă de separare a fierului, aluminiului și cromului de cobalt, nichel și managan cu ajutorul piridinei [5].



Prof. C. Macarovic [6] într-un studiu critic referitor la metoda lui Ostroumov, arată că nu se poate aplica în practică, deoarece hidroxizii elementelor trivalente adsorb puternic din cele bivalente. De exemplu hidroxidul de aluminiu adsorbă pînă la + 27,3% nichel, iar la calcinarea  $Al(OH)_3$  se obține o colorație verde datorită  $Al_2O_3Ni$ . La fel hidroxidul de aluminiu adsorbă pînă la + 15% cobalt, iar oxidul de aluminiu care se obține la calcinarea  $Al(OH)_3$  este colorat în albastru, din cauza formării  $Al_2O_3Co$ . Și hidroxidul de crom adsorbă puternic ioni de cobalt, nichel și mangan, iar culoarea oxidului de crom nu este verde ci violetă.

Acad. G. Spacu și colaboratorii [7, 8, 9] publică cîteva lucrări interesante în care dozează  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și  $Zn^{2+}$  în prezența de  $Al^{3+}$  și  $Fe^{3+}$  prin precipitarea elementelor bivalente cu piridină și sulfocianură de amoniu sub formă de:

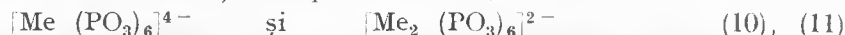


iar  $Fe^{3+}$  și  $Al^{3+}$  sînt menținuți în soluție cu ajutorul acidului sulfosalicilic, sulfosalicilatului de sodiu sau cu acidul tartric în urma formării combinațiilor complexe solubile și stabile.

Metodele Acad. G. Spacu sînt rapide și exacte.

Prezența metodă care se propune pentru dozarea și separarea elementelor bivalente (Cu, Zn, Co, Ni) de elementele trivalente (Fe, Al, Cr) se bazează pe formarea combinațiilor complexe solubile ale acestora cu hexametafosfatul de sodiu.

Metalele bivalente formează cu hexametafosfatul de sodiu probabil următoarele combinații complexe solubile, descrise în literatură



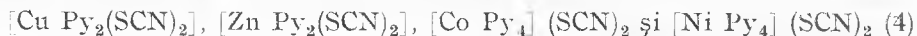
Elementele trivalente cu hexametafosfatul de sodiu formează probabil următoarele combinații:



Complecșii elementelor trivalente cu hexametafosfatul de sodiu sînt mai stabili decît cei ai metalelor bivalente și datorită acestui fapt s-a instituit această metodă analitică de separare.

După cum se știe  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  și  $Cr^{3+}$  precipită cu piridină sub formă de hidroxizi. Dacă în schimb aceste elemente se complexează cu hexametafosfatul de sodiu, precipitarea nu mai are loc, neputînduse realiza produsul de solubilitate al hidroxizilor.

Complecșii metalelor bivalente obținuți cu hexametafosfatul de sodiu fiind mai puțin stabili, prin tratarea lor cu piridină și cu  $NH_4SCN$  se descompun și precipită sub formă de sulfocianamine, insolubile:



După filtrarea acestor amine în soluție se dozează elementele trivalente, după descompunerea metafosfaților complecși.

Deci în cazul acestei separări se complexează atît elementele bivalente cît și cele trivalente cu hexametafosfatul de sodiu. Apoi cu piridină și  $NH_4SCN$  precipită numai elementele bivalente, iar cele trivalente rămîn în soluție sub formă de metafosfați solubili.

## MODUL DE LUCRU

### Separarea și dozarea cuprului în prezență de fier, aluminiu și crom

Soluției neutre sau slab acide care conține  $Cu^{2+}$  și unul din cele trei elemente trivalente se adaugă o soluție de hexametafosfat de sodiu pînă dispăre precipitatul care se formează inițial (2–5 ml). Se diluează soluția la un volum de 50–75 ml, se adaugă piridină (10–20 picături) cînd soluția se colorează în albastru azur și 0,5 g  $NH_4SCN$  sub continuă agitare. Apare

imediat un precipitat cristalin verde de  $[\text{Cu Py}_2(\text{SCN})_2]$ . Se filtrează precipitatul printr-un creuzet filtrant și se spală cu următoarele patru soluții de spălare stabilite de Acad. G. S p a c u și I. D i c k [4].

Soluția I se obține din 3 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 3 ml Py la un litru soluție apoasă

Soluția II se obține din 8 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 8 ml Py, 800 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  și 192 ml  $\text{H}_2\text{O}$

Soluția III se obține din alcool absolut care conține la fiecare 10 ml alcool 2 picături Py

Soluția IV se obține din eter etilic care conține la fiecare 20 ml eter 2 picături Py.

Soluția I servește pentru aducerea restului precipitatului de  $[\text{Cu Py}_2(\text{SCN})_2]$  din pahar în creuzet. Soluția II servește pentru îndepărtarea celei mai mari cantități de apă din precipitat. Se spală de 7–8 ori cu această soluție. Soluția III servește pentru îndepărtarea completă a apei. Precipitatul se spală de 2 ori cu câte 1 ml din această soluție. Soluția IV are rolul de a îndepărta alcoolul din precipitat. Se spală de 8–10 ori cu această soluție.

Creuzetul cu precipitatul spălat se usucă într-un exicator de vid, timp de 15–20 minute și se cântărește. Factorul de transformare este 0,18817.

În soluția rezultată după filtrare se dozează elementul trivalent. În cazul nostru cele mai bune rezultate se obțin la dozarea fierului și aluminului prin precipitarea lor cu o soluție de 8-ortoioxichinolina 4% în acid acetic în prezență de acetat de sodiu. Se aduce la fierbere pentru a se obține precipitat cristalin. În cazul fierului se obține un precipitat verde-negru de  $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  iar în cazul aluminului se obține un precipitat galben de  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  [13]. Precipitatul în ambele cazuri se filtrează prin creuzet filtrant și se spală la început cu apă fierbinte, apoi cu apă rece. Se usucă în etuvă la  $120^\circ\text{C}$ . Factorul de transformare pentru aluminu este 0,0587 iar pentru fier 0,1143.

Cromul se dozează prin oxidarea  $\text{Cr}^{3+}$  la  $\text{CrO}_4^{2-}$  cu persulfat de amoniu în prezență de  $\text{Ag}^+$  și  $\text{CrO}_4^{2-}$  se dozează iodometric.

Rezultatele practice obținute sînt trecute în tabelele 1,2,3..

Tabelul nr. 1

## Dozarea cuprului și fierului într-un amestec

Soluții de $\text{CuSO}_4$ și $\text{FeCl}_3$	$[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$ g	Cu găsit g	E%	$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ g	Fe găsit g	E%
10 ml $\text{CuSO}_4 = 0,03844$ g Cu 10 ml $\text{FeCl}_3 = 0,02773$ g Fe	0,2044	0,03844	—	0,2424	0,02773	—
„	0,2044	0,03844	—	0,2424	0,02773	—
„	0,2044	0,03844	—	0,2426	0,02775	+0,07
„	0,2044	0,03844	—	0,2426	0,02775	+0,07
„	0,2046	0,03848	+0,1	0,2422	0,02771	-0,07
„	0,2042	0,03841	-0,1	0,2422	0,02771	-0,07
„	0,2042	0,03841	-0,1	0,2424	0,02773	—

Tabelul nr. 2

## Dozarea cuprului și aluminului într-un amestec

Soluții de $\text{CuSO}_4$ și $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$ g	Cu găsit g	E%	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ g	Al găsit g	E%
10 ml $\text{CuSO}_4 = 0,03844$ g Cu 10 ml $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 =$ $= 0,01846$ g Al	0,2044	0,03844	—	0,3146	0,01846	—
„	0,2044	0,03844	—	0,3148	0,01847	+0,05
„	0,2042	0,03841	-0,1	0,3144	0,01845	-0,05
„	0,2044	0,03844	—	0,3144	0,01845	-0,05
„	0,2046	0,03848	+0,1	0,3146	0,01846	—
„	0,2044	0,03844	—	0,3146	0,01846	—

Tabelul nr. 3

## Dozarea cuprului și cromului într-un amestec

Soluții de $\text{CuSO}_4$ și $\text{CrCl}_3$	$[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$ g	Cu găsit g	E%	ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Cr găsit g	E%
10 ml $\text{CuSO}_4 = 0,03844$ g Cu						
10 ml $\text{CrCl}_3 = 0,03017$ g Cr	0,2044	0,03844	—	11,2	0,03017	—
„	0,2044	0,03844	—	11,2	0,03017	—
„	0,2046	0,03848	+0,1	11,15	0,03003	-0,4
„	0,2046	0,03848	+0,1	11,25	0,03030	+0,4
„	0,2044	0,03844	—	11,25	0,03030	+0,4
„	0,2042	0,03841	-0,1	11,02	0,03017	—

## Separarea și dozarea zincului în prezență de fier, aluminiu și crom

Soluției neutre sau slab acide care conține  $\text{Zn}^{2+}$  și unul din cele trei elemente trivalente se adaugă hexametrafosfatul de sodiu pînă cînd precipitatul care se formează la început dispăre. Soluția se diluează la 75–100 ml și se adaugă 0,5 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  și 1 ml Py cînd apare un precipitat alb de  $[\text{Zn Py}_2(\text{SCN})_2]$ . Se filtrează precipitatul pe creuzet filtrant și pe urmă se spală cu următoarele soluții [4]:

Soluția I se obține din 3 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  și 5 ml Py la 1 l soluție.

Soluția II se obține din 1,5 ml Py, 0,01 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 13 ml alcool etilic și 85,5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

Soluția III se obține din alcool etilic absolut care conține la fiecare 10 ml alcool 1 ml Py.

Soluția IV se obține din eter etilic care conține la fiecare 15 ml eter 2 picături de Py.

Și aici soluțiile de spălare au acelaș rol ca în cazul  $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$ . Creuzetul cu precipitatul spălat se usucă într-un excicator de vid la temperatura ambiantă timp de 15–20 minute.

Factorul de transformare este 0,1925.

Elementele trivalente din soluție se dozează în acelaș mod ca în cazul cuprului.

Rezultatele practice obținute sînt trecute în tabelele 4,5,6.

Tabelul nr. 4

## Dozarea zincului și fierului într-un amestec

Soluții de $\text{ZnSO}_4$ și $\text{FeCl}_3$	$[\text{ZnPy}_2(\text{SCN})_2]$ g	Zn găsit g	E%	$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ g	Fe găsit g	E%
10 ml $\text{ZnSO}_4 = 0,03153$ g Zn						
10 ml $\text{FeCl}_3 = 0,02773$ g Fe	0,1638	0,03153	—	0,2426	0,02775	+0,07
„	0,1638	0,03153	—	0,2426	0,02775	+0,07
„	0,1640	0,03157	+0,1	0,2422	0,02771	-0,07
„	0,1638	0,03153	—	0,2424	0,02773	—
„	0,1636	0,03149	-0,1	0,2424	0,02773	—
„	0,1636	0,03149	-0,1	0,2426	0,02775	+0,07

Tabelul nr. 5

## Dozarea zincului și aluminiului într-un amestec

Soluții de $ZnSO_4$ și $Al_2(SO_4)_3$	$[ZnPy_2(SCN)_2]$ g	Zn găsit g	E %	$Al(C_9H_6ON)_3$ g	Al găsit g	E%
10 ml $ZnSO_4=0,03153$ g Zn 10 ml $Al_2(SO_4)_3=0,01846$ g Al	0,1638	0,03153	—	0,3146	0,01846	—
„	0,1636	0,03149	-0,1	0,3146	0,01846	—
„	0,1636	0,03149	-0,1	0,3144	0,01845	-0,05
„	0,1638	0,03153	—	0,3144	0,01845	-0,05
„	0,1638	0,3153	—	0,3148	0,01847	+005
„	0,1638	0,3153	—	0,03144	0,01845	-9,05

Tabelul nr. 6.

## Dozarea zincului și cromului într-un amestec

Soluții de $ZnSO_4$ și $CrCl_3$	$[ZnPy_2(SCN)_2]$ g	Zn găsit g	E%	ml de $Na_2S_2O_3$	Cr găsit g	E%
10 ml $ZnSO_4=0,03153$ g Zn 10 ml $CrCl_3=0,03017$ Cr	0,1638	0,3153	—	11,2	0,03017	—
„	0,1638	0,03153	—	11,15	0,03003	-0,4
„	0,1640	0,03157	+0,1	11,15	0,03003	-0,4
„	0,1640	0,03157	+0,1	11,2	0,03017	—
„	0,1636	0,03149	-0,1	11,2	0,03017	—
„	0,1638	0,03157	—	11,2	0,03017	—

## Separarea și dozarea cobaltului în prezență de fier, aluminiu și crom

Se adaugă la soluția neutră sau slab acidă a sării de cobalt care conține unul din cele trei elemente trivalente, diluate la un volum 70–80 ml, hexametrafosfat de sodiu până se dizolvă precipitatul care se formează inițial (2–5 ml) pe urmă se adaugă 0,5 g  $NH_4SCN$  — . Se încălzește soluția la fierbere și se tratează cu 1–3 ml piridină. Cu răcirea soluției apar cristale roze de  $[CoPy_4](SCN)_2$ . Precipitatul se filtrează pe un crezet filtrant și apoi se spală cu soluțiile de spălare [4].

Soluția I se obține din 5 g  $NH_4SCN$ , 7 ml Py la 1 l soluție.

Soluția II se obține din 1 g  $NH_4SCN$ , 15 ml Py, 130 ml  $C_2H_5OH$  și 855 ml  $H_2O$

Soluția III se obține din 25 ml alcool etilic absolut și 1 ml Py.

Soluția IV se obține din 30 ml eter etilic și 4 picături Py.

Precipitatul de  $[CoPy_4](SCN)_2$  spălat se usucă într-un exicator de vid timp de 10 minute și apoi se cântărește.

Factorul de transformare este 0,12002.

Fierul, aluminiul și cromul se dozează din soluție în modul arătat.

Rezultatele practice obținute sînt trecute în tabelele 7,8,9.

Tabelul nr. 7

## Dozarea cobaltului și fierului într-un amestec

Soluții de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{FeCl}_3$	$[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$ g	Co găsit g	E%	$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ g	Fe găsit g	E%
10 ml $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 0,03266$ g Co						
10 ml $\text{FeCl}_3 = 0,02773$ g Fe	0,2722	0,03266	—	0,2424	0,02773	—
„	0,2722	0,03266	—	0,2424	0,02773	—
„	0,2722	0,03266	—	0,2422	0,02771	-0,07
„	0,2724	0,03268	+0,00	0,2426	0,02775	+(0,0)
„	0,2724	0,03268	+0,03	0,2426	0,02775	+0,07
„	0,2722	0,03266	—	0,2426	0,02775	+0,07

Tabelul nr. 8

## Dozarea cobaltului și aluminiului într-un amestec

Soluții de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$ g	Co găsit g	E%	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ g	Al găsit g	E%
10 ml $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 0,03266$ g Co 10 ml $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 =$ $= 0,01846$ g Al	0,2724	0,03268	+0,03	0,3144	0,01845	-0,05
„	0,2722	0,03266	—	0,3146	0,01846	—
„	0,2722	0,03266	—	0,3146	0,01846	—
„	0,2718	0,03261	+0,2	0,3146	0,01846	—
„	0,2718	0,03261	-0,2	0,3148	0,01847	+0,05
„	0,2722	0,03266	—	0,3148	0,01847	+0,05

Tabelul nr. 9

## Dozarea cobaltului și cromului într-un amestec

Soluții de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{CrCl}_3$	$[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$ g	Co găsit g	E%	ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ T=001976	Cr găsit g	E%
10 ml $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 0,03266$ g Co						
10 ml $\text{CrCl}_3 = 0,03017$ g Cr	0,2722	0,03266	—	11,2	0,03017	—
„	0,2724	0,03268	+0,03	11,2	0,03017	—
„	0,2724	0,03268	+0,03	11,2	0,03017	—
„	0,2722	0,03266	—	11,2	0,03017	—
„	0,2722	0,03266	—	11,25	0,03030	+0,4
„	0,2722	0,03266	—	11,25	0,03030	+0,4

## Separarea și dozarea nichelului în prezență de fier, aluminiu și crom

Soluției sării neutre sau slab acide de nichel care conține unul din cele 3 elemente trivalente se adaugă hexametrafosfat de sodiu pînă dispare precipitatul care apare inițial. Se diluează soluția la 100 ml și se tratează cu 0,5 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Se încălzește la fierbere și se precipită cu 1–2 ml Py. Cu răcirea soluției apare un precipitat albastru de  $[\text{NiPy}_4](\text{SCN})_2$ . Se lasă să se răcească și pe urmă se filtrează pe un creuzet filtrant și se spală cu soluțiile de spălare [4].

Soluția I 4 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 6 ml Py la 1 l soluție apoasă.

Soluția II 1 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 15 ml Py, 370 ml alcool etilic și 615 ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

Soluția III Pentru fiecare 10 ml alcool absolut se adaugă 0,5 ml Py.

Soluția IV La 20 ml eter etilic se adaugă 2 picături Py.

După spălare precipitatul de  $[\text{NiPy}_4](\text{SCN})_2$  se usucă într-un exicator de vid la temperatura camerei timp de 10 minute și apoi se cîntărește.

Factorul de transformare este 0,1195.

Din soluție se dozează elementele trivalente în modul descris.

Rezultatele practice obținute sînt trecute în tabelele 10, 11, 12.

Tabelul nr 10

## Dozarea nichelului și fierului într-un amestec

Soluții de $\text{NiSO}_4$ și $\text{FeCl}_3$	$[\text{NiPy}_4](\text{SCN})_2$ g	Ni găsit g	E %	$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ g	Fe găsit g	E %
10 ml $\text{NiSO}_4 = 0,02320$ g Ni						
10 ml $\text{FeCl}_3 = 0,02773$ g Fe	0,1940	0,02318	-0,08	0,2424	0,02773	-
"	0,1942	0,02320	-	0,2424	0,02773	-
"	0,1942	0,02320	-	0,2422	0,02771	-0,07
"	0,1944	0,02323	+0,1	0,2426	0,02775	+0,07
"	0,1942	0,02320	-	0,2426	0,02775	+0,07
"	0,1942	0,02320	-	0,2422	0,02771	-0,07

Tabelul nr. 11

## Dozarea nichelului și aluminiului într-un amestec

Soluții de $\text{NiSO}_4$ și $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$[\text{NiPy}_4](\text{SCN})_2$ g	Ni găsit g	E %	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ g	Al găsit g	E %
10 ml $\text{NiSO}_4 = 0,02320$ g Ni						
10 ml $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 =$ $= 0,01846$ g Al	0,1942	0,02320	-	0,3146	0,01846	-
"	0,1942	0,02320	-	0,3144	0,01845	-0,05
"	0,1940	0,02318	-0,08	0,3142	0,01844	-0,1
"	0,1944	0,02323	+0,1	0,3142	0,01844	-0,1
"	0,1946	0,02326	+0,2	0,3146	0,01846	-
"	0,1942	0,02320	-	0,3148	0,01847	+0,0

Tabelul nr. 12

## Dozarea nichelului și cromului într-un amestec

Soluții de NiSO <sub>4</sub> și CrCl <sub>3</sub>	[NiPy <sub>4</sub> ](SCN) <sub>2</sub> g	Ni găsit g	E %	ml de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T=0,01976	Cr găsit g	E%
10 ml NiSO <sub>4</sub> =0,02320 g Ni						
10 ml CrCl <sub>3</sub> =0,03017 g Cr	0,1946	0,03226	+0,2	11,2	0,03017	—
„	0,1944	0,02323	+0,1	11,2	0,0307	—
„	0,1942	0,02320	—	11,2	0,03017	—
„	0,1942	0,02320	—	11,15	0,03003	-0,4
„	0,1940	0,02318	-0,08	11,25	0,03030	+0,4
„	0,1944	0,02323	+0,1	11,15	0,03003	-0,4

Prezenta metodă propusă pentru dozarea elementelor bivalente în prezența elementelor trivalente prezintă avantaje față de unele metode din literatură:

— Complexarea acestor elemente cu hexametafosfatul de sodiu se face foarte ușor, iar în timpul precipitării elementelor bivalente cu piri-dină și NH<sub>4</sub> SCN nu trebuie să luăm măsuri riguroase (dizolvări și reprecipitări) deoarece precipitatele obținute sînt cristaline și nu adsorb din elemente trivalente, fapt care contribuie și la scurtarea duratei analizei.

— Din tabelele cu rezultatele practice obținute reiese că metoda este exactă, ceea ce arată că hexametafosfatul de sodiu se poate utiliza cu succes în chimia analitică ca agent complexant și anume la dozarea elementelor bivalente în prezența de cele trivalente.

## BIBLIOGRAFIE

1. Acad. R. Ripan, C. Stanisav, G. Marcu, și M. Vancea, Revue de Chimie, **3**, 13, 1958.
2. G. Spacu, C. G. Macarovici, Bull. Soc. Sc. Cluj, **8**, 444, 1936.
3. P. Spacu, C. R. **20**, 1595, 1935, Bull. Chim. France **3**, 1061, 1936.
4. G. Spacu și J. Dick, Z. f. anal. Chem. **71**, 97, 185, 442, 1927.
5. E. A. Ostroumov, Z. f. anal. Chem. **106** 170, 1931
6. C. G. Macarovici, Bull. Soc. Sc. Cluj, **9**, 207, 1939.
7. Acad. G. Spacu și Th. Pirtea, Com. Acad. R.P.R. **5**, 859, 1955.
8. Acad. G. Spacu și E. Antonescu, Com. Acad. R.P.R. **5** 86, 1055.
9. Acad. G. Spacu și D. Pirtea, Com. Acad. R.P.R. **3**, 77, 1953.
10. Mehrotra, R. C. și Dhar, W. R, Proc. nat. Sci. India, **16**, 50, 1950.
11. Acad. R. Ripan și G. Marcu, Com. Acad. R.P.R. **7**, 323, 1957; **8**, 655, 1958.
12. G. Janderu. K. F. Jahr, Z. analyt. Chem. **128**, 373, 1948.
13. R. Berg, Die Chem. Analyse, **34**, 1938.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕКСАМЕТАФОСФАТА НАТРИЯ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ  
РАЗДЕЛЕНИИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$   
В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ )

(Краткое содержание)

Предлагается новый, быстрый и точный способ дозирования и разделения двухвалентных элементов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) в присутствии трехвалентных элементов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) получая для этой цели гексаметафосфатом натрия, образующим комплексные растворимые соединения как с двухвалентными, так и с трехвалентными соединениями в форме:  $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_6]^{4-}$ , где  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $[\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_6\text{Na}_3]$  и где  $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

При обработке этих растворимых комплексов пиридином и роданатом аммония осаждаются двухвалентные металлы в форме:  $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$   $[\text{ZnPy}_2(\text{SCN})_2]$   $[\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2]$  и  $[\text{NiPy}_4(\text{SCN})_2]$  при которой и производится их дозировка.

После изолирования осадка в растворе производится дозировка железа и алюминия 8-о-оксихинолином в форме  $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ , а хром дозируется иодометрическим способом после окисления  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

UTILISATION DE L'HEXAMÉTAPHOSPHATE DE SODIUM POUR LA SÉPARATION  
QUANTITATIVE DES ÉLÉMENTS BIVALENTS ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) EN PRÉSENCE  
DES ÉLÉMENTS TRIVALENTS ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ )

(Résumé)

Les auteurs du travail proposent un nouveau procédé, rapide et exact, pour le dosage et la séparation des éléments bivalents ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) en présence des éléments trivalents ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) en utilisant l'hexamétaphosphate de sodium qui forme des combinaisons complexes solubles, tant avec les éléments bivalents qu'avec les trivalents, de la forme:  $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_6]^{4-}$  ou  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_6\text{Na}_3]$  ou  $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

Le traitement de ces complexes solubles par la pyridine et le sulfocyanure d'ammonium précipite les métaux bivalents sous la forme:  $\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2$   $\text{ZnPy}_2(\text{SCN})_2$   $\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2$  et  $\text{NiPy}_4(\text{SCN})_2$  forme sous laquelle ils sont aussi dosés.

Après isolement du précipité dans la solution, on dose le fer et l'aluminium avec 8-0-oxyquinoline sous forme de  $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  et  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ , et le chrome est dosé iodométriquement après l'oxydation de  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{CrO}_4^{2-}$ .





CONTRIBUȚII LA PROBLEMA DETERMINĂRII  
PUNCTULUI DE ECHIVALENȚĂ (VI)  
CALCULUL INDICATORULUI LA NEUTRALIZAREA  
AMESTECURILOR DE ACIZI SLABI (BAZE SLABE)  
ÎN CONCENTRAȚII NEEGALE

de

CANDIN LITEANU și MARIA MIOȘCU

*Lucrare prezentată în sesiunea științifică din 21-23 aprilie 1960  
a Universității „Babeș-Bolyai”*

Determinarea prin neutralizare a acizilor slabi în concentrații neegale se pune nu numai în cazul amestecurilor ca atare ci și în cazuri speciale. Astfel unii acizi aminopolicarbonici ( $H_4Y$ ,  $H_4T$ , etc.) din cauza structurii lor betainice, au treapta 1-a și a 2-a de disociație practic egal disociate și deci un asemenea acid se poate considera ca fiind un amestec de acizi slabi în concentrații diferite.

Cationiții polifuncționali, ca de exemplu cei ce conțin grupări  $-COOH$  și  $-OH$  în proporții diferite, se pot considera de asemenea ca amestecuri de acizi slabi în concentrații neegale.

Desigur că și anioniții polifuncționali ce conțin grupări amoniu de diferite tipuri în proporții diferite, se pot considera de asemenea ca fiind amestecuri de baze slabe în concentrații neegale.

Pentru alegerea indicatorului în cazul titrării prin neutralizare a unui amestec de acizi slabi în concentrații neegale, este necesar să cunoaștem în primul rând pH-ul la primul punct de echivalență, adică la 100%.

Este necesar să cunoaștem de asemenea valorile de pH imediat înainte și imediat după punctul de echivalență, în funcție de precizia admisibilă a titrării.

În concluzie va trebui să cunoaștem  $pH_{100\%}$ ,  $pH_{(100 - e)\%}$  și  $pH_{(100 + e)\%}$ , unde cu  $e$  notăm precizia admisibilă ( $\pm e\%$ ), iar indicatorul se va alege în funcție de diferența  $pH_{(100 + e)\%} - pH_{(100 - e)\%} = \Delta pH$ .

După cum se știe, cu cât diferența  $\Delta pH$  este mai mare, cu atât titrarea poate fi mai precisă.

Să considerăm deocamdată că avem un amestec de doi acizi slabi  $HA_1$  și  $HA_2$  în concentrații diferite, astfel încît  $K_1 > K_2$  și să notăm  $\frac{[HA_1]}{[HA_2]} = r = \frac{c}{c'}$ .

a) Calculul  $[H^+]$  la primul punct de echivalență

La primul punct de echivalență, se vor neutraliza parțial ambii acizi, însă cel mai tare  $HA_1$ , evident în proporție mai mare.

Dacă considerăm disociația ambilor acizi, atunci se poate scrie :

$$K_1 = \frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]} \text{ și } K_2 = \frac{[H^+][A_2^-]}{[HA_2]}, \text{ respectiv}$$

$$[H^+] = K_1 \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \text{ și } [H^+] = K_2 \frac{[HA_2]}{[A_2^-]}$$

Prin înmulțirea celor două expresii de mai sus se obține :

$$[H^+]^2 = \frac{[HA_1][HA_2]}{[A_1^-][A_2^-]} K_1 K_2 \quad (1)$$

La primul punct de echivalență sarea  $NaA_1$  s-a format în proporție de  $a\%$ , iar sarea  $NaA_2$  numai în proporție de  $(100-a)\%$ , adică indiferent de concentrațiile celor doi acizi, numărul de moli de  $NaA_2$  va fi egal cu numărul de moli de  $HA_1$ , respectiv  $[A_2^-] = [HA_1]$ .

Dacă notăm cu  $c = [HA_1]_{\text{inițial}}$ ,  $c' = [HA_2]_{\text{inițial}}$ , și cu  $V_1$  și  $V_2$  volumul inițial, respectiv volumului final, atunci la primul punct de echivalență avem :

$$[A_1^-] = \frac{a c V_1}{100 V_2}, \quad [HA_1] = [A_2^-] = \frac{(100 - a) c V_1}{100 \cdot V_2} \text{ și}$$

$$[HA_2] = \frac{c' V_1}{V_2} - [A_2^-] = \left( \frac{100 c' - (100 - a) c}{100} \right) \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

Prin înlocuire în formula (1) se obține :

$$\begin{aligned} [H^+]^2 &= \frac{\left( \frac{(100 - a) c}{100} \right) \cdot \frac{c V_1}{V_2} \left( \frac{100 c' - (100 - a) c}{100} \right) \cdot \frac{V_1}{V_2}}{\frac{a c V_1}{100 V_2} \cdot \frac{(100 - a) c V_1}{100 V_2}} = \\ &= \frac{10^2 c' - 10^2 c + a c}{a c} \cdot K_1 K_2 \end{aligned}$$

Prin împărțire cu  $r = \frac{c}{c'}$  și după transformările necesare, final se obține :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^2 - 10^2 r + a r}{a r} \cdot K_1 K_2} \quad (2)$$

Se considerăm acum parțială disociația sării  $\text{NaA}_1$  a cărei concentrație este mai mare la primul punct de echivalență astfel încît :

$$[\text{A}_1^-] = \alpha_1 [\text{NaA}_1] \quad \text{și deci} \quad [\text{A}_1^-] = \frac{a c V_1}{100 V_2} \cdot \alpha_1$$

După înlocuire în formula 1, se obține :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^2 - 10^2 r - ar}{ar\alpha_1}} \cdot K_1 K_2 \quad (2')$$

Chiar dacă  $\alpha_1 = 0,9$  este ușor de văzut că diferența între valorile de pH calculate cu formula 2' sînt mai mici decît cele calculate cu formula 2 abea cu cîteva sutimi și de aceea în viitor se va lucra numai cu această formulă 2.

Din formula (2) rezultă că pentru a calcula pH-ul la neutralizarea în treptele intermediare, trebuie să cunoaștem gradul de neutralizare în % a acidului mai tare.

La primul punct de echivalență, ionii de hidrogen se vor găsi în echilibru cu ambii anioni  $\text{A}_1^-$  și  $\text{A}_2^-$ . Se poate scrie deci :

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{HA}_1]}{[\text{A}_1^-]} = K_2 \frac{[\text{HA}_2]}{[\text{A}_2^-]}, \quad \text{respectiv} \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{HA}_2] [\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1] [\text{A}_2^-]} \quad (3)$$

Prin înlocuirea concentrațiilor particulelor ce se găsesc la primul punct de echivalență, cu valorile deduse anterior, se obține :

$$\frac{\left( \frac{100 c' - (100 - a) c}{100} \right) \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{a c V_1}{100 V_1}}{\left( \frac{(100 - a) c V_1}{100 V_2} \right)^2} = \frac{\frac{10^2}{r} a - 10^2 a + a^2}{10^4 - 2 \cdot 10^2 a + a^2}$$

Această ecuație de gradul II se mai poate scrie și astfel :

$$\left( \frac{K_1}{K_2} - 1 \right) a^2 + \left( 10^2 - 2 \cdot 10^2 \cdot \frac{K_1}{K_2} - \frac{10^2}{r} \right) a + 10^4 \cdot \frac{K_1}{K_2} = 0 \quad (4)$$

Dacă considerăm și în acest caz disociația parțială a sării  $\text{NaA}_1$ , deci dacă luăm  $[\text{A}_1^-] = \alpha_1 [\text{NaA}_1]$ , respectiv dacă se ia  $[\text{A}_1^-] = \frac{a c V_1}{100 V_2} \alpha_1$ , se obține în forma finală următoarea ecuație de gradul II

$$\left( \frac{K_1}{K_2} - \alpha_1 \right) a^2 + \left( 10^2 - 2 \cdot 10^2 \frac{K_1}{K_2} - \frac{10^2}{r} \right) a + 10^4 \cdot \frac{K_1}{K_2} = 0 \quad (4')$$

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 cu  $x$  notăm proporția formării acesteia (în%) pentru  $(100-e)\%$  NaOH adăugat, atunci în acest stadiu sarea  $NaA_1$  s-a format în proporție de  $(100-(e+x))\%$ , respectiv

$$[A_1^-] = \frac{100 - (e + x)}{100} \cdot \frac{cV_1}{V_2}, \text{ iar } [HA_1] = \frac{(e + x) cV_1}{100 V_2}.$$

În acest stadiu,  $(100-e)\%$  NaOH adăugat, sarea  $NaA_2$  s-a format tot în proporție de  $x\%$ , adică  $[NaA_1] = [A_2^-] = \frac{x c V_1}{100 \cdot V_2}$ , iar numărul de moli de  $HA_2$  va fi:

$$\frac{V_1 c'}{1000} - \frac{x V_1 c}{10^2 \cdot 1000} = \frac{V_1}{1000} \left( c' - \frac{x c}{100} \right), \text{ respectiv}$$

$$[HA_2] = \left( c' - \frac{x \cdot c}{100} \right) \frac{V_1}{V_2}.$$

După înlocuirea acestor valori în formula (3) se obține:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\left[ \left( c' - \frac{x c}{100} \right) \frac{V_1}{V_2} \right] \cdot \left[ \left( 1 - \frac{e + x}{100} \right) \frac{c V_1}{V_2} \right]}{\left[ \left( \frac{e + x}{100} \right) \frac{c V_1}{V_2} \right] \cdot \left[ \left( \frac{x c V_1}{100 V_2} \right) \right]} =$$

$$= \frac{(100 c' - x c) \cdot [100 - (e + x)]}{(e + x) x c} = \frac{(100 - x r) \cdot [100 - (e + x)]}{(e + x) x r},$$

adică o ecuație de gradul II care se mai poate scrie și sub forma:

$$\left( \frac{K_1}{K_2} r - r \right) x^2 + \left[ e r \left( \frac{K_1}{K_2} - 1 \right) + 10^2 r + 10^2 \right] x - 10^4 + 10^2 e = 0 \quad (5)$$

Dacă considerăm parțială disociația sării  $NaA_1$ , respectiv 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:

$$\left( \frac{K_1}{K_2} \cdot r - \alpha_1 r \right) x^2 + \left[ e r \left( \frac{K_1}{K_2} - \alpha_1 \right) + \alpha_1 (10^2 r + 10^2) \right] x - \alpha_1 (10^4 - 10^2 e) = 0 \quad (5')$$

Pentru a calcula  $[H^+]$  pentru  $(100-e)\%$  NaOH adăugat, folosim acum expresia:

$$[H^+] = K_1 \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_1 \frac{e + x}{100 - (e + x)} \quad (6)$$

e) Calculul  $[H^+]$  după primul punct de echivalență

După primul punct de echivalență, excesul de NaOH neutralizează atât acidul mai slab  $HA_2$ , cât și restul de acid mai tare  $HA_1$  rămas ca atare. Dacă proporția în care s-a neutralizat acidul mai tare  $HA_1$  o notăm cu  $y\%$ , atunci pentru acest stadiu al titrării  $NaA_1$  s-a format în proporție de  $(a + y)\%$ .

$$\text{Deci } [NaA_1] = [A_1^-] = \frac{(a + y) c V_1}{100 V_2} \text{ și } [HA_1] = \left( \frac{100 - (a + y)}{100} \right) \frac{c V_1}{V_2},$$

$$\begin{aligned} \text{iar } [NaA_2] = [A_2^-] &= \frac{(100 + e) c V_1}{100 V_2} - \left( \frac{a + y}{100} \right) \cdot \frac{c V_1}{V_2} = \\ &= \frac{[(100 + e) - (a + y)] c V_1}{100 V_2} \text{ și} \end{aligned}$$

$$[HA_2] = \frac{c' V_1}{V_2} - \frac{[(100 + e)(a + y)] c V_1}{100 V_2} = \frac{V_1}{V_2} \cdot \left[ c' - \frac{[(100 + e) - (a + y)] c}{100} \right]$$

După înlocuire în formula (3) se obține :

$$\begin{aligned} \frac{K_1}{K_2} &= \frac{c' - \left[ \frac{[(100 + e) - (a + y)] c}{100} \right] \frac{V_1}{V_2} \cdot \left( \frac{a + y}{100} \right) \frac{c V_1}{V_2}}{1 - \left( \frac{a + y}{100} \right) \frac{c V_1}{V_2} \cdot \frac{[(100 + e) - (a + y)] c V_1}{100 V_2} \cdot \frac{c V_1}{V_2}} = \\ &= \frac{\left( \frac{10^2}{r} - 10^2 - e + a + y \right) (a + y)}{(10^2 - a - y) (10^2 + e - a - y)}, \end{aligned}$$

ecuații de gradul II care se poate scrie și sub forma :

$$\begin{aligned} \left( \frac{K_1}{K_2} - 1 \right) y^2 + \left[ \frac{K_1}{K_2} (2a - e - 2 \cdot 10^2) + 10^2 - 2a - \frac{10^2}{r} + e \right] y + \\ + \left( \frac{K_1}{K_2} (a^2 + 10^2 e - ae + 10^4 - 2 \cdot 10^2 a) + a (10^2 + e - a - \frac{10^2}{r}) \right) = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Dacă considerăm și în acest caz o disociație parțială a sării  $NaA_1$ , respectiv dacă luăm :

$[A_1^-] = \alpha_1 [NaA_1] = \alpha_1 \frac{(a + y) c V_1}{100 V_2}$ , pentru ecuația de gradul II în  $y$  se obține forma :

$$\begin{aligned} \left( \frac{K_1}{K_2} - \alpha_1 \right) y^2 + \left[ \frac{K_1}{K_2} (2a - e - 2 \cdot 10^2) - \alpha_1 (2a - e) + 10^2 - \frac{10^2}{r} \right] y + \\ + \left[ \frac{K_1}{K_2} (a^2 + 10^2 e - ae + 10^4 - 2 \cdot 10^2 a) - \alpha_1 a (a - e) + a (10^2 - \frac{10^2}{r}) \right] = 0 \end{aligned} \quad (7')$$

Pentru a calcula  $[H^+]$  pentru  $(100 + e)\%$  NaOH adăugat, folosim expresia :

$$[H^+] = K_1 \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_1 \frac{100 - (a + y)}{a + y} \quad (8)$$

Deoarece formulele (5) și (7) care permit calculul lui  $x$  și  $y$  care apoi servesc pentru a calcula  $pH_{(100 - e)\%}$  și  $pH_{(100 + e)\%}$ , reclamă calcule laborioase, am calculat aceste valori pentru  $\frac{K_1}{K_2}$  cuprins între  $10^3$  și  $10^{10}$  și pentru  $r$  cuprins între  $10^{-2}$  și  $10^2$  precum și valorile lui  $a$  în același condiții.

Am calculat apoi valorile  $pH_{99\%}$ ,  $pH_{99,9\%}$ ,  $pH_{100,1\%}$  și  $pH_{101\%}$  pentru aceleași valori ale raportului  $\frac{K_1}{K_2}$  și pentru  $r$  cuprins între  $10^{-2}$  și  $10^2$ .  
cu aceste valori s-a calculat  $\Delta pH$  pentru  $e = \pm 0,1\%$  și pentru  $e = \pm 1\%$ .

În tabelul 1 se dau valorile pentru  $a$ ,  $x$  și  $y$  în funcție de  $\frac{K_1}{K_2}$  și de  $r$ .

Cum titrarea este simetrică, chiar pentru  $r$  diferit de 1, rezultă că

$$pH_{(100 - e)\%} = pH_{100\%} - \frac{1}{2} (\Delta pH)_e \text{ și } pH_{(100 + e)\%} = pH_{100\%} + \frac{1}{2} (\Delta pH)_e$$

Pentru calculul indicatorului, se determină la început valoarea lui  $a$  cu ajutorul ecuației (4), apoi pH-ul la punctul de echivalență cu ajutorul formulei (2).

În continuare cu ajutorul curbelor din fig. 1, fig. 2, fig. 3 și fig. 4, se află variația de pH din jurul punctului de echivalență ( $\Delta pH$ ) pentru  $e = \pm 1\%$  și pentru  $e = \pm 0,1\%$ .

Indicatorul trebuie să-și modifice proprietatea, adică să aibă un viraj observabil între

$$pH_{100 - e\%} = pH_{(100\%)} - \frac{1}{2} (\Delta pH)_e \text{ și } pH_{(100 + e)\%} = pH_{100\%} + \frac{1}{2} (\Delta pH)_e$$

Dacă folosim fig. 1 și fig. 2 atunci valorile  $\lg \frac{K_1}{K_2}$  intermediare celor de pe grafic, se iau prin interpolare între curbele corespunzătoare. De asemenea dacă folosim fig. 2, valorile  $\lg r + 2$  intermediare celor de pe grafic se iau prin interpolare grafică între curbele corespunzătoare.

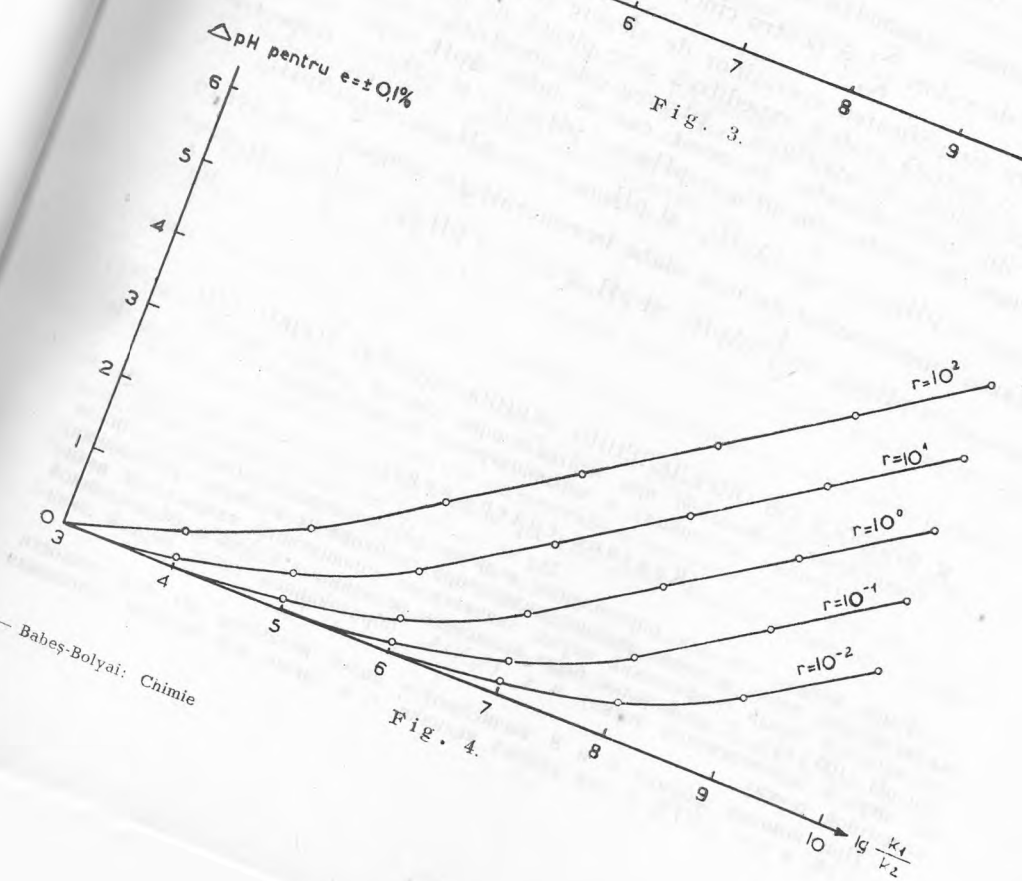
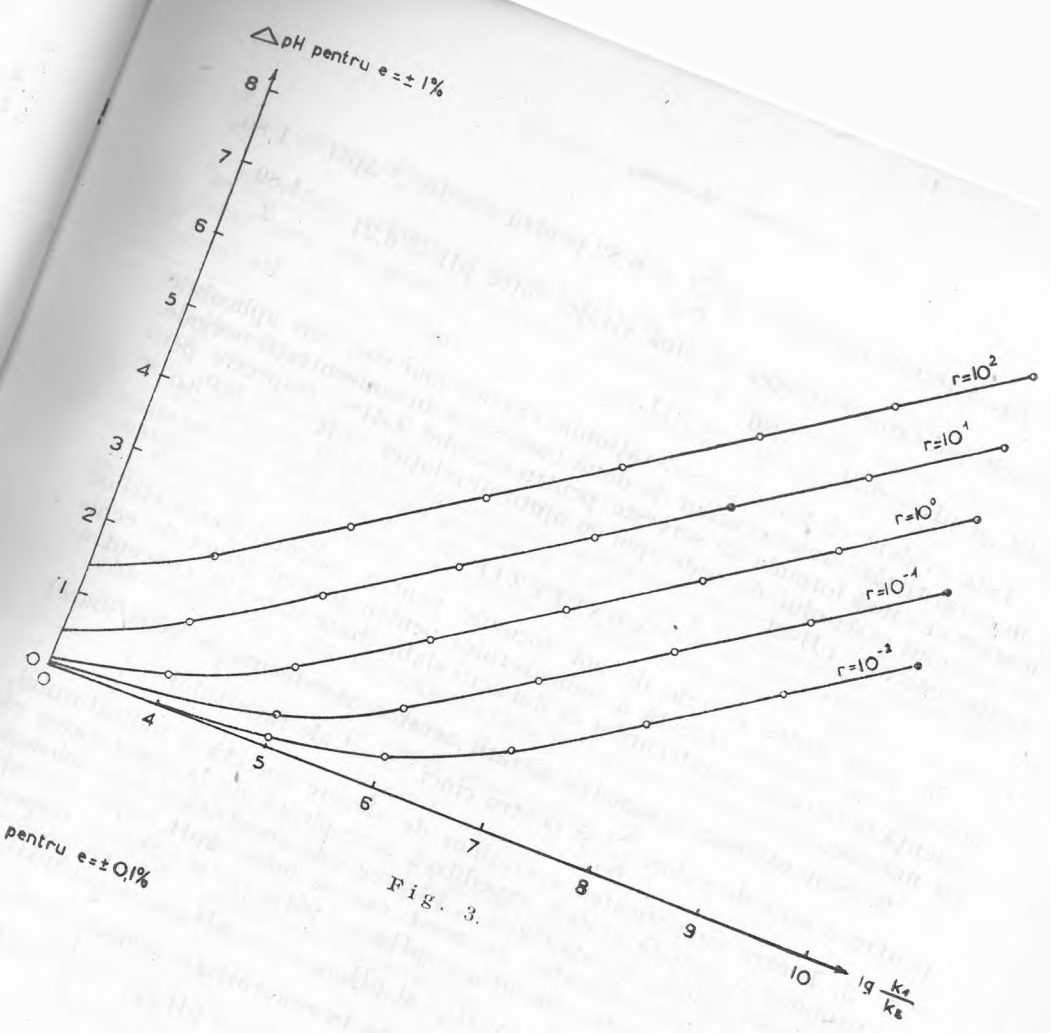
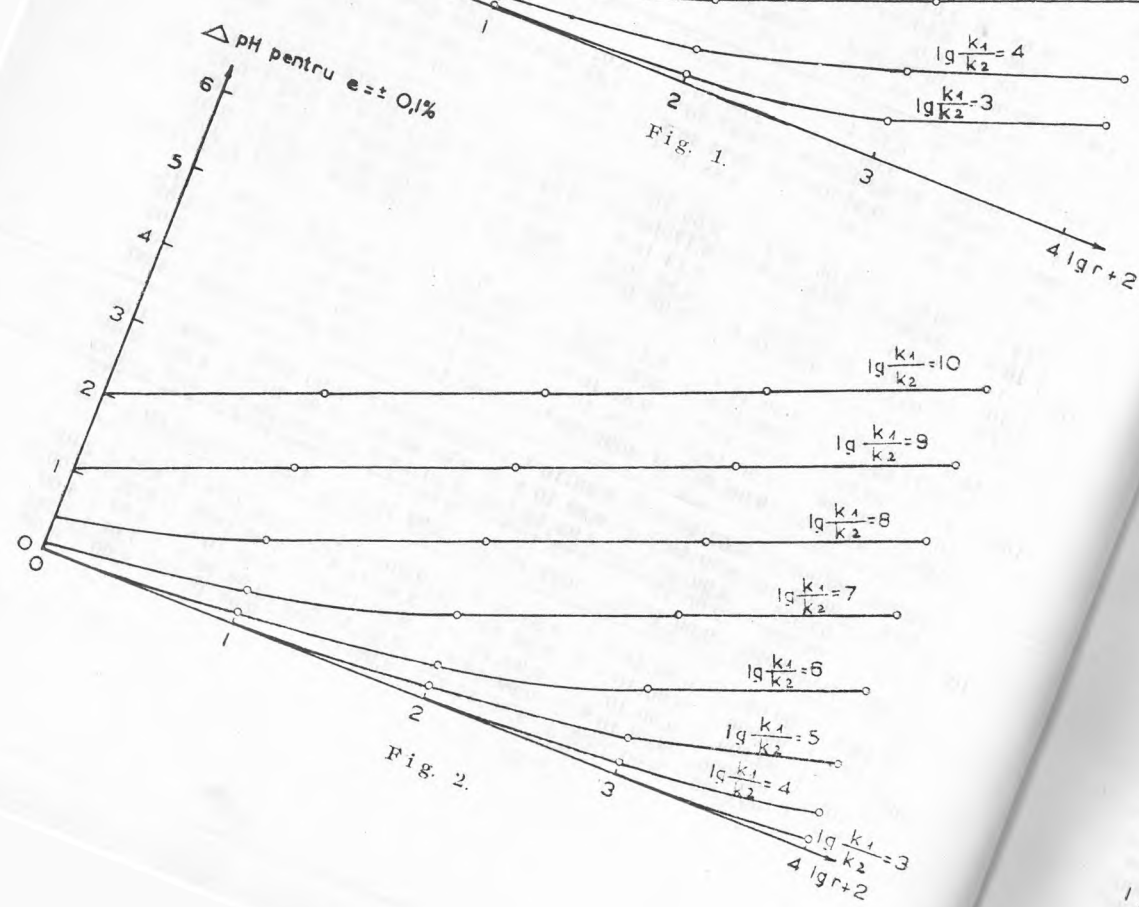
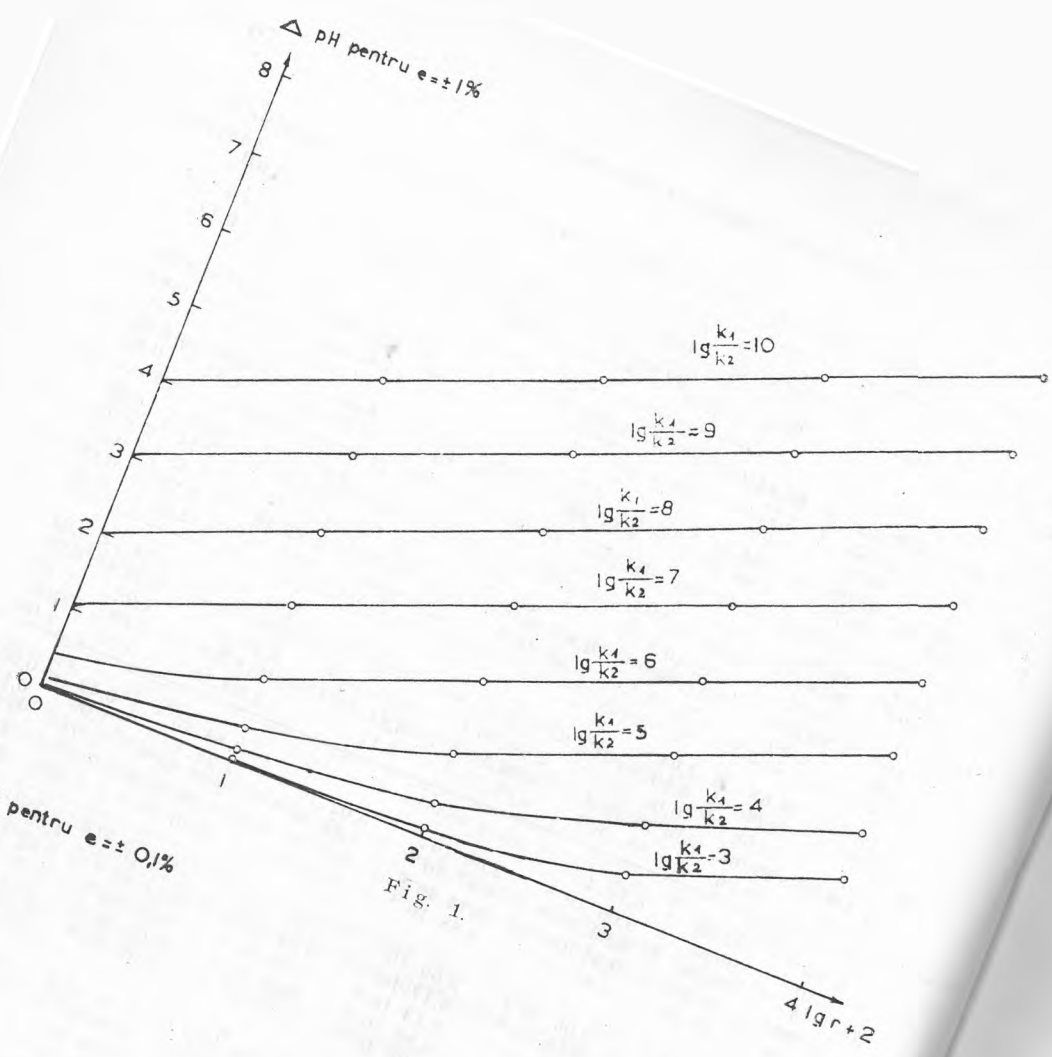
Se considerăm că avem  $K_1 = 5,05 \cdot 10^{-4}$  și  $K_2 = 7,64 \cdot 10^{-11}$  deci  $\lg \frac{K_1}{K_2} = \lg \frac{5,05 \cdot 10^{-4}}{7,64 \cdot 10^{-11}} = 6,82$ ;  $r = 10^{-1}$ .

$$\text{În acest caz } a = 99,80\%, [H^+] = \sqrt{\frac{100 - 10 + 9,98}{9,98} \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-10}} = 6,21 \cdot 10^{-7}$$

$$pH_{100\%} = 6,21.$$







Din fig. 3 rezultă că pentru  $\lg \frac{K_1}{K_2} = 6,82$  pentru  $r = 10^{-1}$   $\Delta pH = 1,80$ , astfel încît indicatorul trebuie să aibă virajul între  $pH = 6,21 - \frac{1,80}{2} = 5,31$  și  $pH = 6,21 + \frac{1,80}{2} = 7,11$ .

Este evident că toate considerațiunile expuse mai sus, sînt aplicabile și în cazul titrării amestecurilor de două baze slabe în concentrații neegale. În acest caz însă formula (2) servește pentru calculul  $[OH^-]$ , respectiv pentru calculul  $pOH$ -ului, de unde apoi cu ajutorul relației:  $pH = -\lg P_{H_2O}$  se poate calcula  $pH$ -ul.

### CONCLUZII

1. S-au dedus o serie de noi formule pentru calculul parametrilor necesari la alegerea corectă a indicatorului pentru primul punct de echivalență la titrarea amestecurilor de doi acizi slabi (baze slabe) în concentrații neegale.

2. S-au calculat parametrii titrării acestor amestecuri de acizi (baze) pentru o serie de valori  $\frac{K_1}{K_2}$  și pentru cinci valori ale raportului  $r$ .

3. Pentru simplificarea operațiilor de alegere corectă a indicatorului, se propune o metodă grafică expeditivă care pleacă de la constatarea că pentru orice valori ale raportului  $r$ , titrarea este simetrică și care folosește un grafic (în două variante). În acest caz se află  $\Delta pH$ , apoi cu ajutorul  $pH_{100\%}$  se poate afla  $pH_{99\%}$ ,  $pH_{99,9\%}$ ,  $pH_{101,1\%}$  și  $pH_{101\%}$ , respectiv

$$pH_{(100 - e)\%} = pH_{100\%} - \frac{1}{2} (\Delta pH)_e \quad \text{și} \quad pH_{(100 + e)\%} = pH_{100\%} + \frac{1}{2} (\Delta pH)_e.$$

La titrarea amestecurilor de baze slabe în concentrații neegale, vom avea :

$$pH_{(100 - e)\%} = pH_{100\%} + \frac{1}{2} (\Delta pH)_e \quad \text{și} \quad pH_{(100 + e)\%} = pH_{100\%} - \frac{1}{2} (\Delta pH)_e.$$

### К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТОЧКИ (VI)

*Вычисление индикатора при нейтрализации смесей слабых кислот (слабые основания) в неравномерных концентрациях*

(Краткое содержание)

Имея ввиду, что для определения величин  $pH$  непосредственно до и после эквивалентной точки в целях выбора индикатора необходимы сложные вычисления, предлагается новый графический метод, значительно упрощающий нахождение величин  $pH$   $(100 \pm e)\%$ . С этой целью были вычислены величины  $x$  ( $\%NaA_2$ , образованной до первой эквивалентной точки) и  $y$  ( $\%NaA_1$ , образованной после первой эквивалентной точки).

При помощи формул 6 и 8 вычисляются далее величины  $pH$  для точности  $e = \pm 1\%$  и  $e = \pm 0.1\%$  и для разных величин  $r$ , а также для величин отношения

$\frac{K_1}{K_2}$  от  $10^3$  до  $10^{10}$ . Затем строится график  $\Delta \text{pH} = (\text{pH}_{(100+e)\%} - \text{pH}_{(100-e)\%}) \cdot \lg \frac{K_1}{K_2}$  и могут быть найдены величины  $\Delta \text{pH}$  для любых других величин отношения  $\frac{K_1}{K_2}$ . Ввиду того, что кривая титрования симметрична, вычисление теперь производится легко:  $\text{pH}_{(100-e)\%} = \text{pH}_{100\%} - \frac{1}{2} \Delta \text{pH}$  и  $\text{pH}_{(100+e)\%} = \text{pH}_{100\%} + \frac{1}{2} \Delta \text{pH}$  (величины  $\text{pH}_{100\%}$  вычисляются при помощи формулы 2).

Индикатор выбирается с таким расчетом, чтобы интервал изменения заключался между  $\text{pH}_{(100-e)\%}$  и  $\text{pH}_{(100+e)\%}$ , или любым способом, чтобы возможно было легко определить на глаз изменение его свойств в этом интервале pH.

Разработаны формулы, позволяющие производить вычисление  $[\text{H}^+]$  при первой эквивалентной точке, а также вычисление  $x$  и  $y$  как в предположении полной диссоциации соли  $\text{NaA}_1$ , так и в предположении частичной её диссоциации.

Результаты, приведенные в таблице 1, были вычислены из расчета полной диссоциации соли  $\text{NaA}_1$ .

## CONTRIBUTION À LA DÉTERMINATION DU POINT D'ÉQUIVALENCE (VI)

*Calcul de l'indicateur pour la neutralisation des mélanges d'acides faibles (bases faibles) en concentrations inégales*

(R é s u m é)

Comme la détermination des valeurs de pH immédiatement avant et après le point d'équivalence en vue du choix de l'indicateur exige des calculs laborieux, on propose une nouvelle méthode graphique permettant de trouver aisément les valeurs de  $\text{pH}_{(100 \pm e)\%}$ . A cet effet on a calculé les valeurs de  $x$  (%  $\text{NaA}_2$  formée avant le premier point d'équivalence) et de  $y$  (%  $\text{NaA}_1$  formée après le premier point d'équivalence).

On calcule ensuite à l'aide des formules 6 et 8 les valeurs de pH avec une précision  $e = \pm 1\%$  et  $e = \pm 0,1\%$ , pour les différentes valeurs de  $r$  ainsi que les valeurs du rapport  $\frac{K_2}{K_1}$  depuis  $10^3$  jusqu'à  $10^{10}$ . On construit ensuite 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 ainsi les valeurs de pH pour n'importe quelle valeur du rapport  $\frac{K_1}{K_2}$ . La courbe de titrage étant symétrique, on calcule alors facilement :

$\text{pH}_{(100-e)\%} = \text{pH}_{100\%} - \frac{1}{2} \Delta \text{pH}$  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 2).

L'indicateur est choisi de façon que son intervalle de virage soit compris entre  $\text{pH}_{(100-e)\%}$  et  $\text{pH}_{(100+e)\%}$  ou, en tout cas, de manière que l'oeil puisse observer facilement le changement de ses propriétés dans cet intervalle de pH.

On a établi les formules permettant de calculer  $[\text{H}^+]$  au premier point d'équivalence ainsi que  $x$  et  $y$ , dans l'hypothèse respective d'une dissociation soit totale, soit partielle du sel  $\text{NaA}_1$ .

Les résultats du tableau 1 ont été calculés en considérant comme totale la dissociation du sel  $\text{NaA}_1$ .

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second section of faint, illegible text, appearing as several lines of a paragraph.

Third section of faint, illegible text, occupying the bottom half of the page.

UTILIZAREA SCHIMBĂTORILOR DE IONI  
ÎN ANALIZA CHIMICĂ (II)  
SEPARAREA  $\text{Ca}^{2+}$  DE  $\text{Pb}^{2+}$  CU AJUTORUL CATIONIȚILOR

de

CANDIN LITEANU și MARIA DEMIAN

Problema dozării acestor două elemente, în special din aliaje, prezintă o mare importanță, legată de însemnătatea pe care o au aliajele respective în industrie, în domeniul construcției pieselor de mașini.

Avînd în vedere raportul în care se găsesc elementele în aliajele ce conțin plumb și calciu, dozarea lor complexometrică fără separare — care prezintă avantajul rapidității față de metoda clasică — va fi afectată de erori mari.

Dacă se va lua în lucru o asemenea cantitate de aliaj încît, după dezagregare, concentrația în  $\text{Pb}^{2+}$  să fie  $m/10$ , concentrația în  $\text{Ca}^{2+}$  va fi aprox.  $m/200$ . Ca urmare a acestui fapt pentru titrarea  $\text{Ca}^{2+}$  cu complexon nu se va putea folosi complexon  $m/10$ , cu care  $\text{Pb}^{2+}$  se titrează exact, ci o soluție special preparată de complexon  $m/200$ .

În aceste condiții dozarea ar putea fi condusă la  $\text{pH} \sim 10$ , în prezență de sare Seignette — care împiedică precipitarea  $\text{Pb}^{2+}$  — titrîndu-l pe acesta cu complexon în prezență de ditizonă, iar în continuare  $\text{Ca}^{2+}$  folosind complexonat de Mg și eriocrom negru T drept indicator.

Poate interveni însă un inconvenient care la cantitățile mici de Ca din analiză să determine erori foarte mari. La  $\text{pH} \sim 10$ , soluția tampon se poate carbonata și poate produce precipitarea parțială a  $\text{Ca}^{2+}$  ca și carbonat, cu atît mi mult cu cît  $\text{Ca}^{2+}$  rămîne mai mult timp în contact cu tamponul, dozarea lui făcîndu-se după cea a  $\text{Pb}^{2+}$ .

Realizînd o separare a  $\text{Pb}^{2+}$  de  $\text{Ca}^{2+}$ , dozarea lor independentă va fi scutită de sursele de erori amintite. Ori, în ce privește separarea, aceasta poate fi făcută în mod simplu, rapid și eficient cu schimbători de ioni.

Pentru a realiza separarea  $\text{Pb}^{2+}$  de  $\text{Ca}^{2+}$  pe schimbători de ioni, s-a folosit stabilitatea diferită a complexonărilor respectivi cu complexonul III, proprietate folosită în același scop și de T. Takatatsu [1] la separarea  $\text{Ba}^{2+}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ .

Inițial a calculat  $[H^+]$  la care complexonatul de  $Ca^{2+}$  este practic total descompus, adică la care echilibrul:  $CaY^{2-} = 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2Y^{2-}$ , este practic total deplasat spre dreapta.

Dacă notăm cu  $\beta$  gradul de descompunere și cu  $C_0$  concentrația  $Ca^{2+}$ , se poate scrie:

$$K_{(CaY^{2-})_H} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y]_H} = \frac{(1-\beta)C_0}{C_0^2\beta^2} = \frac{1-\beta}{C_0\beta^2}$$

$$[Y]_H = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = \sum_{i=0}^4 [H_i Y]$$

Pentru  $\beta = 0,999$  deci 99,9 % și  $C_0 = 1,96 \cdot 10^{-2} = [Ca^{2+}]$ , avem:

$$K_{(CaY^{2-})_H} = \frac{1-0,999}{1,96 \cdot 10^{-2}(0,999)^2} = 5,12 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Cum } K_{CaY^{2-}} = 10^{10,70} \text{ (2), din relația } K_{(Mz)_H} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H}$$

$$\text{rezultă } \alpha_H = \frac{K_{CaY^{2-}}}{K_{(CaY^{2-})_H}} = \frac{10^{10,70}}{5,12 \cdot 10^{-2}} = 9,79 \cdot 10^7$$

$$\text{Pentru } \alpha_H = 9,79 \cdot 10^7, \text{ pH} = 4,24 \text{ (4)}$$

La  $\text{pH} = 4,24$  respectiv pentru  $\alpha_H = 9,79 \cdot 10^7$  și  $K_{PbY^{2-}} = 10^{14,04}$  (2) rezultă:

$$K_{(PbY^{2-})_H} = \frac{K_{PbY^{2-}}}{\alpha_H} = \frac{10^{14,04}}{9,79 \cdot 10^7} = 1,12 \cdot 10^{10}, \text{ și care pentru } C_0 = 2,527 \cdot 10^{-2}$$

$= [Pb^{2+}]_{total} = [PbY^{2-}]$ , corespunde unui grad de descompunere (transformare a complexonatului de plumb de  $1,88 \cdot 10^{-4}$ , respectiv  $1,88 \cdot 10^{-2} \%$ ).

Rezultă așa dar că la  $\text{pH} \sim 4,2$  complexonatul de calciu este practic total descompus, în timp ce cel de plumb este practic nedescompus,

*Modul de lucru.* Soluția celor doi complexonați a fost adusă la  $\text{pH} \sim 4,0$ , realizat ca o soluție tampon de  $CH_3COOH + CH_3COONa$ . În aceste condiții s-a putut realiza separarea  $Ca^{2+}$  de  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , fiind reținut integral pe rășină în timp ce  $Pb^{2+}$  sub forma de complexonat trece în soluție.

Pentru a doza  $Pb^{2+}$  s-a descompus complexonatul de Pb cu  $H_2SO_4$  conc. realizând totodată și precipitarea  $Pb^{2+}$  ca sulfat. După filtrare și spălare s-a solvit apoi sulfatul în exces de complexon III, retitrându-se excesul cu  $MgSO_4$  în prezență de eriocrom negru T, drept indicator, la  $\text{pH} \sim 10$ .

Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabelul 1 și după cum se vede s-a obținut o concordanță bună între cantitatea de substanță luată în lucru și cea regăsită.

$Ca^{2+}$  a fost reținut pe o coloană de wofatit F (granulația 0,2—0,6 mm) saturată cu ioni de K de lungime 50 cm și diametrul 1,5 cm. S-a lucrat cu o viteză de curgere de 5,0—5,5  $cm^3/\text{minut}$ .

Tabelul nr. 1

Pb <sup>2+</sup> introdus (g)	0,15696	0,15696	0,15696	0,15696	0,15696	0,15696
Pb <sup>2+</sup> regăsit (g)	0,1549	0,1542	0,1542	0,1542	0,1531	0,1531
eroare %	-1,3%	-1,7%	-1,7%	-1,7%	-2,0%	-2,0%

Eluarea a fost efectuată cu o soluție de KNO<sub>3</sub> 10% (cca. 10—20 ml), titrând în filtratul obținut Ca<sup>2+</sup> cu complexon III în prezență de eriocrom negru T și complexonat de Mg.

Utilizarea unei soluții mai concentrate este necesară pentru ca scoaterea Ca<sup>2+</sup> să aibă loc repede și cu un volum cât mai mic de soluție, pentru a nu obține o soluție prea diluată în Ca<sup>2+</sup>. Folosirea schimbătorilor de ioni în acest caz, prezintă avantajul că pe lângă o separare se realizează și o concentrare a Ca<sup>2+</sup> astfel că aceasta poate fi determinat direct în eluat, în timp ce determinările de Pb<sup>2+</sup> — găsit în cantitate mare — se fac pe o cotă parte dintr-o soluție adusă la balon cotate.

Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabelul 2.

Tabelul nr. 2

Ca <sup>2+</sup> introdus (g)	0,007832	0,007832	0,007832	0,007832	0,007832	0,007832
Ca <sup>2+</sup> regăsit (g)	0,007851	0,007797	0,007797	0,007851	0,007743	0,007958
eroare %	+0,2%	-0,4%	-0,4%	+0,2%	-1,1%	+1,6%

După cum se vede, separarea și dozarea elementelor studiate (care se găsesc în raportul 200 : 1) se poate efectua cu rezultate foarte bune în condițiile de lucru amintite, făcîndu-se tot odată o mare economie de timp.

## BIBLIOGRAFIE

1. T. Takatatsu, J. Chem. Soc. Japan **76**, 756 (1955).
2. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*. II. Auflage, Stuttgart, 1956, p. 7.
3. Idem, ibid. p. 10.
4. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*. Ed. II, București 1959, p. 518.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ (II)

*Отделение  $Ca^{2+}$  от  $Pb^{2+}$  при помощи катионитов*

(Краткое содержание)

В целях отделения свинца от кальция на колонне с катионитом используется различная стабильность двух комплексонов. Ввиду этого работа проводится при такой концентрации ионов водорода, при которой комплексонов кальция оказывается полностью разложенным, в то время как комплексонов свинца остается неразложенным.

Вычислено, что при  $pH > 4,0$  комплексонов свинца остается практически неразложенным. Конкретно работа проводилась при  $pH \sim 4,0$  в буферном растворе  $CH_3-COOH + CH_3-COONa$  и с колонной вофатита F, насыщенной ионами K, при длине колонны 50 см и диаметре 1,5 см. Грануляция смолы равнялась приблизительно 0,2—0,6 см, скорость течения равнялась 5,0—5,5 мл в минуту.

В фильтрат перешел  $Pb^{2+}$  как  $PbY^{2-}$ , откуда дозирован как  $PbSO_4$  способом комплексометрической переработки.

Кальций, оставшийся на колонне, переместился с 10% раствором  $KNO_3$ , а в фильтрате был потом дозирован комплексометрически.

Согласно полученным результатам, отделение свинца от кальция в описанных условиях является удовлетворительным.

## L'UTILISATION DES ÉCHANGEURS D'IONS DANS L'ANALYSE CHIMIQUE (II)

*Séparation de  $Ca^{2+}$  d'avec  $Pb^{2+}$  à l'aide des cationites*

(Résumé)

Pour séparer le plomb du calcium sur une colonne de cationite on utilise la différence de stabilité des deux complexonates. A cet effet, on travaille sur une concentration en ions d'hydrogène telle que le complexonate de calcium y soit intégralement décomposé (sans pouvoir se reformer) et que le complexonate de plomb se maintienne pratiquement sans décomposition.

On a calculé que pour  $pH > 4,0$  le complexonate de plomb demeure pratiquement non décomposé. Concrètement, on a travaillé avec  $pH \sim 4,0$  dans une solution tampon de  $CH_3-COOH + CH_3-COONa$  et avec une colonne de wofatite F saturée en ions de K, de 50 cm de longueur et de 1,5 cm de diamètre. Granulation de la résine : de 0,2 à 0,6 cm environ ; vitesse d'écoulement : 5,0 — 5,5 ml / minute.

Il est passé dans le filtrat du  $Pb^{2+}$  comme  $PbY^{2-}$ , d'où il a été dosé comme  $PbSO_4$ , par voie complexométrique.

Le calcium retenu sur la colonne a été déplacé avec une solution de 10% de  $KNO_3$  ; on l'a dosé ensuite dans le filtrat par voie complexométrique.

Les résultats montrent que, dans les conditions décrites, la séparation du plomb d'avec le calcium est satisfaisante.



## METODE RAPIDE DE ANALIZĂ (IV)

### O NOUĂ METODĂ PENTRU DOZAREA METALELOR ALCALINE, DIN SILICAȚI

de

CANDIN LITEANU și SIMION BRAN

*Prezentată în sesiunea științifică din 21—25 aprilie 1960 a Universității „Babeș-Bolyai”*

Fără îndoială că problema determinării metalelor alcaline în mine-reuri în general și în silicați — naturali și artificiali, constituie una din cele mai serioase și generale probleme ale chimiei analitice.

Dacă ne gândim la extinderea industriei silicaților și la necesitatea unui control riguros al proceselor tehnologice pentru obținerea unor produse de bună calitate, atunci ne putem face ușor o imagine și despre importanța problemei determinării alcalinelor din silicați.

Determinarea rapidă a acestor metale în silicați se impune mai ales din cauza necesității unui control permanent al fabricației și este desigur în strînsă legătură cu scăderea prețului de cost a produselor silicaticе.

În cele ce urmează se va descrie o nouă metodă rapidă pentru dozarea metalelor alcaline din silicați.

Pentru silicații bogați în alcalii se cîntărește într-un creuzet de platină 0,5 g din silicatul de analizat, pentru cei săraci 1 g sau chiar mai mult. Substanța se amestecă intens cu un fir metalic (Pt, Cu sau Al) cu de patru ori cantitatea de fluorură de amoniu.

Creuzetul cu amestecul de silicat și fluorură de amoniu se acoperă cu un capac de platină, se așează pe o sită subțire de azbest și se încălzește cu un bec la început mai slab apoi puternic pînă nu se mai degajă fumuri de  $\text{SiF}_4$  (10—20 minute).

După răcire, masa pulverulentă din creuzet se trece cu apă într-un pahar de 250 ml în care fierbe deja aproximativ 1,5 g CaO în 100 ml apă și cîteva picături de fenolftaleină (soluție alcoolică 0,1%). Se continuă fierberea încă 5 minute, iar dacă soluția în timpul fierberii se decolorează se mai adaugă încă puțin CaO.

a) Dacă se urmărește determinarea și a  $K_2O$ , în continuare procedeul este următorul.

Se răcește puțin paharul adăugînd soluției cca 50 ml apă, apoi suspensia se trece cantitativ într-un balon cotate de 250 ml, se răcește, se aduce la semn cu apă și se omogenizează. Se filtrează apoi într-un pahar uscat printr-o hîrtie de filtru bandă neagră uscată. Prima porțiune de 15–20 ml se aruncă, apoi din soluția filtrată se ia 100 ml într-un pahar de 250 ml, se adaugă aprox. 0,5 g carbonat de amoniu și se fierbe pînă reapare culoarea roz a fenolftaleinei. Se filtrează prin hîrtie bandă albastră și precipitatul de carbon de calciu se spală cu puțină apă fiartă. În soluție se titrează suma carbonaților de sodiu și de potasiu cu acid sulfuric n/10 în prezență de metiloranj (soluție apoasă 1%). În continuare, soluția titrată se evaporă la sec și după răcire reziduiul se umețează cu 2 ml apă, se adaugă 1 ml azotit de sodiu 50%, se agită puțin și apoi se adaugă în centrul paharului 2 ml clorură de cobalt 15%. Se agită cu o baghetă de sticlă un minut, se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și precipitatul de hexanitrocobaltiat de potasiu și sodiu se lasă în repaus 30 minute. Se filtrează apoi la trompă printr-un creuzet filtrant  $G_4$  sau liber printr-o hîrtie de filtru bandă albastră; precipitatul se spală apoi de 4–5 ori cu cîte 3 ml sulfat de sodiu 2,5%. Precipitatul din creuzetul filtrant sau de pe hîrtia de filtru astfel spălat se dizolvă în paharul în care s-a făcut precipitarea cu puțin acid clorhidric 1 : 3 fierbinte. Pentru ca dizolvarea să se facă complet se încălzește la fierbere. După răcire se aduce cu NaOH la pH ~ 5 apoi cu amoniac la pH = 7–10 și se titrează cobaltul cu o soluție de complexon III în prezență de murexid (amestec solid 1 p indicator + 100 p NaCl) pînă la trecerea culorii de la galben-portocaliu la roșu-violet (1). Titrul complexonului se stabilește cu o soluție n/10 de  $K_2SO_4$  și din care se precipită potasiul ca hexanitrocobaltiat, exact ca mai sus.

Echivalentul complexonului în  $K_2O$  este dat de următoarea formulă :

$$E = \frac{a \cdot 0,5405}{n}$$

a = cantitatea de  $K_2SO_4$  în g

0,5405 = factorul de transformare a  $K_2SO_4$  în  $K_2O$

n = numărul de ml de complexon cu care s-a titrat cobaltul.

Procentul de  $K_2O$  se calculează după formula

$$\% K_2O = \frac{E \cdot V \cdot 2,5}{M} \cdot 100$$

V = numărul de ml de complexon întrebunțat

M = cantitatea de silicat luată în analiză

E = echivalentul complexonului în  $K_2O$

Procentul de  $Na_2O$  se calculează după formula :

$$\% Na_2O = \left( \frac{C \cdot 2,5}{M} - \% K_2O \cdot 2,124 \right) \cdot 0,31$$

C = ml de acid sulfuric n/10 întrebuințat la titrarea carbonaților

2,1236 = factorul de transformare a  $K_2O$  în ml  $SO_4H_2$  n/10

0,31 = factorul de transformare a  $SO_4H_2$  n/10 în procente de  $Na_2O$

M = cantitatea de material luată în analiză

b) Dacă nu se urmărește a se determina  $K_2O$  separat, procedeul este următorul :

După caustificare, suspensia (substanța dezagregată fiartă 5 minute cu un exces de CaO) se trece într-un balon cotate de 250 ml și după răcire se aduce la semn și se filtrează printr-o hîrtie de filtru bandă neagră uscată într-un pahar de 250 ml uscat ; prima porțiune se aruncă și apoi se ia 100 ml într-un pahar de 250 ml. În această soluție se barbotează un curent de  $CO_2$  pînă la decolorarea fenolftaleinei, apoi se fierbe pînă ce reapare culoarea roșie a indicatorului (transformarea bicarbonaților în carbonați) ; se filtrează, precipitatul de carbonați spălîndu-se cu apă fiartă. În soluție se titrează cu  $SO_4H_2$  n/10 suma carbonaților de sodiu și potasiu.

Cantitatea de alcalii în procente exprimată în  $K_2O$  va fi dată de formula :

$$\% K_2O = \frac{0,47 \cdot V \cdot 2,5}{M}$$

în care :

V = numărul de ml de  $H_2SO_4$  n/10

M = greutatea silicatului în g

Cantitatea de alcalii în procente exprimată în  $Na_2O$  va fi dată de formula :

$$\% Na_2O = \frac{0,31 \cdot V \cdot 2,5}{M}$$

După metoda descrisă, durata unei analize se scurtează simțitor, de la cca 12 ore cît durează după STAS 166—54, la cca 5 ore. Pentru condiții de lucru în serie de 6 probe, o analiză reclamă cca 1,5 ore, în timp ce Normele Republicane acordă 7,8 ore.

Rezultatele obținute după metoda expusă în comparație cu metoda A. K. B a b k o și E. V. R o m a n i s i n a [2], respectiv STAS 166—54, sînt expuse în tabelul nr. 1.

Tabel nr. 1

Denumirea silicatului	Metoda de analiză	$K_2O\%$	$Na_2O\%$
Feldspat Muntele Rece	propusă	4,43	7,30
	Stas 166—54	4,32	7,45
Sticlă pentru geamuri	propusă	0,61	13,70
	Stas 16—54	0,56	13,80
Caoliu de Aghireș	propusă	1,57	1,21
	Stas 166—54	1,44	1,20

Următoarele operațiuni contribuie la reducerea timpului de analiză :

1. Descompunerea cu florură de amoniu, care pe lângă că se poate face în creuzet de platină și atacă integral toți silicații, se face într-un timp foarte scurt, 10—20 minute. Operația cu HF durează 1—1,5 ore.

2. Caustificarea la fierbere cu hidroxid de calciu nu reclamă mai mult de 5 minute, aceasta datorită următoarelor cauze :

a) La temperatura de descompunere cu florură de amoniu (aproximativ 500°) nu rămân fluoruri acide și fluosilicați și deci, pe de o parte cantitatea de fluor ce trebuie legată sub formă de fluorură de calciu e mai mică, iar pe de altă parte lipsa fluosilicaților care sînt greu solubili face să nu mai fie necesar un timp prea îndelungat pentru caustificare.

b) Oxidul de calciu la fierbere este fin dispersat și practic total hidratat, și deci capabil să elibereze în scurt timp ioni necesari schimbului fluorură-hidroxid.

3. Adăugarea de carbonat de amoniu e mai comodă decît barbotarea de bioxid de carbon și reduce puțin timpul de analiză.

4. Titrarea cu complexon a cobaltului respectiv a potasiului în prezență de murexid nu reclamă distrugerea substanțelor organice și deci adăugare de 3—5 ml acid sulfuric concentrat, evaporare la sec în capsulă de platină, calcinarea, reluarea cu apă într-un pahar și evaporare din nou la sec. În concluzie nu reclamă decît o filtrare printr-un creuzet filtrant sau hîrtie de filtru a precipitatului de hexanitrocobaltiat de potasiu și sodiu. Operația titrării însăși e mult mai ușoară, mai puțin lucrativă, decît aceea cu permanganat de potasiu și nu e susceptibilă la erori provocate de un exces prea mare de permanganat (autodescompunerea permanganatului cu trecerea lui în bioxid de mangan), precum și la erorile de volum cauzate de întrebuințarea a două soluții — permanganat și acid oxalic.

Factorul de transformare a complexonului, respectiv a cobaltului în potasiu se poate stabili ușor pentru condițiile de lucru respective și nu mai e nevoie de tabele.

#### BIBLIOGRAFIE

1. H. F l a s c h k a, A. H o l a s e k, „Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 303, 9 (1956).
2. A. K. B a b k o, E. V. R o m a n i s i n a, „Zavod. labor." nr. 12 (1950), 1417.

## БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (IV)

*Новый быстрый метод дозирования щелочных металлов в силикатах*

(Краткое содержание)

Предлагаемый метод заключается в разложении фтористым аммонием и дозировке калия косвенно путем титрования кобальта из гексанитрокобальтата натрия и калия.

Для богатых щелочами силикатов взвешивается в платиновом тигле 0.5 г, а для бедных щелочами — 1 г и даже больше. Вещество смешивается затем с превосходящим в 4 раза количеством фтористого аммония. Согревается сначала на слабом пламени горелки, затем — на более сильном, пока не прекращается выделение дыма  $\text{SiF}_4$  (10—20 минут). После охлаждения порошкообразная масса кипятится приблизительно 5 минут с суспензией 1.5 г  $\text{CaO}$  в 100 мл воды в присутствии фенолфталеина. Имеет место каустификация фторидов. После охлаждения приводится фильтрование сухим фильтром в сухой стакан. Из полученного раствора берутся 100 мл и добавляется 0.5 г углекислого аммония. Подвергается кипению пока фенолфталеин не станет розовым, затем фильтруется, промывается и титруется в растворе общее количество карбонатов натрия и калия с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n/10 в присутствии метилоранжа. Титрованный раствор испаряется до суха и калий осаждается с гексанитрокобальтнатом, который после фильтрования и промывания растворяется в  $\text{HCl}$  и кобальт титруется при  $\text{pH} = 7-10$  комплексом III в присутствии мурексида. Титр раствора комплексона устанавливается раствором  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , из которого осаждается калий в тех же условиях, при которых производится и анализ. Продолжительность одного определения натрия и калия равняется приблизительно 5 часам.

## MÉTHODES RAPIDES D'ANALYSE (IV)

*Une nouvelle méthode rapide pour doser les métaux alcalins des silicates*

(Résumé)

La méthode repose sur la désagrégation du silicate par le fluorure d'ammonium et sur le dosage du potassium indirect par titrage du cobalt de l'hexanitrocobaltiate de sodium et potassium.

Pour les silicates riches en alcalis on pèse 0,5 g dans un creuset de platine ; pour les silicates pauvres, 1 g et même davantage. La substance est mélangée ensuite à une quantité 4 fois plus grande de fluorure d'ammonium. On chauffe au bec, d'abord faiblement, puis plus énergiquement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées de  $\text{SiF}_4$  (10—20 minutes). Après refroidissement, la masse pulvérulente est bouillie environ 5 minutes avec une suspension de 1, 5 g de  $\text{CaO}$  dans 100 ml d'eau, en présence de phénolphtaléine. La caustification des fluorures a lieu. Après refroidissement, on filtre dans un verre sec à travers un filtre sec. On prend 100 ml de la solution obtenue et l'on carbonate en ajoutant 0,5 g de carbonate d'ammonium. On met ensuite à bouillir jusqu'à l'apparition de la couleur rose de la phénolphtaléine, on filtre, on lave et l'on titre en solution la somme des carbonates de sodium et de potassium avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n/10 en présence de méthylorange. La solution titrée est évaporée à sec et l'on précipite le potassium avec de l'hexanitrocobaltiate, qui après filtration et lavage se dissout dans  $\text{HCl}$  ; puis on titre le cobalt au  $\text{pH} = 7-10$  avec du complexon III en présence de murexide. Le titre de la solution de complexon est établi avec une solution de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  dont on précipite le potassium dans les mêmes conditions où l'on effectue l'analyse. La durée d'une détermination de sodium et potassium est d'environ 5 heures.



# FOLOSIREA ULTRASUNETULUI IN ANALIZA PRIN MIGRARE DIFERENȚIALĂ (I)

## SEPARAREA CROMATOGRAFICĂ PE HÎRTIE A AMESTECULUI $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ (ELUENT BUTANOL + HCl)

de

CANDIN LITEANU și SIMION GOCAN

O dată cu dezvoltarea metodei cromatografice apar procedee de lucru din ce în ce mai complexe și mai perfecționate, ca: electrocromatografia [1], radiocromatografia [2], utilizarea unui câmp centrifugal pentru accelerarea separării pe hîrtie [3], etc.

În lucrarea de față ne-am propus folosirea ultrasunetelor în analiza prin migrare diferențială, deocamdată la separarea pe hîrtie a amestecului  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ .

Am lucrat cu un generator de ultrasunete cu cuarț avînd o frecvență de 800 kHz, cuarțul (Q) este așezat într-o cuvă (fig. 1) cu pereți dubli, iar în fața lui am așezat o oglindă (O), sub un unghi de 45°, pentru a reflecta undele ultrasonore. În cuvă s-a introdus o eprubetă mare (E), special făcută, cu fundul extrem de subțire pentru a lăsa să treacă undele ultrasonore. În etubetă s-a introdus apoi eluentul și hîrtia cromatografică (h) închizînd-o cu un dop.

Ca hîrtie cromatografică s-a utilizat hîrtia Whatman nr. 2, în fișii late de 2 cm, pe care am depus soluția de cercetat,  $\text{CuCl}_2$  și  $\text{CdCl}_2$  (concentrații  $4 \cdot 10^{-2}$  m), sub formă de bandă avînd lățimea maximum de 0,5 cm la înălțimea de 2 cm de capătul inferior. Apoi a fost uscată la un bec cu radiații infraroșii și introdusă în etubetă la adîncimea de 1 cm., în eluent.

Cromatografierea a fost făcută în sistemul butanol-acid clorhidric 3 n de diferite proporții.

La fiecare cromatogramă s-a notat timpul necesar pentru ca eluentul să urce în hîrtia cromatografică de la start distanța de 6 cm, de asemenea și temperatura.

Apoi s-a scos cromatograma și s-a uscat la un bec cu radiații infraroșii. După aceea a fost pulverizată cu apă distilată și introdusă în atmosferă de hidrogen sulfurat, pentru a pune în evidență substanțele cercetate,  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Cd}^{2+}$ .

Condițiile de cromatografiere au fost aceleași atît pentru probele martor cît și pentru probele iridiate cu ultrasunet.

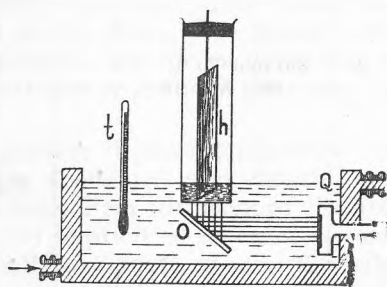


Fig. 1.

Folosind ca eluent sistemul butanol — acid clorhidric 3 n în diferite proporții, am urmărit variația  $R_F$ -urilor pentru  $Cu^{2+}$  și  $Cd^{2+}$  în prezența și absența ultrasunetului.

Astfel în eluentul de compoziție: 95% butanol + 5% HCl 3 n separarea  $Cd^{2+}$  de  $Cu^{2+}$  nu a apărut evidentă, ci sub formă de pete foarte întinse, așa încît nu s-au putut lua în considerare  $R_F$ -urile obținute.

S-a trecut apoi la folosirea amestecului: 90% butanol + 10% HCl 3n. De data aceasta separările au fost nete, dar  $R_F$ -urile au fost aceleași atît în absența ultrasunetului (la proba martor) cît și în prezența lor: 0,05 pentru  $Cu^{2+}$  și 0,62 pentru  $Cd^{2+}$ .

La proporția de 70% butanol + 30% HCl 3 n eluentul este constituit din două faze nemiscibile. Viteza de migrare, respectiv  $R_F$ -urile la cromatogramele executate în prezența și în absența ultrasunetului sînt net distincte. Astfel, în absența ultrasunetului  $R_F$ -urile sînt:  $Cu^{3+}$  (0,13),  $Cd^{3+}$  (0,81), iar în prezența ultrasunetului  $R_F$ -urile sînt:  $Cu^{3+}$  (0,13),  $Cd^{3+}$  (0,88).

Mărind și mai mult concentrația în HCl 3 n, adică 40%,  $R_F$ -urile au fost în absența ultrasunetului:  $Cu^{3+}$  (0,18),  $Cd^{2+}$  (0,81), iar în prezența ultrasunetului:  $Cu^{2+}$  (0,23),  $Cd^{2+}$  (0,90).

Rezultatele arătate mai sus sînt reprezentate în tabelul 1 și fig. 2.

Tabelul 1

Nr. crt.	Compoziția eluentului	Sub acțiunea	Timpul în minute (h=6cm)	Viteza de deplasare în cm min (h=6cm)	Temp. C.	$R_F$	
						$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Butanol 90 % + HCl 3 n 10 %	US	59,5	1,00	14	0,05	0,62
			59	1,00		0,06	0,61
			60	1,00		0,05	0,62
		FUS	61	0,98	14	0,05	0,62
			60	1,00		0,05	0,62
			62	0,97		0,06	0,63
2	Butanol 70 % + HCl 3 n 30 %	US	73	0,82	14	0,12	0,83
			72	0,83		0,13	0,81
			69	0,87		0,11	0,80
			69	0,87		0,13	0,80
			72	0,83		0,13	0,81
		FUS	96	0,62	14	0,19	0,91
			93	0,64		0,19	0,91
			90	0,66		0,16	0,89
			91	0,66		0,16	0,88
3	Butanol 40 % + HCl 3n 60 %	FUS	73	0,82	14	0,19	0,81
			71	0,84		0,17	0,83
			69	0,87		0,18	0,79
		S	90	0,66	14	0,23	0,90
			94	0,64		0,24	0,91
			87	0,69		0,22	0,90

US — cu ultrasunet

FUS — fără ultrasunet



S-a mai observat că eluentul în prezența ultrasunetului migrează mai încet.

La fiecare cromatogramă s-a notat timpul necesar eluentului să urce o înălțime de 6 cm, apoi s-a calculat viteza medie de deplasare. Rezultatele obținute sînt date în tabelul nr. 1 coloana 5.

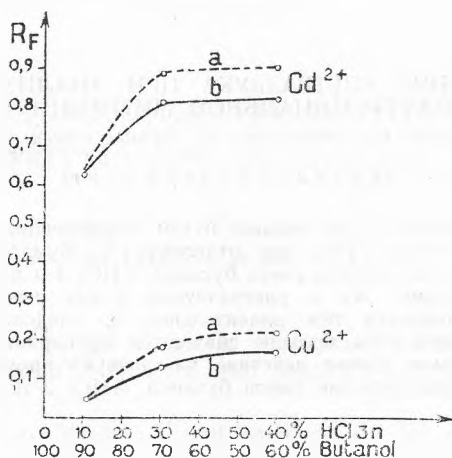


Fig. 2. Variația  $R_F$  în funcție de compoziția eluentului în ultrasunet și fără ultrasunet: a) cu ultrasunet; b) fără ultrasunet.

Din datele obținute se poate trage concluzia că în prezența ultrasunetului viteza de migrare a eluentului este mai mică și separarea mai bună, așa după cum rezultă din tabelul nr. 1 și din fig. 2.

Deși absorbția și schimbul ionic joacă un rol însemnat în procesul cromatografierii, o mare importanță prezintă repartitia între două faze nemiscibile (la limită putînd fi considerate și cele două faze apoase: cea reținută de celuloză și cea amestecată cu solventul organic ca două faze ce nu se amestecă reciproc, substanțele comportîndu-se diferit într-una și într-alta în ceea ce privește solubilitatea).

Un rol deosebit în procesul de cromatografiere îl joacă compoziția eluentului. Efectul ultrasunetelor apare numai în momentul cînd eluentul este format inițial din două faze distinct nemiscibile. Prin ultrasonare eluentul se emulsionează și își schimbă compoziția, deci implicit se schimbă și constanta de repartitie între faza staționară și mobilă, iar odată cu ea și  $R_F$ -urile. Așa se explică de ce acțiunea ultrasunetelor apare numai cînd eluentul este format din două faze nemiscibile.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Th. Wielland, E. Fischer, Naturwiss. **35**, 29 (1948).
2. F. P. W. Winteringham, A. Harrison, R. G. Bridges, Analyst (London), **77**, 19 (1952).
3. J. Hugh, H. J. McDonald, E. W. Bemes Jr., H. G. Shepherd Jr, Naturwiss. **44**, 9 (1957).

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ АНАЛИЗЕ ПУТЕМ  
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ МИГРАЦИИ (I)

*Хроматографическое отделение на бумаге смеси  $Cu^{2+} + Cd^{2+}$*

(Краткое содержание)

Применение ультразвука при анализе путем дифференциальной миграции может улучшить процесс отделения. Так, при отделении на бумаге смеси  $Cu^{2+} + Cd^{2+}$  и использовании в качестве элюента смеси бутанол + HCl 3 н достигается значительная разница между значениями  $R_F$  с ультразвуком и без него. Эта разница между значениями  $R_F$  оказывается тем значительнее, а, следовательно, эффективность ультразвука тем большей, чем больше снижается пропорция бутанола. Предполагается, что в исследуемом случае действие ультразвука проявляется главным образом в повышенном эмульсировании смеси бутанол + HCl 3 н.

EMPLOI DE L'ULTRA-SON DANS L'ANALYSE PAR MIGRATION DIFFERENTIELLE (I)

*Séparation chromatographique sur papier du mélange  $Cu^{2+} + Cd^{2+}$*

(Résumé)

L'emploi de l'ultra-son dans l'analyse par migration différentielle peut améliorer le processus de séparation. Ainsi, dans le cas de la séparation sur papier du mélange  $Cu^{2+} + Cd^{2+}$  et en employant comme éluent le mélange butanol + HCl 3 n, on obtient des différences appréciables entre les valeurs  $R_F$  avec ou sans ultra-son. Ces différences sont d'autant plus fortes et par conséquent l'efficacité de l'ultra-son est d'autant plus grande que la proportion de butanol est plus faible. On suppose que dans le cas étudié, l'action de l'ultra-son se manifeste spécialement par un émulsionnement plus élevé du mélange butanol + HCl 3 n.

## TERMOCROMATOGRAFIA PE HIRTIE (I)

SEPARAREA AMESTECULUI  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$  (ELUENT BUTANOL + HCl)

de

CANDIN LITEANU și SIMION GOCAN

În tehnica cromatografiei pe hîrtie se cunosc dezvoltări provocate de diverși gradienti în scopul obținerii unor separări mai bune a substanțelor cercetate.

Gradientul de concentrație a fost aplicat de M. Lederer [1] în cromatografia pe hîrtie, pentru o separare mai netă a cationilor anorganici. Pentru dezvoltare a folosit vase obișnuite ca și pentru cromatografia ascendentă și de sus a lăsat să picure componentul care provoacă variația compoziției dizolvantului. Pe fundul vasului se află un agitator magnetic care amestecă soluția.

În afară de gradientul de concentrație, la cromatografia pe hîrtie s-au mai studiat și alți gradienti ce provoacă o variație a secțiunii transversale a ambelor faze și deci a valorii  $R_F$ . Acești factori pot fi următorii:

1. Creșterea volumului fazei staționare în zonele din apropierea sursei de dizolvant, provocată de sorbția componentului polar din faza mobilă.

2. Creșterea volumului fazei mobile datorită gravitației.

3. Faptul că la scurgerea capilară a lichidului pe hîrtie, acesta nu ocupă decît o parte a spațiului disponibil, pătrunzînd apoi treptat în restul spațiului [2], [3]. Toți factorii de acest fel provoacă o variație a așa numitei capacități de separare, definită de raportul concentrațiilor totale de substanțe din cele două faze. În acest caz se poate vorbi de un gradient de capacitate.

Gradientul de temperatură n-a fost utilizat pînă acum la cromatografia pe hîrtie, s-a folosit doar la cromatografia gazelor [4]. În lucrarea de față ne-am propus să aplicăm gradientul de temperatură la cromatografia pe hîrtie și prezentăm primele rezultate obținute la separarea amestecului  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ , sub influența acestui gradient.

Aparatura folosită a fost destul de simplă (fig. 1). Dezvoltarea s-a făcut într-o eprubetă mare prevăzută la partea superioară cu un dop, în mijlocul căruia este fixat un cirlig de care se prinde hîrtia cromatografică și un termometru ( $t_s$ ). Partea inferioară a eprubetei a fost intro-

dușă într-un vas cu pereții dubli pentru a se putea menține o temperatură constantă cu un termometru ( $t_j$ ). La partea superioară a sticlei se află o spirală făcută dintr-un tub de sticlă, înăuntru a căreia se află o rezistență electrică, care este cuplată la rețea prin intermediul unui transformator. Cu ajutorul acestei rezistențe s-au stabilit diferiți gradienti de temperatură.

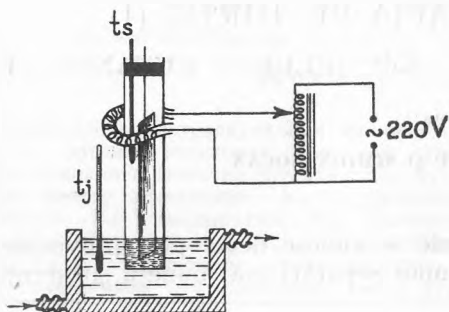
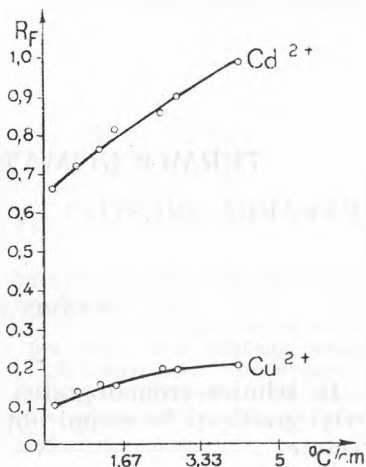


Fig. 1.

Fig. 2. Variația  $R_F$  în funcție de gradientul de temperatură.

Ca sistem de eluenți am ales sistemul butanol cu HCl 3 n (70 % butanol + 20 % HCl 3 n).

Cromatografierea s-a făcut pe hîrtie cromatografică Whatman nr. 2, avînd o lățime de 2 cm, amestecul de analizat ( $\text{CuCl}_2 + \text{CdCl}_2$ , concentrații  $4 \cdot 10^{-2} \text{m}$ ), a fost pipetat pe o lățime de maximum 0,5 cm la 2 cm de bază. Apoi a fost uscată la un bec cu radiații infraroșii.

Pentru fiecare gradient de temperatură s-a făcut mai multe dezvoltări. După fiecare dezvoltare cromatograma a fost uscată la un bec cu radiații infraroșii și detectată în atmosferă de hidrogen sulfurat.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul nr. 1 și în fig. 2.

Tabelul 1

Nr. crt.	Sistemul	Gradientul de temperatură $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$	$R_F$		Timpul necesar pt. ridicarea solventului la $h=6 \text{ cm}$ , în min.	Viteza de deplasare a solventului în $\text{cm}/\text{min}$ ( $h=6 \text{ cm}$ )
			$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$		
1	2	3	4	5	6	7
1	80 % butanol + 20 %	0,17	0,10	0,67	49	1,22
2	HCl 3 n	0,67	0,13	0,72	54	1,11
3		1,12	0,14	0,76	62	0,97
4		1,15	0,15	0,81	69	0,87
5		2,50	0,19	0,85	85	0,71
6		2,80	0,20	0,90	89	0,67
7		3,50	0,21	0,98	97	0,62

Din aceste date rezultă că odată cu creșterea gradientului de temperatură, diferența între  $R_F$ -urile cadmiului și cuprului crește, obținându-se astfel o separare mai bună.

De asemenea se constată că, cu cât eluentul se deplasează mai încet, se obțin diferențe mai mari între  $R_F$ -urile cuprului și cadmiului, ceea ce

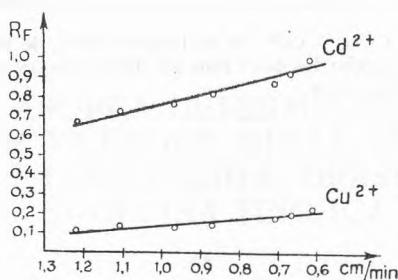


Fig. 3. Variația  $R_F$  în funcție de viteza de deplasare a eluentului.

s-a reprezentat în figura 3. Viteza medie de urcare a eluentului a fost calculată pentru 6 cm.

#### BIBLIOGRAFIE

1. M. Lederer, Nature (London) **172**, 727 (1953).
2. K. Macek, Chem. Listy **48**, 1181 (1954).
3. J. B. Schute, Proefschrift, Rijksuniversiteit, Leiden 1953 (din I. M. Hais și K. Macek, *Handbuch der Papierchromatographie*, I. Bd., Jena, 1958, p. 48).
4. A. A. Juhovikii, O. V. Zolotareva, V. A. Sokolov, N. M. Turkel'taub, Dokladi Akad. Nauk SSSR, **77**, 435 (1951).

#### ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ (I).

Разделение смеси  $Cd^{2+}$  —  $Cu^{2+}$

(Краткое содержание)

Испытывалась новая техника в хроматографии на бумаге, а именно температурный градиент. Действие этого фактора проявляется в том, чем больше изменение значений  $R_F$ , тем больше является значение температурного градиента.

В случае смеси  $Cu^{2+}$  —  $Cd^{2+}$  и элюента 80% бутанол + 20% HCl 3л изменение значений  $R_F$  для указанных двух ионов различно, последствием чего является лучшее их разделение.

## LA THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER (I)

*Séparation du mélange  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$* 

(R é s u m é)

On a expérimenté une nouvelle technique de travail dans la chromatographie sur papier, à savoir le gradient de température. L'action de ce facteur se manifeste par une modification des valeurs  $R_F$  d'autant plus considérable que la valeur du gradient de température est plus élevée.

Dans le cas du mélange  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$  et de l'éluant, 80% de butanol + 20% de HCl 3 N, la modification des valeurs  $R_F$  pour les deux ions est différente, ce qui a pour conséquence une meilleure séparation de ces deux ions.

# ASUPRA DETERMINĂRII ELEMENTELOR METALICE GRELE ȘI A ARSENULUI ÎN ULEIURILE COMESTIBILE, GRĂSIMI, STEARINĂ ȘI OLEINĂ TEHNICĂ

de

CONST. GH. MACAROVICI, V. FĂRCĂȘAN, G. SCHMIDT, V. BOTA, MARIA MACAROVICI,  
A. DORUȚIU, I. PÎRVU, E. TESLER

În urma convențiilor de colaborare tehnico-științifică încheiate cu fabrica de ulei „13 Decembrie” și fabrica de stearină oleină și săpun „Stela”, ambele din București, am întreprins un studiu pentru a stabili metodele cele mai practice de recunoaștere și dozare ale arsenului și metalelor grele Pb, Cu, Mn și Fe.

În literatura de specialitate sînt date puține procedee de recunoaștere și dozare a acestor elemente în uleiuri și grăsimi [1—6]. Există mult mai multe lucrări pentru dozarea acestor elemente în plante și organe animale, ser, sînge etc.

Problema cea mai dificilă este izolarea acestor elemente din mediul în care se află și apoi dozarea lor.

În literatura chimică sînt propuse următoarele procedee de a separa elementele metalice din materiale de natură organică :

1. Arderea directă a substanțelor organice, cu acid azotic sau fără.
2. Distrugerea substanțelor organice cu diferite amestecuri oxidante ( $H_2SO_4 + H_2O_2$ ;  $H_2SO_4 + HClO_4$  etc.).
3. Extracția cu acizi.

În studiul nostru am căutat să dăm cele mai simple procedee care să poată fi aplicate în orice laborator, cît de slab înzestrat, să dea rezultate cît mai exacte și totodată să nu necesite aparate și substanțe speciale care se obțin greu.

S-au încercat comparativ metodele de ardere, dezagregare acidă oxidativă și extracție cu acizi. După experiențe repetate, s-a ajuns la concluzia că extracția cu acizi este procedeul cel mai comod, mult mai comod decît arderea uleiurilor, grăsimilor, stearinei și oleinei. La ardere, care trebuie condusă cu multă atenție, are loc pierderi de elemente metalice prin antrenarea lor în fumul degajat iar pentru dozarea arsenului nici nu se poate

pune problema arderii substanțelor respective, arsenul fiind volatil și sub formă de  $As_2O_3$ .

De aceea se propune extracția arsenului cu  $H_2SO_4$  10%, iar pentru metalele grele, extracția cu  $HNO_3$  20%. S-a încercat extracția și cu  $HCl$  20%, dar nu este recomandabilă.

Este de la sine înțeles că acizii folosiți pentru extracție să fie chimic puri.

Pentru extracția cu acizi, uleiurile, grăsimile, stearina și oleina se dizolvă mai întâi cu benzină (p. f. 80—100°C) și apoi se adaugă acidul respectiv. Astfel extracția este mult mai completă. Cele două straturi de densități diferite și nemiscibile se separă foarte net și relativ repede.

#### EXTRAGEREA ȘI DOZAREA ARSENULUI

Pentru extragerea arsenului, la 100—200 ml ulei se adaugă 250 ml acid sulfuric 10%, se introduce într-o sticlă cu dop rodat de mărime corespunzătoare și se agită timp de 1 oră. După agitare se adaugă 50—100 ml benzină, se agită și se transvazează totul într-o pîlnie de separare.

Pentru extragerea arsenului din grăsimi, stearină sau oleină, se dizolvă de la început 100—200 g substanță grasă în 200 ml benzină și apoi se procedează ca mai sus.

Stratul apos se filtrează pe un filtru uscat într-un vas curat și uscat.

La 200 ml din soluția filtrată se adaugă 1 ml  $H_2O_2$  (perhidrol) și se evaporă pînă la aproximativ 30 ml. Soluția concentrată se transvazează într-un balon cotat de 50 ml și se completează cu apă distilată pînă la marcă. Din această soluție se iau două probe a câte 20 ml fiecare și se dozează arsenul după metoda reducerii cu zinc și fixarea  $AsH_3$  rezultat pe hîrtie indicator îmbibată cu  $HgCl_2$ , comparîndu-se cu seria de probe etalon, așa cum este descris la dozarea arsenului în acid sulfuric, STAS 4903—55, L—42, folosind

- 20 ml soluție de analiză,
- 0,5 ml soluție de clorură stanoasă,
- 4 ml acid sulfuric lipsit de arsen,
- 5 g zinc lipsit de arsen

și se face calculul pentru 100 ml ulei.

*Tabelul 1*

Conținutul în arsen în cele 12 probe de ulei de floarea soarelui trimise de fabrica „13 Decembrie” București

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6,5γ	4,4γ	6,5γ	6,5γ	4,5γ	7,5γ	4,4γ	4,4γ	7,5γ	6,5γ	6,5γ	4,0γ

După cum se vede, în cele 12 probe de ulei arsenul se află în cantități de 4,0—7,5 γ As la 100 ml ulei. Cantitățile de arsen în ulei sînt extrem de mici. În aceste probe nu s-a găsit elemente metalice grele.

Dozarea arsenului în uleiurile comestibile este de cea mai mare importanță. La fabrica „13 Decembrie” din București, arsenul din uleiul din



floarea soarelui provine din acidul sulfuric și pământul decolorant, întrebuințate în procesul tehnologic de fabricare.

Pentru acest motiv s-a executat și dozarea arsenului din acidul sulfuric și pământul decolorant folosit de fabrică.

Arsenul din acidul sulfuric s-a dozat după STAS 4903—55, I, — 42, asupra căruia facem câteva observații :

La evaporarea acidului sulfuric în prezența acidului azotic nu am reușit să ajungem la o soluție care să nu mai dea reacția cu difenilamină, nici după trei reluări cu apă. Aceasta din cauza cantității mari de plumb pe care îl conține acidul sulfuric tehnic.

Am constatat că se obțin aproximativ aceleași valori și în caz când se iau probe direct din acidul sulfuric din care s-a alungat  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$  cu  $\text{CO}_2$ .

În locul  $\text{HNO}_3$  s-ar putea folosi eventual  $\text{H}_2\text{O}_2$  (perhidrol).

Probe paralele făcute de noi au indicat valori ceva mai mari pentru probele oxidate cu  $\text{HNO}_3$ .

S-a lucrat în aparatura și cu reactivii menționați în STAS 4903—55, I, — 42.

În flaconul aparatului se introduce aproximativ 20 ml apă distilată, apoi cu grijă 1 ml (exact măsurat) din acidul sulfuric de analizat și 7 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. p.a. (lipsit de arsen). Se răcește totul, se adaugă 0,5 ml soluție de clorură stanoasă, se aduce la semn cu apă distilată, se omogenizează prin agitare, se adaugă 5 g zinc (lipsit de arsen) și se atașează imediat sistemul de tuburi.

Aparatul se așează într-un pahar cu apă rece de la robinet astfel, ca nivelul apei să corespundă nivelului soluției din flacon.

După 45 minute se scoate fășia de hîrtie indicator, se fixează culoarea prin înmuiere în parafină lichidă (topită) și se compară cu fășiile de hîrtie etalon.

În acidul sulfuric clar fără depozitul de sulfat de plumb, s-a găsit 1,2 mg As la 100 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . În acidul sulfuric cu depozit, s-a găsit 1,4 mg As la 100 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Pentru dozarea arsenului din pământul decolorant se procedează astfel :

Într-un balon jojat de 250 ml (rezistent la încălzire) se pun 20 g pământ decolorant și 150 ml acid sulfuric 10%. Se încălzește pe baia de apă 10 minute după care se agită energic 5 minute. Operația se repetă de 2—3 ori. Se răcește, se aduce la semn cu apă distilată și se lasă liniștit 15—30 minute. Apoi se filtrează, peste un filtru uscat, într-un balon uscat și în filtrat se dozează arsenul lucrîndu-se după indicațiile din STAS 4903—55, I, — 42 cu următoarele cantități :

5 ml filtrat (soluție de analizat),

8 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. p.a. lipsit de arsen,

0,5 ml sol. de  $\text{SnCl}_2$ ,

5 g zinc lipsit de arsen.

Rezultatul analizei se raportează la volumul total al balonului jojat și apoi la 100 g pământ decolorat. În pământul decolorant trimis de fabrică, pe probă medie, s-a găsit 6,25 mg As la 100 g pământ.

### EXTRAGEREA SI DOZAREA ELEMENTELOR GRELE

Pentru extragerea metalelor grele se procedează astfel :

Într-o sticlă de reactivi cu dop rodat de 500 ml, se solvă 50—100 g substanță grasă, stearină sau oleină în 150 ml benzină — dacă este necesar se încălzește puțin pe baie de apă — se adaugă 100 ml acid azotic 20% și se scutură cu ajutorul unui cărucior de scuturat (aprox. 120 scuturături pe minut) timp de 1 oră. După scuturare se aduce tot conținutul sticlei într-o pîlnie cu robinet de capacitate corespunzătoare și se lasă în repaus.

Stratul apos se separă filtrîndu-se într-un pahar larg printr-un filtru uscat. Toată soluția se evaporă pînă aproape de uscare, se transvazează într-un creuzet se evaporă pînă aproape de uscare și se calcinează. Rezi-diul calcinat se umectează de 2—3 ori cu cîte puțin acid azotic 20%, evaporîndu-se de fiecare dată pînă la uscare, fără a se mai calcina. La urmă se dizolvă în 1—2 ml acid azotic 20%, și se transvazează totul într-un cilindru mic gradat, spălîndu-se creuzetul de 2—3 ori. Volumul final al soluției să fie de 2—5 ml. Această ultimă soluție se folosește pentru dozarea elementelor grele.

Pentru dozarea elementelor metalice grele, avînd în vedere cantitățile foarte mici din aceste elemente (de ordinul  $\gamma$ ) ce se găsesc în materialele analizate, metoda cea mai comodă, care se poate aplica în orice laborator este metoda analizei în picături după N. A. T a n a n a e v [9] sau după F r i t z F e i g l [10]. În cartea lui N. A. T a n a n a e v [9] sînt date nu numai reacții calitative în picături, ci și metoda de colorimetrare în picături, folosind soluții etalon.

Această metodică este comodă și pentru faptul că elementele Cu, Pb, Mn, Fe se pot doza fiecare în prezența celorlalte, fără a fi necesară o separare prealabilă a lor. De asemenea se pot doza și alte elemente decît cele citate și urmărite în mod special în lucrarea de față.

Pentru decelarea și dozarea elementelor metalice (Cu, Pb, Fe, Mn) s-au folosit următorii reactivi în picături :

- pentru  $\text{Cu}^{2+}$ , benzoinoxima — pată verde — limita 0,1  $\gamma$  Cu
- „  $\text{Pb}^{2+}$ , sulfura de sodiu — pată neagră — limita 0,2  $\gamma$  Pb
- „  $\text{Fe}^{3+}$ , tiocianat de amoniu — pată roșie — limita 0,25  $\gamma$  Fe
- „  $\text{Mn}^{2+}$ , oxidare catalitică la  $\text{MnO}_4^-$  cu persulfat de amoniu — culoare violetă.

Ca soluții etalon s-au preparat soluții de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  și de  $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , care conțineau cîte 1 g din metalul respectiv la litru de soluție.

În tabloul 2 sînt înscrise rezultatele analizelor pentru probele de gră-sime, stearină și oleină trimise de fabrica „Stela” București. În aceste probe nu s-au găsit nici Cu, nici As.

Desigur, în caz cînd aceste elemente s-ar afla în cantități mai mari, dozarea se poate face prin metodele colorimetrice sau fotocolorimetrice obișnuite, fiind necesare aparatele corespunzătoare : un colorimetru sau fotocolorimetru.

Tabelul 2

Nr. crt.	Denumirea produsului	Cenușa % g	Cu % mg	Pb % mg	Fe % mg	Mn % mg	As % mg
1	Grăsimi de oase	0,0025	—	—	1	0,04	—
2	Grăsimi de oase deglicerinate	0,2452	—	3,3	5	0,05	—
3	Grăsimi de oase rafinate	0,0048	—	—	urme	0,15	—
4	Acizi de oase distil	0,0848	—	—	0,8	0,015	—
5	Oleină tare I	0,0312	—	urme	1	0,020	—
6	Oleină II	0,0015	—	urme	0,92	0,018	—
7	Stearină nerafinată	0,0008	—	—	urme	0,012	—
8	Stearină fiuită	0,0080	—	—	—	0,015	—

În acest caz metoda de extracție se poate aplica pe cantități mai mici de substanță grasă, stearină sau oleină, după metoda A. A. Lesjnis și V. I. e. O v c i a r e n k o [11] aplicată în cazul determinării nichelului în uleiurile întărite. Se procedează în modul următor :

La 5—10 g de substanță grasă, stearină sau oleină se adaugă 5—10 ml acid azotic 10%, se încălzește pe baie de nisip, într-un balonaș prevăzut cu un tub lung (răcitor cu aer). După 40—45 minute de fierbere intensă, se răcește și se adaugă aprox. 10 ml eter de petrol (sau benzină ușoară, p.f. 80°C), se scutură balonașul pentru a dizolva substanța grasă. Conținutul balonului se duce într-o pîlnie mică cu robinet, se lasă să se separe stratul apos și se filtrează într-un balon jojat de 100 ml. În stratul uleios rămas în pîlnia de separare se spală de 2 ori cu 10—15 ml apă. Apa de spălare se aduce în balonul inițial, se agită și se filtrează în balonul jojat. Se spală și filtrul de 2 ori cu cîte puțină apă, apoi conținutul balonului jojat se duce la marcă, se agită și se trece la determinarea elementelor grele după o metodă colorimetrică cunoscută cu ajutorul unui fotocolorimetru sau un colorimetru sistem Dubosque.

## BIBLIOGRAFIE

1. A. R ü d s u l e, *Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente*, Berna 1914, vol. III Cu, Cd, Bi, Pb.
2. W. C. P u r d y, D. N. H u m e, „Analytic. Chem.” **27**, 256 (1955).
3. F. W a t z i n g e r, „Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch.” **95**, 313 (1942); C. 1956, 2562.
4. J a m e s J. D e e n e y, „Amer. Journ. Pharmac.” **104**, 282 (1932); C. 1932, II, 904.
5. H i r s c h s o h n, „Z. anal. Chem.” **37**, 404 (1898).
6. E. H. B e r r y, „Journ. Assoc. official. agricult. Chemists.” **9**, 458, (1926); C. 1927, I, 3172.
7. S t. A n s b a c h e r și colab., „Ing. engin. Chem. Analytical Edition”, **3**, 314 (1931). C. 1927, I.
8. R o b e r t F. M c C r a c k a n etc., „C.” 1927 II 279.
9. N. A. T a n a n a e v, *Analiza în picături*, Ed. Tehnică, București 1956, p. 254—272.
10. F. F e i g l, *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, Leipzig, 1935.
11. A. A. L e s j n i s și V. I. e. O v c i a r e n k o, „Masloboino-jirovaia Promișlenosti”, **20**, Nr. 3, p. 26—27 (1955).

## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА В ПИЩЕВЫХ МАСЛАХ, ЖИРАХ, СТЕАРИНЕ И ТЕХНИЧЕСКОМ ОЛЕИНЕ

(Краткое содержание)

Излагается новый метод экстракции и дозирования малых количеств мышьяка и тяжелых металлов: меди, свинца, железа и марганца из подсолнечного масла, костных жиров, стеарина и олеина. Описывается также способ экстракции и дозирования мышьяка из обеспечивающей земли.

Экстракция мышьяка производится при помощи 10% серной кислоты и дозируется по румынскому стандарту 4903—55, L—42, заключающемуся в восстановлении мышьяка цинком и серной кислотой и фиксации мышьяковоокислым водородом на фильтровальной бумаге, пропитанной каломелем. Описанная операция проводится в аппаратуре, указанной в румынском стандарте 4903—55, L—42.

В подсолнечном масле мышьяк содержится в количествах 4.0—7.5  $A_5$  на 100 мл масла. Мышьяк этих масел происходит от серной кислоты и обеспечивающей земли, применяемой в производственной технике.

Количество  $A_5$  на 100 г обеспечивающей земли.

В целях экстракции тяжелых элементов из олеинов, стеаринов и масел применяется 20% азотная кислота и экстракционный бензин. Экстракция производится при обычной температуре.

Дозировка металлических элементов производится способом капельного анализа по Н. А. Тананаеву и Фрицу Фейглю. Применяется также метод капельной хроматографии.

Количество тяжелых элементов равняется 10—100 на 100 г масла.

## SUR LA DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES LOURDS ET DE L'ARSENIC DANS LES HUILES COMESTIBLES, GRAISSES, STÉARINE ET OLEÏNE TECHNIQUES

(Résumé)

Les auteurs exposent une méthode pour l'extraction et le dosage de petites quantités d'arsenic et de métaux lourds : cuivre, plomb, fer et manganèse, contenus dans l'huile de tournesol, dans des graisses d'os, de la stéarine et de l'oléine. On expose également le mode d'extraction et de dosage de l'arsenic de la terre décolorante.

L'extraction de l'arsenic se fait à l'acide sulfurique à 10% et le dosage d'après STAS 4903—55, L-42, qui consiste dans la réduction de l'arsenic par le zinc et l'acide sulfurique et la fixation de l'hydrogène arsénié sur papier filtre imbibé de chlorure mercurique. Cette opération s'effectue dans les appareils indiqués dans STAS 4903-55, L-42.

Dans l'huile de tournesol l'arsenic se trouve en quantités variant de 4,0 à 7,5  $\gamma$   $A_5$  pour 100 ml d'huile. L'arsenic de ces huiles provient de l'acide sulfurique et de la terre décolorante utilisés dans le processus technique de fabrication.

La quantité d' $A_5$  trouvée dans la terre décolorante est de 6,25 mg  $A_5$  pour 100 g de terre.

Pour l'extraction des éléments lourds des oléines, stéarines et huiles, on utilise l'acide azotique à 20% et la benzine d'extraction. L'opération se fait à froid.

Le dosage des éléments métalliques a été effectué à l'aide de l'analyse en gouttes d'après N. A. Tananaev et Fritz Feigl. On emploie aussi la méthode de chromatographie en gouttes.

Les quantités d'éléments lourds sont de l'ordre de 10—100  $\gamma$  pour 100 g de matières grasses.

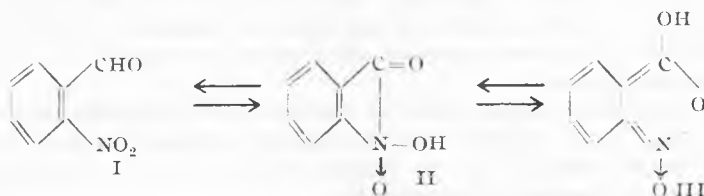
## PREZENȚA HIDROGENILOR MOBILI LA o-NITROBENZILIDENANILINĂ

de

**Acad. IOAN TĂNĂSESCU** și **DORIN BREAZU**

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universității „Babeș-Bolyai”  
din 21 aprilie 1960*

Încă din 1926 s-a semnalat prezența unui hidrogen mobil la o-nitrobenzaldehydă, fapt care nu se observă în cazul meta- și paranitrobenzaldehydei [1]. Pentru a interpreta prezența acestui hidrogen mobil ca de altfel întreaga comportare anormală a o-nitrobenzaldehydei s-a emis ipoteza unei tautomerii:



Această ipoteză a dat naștere multor discuții și nici pînă astăzi nu s-a căzut de acord asupra unei formulări care să ilustreze comportarea cu totul deosebită a o-nitrobenzaldehydei. În orice caz formularea clasică I nu poate explica prezența unui hidrogen mobil în molecula o-nitrobenzaldehydei.

Cercetările s-au extins mai tîrziu și la derivați ai o-nitrobenzaldehydei, în deosebi acetali ai poliolorilor și zaharurilor. Făcîndu-se dozări de hidrogeni mobili prin metoda Zerevitinov s-a observat o corelație între prezența acestui hidrogen și capacitatea o-nitrobenziliden-acetalilor de a suferi, izomerizări fotochimice. Într-adevăr, în toate cazurile studiate (acetali ai manitei, sorbitei, dulcitei precum și a diferitelor hexoze) s-a demonstrat o strînsă legătură între numărul de hidrogeni mobili și numărul de grupări o-nitrobenzilidenice care se izomerizează fotochimic. De pildă în cazul eritritelor se formează în prezența o-nitrobenzaldehydei un diacetal; prin metoda Zerevitinov se poate decela un singur hidrogen mobil și de fapt, prin insolarea acestui acetal, numai o singură grupare o-nitrobenzilidenică se izomerizează.

Mai mulți autori, îndeosebi Gilman și Fothergill [2] resping dela început posibilitatea întrebuițării metodei Zerevitinov în cazul o-nitrobenzaldehydei, a derivaților săi ca și în cazul tuturor moleculelor care conțin grupări nitro. Ei arată că metoda nu este reproductibilă, cantitatea de metan ce se dezvoltă fiind foarte mult influențată de temperatură, timpul de reacție, etc. Mai mult decît atît, s-a observat o degajare de gaz chiar și la reacțiile dintre derivații organomagnezieni și molecule care numai conțineau nici un hidrogen, de ex. 3,5-dinitro-1,2,4,6-tetraclorbenzen, triclornitrometan, etc. Acesta se întîmplă mai ales în cazul cînd derivatul organomagnezian conține un radical organic superior (propil,

fenil) și când se formează hidrocarburi nesaturate care se degaje denaturind rezultatele [3]. Cu toate acestea metoda Zerevitinov a putut fi cu succes aplicată în cazul multor nitroderivați ca acid picric, m.nitranilină, etc. [4].

Noi am căutat să stabilim o corelație între mobilitatea hidrogenului și capacitatea de izomerizare fotochimică și în cazul o.nitrobenzilidenanilinei. Se știe de multă vreme ca bazele Schiff ale o.nitrobenzaldehydei se izomerizează sub acțiunea luminii trecând în anilidele acidului o.nitrosobenzoic [5]. Studiul fotochimic al bazelor Schiff corespunzătoare o. nitrobenzaldehydei s-a dezvoltat apoi treptat, la început prin metode chimice [6], iar recent problema a fost atacată prin metode fizice. Se remarcă în această privință amplul studiu a lui R i e d și W i l k din 1955 [7]. Acești autori fac un studiu cantitativ și polarografic al transformărilor fotochimice suferite de bazele Schiff și stabilesc o strânsă corelație între polarizabilitatea lor și posibilitatea de izomerizare.

Pentru dozările de hidrogen mobil am folosit o instalație simplă de tip Flaschenträger [8]. Am căutat să obținem o standardizare cât mai riguroasă a condițiilor de lucru (temperatură și timp de reacție). De asemenea s-a lucrat cu mai mulți solvenți spre a vedea dacă valorile obținute nu sînt influențate de aceștia. Astfel s-a folosit eter izoamilic, anisol și anethol. S-a evitat întrebuințarea piridinei din cauza dificultăților întâmpinate la purificarea ei.

Pentru comparație în afară de o nitrobenzilidenanilină, am lucrat și cu meta- și paranitrobenzilidenanilină. Toate cele 3 baze Schiff au fost obținute în stare de înaltă puritate, lucru de altfel nu prea dificil avînd în vedere ușurința cu care se obțin și aspectul lor frumos cristalin [9,10].

Temperatura de lucru a fost de 20° C și a fost riguros observată în tot timpul determinărilor.

Valorile obținute asupra meta- și paranitrobenzaldehydei au fost cu totul neglijabile, fapt care indica absența oricărui hidrogen mobil. Aceste baze Schiff sînt foarte stabile față de lumina solară și nu se izomerizează nici prin expunere la lumină ultravioletă.

În cazul o. nitrobenzilidenanilinei s-au obținut valori care oscilau între 0,94 și 1,08 hidrogeni mobili, după cum se vede în tabelul de mai jos:

**Prezența hidrogenului mobil la o.nitrobenzilidenanilină comparativ cu izomerii meta și para**

Baza Schiff	Nr. hidrogenilor mobili	Solvent	Temperatura
o.Nitrobenzilidenanilina	1.04	Eter izoamilic	21
	1.10	Anisol	20
	0.97	Piridină Anisol 1 : 4	18
m.Nitrobenzilidenanilină	0.14	Eter izoamilic	19
	0.11	Anisol	20
	0.18	Piridină Anisol 1 : 3	22
p.Nitrobenzilidenanilină	0.04	Eter izoamilic	21
	00,0	Anisol	19
	0.10	Piridină Anisol 1 : 4	20

Rezultatele obținute sînt cu totul concludente, demonstrînd corelația dintre preexistența unui hidrogen mobil și posibilitatea de izomerizare fotochimică.

1. Metoda Zerevitinov pentru decelarea hidrogenilor mobili poate fi aplicată și în cazul o-nitrobenzilidenanilinei, în ciuda efectului perturbator al funcțiunii nitro observată la alți nitroderivați.

2. Apariția hidrogenului mobil la o-nitrobenzilidenanilină ca și în cazul celorlalți derivați ai o-nitrobenzaldehydei (acetali, o-nitrotrifenilmetan, etc.) este în concordanță cu studiile fizico-chimice efectuate asupra acestor substanțe. Efectul mobilizant al grupării o-nitrofenil asupra hidrogenului aldehidic apare evident și în cazul bazelor Schiff.

3. Paralelismul între hidrogenul mobil și fotosensibilitate este confirmat și în cazul de față.

#### B I B L I O G R A F I E

1. I. Tănăsescu; Bull. Soc. Chim. France, **39**, 1443 (1926).
2. H. Gilman n, R. E. Fothergill, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2815 (1927); Chem. Zb., **1928**, I, 333.
3. H. Gilman n, R. E. Fothergill, Bull. Soc. Chim. France **45**, 1132 (1928).
4. A. Soltys, Mikrochem. **20**, 107 (1936).
5. F. Sachs, R. Kempf, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2704 (1902).
6. A. Senier, P. Clarke, J. Chem. Soc. (London) **105**, 1917 (1914).
7. W. Ried, M. Wilk, Liebigs Ann. Chem. **590**, 111 (1955).
8. B. Flaschentrager, Z. physiol. Chem. **146**, 219 (1925).
9. E. Knoevenagel, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2509 (1898).
10. E. Fischer, Ber dtsh. chem. Ges. **14**, 2525 (1881).

#### ПРИСУТСТВИЕ ПОДВИЖНЫХ ВОДОРОДОВ В о-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДЕ

(Краткое содержание)

Определяется параллелизм между существованием подвижного водорода и способностью фотохимической изомеризации о-nитробензилденанилина. В отличие от метана параизомеров, ортонитробензилденанилин имеет один подвижный водород, причем только последний обладает, в действительности, способностью фотохимической изомеризации.

#### LA PRÉSENCE DES HYDROGÈNES MOBILES DANS L'о-NITROBENZALDÉHYDE

(R é s u m é)

Les auteurs montrent le parallélisme entre l'existence de l'hydrogène mobile et la capacité d'isomérisation photochimique de l'o-nitrobenzylidénaniline. A la différence des isomères méta- et para-, l'orthonitrobenzylidénaniline a un hydrogène mobile et, en fait, seul ce dernier est isomérisé photochimiquement.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data. The text also mentions that regular audits are necessary to identify any discrepancies or errors in the accounting process.

In addition, the document highlights the role of technology in modern accounting. The use of accounting software can significantly reduce the risk of human error and streamline the data entry process. It also allows for real-time monitoring of financial performance, which is crucial for making informed business decisions. The text suggests that companies should invest in reliable software and provide training for their staff to ensure they can effectively utilize these tools.

Finally, the document stresses the importance of staying up-to-date with changes in accounting regulations and standards. Tax laws and financial reporting requirements can change frequently, and it is essential for accountants to be aware of these changes to ensure compliance. The text recommends that professionals should participate in continuing education and stay informed about the latest developments in the field.



## DESPRE STEROIDE (XVII) DINITRATUL HIODESOXICOLATULUI DE METIL

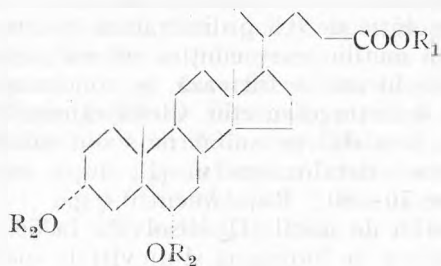
de

ILEANA GANEA și ALEXANDRU BUGARIU

Printr-o metodă generală de obținere a esterilor nitrici [1], aplicată anterior la prepararea unor esteri din clasa acizilor biliari [2], s-a esterificat hiodesoxicolatul de metil ( $3\alpha, 6\alpha$  - dihidroxi-colanatul de metil) (I), la dinitratul corespunzător (II), cu p. t.  $86-86,5^\circ$ .

Prin hidrogenoliza dinitratului hiodesoxicolatului de metil (II) fie catalitic, cu hidrogen molecular în prezență de paladiu pe suport de cărbune sau cu catalizator de nichel obținut prin descompunerea termică a formiatului (3) și hidrat de hidrazină, fie cu pulbere de zinc și acid acetic, s-a reobținut esterul hiodesoxicolic (I) inițial.

În urma hidrolizei esterului nitric (II) în mediu de hidroxid de potasiu metil alcoolic a rezultat dinitratul acidului hiodesoxicolic (III), substanță care nu a putut fi purificată. Pentru lămurirea constituției, derivatul (III) a fost supus unei hidrolize reducătoare (pulbere de zinc și acid acetic), trecându-l astfel în acid hiodesoxicolic (IV), identic cu cel natural, extras din bila de porc. Prin nitrarea acidului hiodesoxicolic (IV), a rezultat același dinitrat al acidului hiodesoxicolic (III), care neputând fi purificat, pentru o și mai precisă determinare a constituției lui, a fost esterificat cu alcool metilic în prezență de acid clorhidric la dinitratul hiodesoxicolatului de metil (II), preparat inițial prin nitrarea directă a esterului (I).



- I  $R_1 = \text{CH}_3$ ;  $R_2 = \text{H}$
- II  $R_1 = \text{CH}_3$ ;  $R_2 = \text{NO}_2$
- III  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{NO}_2$
- IV  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{H}$

\* I. Tănăsescu și M. Terdic, *Despre sterioide (XVI)*, sub tipar.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

## Dinitratul hiodesoxicolatului de metil (II)

A fost obținut pe două căi :

a) 12,5 cm<sup>3</sup> acid azotic ( $d = 1,50$ ) se picură în 50 cm<sup>3</sup> anhidridă acetică, în tot timpul adăugării temperatura menținându-se în jur de 0°. Se răcește apoi la -5° și se picură cu agitare, timp de 15 minute o soluție de 7,5 g hiodesoxicolat de metil (I) în 40 cm<sup>3</sup> cloroform anhidru, lipsit de alcool etilic. După ce toată soluția cloroformică a fost adăugată, se continuă agitarea încă 5—10 minute. În tot timpul acestei reacții temperatura se menține în jur de 0°. Se toarnă apoi totul, agitând puternic, în circa 1 litru de apă cu gheață, se lasă să stea la temperatura camerei timp de câteva ore. După separarea stratului cloroformic și extragerea soluției apoase de două ori cu cloroform, extractele cloroformice reunite se spală cu apă, cu o soluție diluată de carbonat de sodiu și iar cu apă. După uscare pe sulfat de sodiu anhidru și îndepărtarea cloroformului prin evaporare la temperatura camerei rămâne un clei, care prin macerare cu alcool metilic se transformă într-o masă cristalină, îmbibată în clei. Substanța obținută prin frecare pe o placă de porțelan poros se recrystalizează din alcool metilic, din care depune derivatul (II) sub formă de ace fine, cu p. t. 86—86,5°. Randament 5,5g. Nu prezintă fenomenul de activitate optică.

Analiza C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O N<sub>2</sub>

Calculat : N% 5,64

Găsit : 5,65 ; 5,43.

b) 0,3 g dinitrat al acidului hiodesoxicolic (III) în 10 cm<sup>3</sup> alcool metilic care conține 0,5 cm<sup>3</sup> acid clorhidric concentrat ( $d = 1,19$ ) se fierb timp de o oră pe baia de apă. După răcire se toarnă în apă, se extrage cu eter, iar cleiul rămas după evaporarea soluției eterice uscată în prelabil pe sulfat de sodiu anhidru se macerează cu alcool metilic. Masa cristalină depusă se reclistalizează din alcool metilic, din care depune sub formă de ace fine cu p. t. 86—86,5°.

## Obținerea hiodesoxicolatului de metil (I)

A fost efectuată prin trei metode :

a) 0,2 g paladiu 10% pe suport de cărbune se introduc, cu 50 cm<sup>3</sup> alcool metilic în vasul de hidrogenare. După eliminarea aerului și saturarea catalizatorului cu hidrogen, se adaugă o soluție de 0,5 g dinitrat al hiodesoxicolatului de metil (II) în 50 cm<sup>3</sup> alcool metilic, care conține câteva picături de acid acetic glacial. După sfârșitul reducerii se filtrează, se concentrează la un volum mic, se toarnă în apă și se extrage cu eter. Cleiul rămas după evaporarea soluției eterice uscată în prelabil pe sulfat de sodiu anhidru, se recrystalizează din benzen; depune cristalin esterul (I), după uscare cu p. t. 118—121° cu o înmuiere între 70—80°. Randament 0,4 g.

b) 0,5 g nitrat al hiodesoxicolatului de metil (II) disolvate în 50 cm<sup>3</sup> alcool metilic se tratează cu 0,5 cm<sup>3</sup> hidrat de hidrazină și un vîrf de spatulă de pulbere de nichel, obținut prin descompunerea termică, în parafină, a formiatului de nichel, se fierbe totul timp de 4 ore pe baia de apă. Se toarnă

apoi în apă și se extrage cu eter. După uscare pe sulfat de sodiu anhidru și evaporarea eterului, se recrystalizează din benzen. Depune esterul (I), cu p. t. 118—121°, înmuiere la 70—80°. Randament 0,4 g.

c). 0,2 g ester (II) se dizolvă în 4 cm<sup>3</sup> acid acetic glacial; se adaugă apoi, în porțiuni mici, 0,6 g pulbere de zinc. În timpul adăugării zincului are loc o ridicare spontană a temperaturii, însoțită de o degajare de vapori nitroși, care încetează la sfârșitul reacției (hîrtie iod amidonată). După filtrarea soluției acetice calde și spălarea rezidului cu puțin acid acetic glacial, se toarnă totul în apă, se extrage cu eter și se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Cleiul rămas prin evaporarea soluției se recrystalizează din benzen, din care depune cristalini substanța (I), cu p. t. 117—120° cu înmuiere în jur de 70—80°.

Hiodesoxicolatul de metil (I) obținut prin cele trei metode descrise mai sus, nu arată nici o depresiune a punctului de topire în amestec cu o probă de ester (I) obținut prin esterificarea directă a acidului hiodesoxicolic (IV), extras din bila de porc.

#### Dinitratul acidului hiodesoxicolic (III)

S-a obținut pe două căi:

a) Prin nitrare directă, după rețeta dată pentru dinitratul hiodesoxicolatului de metil (II), ca substanță de plecare servind însă acidul hiodesoxicolic (IV). După evaporarea soluției cloroformice, se reia cleiul rămas cu acid acetic, soluția se toarnă în apă, substanța precipitată se filtrează și se usucă.

b). 0,1 g dinitrat al hiodesoxicolatului de metil (II) se fierbe pe baia de apă timp de trei ore în 10 cm<sup>3</sup> soluție 0,5 normală de hidroxid de potasiu metil alcoolice. Soluția, fără a fi răcită, se toarnă în circa 100 cm<sup>3</sup> apă acidulată cu cantitatea teoretică de acid clorhidric. Substanța precipitată se filtrează și se usucă.

Purificarea derivatului (III) obținut prin metode date mai sus nu a reușit, decât prin dizolvări și precipitări repetate în soluție alcalină respectiv acidă, depunând ca substanță amorfă, cu punct de topire neclar.

#### Obținerea acidului hiodesoxicolic (IV)

0,2 g dinitrat al acidului hiodesoxicolic (III) se dizolvă în 4 cm<sup>3</sup> acid acetic glacial, i se adaugă apoi în porțiuni mici, agitînd, 0,6 g pulbere de zinc. Are loc o ridicare spontană de temperatură însoțită de degajare de vapori nitroși, care încetează la sfârșitul reacției (hîrtie iod amidonată). Soluția caldă se filtrează, rezidul se spală cu puțin acid acetic glacial, filtratul se toarnă în circa 20 cm<sup>3</sup> apă. După filtrare se recrystalizează din acid acetic apos. Depune sub formă de ace fine, acidul hiodesoxicolic (IV), cu p. t. 195—197°. Randament 0,12 g. În amestec cu acid hiodesoxicolic (IV) extras din bilă, nu dă nici o depresiune a punctului de topire.

## BIBLIOGRAFIE

1. G. Desseigne, „Bull. Soc. Chim. France”, **48** (1946).
2. I. Tănăsescu, I. Ganea, F. Hodoșan și M. Terdic, „Studii și cercetări de chimie”, **IV**, 1—2, 21 (1956).
3. F. Allisson, I. L. Comte și H. E. Fierz-David, „C”, **I**, 505 (1952).

## О СТЕРОИДАХ (XVII)

*Динитрат метилового гиодезоксиколата*

(Краткое содержание)

В результате нитрования метилового гиодезоксиколата (I) получается соответственный динитрат (II), который путем гидрогенилиза снова образует исходное вещество (I). В результате гидролиза динитрата (II) с гидратом окиси калия в метиловом спирте получается динитрат гиодезоксиколовой кислоты (III), которая будучи гидрогенилизированной, переходит в гиодезоксиколовую кислоту (IV). Кислота (IV) при нитровании в тех же условиях переходит в динитрат (III). Последний при этерификации метиловым спиртом в присутствии хлористоводородной кислоты образует динитрат метилового гиодезоксиколата (II).

## SUR LES STÉROÏDES (XVII)

*Le dinitrate de hyodésoxycolate de méthyle*

(Résumé)

Par nitration de l'hyodésoxycolate de méthyle (I) on obtient le dinitrate correspondant (II), qui par hydrogénolyse reconstitue la substance initiale (I). De l'hydrolyse du dinitrate (II) par l'hydroxyde de potassium méthyl-alcoolique résulte le dinitrate de l'acide hyodésoxycolique (III) lequel, hydrogénolysé, se transforme en acide hyodésoxycolique (IV). L'acide (IV), par nitration dans les mêmes conditions, est estérifié au dinitrate acide (III); celui-ci, estérifié, à l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique, forme le dinitrate d'hyodésoxycolate de méthyle (II).

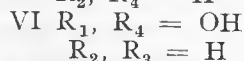
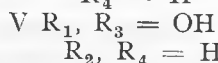
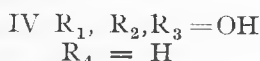
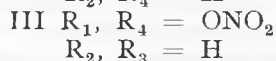
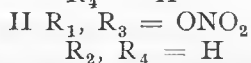
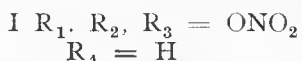
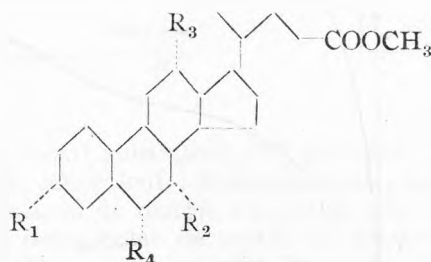
# HIDROGENOLIZA CATALITICĂ A UNOR ESTERI NITRICI DIN CLASA ACIZILOR BILIARI

de

ILEANA GANEA, ANA VÁNYOLÓS și RUXANDRA ȚĂRANU

Cunoscându-se rezistența la oxidare a esterilor nitrici, s-a încercat hidrogenoliza parțială a unor esteri nitrici din clasa acizilor biliari, urmărindu-se astfel obținerea de derivați cetohidroxiilați din această serie, greu de obținut pe altă cale.

S-a lucrat pe esterii nitrici ai colatului de metil (I), de oxicolatului de metil (II) și hodesoxicolatului de metil (III).



Deoarece hidroliza reducătoare a nitraților (I), (II), (III) efectuată cu pulbere de zinc și acid acetic [1,2] sau cu pulbere de nichel preparată din formiat de nichel [3] și hidrat de hidrazină nu permite scindarea hidrolitică selectivă, s-a recurs la metoda hidrogenolizei catalitice cu hidrogen molecular în prezența catalizatorilor de paladiu 5% pe suport de cărbune și a pulberii de nichel preparată din formiat. Nici condițiile hidrogenolizei catalitice nu permit separarea derivaților parțial esterificați, această metodă are însă avantajul unor randamente aproape cantitative în producția de hidroliză totală, deci în colat de metil (IV), desoxicolat de metil (V), hodesoxicolat de metil (VI).

Reacțiile au fost conduse la presiunea obișnuită și temperatura mediului ambiant. S-a lucrat în soluții alcool-metilice, avându-se în vedere solubilitatea produșilor rezultați, precum și preîntâmpinarea fenomenelor de transesterificare.

Reprezentarea grafică a procesului de hidrogenoliză al trinitratului de metil (I) în prezență de paladiu 5% pe suport de cărbune (fig. 1, curba a) nu prezintă niciun palier orizontal corespunzând cantităților de hidrogen echivalente hidrogenolizei unei sau a două funcțiuni esterice nitrice. Lucrându-se pe 0,1 g substanță (I) la presiunea de 736 mm și temperatura de 19,6°, volumul de hidrogen calculat este de 4,46 ml pentru o funcție, respectiv 8,92 ml pentru două funcții esterice.

Efectuând hidrogenoliza aceleiași substanțe (I), de astădată cu hidrogen molecular în prezența pulberii de nichel, reacția decurge mai lent, nu se observă însă nici în acest caz în reprezentarea grafică a procesului (fig. 1, curba b), palierul orizontal corespunzând hidrogenolizei selective a unei sau a două funcțiuni esterice nitrice. Pentru condițiile în care s-a lucrat

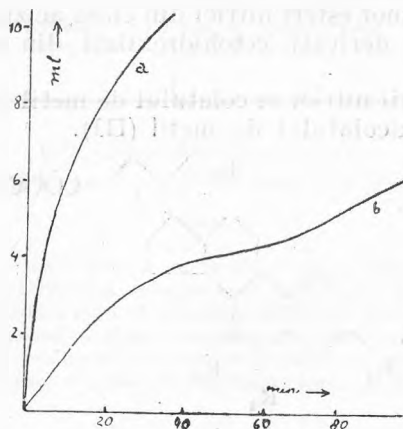


Fig. 1.

— 0,1 g substanță, presiunea de 730 mm și temperatura de 21,75° — cantitățile de hidrogen echivalente scindării hidrogenolitice sînt de 4,53 ml pentru o funcție și de 9,06 ml pentru două funcțiuni esterice.

Ca o verificare experimentală a comportării identice ale celor trei funcțiuni de ester nitric în condițiile de hidrogenoliză efectuată, s-au executat probe cu întreruperea reacției după consumul de hidrogen corespunzător scindării unei funcțiuni, respectiv a două funcțiuni esterice; în acest caz s-au putut separa cantitățile corespunzătoare de substanță reacționată total, deci colat de metil (IV), alături de substanță complet nereacționată, deci de trinitrat al colatului de metil (I).

Reprezentarea grafică a procesului de hidrogenoliză al dinitratului desoxicolatului de metil (II) (fig. 2, curba a), efectuat în prezența catalizatorului de paladiu 5% pe suport de cărbune, nu arată, deasemeni palierul orizontal echivalent scindării unei funcțiuni esterice; lucrându-se pe 0,2 g

substanță, la presiunea de 735 mm și temperatura de 20,6°, cantitatea de hidrogen necesară efectuării hidrogenolizei este de 10,06 ml.

Nici hidrogenoliza aceleași substanțe (II) în prezența catalizatorului de nichel, reprezentată în f.g. 2, curba b, nu prezintă palierul corespunzător desfacerii unei singure grupări esterice; pentru 0,1 g substanță, la presiunea de 729 mm și temperatura de 20,7°, cantitatea de hidrogen necesară scindării unei singure grupe este de 5,13 ml.

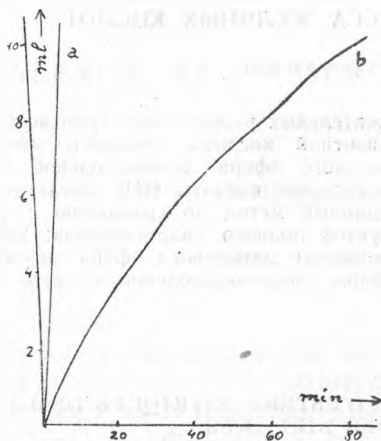


Fig. 2.

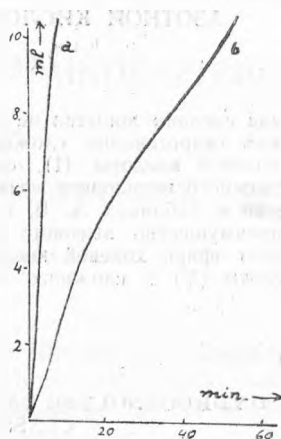


Fig. 3.

Întrerupînd și în cazul substanței (II) procesul de hidrogenare după consumul de hidrogen echivalent hidrogenolizei unei singure grupări — O — NO<sub>2</sub>, din amestecul de reacție s-a putut izola în părți egale produs reacționat total, deci desoxicolat de metil (V) alături de produs complet nereacționat, deci dinitrat al desoxicolatului de metil.

Prin repetarea aceleiași operații asupra dinitratului hiodesoxicolatului de metil (III), s-a obținut reprezentarea grafică din f.g. 3; curba a reprezintă procesul condus în prezența catalizatorului de paladiu 5% pe suport de cărbune, probă efectuată pe 0,2 g substanță la presiunea de 729 mm și temperatura de 23°. Se remarcă lipsa palierului orizontal corespunzătoare consumului de 11,22 ml hidrogen, echivalent scindării unei singure funcțiuni — O — NO<sub>2</sub>. Curba b din aceeași fig. 3; reprezintă hidrogenoliza substanței (III), efectuată în prezența catalizatorului de nichel. Se remarcă și aici lipsa unui palier orizontal, corespunzînd cantității de hidrogen echivalente scindării unei singure funcțiuni de ester nitric, — adică 5,09 ml hidrogen pentru 0,1 g substanță, la presiunea de 730 mm și temperatura de 21°.

Și în cazul substanței (III), prin întreruperea procesului de hidrogenoliză după consumul de hidrogen necesar scindării unei singure grupări — O' — NO<sub>2</sub>, s-au izolat din amestecul de reacție părți egale de produs nereacționat, deci dinitrat al hiodesoxicolatului de metil (III), alături de substanță reacționată total, deci hiodesoxicolat de metil (VI).

## BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu, I. Ganea, F. Hodoșan și N. Terdic, Studii și cercetări de chimie, IV, 1-2, 21 (1956).
2. I. Ganea și A. Bugariu (lucrarea precedentă).
3. F. Allisson, I. L. Comte și H. E. Fierz-David, C, I, 505 (1952).

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ  
АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ КЛАССА ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ

(Краткое содержание)

Была сделана попытка не давшая положительных результатов, произвести каталитический гидрогенолиз сложных эфиров азотной кислоты сложного метилового эфира холевой кислоты (I), сложного метилового эфира дезоксихолево́й кислоты (II) и сложного метилового эфира гидродезоксихолево́й кислоты (III), представленный графически в таблицах А, В, и С. Однако данный метод по сравнению с другими имеет преимущество высокого выхода продуктов полного гидрогенолиза: сложного метилового эфира холевой кислоты (IV), сложного метилового эфира дезоксихолево́й кислоты (V) и сложного метилового эфира гидродезоксихолево́й кислоты (VI).

HYDROGÉNOLYSE CATALYTIQUE D'ESTERS NITRIQUES DE LA  
CLASSE DES ACIDES BILIAIRES

(Résumé)

Les auteurs ont tenté, sans obtenir de résultats positifs, l'hydrogénéolyse catalytique des esters nitriques du cholate de méthyle (I), du désoxycholate de méthyle (II) et du hydésoxycholate de méthyle (III), opération représentée graphiquement par les tableaux A, B et C. La méthode présente cependant, par rapport aux autres, l'avantage de rendements pratiquement quantitatifs dans les produits d'hydrogénéolyse totale: cholate de méthyle (IV), désoxycholate de méthyle (V) et hydésoxycholate de méthyle (VI).



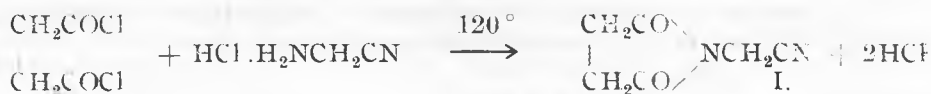
# ADALEKOK AZ $\alpha$ -N-DIACILAMINO-IMINOÉSZTEREK KÉMIAJÁHOZ (II)

## N-SZUKCINILAMINO-ACETIMINOÉSZTEREK

VARGHA JENŐ és MONDUK ILONA

Balog A. és munkatársai egyik közleményükben [1] vizsgálták az N-ftálilamino-iminoészterek szintézisét és tulajdonságait. Több példával igazolták, hogy az N-ftálilaminonitrilek az irodalomban ismert módszerek szerint [2—4] átalakíthatók a megfelelő iminoészterekké.

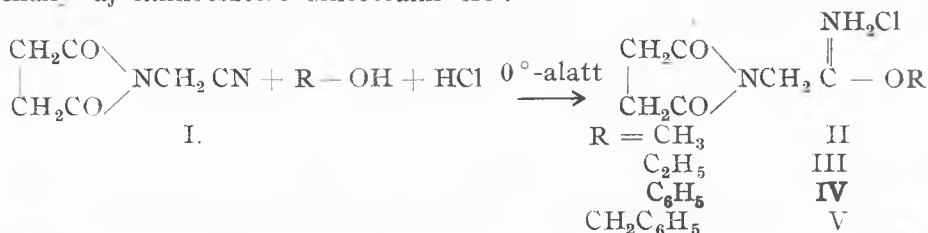
Vizsgálatainkat kiszélesítettük az N-szukcinilamino-acetiminoészterek előállítására. E szintézisekhez kiinduló anyagul szolgáló N-szukcinilamino-acetonitril (I) legcélszerűbben Balog A. és munkatársai szerint [5] szukcinilklorid és amino-acetonitril-klórhidrát keverékének 120°-on történő ömlesztésével nyerhető:



Szukcinilkloridra számítva, ezzel a módszerrel 74—80%-os termelést érhetünk el. A szukcinilamino-acetonitril (I) előállítására vizsgáltunk néhány olyan módszert is, mellyel a ftálilamino-acetonitril előnyösen nyerhető. A W. W. Adams módszer [6] alkalmazásával borostyánkősavanhidridből és metilénamino-acetonitrilből mindössze 4%-os termeléssel izoláltuk a szukcinilamino-acetonitrilt. Sikertelennek bizonyultak azok a kísérletek is, melyekben az A. K. Bose és munkatársai [7] által, ugyancsak a ftálilamino-acetonitril előállítására ajánlott módszert próbáltuk alkalmazni.

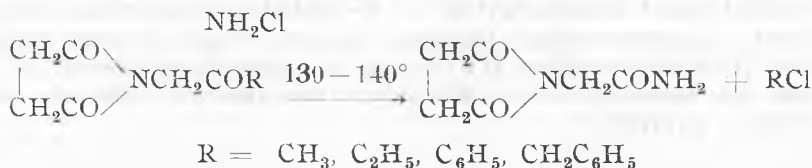
Az N-szukcinilamino-acetimino-etilészter-klórhidrát (III) sikeres előállításáról korábbi közleményünkben [1] már beszámoltunk. Ennek analógiájára egyenértékűnyvi szukcinilamino-acetonitril és abszolút alkohol,

vagy fenol abszolút kloroformos oldatába való száraz sósavgáz-bevezetéssel néhány új iminoészter állítottunk elő:

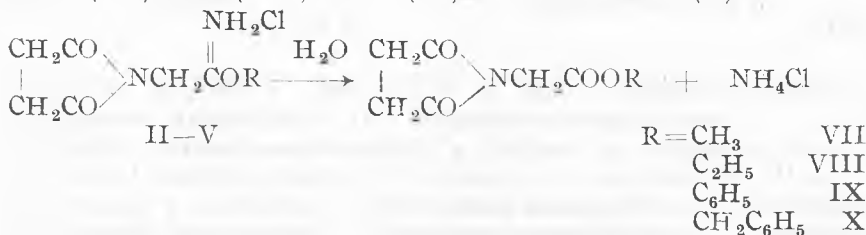


A felsorolt iminoészterklórhidrátok jó termeléssel (86–92%) nyerhetők. Az N-szukcinilamino-acetimino-metilészter-klórhidrát rendkívül higroszkópos, ezért analitikai tisztasággal nem is tudtuk előállítani. Az analízisadatok (N és Cl) mintegy 1%-kal alacsonyabbnak bizonyultak. Nem sikerült egységes formában nyerni a szukcinilamino-acetimino-benzilészter-klórhidrátot sem. Megkíséreltük az iminoészterklórhidrátot a szokásos módon [10] jégcetből kristályosítva tisztítani. Az átkristályosításakor azonban az iminoészterklórhidrát szukcinilglicin-amidra (VI) és benzil-kloridra bomlott. Analízisadataink szerint a szukcinilamino-acetimino-benzilészterklórhidrát mintegy 78%-os tisztasági foknak felel meg. A fennmaradó 22% szukcinilglicinamid és benzil-klorid.

A szukcinilamino-acetiminoészter-klórhidrátok bomlásponjtja alacsonyabb, mint a megfelelő ftáilamino-acetiminoésztereké. 130–140°-ra való melegítéssel Pinner-hasadással N-szukcinil-glicinamidra (VI) bomlanak



Az iminoészterklórhidrátok hidrolízisével előállítottuk a szukcinilglicin metil- (VII), etil- (VIII), fenil- (IX) és benzilészterét (X):

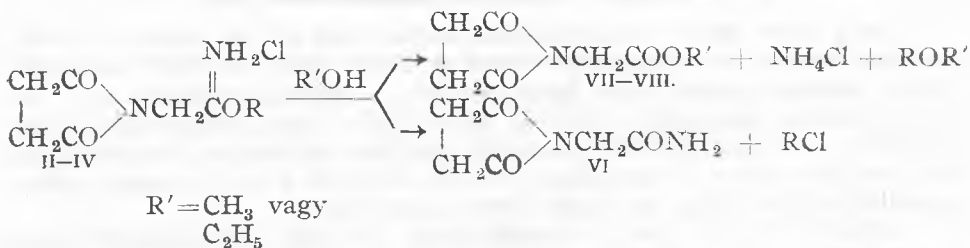


A felsorolt észterek közül az eddigi irodalomból (8,9) csak a szukcinilglicin-etilészter ismeretes, melyet más úton állítottak elő. Az általunk nyert termék (VIII) olvadáspontja 7°-kal nagyobb, mint az irodalomban (8,9) megadott érték.

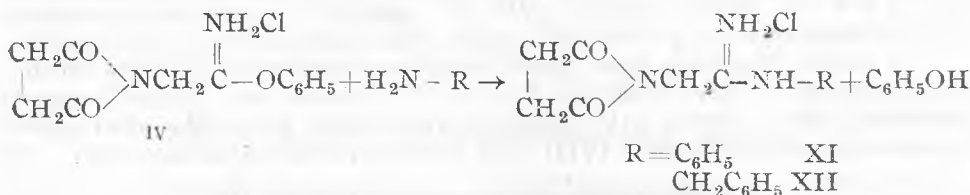
Vizsgáltuk az iminoészterklórhidrátok alkoholízését is. Az iminometilészterklórhidrát (II) metanolízise szukcinilglicinamidot (V) és szukcinilglicin-

metilésztert (VII) eredményezett. Az imino-etilészterklórhidrát (III) etanolizálásával (I) kizárólag szukcinilglicin-etilésztert (VIII) kaptunk. A szukcinil-amino-acetiminó-fenilészterklórhidrát (IV) abszolút etanol hatására  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lehasadásával szukcinilglicin-etilészterré (VIII) alakult át.

Ezek az eredmények összhangban vannak korábbi megfigyeléseinkkel (I), melyek szerint az N-ftálimino-iminóészterklórhidrátok alkoholizálása vagy a megfelelő észterhez, vagy észter és amid keverékéhez vezet.



Pinner szerint [1] az iminóészterklórhidrátok ammónia, vagy aminok hatására amidinklórhidrátokká alakíthatók át. Freudenberg és munkatársai N-acilezett (N-benzoil-és N-p-toluolszulfonil-) aminoacetamidineket állítottak elő, [3]. Újabban analóg N-acilaminoamidinek szintéziséről számol be M. Mengelberg is (4). Az N-diacilamino-iminóészterklórhidrátok amidinné való átalakításáról az eddigiek során egyetlen példát sem találtunk az irodalomban. Laboratóriumunkban vizsgáltuk a szukcinilamino-acetamidinek előállításának a lehetőségét. Kiinduló anyagként legmegfelelőbbnek a szukcinilamino-acetiminó-fenilészterklórhidrát (IV) bizonyult. A szukcinilamino-acetamidinek előállítására eredményesen alkalmazható Baksejev és Gavrilov módszere [10], mely szerint az iminóészterklórhidrát éteres szuszpenzióját a megfelelő amin éteres oldatával kezelik. Vizsgálataink szerint monoszubsztituált amidin keletkezik olyankor is, amikor az amint az iminóészterklórhidrát-ra számítva kétszeres egyenértéksúlynyi mennyiségben alkalmaztuk. Ezen az úton sikerült előállítanunk az N-fenil-szukcinilamino-acetamidinklórhidrátot (XI) és az N-benzil-szukcinilamino-acetamidinklórhidrátot (XII):



A XI amidint sikerült előállítanunk úgy is, hogy a IV iminóészterklórhidrátot a benzilamin alkoholos oldatával reagáltattuk. Ez a módszer azonban nem vezetett eredményre olyankor, amikor kiinduló anyagul az iminometil- (II), illetve az iminoetilésztert (III) alkalmaztuk.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

## 1. N-szukcinilamino-acetonitril (szukcinil-glicinnitril) (I)

15,5 g (0,1 mól) szukcinilkorid és 9,25 g (0,1 mól) aminoacetonitril-klórhidrát keverékét két és fél órán át 120°-on melegítjük. A reakcióterméket először etánolból, majd benzolból kristályosítjuk.

Termelés: 10,2 g (74%). O. p. 121–122° (5).

## 2. N-szukcinilamino-acetimino-metilészterklórhidrát (II)

1,38 g (0,01 mól) szukcinilamino-acetonitrilt 10 ml abszolút kloroformban oldunk és hozzáadunk 0,32 g (0,01 mól) abszolút metánolt. Jég-só hűtőkeverékkel való hűtés közben a reakciókeverékbe egy fél órán át száraz sósavgázt vezetünk. Rövid állás után csapadékképződés kezdődik. A csapadékkiválást abszolút éter hozzáadásával elősegíthetjük. Hat órai állás után a csapadékot szűrjük, abszolút éterrel mossuk, vákuumexikátorban P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> és KOH felett szárítjuk.

Termelés: 1,8 g (86%). Bomláspon: 94–96° (előmelegített kén-savfürdővel mérve). Az N-szukcinilamino-acetimino-metilészter-klórhidrát nagyon higroszkópos, fehér kristályos anyag. Analízisadataink (N-re és Cl-ra) 1%-kal alacsonyabbnak adódtak, mint a számított értékek.

## 3. N-szukcinilglicin-metilészter (VII). N-szukcinilamino-acetimino-metilészter klórhidrát hidrolízise

1,03 g (0,005 mól) szukcinilamino-acetimino-metilészterklórhidrátot (II) 10 ml vízzel kezelünk. Az iminoészterklórhidrát feloldódik, az oldatot vákuumban szárazra pároljuk. A száraz maradékot forró éterrel extraháljuk. Az éter lepárlása után 0,32 g kristályos terméket nyertünk.

Termelés: 37%-os. O. p. 94–96°. Jól oldódik vízben, etánolban, oldódik benzolban.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> (171,15). Számított: N 8,18. Talált: 8,28%.

## 4. N-szukcinilamino-acetimino-metilészterklórhidrát metánolízise

4 g szukcinilamino-acetimino-metilészterklórhidrátot 12 ml abszolút metánollal kezeltünk. A reakció-elegyet többszöri rázogatóssal négy napig hagytuk szobahőmérsékleten állani. A fel nem oldott anyagot leszűrtük, szárítás után az o. p.: 135–136°. A szűrletből abszolút etánol hatására 143–144°-on olvadó anyag vált le. Autentikus *szukcinilglicin-amid* (VI) készítménnyel (o. p. 146–147°) egyik frakció sem adott o.p. depressziót.

A szűrlet lepárlása után nyert kristályos maradékot többször éterrel kivonatoltuk. Az éter lepárlása által 0,35 g 95–96°-on olvadó anyagot nyertünk. Ez az anyag a II iminoészterklórhidrát hidrolízise által nyert *szukcinilglicin-metilészterrel* (VII) nem adott olvadáspont-depressziót.

## 5. N-szukcinilamino-acetimino-etilészterklórhidrát (III)

(1)- szerint állítottuk elő 0,01 mól N-szukcinilamino-acetonitril és 0,8 ml abszolút etánolból, kloroformos oldatban, száraz sósavgáz bevezetésével. Termelésünk ez alkalommal 92%-os volt.

Bomláspon: 116–118°.

**6. N-szukcinilglicin-etilészter (VIII). N-szukcinilamino-acetimino-etilészterklórhidrát hidrolízise**

1 g N-szukcinilamino-acetimino-etilészterklórhidráthoz szobahőmérsékleten 3–4 ml vizet adtunk. Az iminoészterklórhidrát fokozatosan feloldódott, majd hirtelen csapadék képződött.

A csapadékot lenuccsoltuk, hideg vízzel mostuk, szárítottuk.

Termelés: 0,5 g (59%). O. p. 73–74°. Az irodalomban megadott o. p. 66–66,5° (8,9).

$C_8H_{11}NO_4$  (185,2). Számított: N 7,56. Talált: 7,76%.

**7. N-szukcinilglicin-amid (VI). N-szukcinilamino-acetimino-etilészterklórhidrát termikus bontása**

1,2 g N-szukcinilamino-acetimino-etilészterklórhidrátot gömblombikban olajfürdőn néhány percig 130–140°-on melegítettünk. A reakcióterméket etánolból kristályosítottuk.

Termelés: 0,55 g (64%). O. p.: 146–147°.

Az így nyert szukcinilglicin-amid jól oldódik vízben és forró alkoholban. Éterben és benzolban nem oldódik.

$C_8H_8N_2O_3$  (156,1). Számított: N 17,94. Talált: N 17, 80%.

**8. N-szukcinilamino-acetimino-fenilészterklórhidrát (IV)**

4,14 g (0,03 mól) szukcinilamino-acetonitril (I), 2,82 g (0,03 mól) fenol és 30 ml abszolút kloroform keverékébe félórán át hűtés közben száraz sósavgázt vezettünk. A tiszta oldathoz 15–20 ml abszolút étert adtunk. A keletkezett fehér csapadékot egy órai állás után szűrtük, abszolút éterrel mostuk és szárítottuk.

Termelés: 7,4 g (92%). Bomláspon: 107–109° (előmelegített kénsavfürdőben).

$C_{12}H_{13}ClN_2O_3$  (268,7). Számított: N 10,42; Cl 13,19. Talált: N 10,51; Cl 13,20%.

**9. N-szukcinilglicin-fenilészter (IX). N-szukcinilamino-acetimino-fenilészterklórhidrát hidrolízise**

1 g szukcinilamino-acetimino-fenilészterklórhidráthoz 25 ml vizet adtunk. A reakció-elegy felfőzésekor tiszta oldatot nyertünk. A forrón leszűrt oldatból a szukcinilglicin-fenilészter fehér kristályos csapadék alakjában vált ki. A reakció-termék forró vízben és alkoholban, továbbá benzolban és éterben oldódik.

Termelés: 0,6 g (66%). O. p.: 159–160°.

$C_{12}H_{11}NO_4$  (233,2). Számított: N 6,01. Talált: N 6,12.

**10. N-szukcinilamino-acetimino-fenilészterklórhidrát alkololízise**

2 g szukcinilamino-acetimino-fenilészterklórhidráthoz szobahőmérsékleten 20 ml abszolút etánolt öntöttünk. Az iminoészterklórhidrát teljes egészében, többszöri rázás ellenére sem oldódott fel. Négy napi állás után a fel nem oldott ammóniumkloridot leszűrtük. A szűrlet részleges bepárlásakor ismét  $NH_4Cl$  vált ki. Ennek eltávolítása után az oldatot szárazra pároltuk. A száraz maradékot többször abszolút éterrel extra-

háltak. Az éter lepárlása után nyert kristályos termék (0,2 g) *szukcinilglicin-etilészternek* (VIII) bizonyult. O. p. : 66—68°. Az éteres extrakció után visszamaradt anyag főtömegében ammóniumklorid.

#### 11. N-szukcinilamino-acetimino-fenilészterklórhidrát termikus bontása

0,2 g szukcinilamino-acetimino-fenilészterklórhidrátot olajfürdőn néhány percig 130—140°-on melegítettünk. A reakció-terméket etánolból kristályosítottuk. O. p. : 141—142°. Autentikus szukcinilglicin-amiddel nem adott o. p.-depressziót.

#### 12. N-szukcinilamino-acetimino-benzilészterklórhidrát (V)

4,14 g (0,03 mól) szukcinilamino-acetonitril, 3,24 g (0,03 mól) benzil-alkohol és 30 ml abszolút kloroform keverékébe, hűtés közben száraz sósavgázt vezetünk. A tiszta oldatból 2—3 órai állás után csapadék válik ki. Abszolút éter hozzáadásával a csapadékkiválás teljesebbé tehető. Hat órai állás után a csapadékot lenuccsoltuk, abszolút éterrel mostuk, szárítottuk.

Termelés : 7,35 g (86%). Bomláspon t : 99—103°. Az iminoészterklórhidrát a szokásos módon [10] jégcetből bomlás nélkül nem kristályosítható át. Az átkristályosított termék o. p.-ja a szukcinilglicin-amidével egyezik (142—144°).

Analízisadatok szerint az iminoészter nem egységes termék, mellékreakció-termékként szukcinilglicin-amidot és benzilkloridot tartalmaz.

#### 13. N-szukcinilglicin-benzilészter (X). N-szukcinilamino-acetimino-benzilészterklórhidrát hidrolízise

1 g szukcinilamino-acetimino-benzilészterklórhidrátot 25 ml forró vízben oldunk. Az oldatot forrón szűrjük, lehűtés után a képződő fehér kristályokat lenuccsoljuk.

Termelés : 0,4 g. Vízből való átkristályosítás után o. p. 99—100°  
C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (274,2). Számított : N 5,66. Talált : N 5,67 ; 5,69.

#### 14. N-szukcinilamino-acetimino-benzilészterklórhidrát termikus bontása

0,2 g szukcinilamino-acetimino-benzilészterklórhidrátot 130° körül melegítettünk. Az alkoholból átkristályosított reakció-termék 142—144°-on olvadt. Szukcinilglicin-amiddel nem mutat o. p.-depressziót.

#### 15. N-fenil-szukcinilamino-acetamidklórhidrát (XI)

1,35 g (0,005 mól) N-szukcinilamino-acetimino-fenilészterklórhidrát (IV) és 10 ml abszolút éter keverékhez szobahőmérsékleten 0,93 g (0,01 mól) anilin 10 ml abszolút éteres oldatát adagoltuk. A reakció-elegyet 4 napig állni hagytuk. Az iminoészterklórhidrát nem oldódott fel a reakció során. A reakció-terméket lenuccsoltuk, éterrel mostuk. Etánolból átkristályosítva halványsárgás színű kristályos terméket nyertünk.

Termelés: 0,96 g (74%). Az így nyert N-fenil-szukcinilaminoacetamidinklórhidrát (X) 230–233°-on bomlás közben olvad. A termék színe 210°-tól fokozatosan sötétedik. Forró vízben és etánolban jól oldódik.  
 $C_{12}H_{14}ClN_3O_2$  (267,7). Számított: N 15,70; Cl 13,25. Talált: N 15,23; Cl 12,97%.

#### 16. N-benzil-szukcinilamino-acetamidinklórhidrát (XII)

a) 1,35 g (0,005 mól) szukcinilamino-acetiminofenilészterklórhidrát (IV), 10 ml abszolút éterben való szuszpenziójához rázás közben 1,07 g (0,01 mól) benzilaminnak 10 ml abszolút éterben való oldatát adagoltuk. A reakció-elegyet négy napi állás után lenuccsoltuk, éterrel mostuk, majd etánolból utólagos éter hozzáadásával átkristályosítottuk. Fehér színű kristályos termék, forró vízben és alkoholban oldódik.

Termelés: 1,05 g (75%). O. p.: 274–276°.

$C_{13}H_{16}ClN_3O_2$  (281,7). Számított: N 14,91; Cl 12,58. Talált: N 15,10; Cl 12,79%.

b) 0,34 g szukcinilamino-acetiminofenilészterklórhidráthoz hozzáadagoltuk 0,27 ml benzilaminnak 3,5 ml abszolút etánolban való oldatát. A reakció-elegyet két napig állani hagytuk. A csapadékot szűrtük, etánolból kristályosítottuk.

Termelés: 0,3 g (85%). O. p.: 275–276°.

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

1. J. Vargha, A. Balog, I. Balázs, „Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia”, **1959**, 153–164.
2. A. Pinner, *Die Iminoäther und ihre Derivate*, Verlag R. Oppenheimer, Berlin, 1892.
3. K. Freudenberg, H. Eichel, F. Leutert, „Ber. dtsh. chem. Ges.” **65**, 1183 (1932).
4. M. Mengelberg, „Chem. Ber.” **89**, 1185 (1956); „Chem. Ber.” **90**, 451 (1957).
5. A. Balog, J. Vargha, I. Balázs, „Studia Univ. V. Babeş et Bolyai” **III**, Nr. 4, 175 (1958).
6. W. W. Adamson, „J. Chem. Soc.” **1931**, 871.
7. A. K. Bose, F. Greer, Ch. C. Price, „J. Org. Chemistry”, **23**, 1335 (1958).
8. R. Radenhausen, „J. prakt. Chem.” (2) **52**, 40 (1895).
9. A. Haller, G. Arth, „Comptes Rendus”, **105**, 280, (1887).
10. J. Houben, E. Pfannkuch, „Ber. dtsh. chem. Ges.” **59**, 2392 (1926).
11. A. N. Baksejev, N. I. Gavrilov, „Zsurnal Obscese Himii”, **22**, 2030 (1952).

#### CONTRIBUȚII LA CHIMIA N-DIACILAMINO-IMINOETERILOR (II)

##### N-succinilamino-acetilminoeteri

##### (R e z u m a t)

În această lucrare se studiază posibilitățile de transformare în iminoeteri a N-succinilamino-acetonitrilului (I). Aplicând metodele cunoscute în literatură [2–4], prin reacția N-succinilamino-acetonitrilului cu metanol, etanol,

fenol, respectiv alcool benzilic, în prezența acidului clorhidric gazos uscat, s-au obținut clorhidrații următorilor iminoeteri :

- N-succinilamino-acetimino-metileter (II),
  - N-succinilamino-acetimino-etileter (III),
  - N-succinilamino-acetimino-fenileter (IV) și
  - N-succinilamino-acetimino-benzileter (V).
- Randamente : 86 — 92%.

Se constată că clorhidratul iminoeterului V nu s-a obținut în stare pură, ci amestecat cu N-succinil-glicinamidă (VI) și clorură de benzil, substanțe care rezultă în urma scindării Pinner a iminoeterului format primordial.

Pentru prepararea N-succinilamino-acetonitrilului s-au cercetat diferite metode folosite la sinteza N-ftalilamino-acetonitrilului [5—7]. Se constată că metoda cea mai adecuată este aceea dată de B a l o g și colaboratorii [5]. Încălzind un amestec de clorură de succinil și clorhidrat de amino-acetonitril la 120°, se obține N-succinilamino-acetonitrilul cu un randament de 74 — 80%.

S-au studiat reacțiile caracteristice de transformare a iminoeterilor. Temperatura de descompunere a acestor iminoeteri este mai scăzută decât a ftalilamino-acetiminoeterilor corespunzători. Prin scindare Pinner la 130 — 140°, N-succinilamino-acetiminoeterii se descompun în N-succinilglicin-amidă (VI). Prin hidroliză s-au obținut eterul metilic (VII), etilic (VIII) fenilic (IX) și benzilic (X) al N-succinilglicinei. Dintre esterii mai sus înșirați, numai esterul etilic (VIII) a fost preparat deja și pe altă cale [8,9 și 1].

Sub acțiunea metanolului, clorhidratul N-succinilamino-acetimino-metileterului (II) se transformă în esterul metilic al N-succinilglicinei (VII) și în N-succinilglicin-amidă (VI). Prin alcooliza cu etanol a clorhidratului N-succinilamino-acetimino-etileterului (III) s-a obținut exclusiv esterul etilic al N-succinilglicinei, iar clorhidratul N-succinilamino-acetimino-fenileterului (IV) se transformă sub acțiunea etanolului în esterul etilic al N-succinilglicinei (VIII).

S-au examinat posibilitățile de transformare a iminoeterilor II—IV în amidine. Drept substanță de plecare în aceste sinteze s-a dovedit a fi cel mai potrivit clorhidratul N-succinilamino-acetimino-fenileterul (IV). Prin metoda lui B a k ș e i e v și G a v r i l o v [11], tratându-se clorhidratul IV în prezență de eter anhidru, cu o soluție eterică de amină, s-au obținut N-fenil-succinilamino-acetamidină (XI) și N-benzil-succinilamino-acetamidină (XII) sub formă de clorhidrați.



## К ИЗУЧЕНИЮ ХИМИИ N-ДИАЦИЛАМИНОИМИНОЭФИРОВ (II)

N-сукциниламиноацетиминоэфирь

(Краткое содержание)

Посредством реакции N-сукциниламиноацетонитрила (I) с метанолом, этанолом, фенолом и бензиловым спиртом в присутствии сухого хлористого водорода [2—4] было получено несколько новых иминоэфиров (II—V) в форме хлоргидратов. Отмечается, что хлоргидрат N-сукциниламиноацетиминобензилового эфира (V) не получается в чистом виде, но лишь смешанным с N-сукцинилглицинамидом, и хлористым бензилом, каковые вещества образуются вследствие пиннеровского расщепления первично образованного иминоэфира.

Исследовались характерные реакции превращения иминоэфиров II—V. Вследствие термического расщепления они превращаются в N-сукцинилглицинамид (VI), а путем их гидролиза были получены метиловый (VII), этиловый VIII, феноловый (IX) и бензиловый (X) сложные эфиры N-сукцинилглицина. Под действием метанола хлоргидрат N-сукциниламиноацетиминометилового эфира (I) превращается в метиловый эфир N-сукцинилглицина (VII) и в N-сукцинилглицинамид (VI). В результате реакции хлоргидрата N-сукциниламиноацетиминофенилового эфира с абсолютным этанолом получается этиловый эфир N-сукцинилглицина (VIII).

Исходя из хлоргидрата N-сукциниламиноацетиминофенилового эфира (IV), методом Бакшеева и Гаврилова [11] был получен N-фенил-сукциниламиноацетамидин (XI) и N-бензил-сукциниламиноацетамидин (XII) в форме хлоргидратов.

## CONTRIBUTION À LA CHIMIE DES N-DIACYLAMINO-IMINOÉTHERS, (II)

Les N-succinylamino-acétiminoéthères

(Résumé)

Par réaction du N-succinylamino-acétonitrile (I) sur le méthanol, l'éthanol, le phénol et l'alcool benzylique, en présence d'acide chlorhydrique gazeux sec [2—4], on a obtenu quelques iminoéthères nouveaux (II—V) sous forme de chlorhydrates. On constate que le chlorhydrate du N-succinylamino-acétimino-benzyléther (V) est obtenu, non à l'état pur, mais mélangé à de la N-succinylglycinamide et à du chlorure de benzyle, substances résultant du scindement Pinner de l'iminoéther formé primordialement.

On a étudié les réactions caractéristiques de transformation des iminoéthères II—V. Par scindement thermique ils se transforment en N-succinylglycinamide (VI), puis par leur hydrolyse on a obtenu de l'ester méthylique (VII), éthylique (VIII), phénylique (IX) et benzylique (X), de la N-succinylglycine. Sous l'action du méthanol, le chlorhydrate du N-succinylamino-acétimino-méthyléther (I) se transforme en ester méthylique de la N-succinylglycine (VII) et en N-succinylglycinamide (VI). De la réaction du chlorhydrate de N-succinylamino-acétimino-phényléther sur l'éthanol absolu résulte l'ester éthylique de la N-succinylglycine (VIII).

En partant du chlorhydrate du N-succinylamino-acétimino-phényléther (IV) par la méthode de Bakchêev et Gavrilov (II), on a obtenu de la N-phényl-succinylamino-acétamidine (XI) et de la N-benzyl-succinylamino-acétamidine (XII) sous forme de chlorhydrates.



# STUDIUL REACȚIEI DINTRE 2,4-DINITROBENZALDEHIDA ȘI NITROBENZEN ÎN PREZENȚA ACIDULUI POLIFOSFORIC

## SINTEZA ACIDULUI (2,4-DINITROBENZOIL)-4-NITROANTRANILIC

de

ZOLTAN FRENKEL

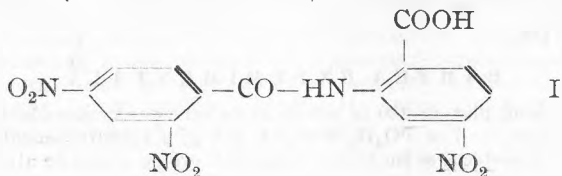
Într-o lucrare anterioară [1] am elaborat o nouă sinteză a 3,6-diaminoacridonei, substanță cu importanță terapeutică.

Continuînd cercetările în acest domeniu ne-am pus problema ca prin condensarea 2,4-dinitrobenzaldehydei cu nitrobenzen să obținem 3,6-dinitroacridona, care printr-o simplă reducere ar fi dat 3,6-diaminoacridona.

Utilizarea acidului sulfuric ca agent condensant fiind exclusă [2], am recurs la acidul polifosforic, cu care s-au executat cu succes unele condensări de acest tip [3,4], care în mediu de acid sulfuric nu au dat nici un rezultat. Încercările de condensare a 2,4-dinitrobenzaldehydei cu nitrobenzen, făcute în jur de 100°C au rămas fără rezultat, final regăsindu-se substanțele inițiale. Aceeași condensare executată între 150–210°C, duce de fiecare dată la obținerea unui singur produs de reacție, unitar, cu proprietăți diferite de ale acridonelor.

Produsul de reacție izolat de noi are caracter acid, solvinduse cu ușurință în alcalii, deasemenea se solvă ușor în solvenți organici polari. Substanța studiată se topește la 269°C, ceea ce coincide cu punctul de topire al acidului 4-nitroantranilic. Greutatea moleculară de peste 350 (Rast) a substanței sintetizate cît și proba amestecului exclud identitatea celor două substanțe.

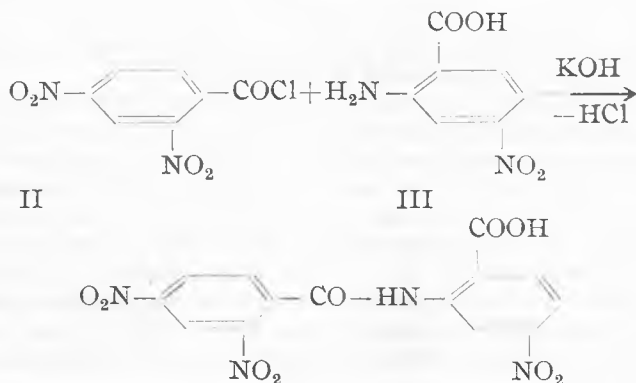
Literatura [5] menționează în cazul o-nitrobenzaldehydei posibilitatea formării unui produs de tip amidic, sub acțiunea acidului polifosforic, în prezența antracenului. Pe baza celor de mai sus, am ajuns la concluzia că și substanța noastră ar fi un astfel de produs de condensare de tip amidic și anume acidul (2,4-dinitrobenzoil)-4-nitroantranilic (I).



Greutatea moleculară a substanței, rezultatele analizei elementare, cît și a celei funcționale (o funcție carboxilică), toate confirmă concluzia noastră că avem de a face cu acidul (I). Presupunem că acidul studiat (I) se formează din 2,4-dinitrobenzaldehydă printr-un proces complex de oxido-reducere la care participă și nitrobenzenul, urmat de condensarea propriuzisă sub acțiunea acidului polifosforic.

Încercările de a obține produsul de condensare (I) numai prin acțiunea acidului polifosforic asupra 2,4-dinitrobenzaldehydei nu au dus la nici un rezultat. Nu am reușit să sintetizăm produsul (I) nici în condițiile menționate în literatură [5] în cazul o.nitrobenzaldehydei, prin efectuarea reacției în prezența antracenului. 2,4-Dinitrobenzaldehyda în aceste condiții, reacționează altfel, formîndu-se un amestec de produși diferiți de acidul (I).

Pentru a confirma identitatea substanței noastre cu acidul (2,4-dinitrobenzoil)—4-nitroantranilic am efectuat sinteza directă a acestuia din urmă. În acest scop am condensat în mediu alcalin clorura acidului 2,4-dinitrobenzoic (II) cu acidul 4-nitroantranilic (III), obținînd cu randament bun acidul (2,4-dinitrobenzoil)—4-nitroantranilic, substanță nedescrisă în literatură.



Acidul (2,4-dinitrobenzoil)—4-nitroantranilic are punctul de topire 269° C și toate celelalte proprietăți identice cu cele ale produsului (I) obținut de noi. Deasemenea proba amestecului nu dă nici o depresiune a punctului de topire.

Deci din 2,4-dinitrobenzaldehydă și nitrobenzen nu se formează 3,6-dinitroacridona nici prin utilizarea acidului polifosforic ca agent condensant. În prezența acestui acid, între anumite limite de temperatură (150 — 210° C) are loc un proces complex de oxido-reducere și condensare, formîndu-se acidul (2,4-dinitrobenzoil)—4-nitroantranilic, substanță nedescrisă în literatură.

Peste temperatura de 210° C are loc carbonizarea aproape completă a produșilor de reacție.

#### PARTEA EXPERIMENTALĂ

Intr-un balon cu fund plat de 250 cc prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 25 g acid polifosforic (14 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 7 cc PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> d=1,60) și 1 g. 2,4-dinitrobenzaldehydă solvită în 10 cc nitrobenzen p. a. Amestecul se încălzește timp de 6 ore pe o baie de aliaj sau într-o etuvă

la temperatura de 180 — 190 C. După terminarea reacției se decantează stratul de nitrobenzen colorat în brun-roșcat, de crusta solidă neagră formată în timpul reacției.

Prin antrenarea cu vapori a nitrobenzenului, din soluția apoasă galbenă rămasă în balonul de antrenare depune după cca. 24 ore o mică cantitate de produs galben cristalin care după mai multe recrystalizări din alcool apos 1:1 are punctul de topire 269°C. Acidul (2,4-dinitrobenzoil)-4-nitroantranilic (I) astfel obținut este ușor solubil în alcool, din care reprecipită prin adaus de acid. Se solvă în alcool, acetonă, piridină și este insolubil în eter de petrol, benzină, benzen. Este greu solubil în apă la fierbere. Reprecipitarea din soluția apoasă este favorizată de acidularea soluției. La microscop substanța (I) se prezintă sub forma unor cristale aciculare slab gălbui.

Din crusta neagră, rămasă după decantarea nitrobenzenului, prin tratare la rece cu NaOH diluat se extrage o mică cantitate din produsul (I) care poate fi reprecipitat prin acidularea soluției. Porțiunea insolubilă în alcalii este formată în mare parte din derivați fosforați insolubili în solvenți organici. Răndament în produsul (I) = 5—10%.

*Analiza elementară.*  $C_{14}H_8O_9N_4$ . Calculat: N% 14,89; găsit: 14,78

*Analiză funcțională.* Calculat pt. numărul funcției COOH: 1,00; găsit: 1,03.

*Sinteza directă a acidului (2,4-dinitrobenzoil)-4-nitroantranilic.*

Într-un vas mic văzută cu dop rodat se solvă 1 g clorura acidului 2,4-dinitrobenzoic în 2 cc eter etilic și soluției eterice i se adaugă 0,75 g acid 4-nitroantranilic solvit în 3 cc KOH 2n. Amestecul se agită câteva minute, când totul se prinde în masă. Se mai adaugă 2—3 cc KOH 2n pînă la solvirea completă a acidului format. Se filtrează și prin acidularea soluției cu HCl conc. se reprecipită produsul de condensare. Se obține astfel 1,1 g produs brut colorat în roșu. Prin fierbere în cca. 150 cc apă se solvă în mare parte produșii de plecare nereacționați. Prin filtrare rămîne un precipitat alb-gălbui, care prin recrystalizări repetate din alcool apos 1:1 duce la obținerea acidului (2,4-dinitrobenzoil)-4-nitroantranilic pur, cu punct de topire 269°C. Proba amestecului cu substanța (I) nu dă nici o depresiune. Toate celelalte proprietăți sînt identice cu cele descrise anterior la substanța (I).

#### B I B L I O G R A F I E

1. I. Tănăsescu și Z. Frenkel, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 696.
2. I. Tănăsescu, Bull. Soc. Chim. France, **41**, 528, (1927).
3. I. Tănăsescu, M. Ionescu I. Goia și H. Mantsch, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 698.
4. I. Tănăsescu, L. Almási și A. Hantz, Studii cercetări chimie (Cluj) nr. 1, 115. (1960).
5. M. Ionescu, H. Mantsch și I. Goia. Chem. Ber. **93**, 2063 (1960).

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ 2,4-ДИНИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ И НИТРОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

*Синтез (2,4-динитробензоил)-4-нитроантраниловой кислоты*

(Краткое содержание)

Между 2,4-динитробензальдегидом, нитробензолом и полифосфорной кислотой имеет место сложный окислительно-восстановительный процесс с последующей конденсацией, приводящей к образованию (2,4-динитробензоил)-4-нитроантраниловой кислоты — вещества, еще не описанного в литературе. Состав этого вещества был подтвержден также путем прямого синтеза. Из числа продуктов реакции не удалось выделить никаких следов 3,6-динитроакридола.

ÉTUDE DE LA RÉACTION D'ENTRE 2,4-DINITROBENZALDÉHYDE ET  
NITROBENZÈNE EN PRÉSENCE DE L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE

*Synthèse de l'acide (2,4-dinitrobenzoi)-4-nitroanthranilique*

(R é s u m é)

Entre le 2,4-dinitrobenzaldéhyde, le nitrobenzène et l'acide polyphosphorique, a lieu un processus complexe d'oxydoréduction suivi de condensation, qui mène à la formation de l'acide (2,4-dinitrobenzoi)-4-nitroanthranilique, substance qui n'a pas encore été décrite dans la littérature. Sa constitution a été confirmée aussi par la synthèse directe. Parmi les produits de réaction on n'a pas pu isoler la 3,6—(dinitrocridone, fût-ce à l'état de traces.

# TRANSFORMAREA METANULUI CU OXID DE CARBON PE DIFERIȚI CATALIZATORI

de

I. CĂDARIU și E. SCHÖNBERGER

Oxidul de carbon și metanul sînt două materii prime, care se găsesc din abundență la noi în țară, metanul ca gaz natural, iar oxidul de carbon ca deșeu industrial la arderea incompletă a unor combustibili. Din acest motiv ne-am propus să studiem comportarea unor amestecuri al acestor două gaze, cu atît mai mult cu cît literatura privind această problemă este deosebit de săracă.

Pentru prima dată B e r t h e l o t a studiat acest sistem și a arătat că amestecul de oxid de carbon și metan în proporție de unu la două volume, trecut în tub incandescent peste piatră ponce se transformă parțial în  $C_3H_4$ . F. F i s c h r e și H. B a h r pun la îndoială rezultatele lui B e r t h e l o t. Ei arată că oxidul de carbon se transformă în bioxid cu separare de carbon, iar metanul se descompune termic. În schimb la  $900^{\circ}$  peste catalizator de Fe,  $CO_2$  se reduce din nou la monoxid formîndu-se totodată gazol și hidrocarburi grele.

Un patent francez menționează posibilitatea de obținere a hidrocarburilor superioare din metan și unii oxizi printre care și oxidul de carbon pe cale termică în prezența unor catalizator și la diferite presiuni.

Se mai menționează în literatură reacția dintre metan și oxid de carbon în descărcări electrice cu formare de aldehydă acetică (L o z a n i t s).

Hidrocarburile saturate superioare reacționează cu oxidul de carbon în prezența clorurii de aluminiu după o variantă a sintezei Gattermann-Koch.

Reacția de formare a propenei din metan și oxid de carbon preconizată de B e r t h e l o t este puțin probabilă. Afinitatea standard calculată de noi pentru  $500 K^{\circ}$  — folosind căldurile de formare standard și entropiile substanțelor ce intră și ies din reacție este  $\Delta G = 9395$  cal/mol și crește odată cu ridicarea temperaturii. Condensarea metanului cu CO pentru a forma acetaldehydă necesită de asemenea un consum mare de energie, afinitatea standard a reacției la aceeași temperatură fiind  $8000$  cal/mol. Din punct de vedere termodinamic pare mai verosimilă reducerea oxidului de carbon cu metan cu separare simultană de carbon. În condițiile preconizate oxidul de carbon se reduce cu ușurință în diferitele variante ale sintezei Fischer-Tropsch, iar după E m m e t t și B r o w n i n g la  $500^{\circ} K$  metanul este reactiv pe catalizator de nichel și cobalt și poate să treacă în hidrocarburi superioare.

Reacția dintre metan și oxid de carbon preconizată de noi este:



Afinitatea standard al acestei reacții este tot pozitivă dar mult mai mică de 10000 cal/mol așa cum rezultă din tabela următoare.

Tabela 1

T	G°	K
500	3047	10 <sup>-1,3</sup>
650	4800	10 <sup>-2,3</sup>
550	6667	10 <sup>-2,5</sup>
600	8417	10 <sup>-2,8</sup>

Noi am supus studiului amestecuri de CO și CH<sub>4</sub> de compoziții variate între 200° și 900° C. Masele de contact utilizate au fost: piatră ponce, silicagel, carbid, și catalizatori de cobalt și nichel. Prezenta notă conține rezultatele obținute la temperaturi cuprinse între 200° și 500° C pe un catalizator de cobalt și nichel în proporție 1 : 1.

La prepararea catalizatorului ne-am oprit la nichel de oarece este deosebit de eficace în disocierea termică a metanului și reducerea oxidului de carbon. Cobaltul l-am utilizat deoarece are acțiune condensantă. Masa de contact am preparat-o după modelul catalizatorului Fischer-Tropsch cu adaus de mangan, după următoarea rețetă. Se dizolvă 65 g (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Co, 65 g (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni și 2 g (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mn în 300 g apă, se adagă 60 g silicagel și se precipită pe laia de apă sub agitare continuă cu 110 g CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> dizolvat în 300 g apă. Precipitatul spălat se usucă la 110° timp de 24 ore și se reduce în curent de hidrogen la 300° timp de 24 ore.

Oxidul de carbon s-a preparat din acid formic cu SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> conc și s-a spălat cu soluție alcalină de pirogallol. Metanul s-a luat de la rețea și s-a purificat cu soluție acidă de NO<sub>3</sub>Ag și soluție alcalină de pirogallol. Amestecul de reacție s-a preparat într-un gazometru de 40 de l și compoziția s-a determinat cu un aparat Orsat.

Pentru conducerea reacției s-au utilizat două cuptoare, unul mai îngust, cu diametrul interior al tubului de reacție de 14 mm, al doilea cu diametru mai mare, de 32 mm. În cuptorul mic s-a lucrat cu debite de 1,2; 2,4 și 3,6 l/oră, debitul măsurându-se cu reometru capilar. În cuptorul mare s-a lucrat cu debite de 9 și 18 l/oră, debitul măsurându-se cu rotametre. Debitul în cele două cuptoare s-au ales în așa fel ca viteza liniară de scurgere și timpul de contact să fie aceleași pentru a obține date comparabile.

La analiza gazelor rezultate s-a utilizat un aparat Orsat cu 6 pipete conținând respectiv soluție acidă de SO<sub>4</sub>Hg saturată cu SO<sub>4</sub>Mg pentru absorbția olefinelor, soluție KOH 42 % pentru absorbția CO<sub>2</sub>, soluție alcalină de pirogallol pentru oxigen și soluție cuproamoniacă pentru CO nereacționat. Ultima pipetă e de combustie.

Compoziții amestecului s-au supus unor tratamente similare amestecului și s-au constatat următoarele. Pe catalizatorul utilizat metanul nu se disociază în intervalul utilizat de temperaturi la nici unul din debite. CO se disproporționează cu viteză variabilă în funcție de temperatură, trecând în CO<sub>2</sub> cu separare de carbon elementar, la 450° transformarea fiind completă.

În reacția termică dintre metan și oxid de carbon se separă carbon și se formează apă. Pe lângă aceasta se formează aldehydă formică, compus recunoscut prin mirosul înțepător caracteristic și următoarele reacții: for-



mează un precipitat cristalin cu dimedona, reduce soluția amoniacală de argint, colorează reactivul Schiff, se absoarbe în brom. Se absoarbe de asemenea în soluția acidă de sulfat mercuric, soluția concentrată de KOH și bisulfid de sodiu. Compoziția gazelor rezultate prin reacție se dă în tabelele ce urmează.

Tabela 2

Amestec de reacție CO + CH<sub>4</sub> 1:1. debit 1,2 l/oră

Nr. experienței	Temperatura °C	CH <sub>2</sub> O%	CO <sub>2</sub> %	CO
20	200	—	1	50
21	250	—	3	45
22	300	5	11,5	23
24	350	18	20	—
25	400	11	25	—
26	45	5	27	—
27	500	2	30	—

Tabela 3

Amestec de reacție CO + CH<sub>4</sub> 1:1 debit 2,4 l/oră

Nr. experienței	Temperatura C	CH <sub>2</sub> O%	CO <sub>2</sub> %	CO%
8	100	—	2	44
10	150	—	3	44
11	200	—	3	43
12	250	—	6	36
14	300	5,5	16,5	9
14	300	5,5	16,5	9
15	350	11,5	26,5	—
16	400	14,5	24,5	—
17	450	4,5	30	—
18	500	—	32	—

Tabela 4

Amestec de reacție CO + CH<sub>4</sub> 1:1. debit 3,6 l/oră

Nr. experienței	Temperatura °C	CH <sub>2</sub> O%	CO <sub>2</sub> %	CO%
31	200	—	3,5	49
32	250	—	11	38
33	300	0,5	15	30
34	350	10,5	25,5	1
35	400	8	29	—
36	450	6	29	—
37	500	4	29	—

Tabela 5

Amestec de reacție CO + CH<sub>4</sub> 1:2; debit 1,2 l/oră

Nr. experienței	Temperatura °C	CH <sub>2</sub> O%	CO <sub>2</sub> %	CO%
41	200	—	4	28
42	250	—	4	28
43	300	—	4	28
44	350	2	12	9
45	400	5	14	2
46	450	1	14,5	—
47	500	—	15	—

Tabela 6

Amestec de reacție CO + CH<sub>4</sub> 1:2; debit 2, l/oră

Nr. experienței	Temperatura °C	CO <sub>2</sub> O%	CO <sub>2</sub> %	CO%
49	250	—	4	25
50	300	—	5	21
60	350	—	8	13
61	400	8	12	—
62	450	4	18	—
63	500	2	18a	—

Tabela 7

Amestec de reacție CO + CH<sub>4</sub> 1:2; debit 3,6 l/oră

Nr. experienței	Temperatura °C	CH <sub>2</sub> O%	CO <sub>2</sub> %	CO%
64	250	—	2	36
65	300	—	4	31
66	350	—	7	24
67	400	4	16	5
68	450	2	16	—
69	500	2	15	—

Tabela 8

Amestec de reacție CO + CH<sub>4</sub> 2:1, debit 3,6 l/oră

Nr. experienței	Temperatura °C	CH <sub>2</sub> O%	CO <sub>2</sub> %	CO%
70	250	—	2	66
71	300	—	4	64
72	350	—	10	52
73	400	24	25	2
74	450	15	34	—

Tabela 9

Amestec de reacție  $\text{CO} + \text{CH}_4$  2:1

Nr. experienței	Temperatura °C	Debit l/oră	$\text{CH}_2\text{O}\%$	$\text{CO}_2\%$	$\text{CO}\%$
85	300	9	—	5	nu s-a determinat
86	350	9	30	22	—
87	400	9	21	31	—
88	450	9	20	32	—
89	300	18	14	42	—
90	350	18	17	40	—
91	400	18	38	26	—

Precum reiese din tabelele de mai sus, concentrația de  $\text{CH}_2\text{O}$  în amestecul gazos crește o dată cu presiunea parțială a oxidului de carbon, și pre-

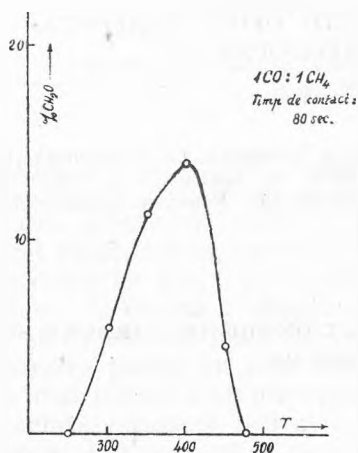


Fig. 1.

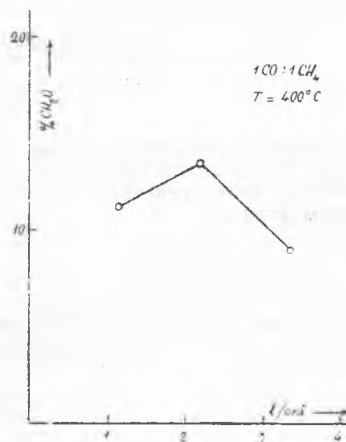


Fig. 2.

zintă o valoare maximă între 350° și 400° C pentru toate debitele utilizate (fig. 1). De asemenea se înregistrează o valoare optimă a concentrației pentru un timp de contact de 80 sec (fig. 2).

Rezultatele obținute par să arate că de fapt reacționează bioxidul de carbon rezultat prin disproportționarea monoxidului. Această problemă este în curs de cercetare și va face obiectul unei alte note.

**Concluzii.** Oxidul de carbon pe catalizator de nichel și cobalt se reduce cu metan, metanul fiind furnizor de hidrogen. În funcție de condițiile de lucru amestecul rezultat poate avea un conținut până la 31% de  $\text{CH}_2\text{O}$ .

## BIBLIOGRAFIE

1. F. Fischer și H. Bahr, C. I. 31 (1930); Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle **8**, 279—81 (1930).
2. L. C. Browning și P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1680—82 (1952).
3. W. Reppe și H. Walter, C. 3670 (1954); Liebigs Ann. Chem. **582**, 133—61 (1953).
4. Lozanici și Iovicici, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 133—39 (1897).
5. R. Becker, C. I. 141 (1944)
6. W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, Leipzig, 1956.
7. G. Storch, N. Golombik, R. Anderson, *Sintez Ugljevodorodov iz Okisi ugljeroda i Vodoroda*, Moskva, 1954
8. Ch. D. Hodgman, *Handbook of Chemistry of Physics*, Ed. 39, Cleveland.
9. S. S. Urasowski și N. A. Jakinikin, C. I. 3475 (1936).
10. H. Dreyfuss, C. I. 2685 (1927); E. P. 226248 (1925); F. P. 521908 (1924).
11. H. Dreyfuss, C. I. 2686 (1927); F. P. 617431 (1926).
12. W. Fuchs și R. Daur, C. II. 1062 (1934); Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle **11**, 367 (1934).

ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА, СОДЕРЖАЩЕГО ОКИСЬ УГЛЕРОДА,  
НА РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

(Краткое содержание)

Исследуется поведение смесей метана и окиси углерода на различных катализаторах. Устанавливается, что между 300° и 500°C на никелевом и кобальтовом катализаторах смесь реагирует образованием формальдегида. Реакция сопровождается отделением угля.

TRANSFORMATION DU MÉTHANE AVEC DE L'OXYDE DE CARBONE SUR  
DIFFÉRENTS CATALYSEURS

(Résumé)

On étudie le comportement des mélanges de méthane et d'oxyde de carbone sur différents catalyseurs. On constate qu'entre 300 et 500 C, sur un catalyseur de nickel cobalt, le mélange réagit avec formation d'aldéhyde formique. La réaction est accompagnée de séparation de charbon.

## OBȚINEREA ȘI PROPRIETĂȚILE LATEXELOR DE POLIACRILAȚI (II)

### INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE OBȚINERE ȘI A ÎMBĂTRÎNIRII ASUPRA GRADULUI DE DISPERSIE

de

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

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

Cea mai importantă proprietate coloidală a latexelor constă în gradul de dispersiune a particulelor de polimer și invariabilitatea acestuia, adică stabilitatea agregativă. Gradul de dispersie determină pe de o parte (în cazul existenței stabilității agregative) stabilitatea cinetică a latexelor, cu alte cuvinte capacitatea lor de a fi păstrabile fără a sedimenta, pe de altă parte valoarea lor tehnică. Pentru a asigura stabilitatea cinetică, gradul de dispersie trebuie să fie cât mai înalt. În vederea calităților optime pentru utilizare la prepararea pieilor cu față corectată, gradul de dispersie nu trebuie să fie prea înalt pentru a nu intra prea adânc în porii pielei — acesta ar avea drept consecință formarea peliculelor prea groase — deci un consum exagerat de latex. Dar particulele nu e bine să fie nici prea mari, deoarece în acest caz filmele ce se formează doar la suprafața pielei, vor fi neaderente, iar particulele nu vor pătrunde sau vor pătrunde prea puțin în pori. Din aceste motive la alegerea condițiilor optime trebuie să se țină seama și de influența acestora asupra gradului de dispersiune.

Pentru studiul gradului de dispersiune a latexelor sînt cunoscute următoarele metode [1]: a) microscopia electronică, b) titrarea cu emulgator, c) turbidimetria și d) ultracentrifugarea. Cu ajutorul metodelor a) și b) se pot trasa și curbele de repartiție, însă este nevoie de o aparatură deosebită. Electronmicrografiile arată că la toate tipurile de latex, perbunanice [2], butadienice și naturale [3], butadien-stirenice [4], poliacrilice [5], particulele de polimer au forma sferică.

Metoda titrării cu emulgator se bazează pe următoarele considerațiuni: atîta timp cît suprafața particulelor nu este acoperită de un strat monomolecular de emulgator, în faza apoasă, practic, nu există emulgator. Dacă

concentrația emulgatorului e îndeajuns de mare pentru a satura suprafața de separație, după „punctul de echivalență”, în faza apoasă apar micelle de emulgator. Apariția micelilor poate fi detectată prin diferite metode obișnuite pentru studiul concentrației critice a detergenților [6,7]. Această metodă, care permite studierea suprafeței specifice a particulelor este destul de greoaie.

Metoda c) turbidimetrică bazată pe măsurarea directă nefelometrică sau indirectă colorimetrică a intensității luminii dispersate de particule de latex este o metodă mai elegantă și simplă [8, 9, 10, 11]. Această metodă se bazează pe faptul de mult semnalat [8, 12, 13], conform căruia în ecuația lui Rayleigh exponentul lungimii de undă  $n$  este în funcție monotona de raza medie  $r$  și este egală cu 4 doar în cazul particulelor mai mici de 30–40  $\mu$ . În mod general intensitatea luminii dispersate :

$$r = K \frac{cr^3}{\lambda^n}$$

unde  $n = 4$ ,  $c$  = concentrația în greutate/volum a latexului,  $\lambda$  = lungimea de undă a razei incidente,  $K$  = factor de proporționalitate ce depinde de intensitatea luminii incidente și de diferența dintre indicii de refracție a particulelor și mediului.

Mărimea exponentului  $n$  se determină experimental ușor prin măsurarea turbidității la diferite lungimi de undă, și reprezentarea logaritmică a datelor experimentale.

În cazul solurilor albe — cum e situația la latexe — avînd în vedere că micșorarea intensității luminii transcendente se datorește numai dispersiei luminii de către particule,  $n$  se poate determina și pe cale fotometrică, deoarece [12] densitatea optică în acest caz este dată de formula :

$$D_\lambda = K' \frac{cr^3 d}{\lambda^n}$$

unde  $d$  = grosimea stratului de sol alb. Criteriul caracterului alb al solurilor este ca, curba  $\log D_\lambda = f(\log \lambda)$  să fie o dreaptă.

În cazul tuturor latexelor noastre acest criteriu a fost îndeplinit. Măsurătorile le-am executat cu ajutorul unui fotometru de tip Pulfrich.

În privința dependenței dintre  $r$  și  $n$ , avînd în vedere că curba experimentală trasată pentru soluri de mastic de Teorell și cea trasată de Heller pentru polistirol [8] sînt foarte apropiate, ne-am folosit de aceasta din urmă.

#### a) Influența concentrației emulgatorului

În toate cazurile am constatat că raza medie a particulelor de latex variază cu concentrația emulgatorului după o curbă ce prezintă un maxim (tabelul I, fig. 1).

Tabelul I

## Influența concentrației emulgatorului asupra gradului de dispersie

Seria	Nr.	M : A	$C_{em}$ %	Durata polimer. ore	$\bar{r}$ m $\mu$
III	13	1 : 2	1,8	12	63,2
	17	1 : 2	2,2		72,2
	14	1 : 2	2,6		72,0
	18	1 : 2	3,0		70,2
	15	1 : 2	4,0		64,2
	16	1 : 2	4,5		54,6
III	23	1 : 4	0,8	8	70,0
	21	1 : 4	1,2		85,5
	22	1 : 4	2,0		87,0
	19	1 : 4	2,8		107,7
	24	1 : 4	3,5		117,0
	20	1 : 4	4,0		91,8
II	10	1 : 5	2,0	26	65,0
	12B	1 : 5	2,8		85,0
	4	1 : 5	3,5		67,5
	13B	1 : 5	4,2		62,0

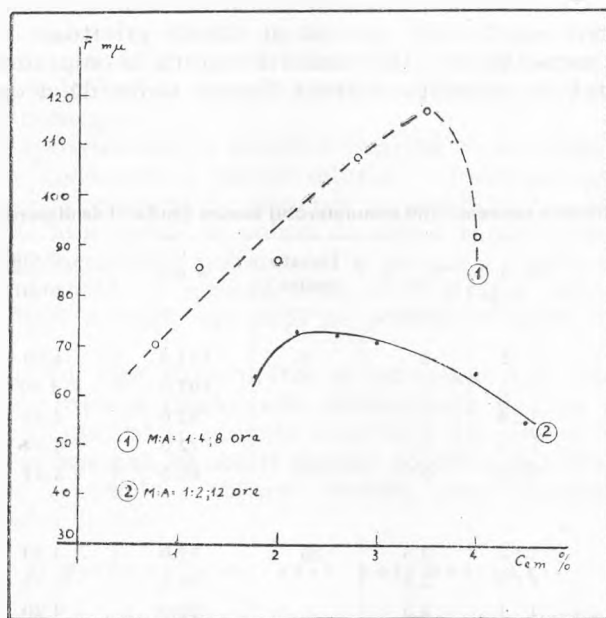


Fig. 1.

Acest fenomen se poate explica prin efectul dublu al măririi concentrației emulgatorului, pe de o parte efect de stabilizare datorit creșterii concentrației emulgatorului la suprafața interfazică, pe de altă parte efect de coagulare în urma măririi tăriei ionice a soluției prin electroliții conținți în emulgator sub formă de impurități.

Din fig. 1 s-ar părea că latexele obținute la concentrații de monomer mai ridicate (curba 2) sînt mai fin disperse decît cele polimerizate la diluție mai mare (curba 1). Această aparență este însă înșelătoare, deoarece, după cum vom vedea, trebuie să ținem cont de durata polimerizării, or curbele se referă la serii cu durate de polimerizare diferite.

### b) Influența concentrației monomerului

La latexele obținute cu aceeași durată de polimerizare și concentrație de emulgator (Tabelul II, fig. 2) se constată că gradul de dispersie descrește — în cazul nostru linear — cu concentrația monomerului. Emulsiile diluate favorizează deci, pe lângă o conversie mai ridicată formarea particulelor de polimer relativ mici.

Ni s-a părut curioasă dependența lineară a razei particulelor de concentrația monomerului și am calculat pentru latexele obținute la diluții diferite suprafața interfazică prezentă în unitatea de volum (Tabelul II). Paralel am calculat la fiecare probă suprafața de separație în  $\text{cm}^2$ , care poate fi acoperită în fiecare 100 ml latex de un strat saturat monomolecular de mersolat. Pentru acest scop am folosit datele privitoare la activitatea superficială a mersolatului [15] conform cărora la suprafața interfazică apă-aer în strat de adsorbție saturat fiecare moleculă acoperă o suprafață de  $30 \text{ \AA}^2$ .

Tabelul II

Influența concentrației monomerului asupra gradului de dispersie

Seria	Nr.	M : A	C <sub>em</sub> %	Durata polim.	$\bar{r}$ $\mu$	S $\text{cm}^2/100 \text{ ml} \cdot 10^{-6}$	
						obs.	calc.
III	26	1 : 2	2	3	134,0	4,60	3,56
	25	1 : 3	2		107,0	4,60	2,66
	22	1 : 4	2		87,0	4,45	2,13
	27	1 : 5	2		72,5	4,34	1,77
	28	1 : 6	2		66,5	4,34	1,53
II	6	1 : 2	3,5	26	77,0	4,70	6,22
	5	1 : 3	3,5		71,5	4,75	4,66
	9	1 : 4	3,5		70,0	4,20	3,73
	4	1 : 5	3,5		67,5	4,35	3,12
	8B	1 : 7	3,5		61,0	4,30	2,34



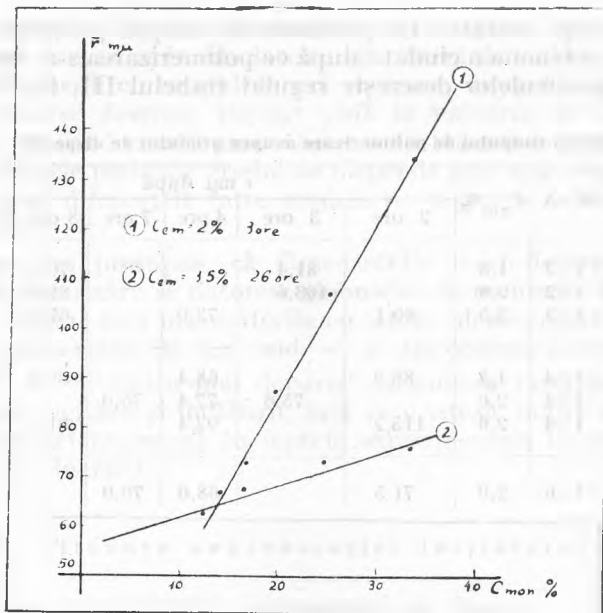


Fig. 2.

Din datele tabelului rezultă pe de o parte, că în stratul de adsorbție concentrația emulgatorului e mult inferioară celei de saturație, pe de altă parte suprafața calculată descrește repede cu diluția, pe când cea observată rămâne practic constantă.

Constanța aproximativă a valorilor  $S$  arată că descreșterea concentrației latexului — consecință a măririi diluției — e compensată de creșterea conversiei utile și a gradului de dispersie a particulelor, astfel încât suprafața de separație în unitatea de volum de sistem rămâne practic constantă, independent de concentrația polimerului și de cea a emulgatorului, socotit față de volumul total. În această serie concentrația emulgatorului față de monomer fiind aceeași, cea față de polimer variază doar în funcție de conversie.

Pe baza acestui fapt surprinzător și interesant s-ar putea presupune că curba de repartiție a razelor este determinată de legi statistice care determină și ieșirea unei părți anumite de polimer din sistem, adică coagularea. Acest lucru ar însemna, că aceste sisteme posedă o stabilitate agregativă, care nu este pur și simplu o noțiune cinetică, cum obișnuim să o privim în cazul sistemelor coloide.

#### e) Influența duratei polimerizării

S-a observat, continuând încălzirea și agitarea sistemului după ce conversia este practic totală că latexele uneori alb-gălbui primesc o culoare alb-albăstruie, ceea ce putea fi un semn de creștere a gradului de dispersie.

Studiind influența duratei de polimerizare asupra gradului de dispersie, s-a constatat un fenomen ciudat : după ce polimerizarea s-a terminat practic, raza medie a particulelor descrește regulat (tabelul III, fig. 3).

Tabelul III

Seria	Nr.	M : A	$C_{em} \%$	$r_{m\mu}$ după						$\Delta r \%$ max
				2 ore	3 ore	4 ore	7 ore	8 ore	12 ore	
III	13	1 : 2	1,8		81,4			70,8	63,2	-22,3
	14	1 : 2	2,6		103,6			83,6	72,0	-37,0
	3	1 : 2	3,5	80,1		73,0		67,5	60,8	-24,1
III III D III	6	1 : 4	1,8	86,9		68,4		69,4	68,8	-20,4
	10	1 : 4	2,0		75,6	77,4	75,0			
	5	1 : 4	2,6	115,2		92,4		81,8	72,2	-37,4
III	28	1 : 6	2,0	71,5		68,0	70,0			- 2,1

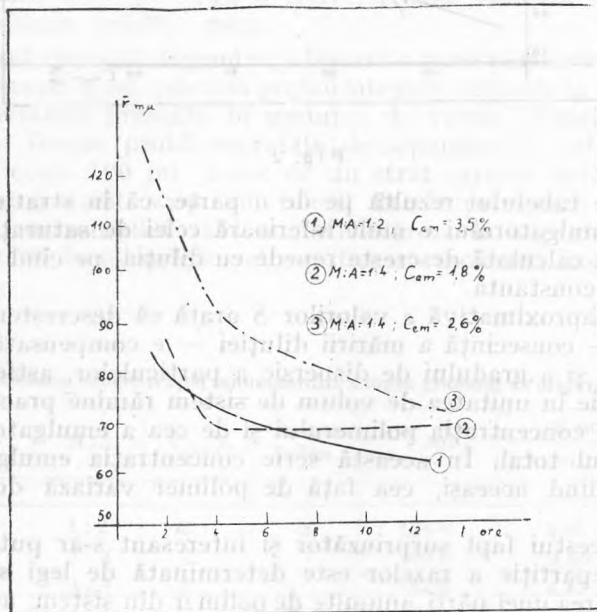


Fig. 3.

Această <sup>31</sup> descreștere este cu atât mai surprinzătoare, cu cât M e d v e v [14] a găsit că la polimerizarea în emulsie a monomerilor practic insolubili în apă, odată cu formarea particulelor de polymer-monomer suprafața interfațială rămâne constantă, ceea ce înseamnă că creșterea volumului total al polymerului — consecință a înaintării polymerizării — este însoțită de oarecare agregare. De altfel și alți autori au găsit că la polimerizarea în emulsie a monomerilor insolubili în apă, raza particulelor

descrește cu conversia [16]. Datele noastre sînt în contradicție netă cu aceste constatări. După cum se vede din datele experimentale nicăieri nu se observă o mărire a razei medii cu timpul de polimerizare, dimpotrivă, dimensiunile particulelor disperse descresc regulat pînă la valoarea de 60 — 70  $\mu$ , ritmul descreșterii fiind cu atît mai mare, cu cît latexul este mai concentrat, deci cu cît în primele perioade gradul de dispersie este mai scăzut. La diluții mai mari se șterg diferențele între gradele de dispersie la durate de polimerizare diferite.

La început am presupus, că dimensiunile mari determinate în primele faze ale polimerizării se datoresc globulelor de monomer rămase nepolimerizate. Am repetat însă măsurătorile cu latexe demonomerizate — prin antrenarea monomerului cu aer cald — și am obținut aceleași rezultate.

După cum se va vedea mai departe micșorarea razei medii continuă și după încetarea agitării și încălzirii, însă cu o viteză mică. Acest fenomen curios va fi discutat împreună cu faptele experimentale legate de punctele e) și f), la sfîrșitul lucrării.

#### d) Influența concentrației inițiatorului

Prin mărirea concentrației inițiatorului de la 10 — 70 mM/l apă, gradul de dispersie a latexelor rămîne practic constant.

#### e) Influența îmbătrînirii asupra stabilității latexelor față de electroliți

Ne-am propus să studiem influența condițiilor de obținere asupra stabilității față de electroliți prin determinarea concentrației de  $\text{Cl}_2\text{Mg}$  necesară pentru mărirea relativă a densității optice cu o anumită valoare (cu ajutorul unui fotometru Pulfrich). La evaluarea rezultatelor ne-am izbit însă de mari greutăți în privința reproductibilității datelor în timp, chiar prin asigurarea celor mai standardizate condiții de lucru. După repetarea măsurătorilor ne-am dat seama că aparentele lipsuri de regularitate în rezultate rezidă în faptul că nu am executat măsurătorile la vîrste identice. Presupunînd că în 2—3 săptămîni stabilitatea latexelor față de electroliți rămîne constantă, nu am ținut seama de factorul timp, care după cum se vede pe tabelul IV influențează în mare măsură și într-un singur sens rezultatele.

Pe tabelul IV este trecută creșterea relativă a densității optice după 10 minute  $F_{10} = \frac{D_{\lambda_{10}} - D_{\lambda_0}}{D_{\lambda_0}}$  provocată de 0,3 mM/l  $\text{Cl}_2\text{Mg}$ . Se vede că fără excepție se constată o scădere a sensibilității față de electroliți (40—100%) ceea ce e echivalent cu creșterea în timp a stabilității latexelor față de electroliți. Acest lucru e tot atît de surprinzător ca și constatările făcute la capitolul b) și c), precum și faptele observate cu îmbătrînirea latexelor.

Tabelul IV

Influența îmbătrînirii asupra sensibilității față de electroliți ( $F_{10}$  — mărirea relativă a densității optice în decurs de 10 minute sub influența a 0,3 mM/1 MgCl<sub>2</sub> în latexe de aceeași concentrație)

Seria	Nr.	$F_{10}$		$\Delta F_{10}\%$
		5 — 12 zile	45 — 55 zile	
III	19	—	0,04	—
	20	0,38	0,26	32
	21	0,25	0,11	56
	22	0,72	0,28	61
	23	0,24	0,09	60
	24	0,56	0,12	80
	25	—	0,00	100
	26	—	0,00	100
	27	0,56	0,28	50
	28	1,09	0,38	65

f) Influența îmbătrînirii asupra gradului de dispersie

Văzînd această variație ciudată în timp a sensibilității față de electroliți, am determinat din nouă după 50 de zile și după 1 an gradul de dispersie a latexelor. Valorile razelor medii (ce se pot vedea pe tabelul V) arată că raza medie a particulelor descrește în timp cu regularitate, la marea majoritate a probelor de latex.

Tabelul V

Influența îmbătrînirii asupra gradului de dispersie a latexelor

Seria	Nr.	M : A	$C_{em}\%$	$r$ $\mu$			$\Delta r\%$ 50 zile	$\Delta r\%$ 1 an	Durata polim.
				2 zile	50 zile	1 an			
III	13	1 : 2	1,8	63,2	—	67,5	—	+ 4,8	12
	26	1 : 2	2,0	134,0	126,5	100,6	-5,6	-24,6	3
	17	1 : 2	2,2	72,2	70,8	51,0	-2,1	-29,6	12
	14	1 : 2	2,6	72,0	—	40,1	—	-44,5	12
	18	1 : 2	3,0	70,2	—	77,5	—	+10,3	12
	15	1 : 2	4,0	64,2	—	98,0	—	+52,6	12
III	23	1 : 4	0,8	70,0	66,7	90,0	-4,7	+28,6	8
	21	1 : 4	1,2	85,5	76,5	64,3	-10,5	-15,9	8
	22	1 : 4	2,0	87,0	73,0	70,0	-16,1	-19,6	8
	24	1 : 4	3,5	117,0	88,0	53,0	-24,7	-54,6	8
	20	1 : 4	4,0	91,8	86,5	65,5	-5,8	-28,6	8
III	26	1 : 2	2,0	134,0	126,5	100,6	- 5,6	-24,6	3
	25	1 : 3	2,0	107,0	—	87,5	—	-18,0	3
	22	1 : 4	2,0	87,0	73,0	70,0	-16,1	-19,6	3
	27	1 : 5	2,0	73,0	69,5	65,0	-4,15	-10,9	8
	28	1 : 6	2,0	70,0	66,0	—	- 5,7	—	10

Astfel în seria latexelor concentrate (1 : 2) la concentrații potrivite de emulgator raza medie descrește în 50 zile cu 2 — 5%, iar într-un an cu 25 — 45%. La concentrații prea mici sau prea mari de emulgator raza medie crește, în primul caz pentru că concentrația emulgatorului este insuficientă pentru asigurarea stabilității, în al doilea caz pentru că impuritățile salin conținute în emulgator își exercită în asemenea concentrații acțiunea coagulantă.

În seria latexelor mai diluate (1 : 4) această acțiune coagulantă apare mult mai slab, și în afară de cazul când concentrația emulgatorului este foarte mică (0,8%), raza medie a particulelor continuă să descrească în toată seria. Această descreștere atinge însă și în acest caz o valoare maximă la o concentrație de emulgator optimă.

Din datele tabelului V mai reiese că menținând concentrația emulgatorului constantă (2%) descreșterea relativă a razei medii este mai mare la latexele mai concentrate decât la cele diluate, deci acolo unde inițial raza medie era mai mare.

#### DISCUȚIE

Cu ocazia studierii influenței diferiților factori asupra gradului de dispersie și stabilității s-au observat trei fenomene neașteptate : 1. constanța suprafeței de separație la latexe de concentrații diferite, 2. scăderea razei cu timpul de polimerizare și îmbătrânire și 3. creșterea rezistenței față de electroliți cu îmbătrânirea.

1. Suprafața de separație creată în timpul polimerizării este mult mai mare (1,5 — 2,5 ori) ca suprafața ce poate fi acoperită de un strat de adsorbție saturat de emulgator. Acest fapt, care denotă că în latexele obținute concentrația superficială a emulgatorului este mult inferioară concentrației de saturație, confirmă presupunerea noastră [10] conform căreia stabilitatea latexelor sintetice stabilizate cu emulgatori semicolidali este asigurată de factorul structural-mecanic. Într-adevăr conform lucrărilor lui Reh binder și Trapeznikov [17] stabilitatea optimă în cazul factorului structural-mecanic de stabilizare corespunde concentrației stabilizatorului inferioare celei de saturație. Ea apare la o valoare a concentrației când proprietățile mecanice ale structurii superficiale (care cresc în mod monoton cu concentrația) au atins valori îndeajuns de mari, dar moleculele în stratul de adsorbție își mențin încă mobilitatea, deci nu se apropie de saturație și astfel deteriorările filmului se pot „vindeca” ușor. De altfel descreșterea sensibilității față de electroliți cu îmbătrânirea este de asemenea un indice pentru funcționarea factorului mecanic de stabilizare.

Faptul că în serii cu concentrația monomerului variabilă, suprafața în unitatea de volum este pe de o parte mai mare ca cea calculată, pe de altă parte practic constantă (nu descrește cu diluția) denotă că distribuția razelor și coagularea în timpul polimerizării e reglată de legi statistice așa încât micșorarea concentrației polimerului cu diluția e compensată pe de o parte de creșterea conversiei utile, pe de altă parte de creșterea

gradului de dispersie. Fenomenul merită să fie cercetat mai deaproape, deoarece el indică că în cazul acestor latexe sensibilitatea agregativă nu este o simplă noțiune cinetică cum obișnuim să o privim în cazul sistemelor coloide.

2. Descreșterea razei medii a particulelor în timpul polimerizării și a îmbătrînirii nu poate fi concepută ca un fenomen de autodispersare, din moment ce nu ne putem imagina o sursă de energie fizică sau chimică, care să acopere cheltuiala de energie liberă necesară pentru asemenea fenomen. Explicația cea mai plauzibilă ar fi următoarea: Particulele de polimer, atât în timpul polimerizării (încălzirii și agitării) cât și la firșitul ei mai conțin o oarecare cantitate de monomer solvit. Acest monomer fiind inclus nu se îndepărtează nici la evaporare. În acest mediu foarte viscos viteza reacției de creștere a lanțului e foarte scăzută (în special la temperatura camerei), dar viteza reacției de rupere a lanțului e practic egală cu zero, deoarece în fiecare particulă un poate exista mai mult de un singur radical liber [17]. Astfel polimerizarea continuă încet în particule și ca urmare particula se contractă. Acest fenomen ar atrage după sine o scădere a razei medii a particulelor însoțită de creșterea densității fără să crească suprafața interfazică. Calculând însă creșterea densității necesare pentru asigurarea descreșterii razei medii în limitele observate (tabelul VI și VII) am văzut că acestea sînt mult prea ridicate, și deși fenomenul e verosimil, cantitativ nu poate explica creșterea observată a gradului de dispersie. El ar putea cauza o mărire a densității de cel mult 1,2 ori.

Paralel am calculat și variația relativă a suprafeței din unitatea de volum corespunzătoare descreșterii razei medii, prin presupunerea invariabilității densității ( $\Delta S\%$ ). Alături de suprafețele de separație calculate din datele experimentale ( $S_{obs}$ ) se dau și valorile suprafețelor acoperibile cu un strat saturat de emulgator ( $S_{calc}$ ). Se vede că  $S_{calc} < S_{obs}$  și că

Tabela VI

Variația suprafeței din unitatea de volum sau a densității corespunzătoare micșorării razei medii prin îmbătrînire

Nr.	$S \text{ cm}^2/100 \text{ ml} \cdot 10^{-6}$			$\Delta S'\%$	$\Delta S\%$		$\frac{d_2}{d_1}$	
	calc.	obs.			1 an	50 zile	1 an	50 zile
		2 zile	1 an					
17	3,91	7,30	11,50	169	—	57,5	—	2,86
14	4,62	7,98	15,25	165	—	91,5	—	5,70
23	0,85	5,10	3,90	353	5,9	—	1,15	—
21	1,28	3,96	5,80	415	11,8	46,5	1,38	2,46
22	2,13	4,45	5,55	160	19,0	27,0	1,67	1,92
24	3,73	3,05	6,60	72	32,9	11,5	2,34	10,60
20	4,26	4,27	6,70	57	6,5	54,0	1,19	2,75
26	3,56	4,60	5,76	62	5,9	25,2	1,19	1,98
25	2,66	4,60	6,42	142	—	39,6	—	1,83
27	1,77	4,30	4,83	173	51,0	11,5	1,35	1,37

Tabelul VII

Variația suprafeței din unitatea de volum sau a densității corespunzătoare micșorării razei medii în timpul polimerizării

Nr.	$C_{\text{latex}} \%$		$S \text{ cm}^2/100 \text{ ml. } 10^{-6}$			$\Delta S \%$	$\frac{d_2}{d_1}$
	2-3 ore	12 ore	calc.	obs.			
				2-3 ore	12 ore		
13	26,0	19,2	3,20	8,7	7,9	-9,2	2,10
14	25,8	23,0	4,62	6,2	8,0	+27,6	2,93
3	26,0	25,8	6,22	8,1	10,6	+30,8	2,24
6	14,0	14,8	1,92	4,0	5,4	+34,0	2,03
5	9,6	11,6	2,77	2,1	4,0	+93,0	4,12
25	10,3	10,9	2,66	3,6	3,9	+8,1	1,06

diferența relativă dintre ele ( $\Delta S' \%$ ) crește cu durata polimerizării și a îmbătrînirii și descrește cu concentrația emulgatorului și cea a monomerului (tabelul VI).

Se pare deci că constatările lui Medvedev [14] și Harkins [16] despre constanța suprafeței de separație și creșterea particulelor în toată perioada de polimerizare postmicelară s-au dovedit a fi neaplicabile în cazul acrilatilor. Creșterea suprafeței de separație după părerea noastră poate avea loc numai datorită apariției de noi particule mici care deplasează sensibil raza medie a particulelor, respectiv diferența între dispersia razelor luminoase de diferite lungimi de undă. Apariția de noi particule se pare că e posibilă datorită solubilității oarecare a monomerului în apă. Astfel apariția particulelor de monomer-polimer în acest caz ar fi posibilă nu numai în miclele emulgatorului ci și în faza apoasă, unde concentrația monomerului e mică; dar concentrația radicalilor liberi — proveniți din inițiator — e mult mai mare la început ca în miclele emulgatorului sau în particulele de monomer-polimer. E posibil ca și în timpul îmbătrînirii să apară în faza apoasă radicali liberi sub influența unor agenți atmosferici. În faza apoasă însă lanțul cinetic trebuie să se oprească mult mai repede din cauza concentrației mici a monomerului și a vitezei relativ mari de recombinație a radicalilor liberi. Moleculele de polimer cu greutate moleculară relativ mică, fiind insolubile prin agregare ajung la dimensiuni ultramicroscopice pînă ce se stabilește un echilibru de adsorbție în privința emulgatorului cu particulele de monomer-polimer.

Este foarte probabil că la scăderea observată a razei medii să contribuie atît variația densității cît și apariția de noi particule mici.

3. Descreșterea sensibilității latexelor față de electroliți prin îmbătrînire poate fi explicată prin proprietățile tixotrope ale stratului geliform de adsorbție. Eficacitatea de stabilizare a stratului de adsorbție crește cu proprietățile lui elastice. Este bine cunoscut că formarea de structură are loc în timp și deci calitățile stabilizatoare ale mersolatului pot crește cu timpul.

Dacă contractia particulelor de polimer-monomer are și ea loc — ca urmare a continuării polimerizării — atunci și acest fenomen contribuie

la creșterea rezistenței față de electroliți, deoarece prin contracție se mărește concentrația superficială a emulgatorului în stratul de adsorbție.

Verificarea acestor explicații vor constitui obiectul unor cercetări viitoare.

#### BIBLIOGRAFIE

1. Bovey, Kolthoff, *Medalia Emulsion polymerisation I. P.* New-York, pg 290—1955.
2. Ardenne, Beischer, „Kautschuk“, 5, 55 (1940).
3. Voiutski, Dziadeli, Koll. Journ. 7, 237 (1941).
4. Maron, Moore, Powell, „J. Applied Phys.“ 23, 900 (1952).
5. Eliseeva, V. I. *Teoreticeskie osnovi i practiceskie metodi pokrívunovo krasenia i lakirovania koji.* Ghizlepprom, 1954.
6. Maron, Elder etc., „J. Coll. Sci.“ 9, 89 (1954); 9, 104 (1954); 9, 263 (1954); 9, 347 (1954); 9, 353 (1954).
7. Klevens, H. B., „J. Coll. Sci.“ 2, 365 (1947).
8. Heller, „Phys. Rev.“ 67, 61 (1945); 68, 5 (1946). „J. Chem. Phys.“ 14, 565 (1946).
9. Iurjenko, Gusiakov, „Koll. Journ.“ 14, 136 (1952).
10. Alexandrova, Mocialov, „Koll. Journ.“ 16, 3 (1954). Mocialov, *Disertația de candidat*, Moscova 1952.
11. Alexandrova, Kertész-Mureşan „D. A. N. SSSR“ 1032 269 (1955). Kertész, I. *Disertația de candidat*, Moscova, 1954.
12. Teorell, „Koll. Z.“ 53, 322 (1930).
13. Smirnov, L. V., „Koll. Journ.“ 1, 80 (1935). Smirnov, Bajenov, „Koll. Journ.“ 1, 89 (1935).
14. Medvedev, S. S. *Emulsionnaia polimerizația* „Internat. Symp. on Macrom. Chem. Praha“ 1957.
15. Mureşan-Kertész, Molnár, Toarnický, „Rev. Chim“. 11, 2, 71 (1960).
16. Harkins, W. D., „J. Am. Chem. Soc“ 69, 1428 (1947).
17. Rehbinder, Trapeznikov: „Jurn. Fiziceskoi himii“ 12, 5—6, 573 (1938).
18. Smith, Ewart, „J. Chem. Phys“ 16, 592 (1948).

#### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОВЫХ ЛАТЕКСОВ (II)

*Влияние условий получения на дисперсность*

(Краткое содержание)

Исследуется влияние концентрации эмульгатора, концентрации мономера, времени полимеризации, старения на средний радиус частиц латексов фотометрическим методом. Экспериментальные данные показывают, что в случае этого мономера со значительной растворимостью в воде, поверхность раздела в послемиллярном периоде не остается постоянной, средний радиус частиц уменьшается. При старении убывает чувствительность к действию электролитов, а также средний радиус частиц. Установлено, что поверхность раздела в единице объема практически не зависит от исходной концентрации мономера. Даны некоторые предположения для объяснения этих неожиданных явлений.



## PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES LATEX DE POLYACRYLATES (II)

*L'influence des conditions d'obtention et du vieillissement sur le degré de dispersion*

## (R é s u m é)

On a étudié, par voie photométrique, l'influence exercée sur le rayon moyen des particules de latex par la concentration de l'émulgateur et par celle du monomère, par la durée de la polymérisation et le vieillissement. Les données obtenues prouvent que pour ce monomère ayant une certaine solubilité dans l'eau, la surface de séparation ne reste pas constante dans la période postmicellaire et que le rayon moyen de particules décroît. À la suite du vieillissement la sensibilité à l'égard des électrolytes diminue, et le degré de dispersion continue à augmenter. On a observé que la surface de séparation dans l'unité de volume ne dépend point de la concentration initiale du monomère. On a fait quelques essais pour expliquer ces faits surprenants.

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

## STUDIUL SISTEMULUI BIOXID DE SULF-ANILINĂ (II)

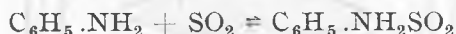
### DETERMINAREA CĂLDURII DE ABSORBȚIE

de

GÉZA J. KULCSÁR, IOAN VODNÁR și ȘTEFAN SÁNTA

În legătură cu problema extragerii cu anilină a bioxidului de sulf din deșeurile de gaze industriale [1, 2, 3], este importantă cunoașterea căldurii de absorbție, respectiv a cantității de căldură necesară pentru descompunerea termică a sulfidului de anilină format în cursul absorbției.

Schiff și Hoffmann, studiind combinația care se formează în reacția dintre bioxidul de sulf cu anilină, au stabilit că ea este compusă din cantități molare egale de anilină și bioxid de sulf și că în cursul absorbției are loc reacția :



S-a stabilit la fel calitativ că această reacție este puternic exotermă. Mai târziu A. E. Hill [4] a demonstrat că sulfidul de anilină — produsul reacției — se descompune prin încălzire și presiunea parțială a bioxidului de sulf deasupra sulfidului de anilină crește repede cu temperatura.

În aceste experiențe [5, 6] s-a folosit calorimetrul din fig. 1 compus din vasul Dewar (1) în care s-a așezat paharul Berzelius (7) de 600 ml închis cu un dop mare de cauciuc (8) și în care erau 100 ml soluție de NaCl 30%, iar deasupra 300 ml anilină. Prin dopul de cauciuc treceau următoarele piese : a) tubul de sticlă (2) care ajungea în stratul de soluție de NaCl și avea la capătul inferior o placă din sticlă poroasă ; b) termometrul Beckmann (3) cu o scară de  $1/100^\circ$  ; c) agitatorul electric (4) ; d) conducta de ieșire a gazului (5) și e) încălzitorul electric (6).

Bioxidul de sulf obținut dintr-o butelie de oțel, s-a trecut printr-un spălător de gaz în care era apă distilată, apoi — pentru a putea asigura un curent constant de  $\text{SO}_2$  — printr-o supapă de presiune și printr-un debitostat [7], iar de aici l-am introdus în calorimetru.

Pentru stabilirea echilibrului termic înainte de începerea absorbției, s-a pus în mișcare agitatorul timp de 15 minute (perioada premergătoare) și numai după aceea s-a introdus curentul de  $\text{SO}_2$  în calorimetru. S-a introdus o cantitate de gaz corespunzătoare unei ridicări de temperatură ( $\Delta t$ )

de cca  $2^\circ$ . În condițiile noastre această perioadă a avut o durată de 10 minute (perioada principală). După aceasta agitatorul a mai fost pus în mișcare încă timp de 15 minute (perioada finală). În cursul acestor trei perioade s-a citit temperatura la termometrul Beckmann, în intervale de 1 minut.

Cantitatea de  $\text{SO}_2$  în curentul de gaz s-a determinat pe cale iodometrică luând probe separate înainte de experiență și după experiență.

Analizând după determinare conținutul în  $\text{SO}_2$  al soluției din calorimetru, a fost posibilă determinarea cantității de  $\text{SO}_2$  captat în calorimetru,

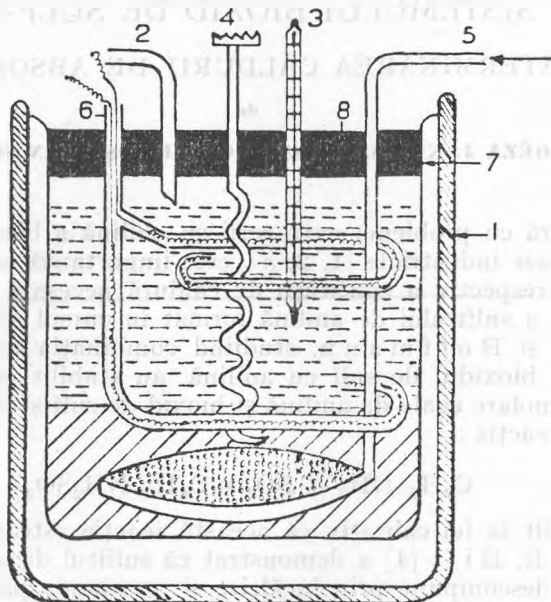


Fig. 1.

iar cunoscând cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura întregului sistem cu  $1^\circ$  ( $w$ ) și diferența de temperatură ( $\Delta t$ ), am calculat cantitatea de calorii ( $Q$ ) care s-a degajat la absorbția unui mol de bioxid de sulf.

$$Q = \Delta t \cdot w$$

Valoarea lui  $w$  am determinat-o prin trecerea unei cantități de energie electrică determinată prin spirala încălzitorului [8].

$$Q = 0,2390 \quad U i t = 0,2390 i^2 r t$$

În această formulă  $Q$  este cantitatea de căldură degajată,  $U$  = tensiunea curentului,  $i$  = intensitatea curentului,  $r$  = rezistența caloriferului și  $t$  = timpul în care trece curent prin încălzitor.

$$w = \frac{Q}{\Delta t}$$

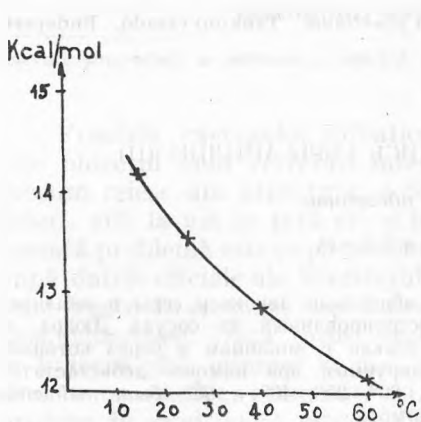
Pentru calorimetrul întrebuințat valoarea lui  $w$  era egală cu 277,5 cal.

Am măsurat cantitatea de căldură degajată în cursul absorbției bioxidului de sulf în anilină la temperaturile de 15, 20, 25, 40 și 60 °C. Valorile numerice obținute sînt trecute în tabelul nr. 1.

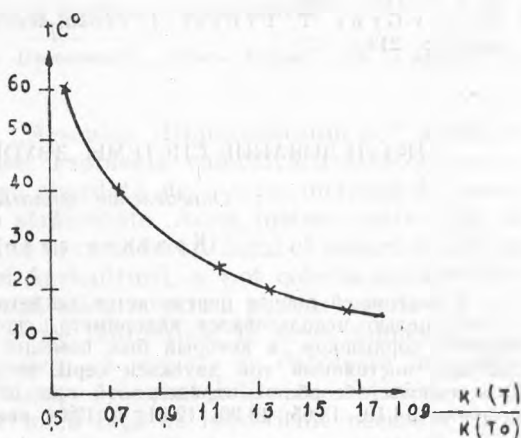
Tabelul 1

°C	15	20	25	40	60
SO <sub>2</sub> mol	0,0372	0,0392	0,0395	0,0403	0,0406
$\Delta t$	1,94	1,97	1,92	1,90	1,80
$\frac{Q}{\text{kcal/mol}}$	14,10	13,65	13,20	12,81	12,04
$-\log \frac{K(T)}{K(T_0)}$	1,700	1,340	1,120	0,763	0,575

Căldura molară de absorbție are valori constante în intervale de temperatură înguste, dar variază în intervale largi. Diagrama nr. 1 indică variația căldurii de absorbție molară  $\Delta H$  în funcție de temperatură.



Graficul 1.



Graficul 2.

Cunoscînd căldura de absorbție molară se poate deduce din formula lui van't Hoff (avînd în vedere că se formează un produs chimic bine definit)

$$\left| \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right| = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

relația

$$-\log \frac{K'(T)}{K'(T^0)} = 0,4343 \frac{\Delta H}{R} \frac{T - T^0}{TT^0}$$

iar pe baza acesteia se poate calcula relația  $-\log \frac{K'(T)}{K'(T^0)}$ , a cărei valori numerice sînt trecute în ultimul rînd al tabelului nr. 1, iar dependența acesteia de temperatură este ilustrată în diagrama nr. 2.

## CONCLUZII

În lucrarea de față s-a determinat dependența căldurii de absorbție funcție de temperatură a bioxidului de sulf în anilină, efectuând măsurători la 15°, 20°, 25°, 40°, 60° s-a constatat că valoarea acesteia scade cu creșterea temperaturii.

## BIBLIOGRAFIE

1. Bretznajder, „Przemysl. Chemiczny”, 6, 276 (1952).
2. Czelejevovski, *Fumul Orașelor*, Moscova, 1949.
3. G. J. Kulcsár, C. Makka y-Bek e, J. Vodnár, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* fasc. *Chemia* 1960, pag. 161—172.
4. A. E. Hill, „*Journ. An. Chem. Soc.*” 53, 2598 (1931).
5. V. A. Chirev, *Curs de Chimie fizică* (traducere din limba rusă). Editura tehnică, 1954, p. 181.
6. J. Balej, A. Regner, „*Chemické Listy*”, 50, 1374 (1956).
7. G. J. Kulcsár, M. Kulcsár-Nováková, „*Studii și Cercetări de Chimie Cluj*”, 7, 1—4, 119, (1956).
8. Erdey-Grúz T. *Proszt J, Fizikai-kémiai praktikum*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1955, p. 214.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ДВУОКИСЬ СЕРЫ-АНИЛИН (II)

*Определение теплоты абсорбции*

(Краткое содержание)

В настоящей работе определяется теплота абсорбции двуокиси серы в анилине. С этой целью использовался калориметр, сконструированный из сосуда Дюара, с широким горлышком, в который был помещен стакан с анилином и через который проходил постоянный ток двуокиси серы, регулируемый при помощи дебитостата. Для теплоты абсорбции, определенной при 15°, 20°, 25°, 40° и 60°, были найдены величины 14,10; 13,65; 13,20; 12,81; и 12,04 ккал/моль.

## ÉTUDE DU SYSTÈME BIOXYDE DU SOUFRE-ANILINE (II)

*Détermination de la chaleur d'absorption*

(Résumé)

Pour effectuer la détermination ci-dessus, les auteurs ont employé un calorimètre perfectionné à l'aide d'un vase Dewar à large col, dans lequel a été placé un verre contenant l'aniline et à travers lequel on a dirigé un courant constant de bioxyde de soufre, réglé par un débitostat.

Pour la chaleur d'absorption, déterminée successivement à 15°, 20°, 25°, 40° et 60°, on a trouvé les valeurs respectives de 14,10; 13,65; 13,20; 12,81 et 12,04 Kcal/mol.

## STUDIU ASUPRA VALORIFICĂRII FRUCTELOR DE CASTANE SALBATICE (II)

### POSSIBILITĂȚILE DE VALORIFICARE COMPLEXĂ A FRUCTELOR DE CASTANE SĂLBATICE ÎN INDUSTRIA PIELĂRIEI

Comunicare prealabilă

de

**GHEORGHE WEISS și LADISLAU ELŐPATAKI**

*Lucrare prezentată la sesiunea științifică a Universității „Babeș-Bolyai”, din 22 aprilie 1960*

Fructele castanelor sălbatice „Aesculus Hippocastanum L.” a fost și este obiectul unor cercetări intense. Problema valorificării acestor fructe, precum reiese din literatură, a fost abordată de o serie întreagă de cercetători, atât la noi în țară cât și în străinătate. Acest interes mare față de această problemă este explicabil luînd în considerare faptul că numai în R.P.R. după datele oficiale ale Ministerului Agriculturii, se pot colecta anual 80 000 tone fructe de castane, care formează materia primă pentru o serie de produse valoroase. Dacă totuși realizările industriale în acest domeniu pînă în prezent sînt minime la noi, credem că aceasta se datorește în primul rînd unor motive economice și anume că rentabilitatea obținerii unor produse în mod izolat este relativ mică față de investițiile necesare și că organizarea justă a colectării, depozitării, respectiv a conservării fructelor pînă la prelucrare, prezintă oarecare dificultăți.

Cercetările făcute de autori au drept scop de a contribui la valorificarea integrală a castanelor sălbatice și găsirea unor mijloace de utilizare rentabilă în special în sectorul tăbăcării.

Conform literaturii de specialitate, castanele au următoarea compoziție medie :

Apă	10—11%
Ulei	6—9%
Proteine	8—10%
Saponine	24—28%
Amidon	36—38%
Celuloză	2—3%
Cenușe	2,8—3%

Castanele culese în orașul Cluj, care au format obiectul nostru de cercetare, prezintă compoziția medie de mai jos :

Apă	10—12%
Ulei	7,4—8,1%
Proteine	7,9—10%
Saponine	26—28%
Amidon	37—38%
Celuloză	2,8— 3%
Cenușe	2,9%

Avînd în vedere scopul lucrării, s-a luat în cercetare și posibilitățile de utilizare a cojilor de fructe de castane sălbatice în vederea obținerii taninului, iar în ceea ce privește miezul castanelor, posibilitățile de obținere a uleiului de castane, a amidonului și a saponinelor, toate fiind utilizabile în tăbăcării.

#### TANIN DIN FRUCTE DE CASTANE

În întreprinderile prelucrătoare de castane, cojile sînt întrebuintate, pînă în prezent, în cel mai bun caz, drept combustibil pentru a economisi speșele de transport aferente pentru scoaterea lor din incinta uzinei.

Avînd în vedere deosebirile neînsemnate în ceea ce privește compoziția castanelor din Cluj și cea găsită în literatură, se poate concluda că rezultatele obținute sînt valabile pentru castanele culese în ori ce parte a țării.

#### Conținutul în tanin pur

Pentru determinarea conținutului în tanin pur, s-a extras în aparatul Koch 40 g coji de castane culegînd în 8 ore 2 000 ml de zeamă de tanin ; în primele 4 ore temperatura băii de apă fiind de 60—65°C, iar în restul timpului de 90—95°C. Această operație s-a repetat pînă ce soluția de tanin n-a mai dat precipitat cu gelatină, în total de 4 ori. Cojile supuse extracției au fost pregătite (măcinate) conform STAS 1883—50 al. 12 conținutul de tanin a fost determinat cu pulbere de piele prin metoda agitării. Redăm două serii de rezultate din aceste determinări :

I. Umiditatea cojilor	10,99%
Cenușă	0,91%

	I-a extracție	II-a extracție	III-a extracție	IV-a extracție
Solubile totale	11,41%	5,07%	3,48%	1,54%
Netaninuri	4,83%	1,83%	1,49%	0,80%
Taninuri	6,58%	3,24%	1,99%	0,74%
Reziduu total	11,45%	5,22%	3,49%	1,60%
Insolubile	0,04%	0,15%	0,01%	0,06%
Cifra de raport g/1 sol. anal.	57,6%	63,9%	57,4%	48,7%
	2,69%	1,30%	0,80%	0,41%
Tanin pur total			12,55%	
Tanin pur total raportat la coji uscate			14,1%	



II. Umiditate cojilor supuse extracției, 10,98%  
Cenușă 1,08%

	I-a extracție	II-a extracție	III-a extracție	IV-a extracție
Solubile totale	11,35%	6,28%	3,21%	1,82%
Netaninuri	5,04%	2,45%	1,40%	1,13%
Taninuri	6,31%	3,83%	1,81%	0,69%
Reziduu total	11,51%	6,35%	3,24%	1,86%
Insolubile	0,16%	0,07%	0,03%	0,04%
Cifra de raport g/sol. anal.	55,6%	60,9%	56,3%	38,0%
	2,54	1,57	0,52	0,31
Tanin pur total			12,64%	
Tanin pur total raportat la coji uscate			14,2%	

#### Probe de sedimentare după 24 ore

Pentru a putea aprecia rezultatele acestor probe, s-au executat paralele probe identice cu o zeamă diluată folosită în mod curent la Uzinele János Herbák. Caracteristicile zemurilor întrebuințate pentru acest scop au fost :

	Zeamă de castane	Zeamă diluată din uzină
Solubile totale	3,66%	3,73%
Netaninuri	1,75%	1,88%
Taninuri	1,91%	1,85%
Cifra de raport	52,3%	51,0%
Rezultatele probelor de sedimentare:		
1°Bé	4,0%	1°Bé 1,5%
2°Bé	4,5%	2°Bé 3,5%

#### Probe de sărare

Ca și mai sus, la aceste determinări s-au executat simultan probe și cu zemurile normale de uzină pentru a servi drept etalon.

Rezultate :

Sare %	Soluție de castane sălbatice 1% în tanin pur %		Extract nesulfat 1% în tanin pur %	Extract sulfat 1% în tanin pur %
	I.	II.		
După 24 ore				
11	9	10	2	3
22	14	11	11	6
32	16	10	15	17
După 48 ore				
11	9	10	3	4
22	14	10	12	6
32	16	10	17	17

### Probe de compatibilitate

Aceste probe s-au executat în felul următor: Ca etalon s-a luat un extract propriu nesulfitat János Herbák, cu un conținut în tanin pur de 17,2% și un extract propriu sulfitat János Herbák cu un conținut în tanin pur de 16,6%. Din ambele extracte, având la bază același buchet de tanin și anume 25% salcie, 25% molid și 50% stejar, s-a preparat o serie de soluții de concentrații diferite și cu volume identice determinând depunerile după 24 ore. La fel s-a procedat și cu amestecurile de extract propriu — zeamă diluată de castane (1,91%) în proporție de 1 : 1.

Rezultate :

	Extract nesulfitat	10% tanin pur castane raportat la tanin pur total din amestec
1 Bé	3%	2,5%
2 Bé	3%	6,0%
5 Bé	6%	10,0%
7 Bé	14%	23,0%
9 Bé	24%	31,0%

	Extract sulfitat	10,32% tanin pur castane raportat la tanin pur total din amestec
1 Bé	2,5%	3%
2 Bé	3,5%	4%
5 Bé	10,0%	9%
7 Bé	17,0%	18%
9 Bé	27,0%	26%

### Stabilirea unor indici tehnico-economiei pe baza rezultatelor medii obținute

Greutatea cojilor față de greutatea totală a castanei crude	13 — 20%
Greutatea cojilor față de greutatea totală a castanei uscate	14 — 18%
Pierdere în volatile a castanei crude după 24 ore uscare la 105°C	30 — 50%
Pierdere în volatile a cojilor după 24 ore uscare la 105°C	17,5%

Rezultatele analitice obținute ne îndreptățesc să afirmăm următoarele :

— Pe scară de laborator extracția totală a taninului decurge destul de lent, în consecință e de așteptat ca și industrial extracția să necesite o durată mai lungă. Totuși, având în vedere condițiile industriale de extragere, deci o extracție energetică, debitul în tanin va fi superior celui obținut în laborator.

Având în vedere conținutul relativ mare în tanin pur și conținând la un randament minim de 75%, se va putea obține în jur de 10,5% tanin pur socotit pe coajă uscată.

— Cifra de raport este favorabilă atingând în medie 60%. În nici una din determinările noastre nu s-a obținut o cifră de raport sub 50% și la unele determinări această valoare a atins 70%.

— La probele de sedimentare se observă o ușoară creștere a sedimentului față de zeururile de comparație, diferențele însă nu depășesc limitele acceptabile.

— Rezultatele probelor de sărare se pot considera practic indentice cu cele obținute la soluțiile etalon nesulfitate.

— Probele de compatibilitate făcute cu extractele nesulfitate prezintă oarecare dezavantaje, însă nu se observă nici o influență defavorabilă în cazul utilizării zeururilor sulfitate.

— Din 80 000 t fructe de castane sălbatice colectabile anual, se pot produce 800—850 tone tanin pur.

#### ULEIUL DE CASTANE SĂLBATICE

Conținutul în ulei al castanelor sălbatice variază între 7,4—8,1%, deci o valorificare numai în acest sens n-ar fi rentabilă. Constantele fizico-chimice, precum și unele date referitoare la compoziția uleiului au format obiectul unei comunicări al colectivului condus de tov. Prof. Dr. V. Alex a. Reproducem câteva din aceste constante :

greut. specifică	$d_{20}^{20} =$	0,91807
ind. de refracție	$n_D^{20} =$	1,4731
punct. de congel.	cca.	-19°C

Uleiul brut conține :

ulei neutru	94,58%
subst. nesaponificabile	2,82%
acizi grași liberi	2,35%
subst. volatile și solub. în apă	0,25%
glicerină	9,34%

Constantele chimice ale uleiului brut :

indice de aciditate	5,05
” de saponificare	176,91
” Hehner	92,8
” Reichert Meissel	1,21
” Polenske	0,39
” de acetyl	12,3
” de iod (Hannus)	101,65
” rodanic	82,80

Constantele fizico-chimice ale acizilor grași corespunzători sînt :

$d_{20}^{20}$	0,9225
$n_D^{20}$	1,4690
indice de saponificare	200,5
indice de iod (Hannus)	105,16
” rodanic	87,98
” de hexabromură	0,45

Indicele de iod și de rodan pledează pentru caracterul nesaturat al acizilor grași. Indicele de hexabromură arată prezența acidului linolenic în cantitate mică.

Acizii grași conținuți în ulei se repartizează astfel :

acizi grași saturați	4,12%
" oleic	74,25%
" linolenic	1,55%
" linoleic	20,21%

Uleiul brut se prezintă ca un lichid de culoare galben-portocalie, cu miros și gust plăcut. Metoda de extracție e cea obișnuită.

Comparînd cu constantele uleiurilor folosite în tăbăcării precum reiese din tabelul de mai jos :

	Ulei de castane sălbatice	Ulei de ricin	Ulei de pește (balene)	Ulei de floarea soarelui
Densitate	$d_{20}^{20} 0,91807$	$d_{15} 0,950 - 0,974$	$d_{20} 0,9140 - 0,9307$	$d_{15} 0,920 - 0,927$
Indice de refracție	$n_D^{20} 1,4731$	$n_D^{20} 1,477 - 1,479$	$n_D^{40} 1,4679$	$n_D^{20} 1,4736 - 1,4763$
Punct de congel.	-19°C	între -10°C și -18°C	—	între -16°C și -18°C
Indice de saponificare	176,91	176-187	183-198	186-199,4
Cifra de iod	Hannus 101,65	84-86	102-144	127-128
Indicele Hehner	92,8	96,1	93,5-95,6	95
Indicele Reichert Mjessel	1,21	1,1-2,8	0,7-2,0	0,3-1
Substanțe nesaponificabile	2,82%	0,3-0,6%	,7-3,7%	0,3-1,2
Indicele de iod al acizilor grași	105,16	96,7	130-132	128-140

se constată că, în ceea ce privește caracteristicile fizice și chimice, uleiul extras din castane sălbatice, la cele mai multe criterii, prezintă analogie cu uleiul de ricin și cel de floarea soarelui. În ceea ce privește indicele de saponificare și cifra de iod, acestea prezintă o valoare intermediară între valorile celor două uleiuri. Din punct de vedere al compoziției chimice există o asemănare mare cu uleiul de floarea soarelui, ambele conținînd în special acid oleic și linoleic. Rezultă că uleiul de castane sălbatice se poate întrebuința cu succes la gresarea pieilor în locul uleiului de ricin sau al uleiului de floarea soarelui — aparte sau combinat — fapt care reiese și din încercările noastre practice.

#### SAPONINELE DIN CASTANE SĂLBATICE

În fructul castanelor sălbatice se găsesc 24-28% saponine, cu structură triterpenică. Constituția lor nu e complet elucidată nici în prezent. După unele lucrări recente „Ascigenina” — componenta principală — are formula  $C_{35}H_{58}O_6$  sau  $C_{35}H_{56}O_6$  p. t. 311-312°C;  $[\alpha]_D = +46^\circ$  (din alcool).

Are întrebuințări în industrie (emulgator, extincitoare cu spumă etc.) și în medicină.

Obținerea saponinelor din fructul de castane sălbatice necesită următoarele operațiuni :

- uscarea și măcinarea castanelor pînă la o mărime de cca. 3—4 mm
- extracția cu alcool metilic la temperatura camerei
- concentrarea soluției alcoolice pînă la sec. Recuperarea alc. metilic.

— mojararea saponinelor solide.

Randament cca 10—12% raportat la castane crude.

În cazul cînd avem la dispoziție gris de castane degresat, din acesta se poate extrage saponia în același aparat în care s-a făcut degreșarea.

Saponinele obținute se prezintă ca un praf slab gălbui higroscopic, cu acțiune iritantă asupra mucoasei nazale.

Posibilitățile de întrebuințare a saponinelor în industria de pielărie ar fi :

emulgator pentru uleiuri

material adeziv, agent tensioactiv la diferite săpunuri artificiale.

Referitor la probele de gresaj cu emulsie de ulei pe bază de saponine, redăm cîteva date din cele obținute de noi.

Gresaj I. S-a întrebuințat, raportînd la saponină, 142% Lipon MVP, 33% Lipon SM, 18,5% ulei de pește, în total reprezentînd 2,10% materii prime grase socotite la greutatea pielei (greutatea de vopsire).

Extractibile din piele cu tetraclorură de carbon 3,12% socotit la piele uscată

Gresaj II. S-a întrebuințat raportînd la saponină 129% Lipon MVP, 34,5% Lipon SM, 29,5% ulei de pește, în total reprezentînd 2,10% materii grase socotite la greutatea pielei (greutatea de vopsire).

Extractibile din piele cu tetraclorură de carbon 3,27% socotit la piele liberă de apă

Gresaj III. s-a întrebuințat raportînd la saponină 114% Lipon MVP, 34,5% Lipon SM, 39,5% ulei de pește, în total reprezentînd 2,10% materii grase socotite la greutatea pielei (greutate de vopsire).

Extractibile din piele cu tetraclorură de carbon 4,92% socotit la piele liberă de apă

Din cele de mai sus reiese că saponinele se pot folosi cu succes ca emulgator pentru uleiuri în amestec cu uleiurile folosite în mod curent. Alte încercări în acest sens sînt în curs.

#### AMIDONUL DIN CASTANE SĂLBATICE

Conținutul în amidon al fructului uscat variază între 35—40%. În Franța, la Nanterre, există o fabrică deja din 1800, care prelucra castane sălbatice la amidon. La noi în țară, s-au prelucrat castane sălbatice la dextrină, la Timișoara.

Pentru industria de pielărie ar fi rentabilă valorificarea castanelor decojite sau extrase de saponină — ca dextrină. Metoda de dextrinizare fiind cea obișnuită.

#### CONCLUZII GENERALE

Castanele sălbatice, după cum s-a văzut, pot să fie valorificate în industria pielăriei după prelucrare, sub formă de tanin, ulei, saponine și dextrină.

Din determinările noastre reiese că din 100 kg castane crude se pot obține :

1,0 kg tanin pur  
3,4 kg ulei  
11,73 " saponine  
27,0 " dextrină

Din cantitatea de castane sălbatice ce se poate colecta anual s-ar putea obține :

800—850 t tanin pur  
2750 t ulei  
9,384 t saponine  
21600 t dextrină

Desigur, valorificarea castanelor sălbatice este legată de cheltuieli de investiții, dar valoarea produselor obținute este așa de importantă încât aceste cheltuieli se pot amortiza repede și ca atare valorificarea castanelor în sensul arătat devine cu totul rentabilă.

#### BIBLIOGRAFIE

1. V. Alexa, C. Toma și M. Alexa, *Analiza uleiului de castane sălbatice*, „Bul. Univ. „V. Babeș” și „Bolyai” tom. III nr. 4/1958, p. 193.
2. Heiduschka, C., „C” 1917, II. 167.
3. Sabalitschka Th., „C.” 1938, II 2365.
4. Stillesen, „C.” 1909, II 1948.
5. Wellmann O., Term. tud. közlöny, 1917, vol. 49, p. 721—722.
6. Barsai E., Term. tud. közlöny, 1943, p. 277—280.
7. V. Alexa, E. Felszeghi, Gh. Weiss, I. Kontrol și I. Papp, „Studii și cercet. științifice”, 3—4, an. III, 1952, p. 109.
8. Ruzicka L., Baumgartner W., Prelog V., „Helv. Chim. Acta” 32, 2057 (1949).

## ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФРУКТОВ КОНСКОГО КАШТАНА (II)

*Возможность комплексного использования фруктов конского каштана в кожевенном производстве*

Предварительное сообщение

(Краткое содержание)

В данном предварительном сообщении излагаются исследования, предпринятые с целью использования фруктов конского каштана в кожевенном производстве. Из полученных результатов следует, что каждый из компонентов этого фрукта может быть с успехом использован в кожевенном производстве.

## ÉTUDE SUR L'UTILISATION DES MARRONS D'INDE (II)

*Possibilités complexes d'utilisation des marrons d'Inde dans l'industrie des peaux*

(Résumé)

Il s'agit là d'une note préliminaire exposant des recherches relatives à l'utilisation des marrons d'Inde dans le traitement industriel des peaux. Il ressort des résultats obtenus que chacun des corps entrant dans la composition de ces fruits peut être utilisé avantageusement dans la peausserie.





# UN APARAT DE LABORATOR PENTRU DISTILAT MERCUR

Notă de laborator

de

**GAVRIL NIAC**

În procesul de purificare al mercurului pentru scopuri de laborator, distilarea în vid ocupă un loc important, fiind metoda cea mai eficace de a elimina metalele nobile. Un distilator de mercur este practic indispensabil oricărui laborator, în care se efectuează lucrări științifice sau de controlul producției cu utilizarea mercurului (poalografie, electroanaliză cu catod de mercur etc.).

De aceea ne-am propus realizarea cu mijloace simple a unui astfel de aparat, care să fie relativ ușor de confecționat, să aibă un volum cât mai mic cu putință, pentru a nu bloca o cantitate prea mare de mercur și care să nu necesite supraveghere în timpul funcționării, eliberând astfel un om pentru alte munci.

Aparatul de distilare, care constituie obiectul prezentei lucrări este schițat în figura alăturată. El este confecționat din sticlă Jena și se compune din vasul *A* — în care se produce evaporarea — prevăzut cu un încălzitor electric *I*, format dintr-un cilindru de șamotă în jurul căruia s-a înfășurat rezistența de încălzire. Încălzitorul se introduce în tubul din interiorul vasului *A*, după cum reiese din figură. În felul acesta se micșorează pe de-o parte volumul mercurului din evaporatorul *A*, pe de alta pierderile de căldură. Vasul *A* se leagă prin tubul *E* de rezervorul *C* (în formă de T). Mercurul se introduce prin pîlnia *P*; *a* și *b* sînt două contacte de platină — sau un aliaj ce se lipește cu sticla, dar nu se amalgamează. Tubul *G* servește drept regrigerent de aer, iar tubul subțire *D* conduce mercurul condensat la rezervorul *B*. Orificiul *c*, închis cu un dop cu coada lungă, servește la evacuarea mercurului pur. O ramificație a tubului *G* se termină într-o supapă *F* pentru evacuarea aerului. Supapa poate fi formată dintr-un dop rodat cu conicitate mare, etanșat cu mercur, avînd coada confecționată dintr-un tub pentru a-i reduce greutatea. Grosimea stratului de mercur, care realizează etanșarea nu trebuie să depășească 2—3 mm. În locul dopului rodat s-a folosit într-o altă variantă a aparatului o frită de sticlă *G4*, acoperită cu un strat de 2 mm mercur. Supapa *F* înlocuiește un robinet pentru a evita unsoarea, care ar putea impurifica mercurul.

Tuburile *D* și *E* s-au făcut din două părți, unite între ele printr-un rodaj închis cu mercur, ușurînd astfel curățirea aparatului. Bineînțeles ele pot fi confecționate și dintr-o singură bucată.

Reducerea cantității de mercur blocat în aparat se realizează prin forma dată vasului *A* și rezervoarelor *B* și *C*. La acestea din urmă rămîne imobilizat numai mercurul din tubul vertical, relativ îngust, pentru a asigura închiderea etanșă a aparatului.

Distilatorul se montează pe un stativ de lemn cu ajutorul unor benzi de tablă izolate cu asbest și prinse în șuruburi. Rezervoarele *B* și *C* se sprijină pe cîte o bucată de tablă de fier, îndoită în partea inferioară și prevăzută cu o fantă verticală, prin care se fixează cu ajutorul unui șurub de scîndura stativului. Prin slăbirea șurubului rezervorul poate fi deplasat pe verticală (circa 4—5 cm) și fixat apoi în poziția dorită. În serie cu încălzitorul se leagă un bec electric, care servește atît la reducerea puterii încălzitorului, cît și drept indicator de funcționare. Prin înlocuirea becului se poate varia puterea încălzitorului și deci și viteza de distilare, în anumite limite. S-au folosit becuri cu filament de cărbune de 110 V. Bineînțeles becul nu este indispensabil funcționării aparatului și se alege în funcție de rezistența încălzitorului. Tot în serie se leagă rezervorul *C* prin intermediul celor două contacte (*a* și *b*), care servesc la întreruperea automată a curentului de încălzire în momentul cînd a distilat tot mercurul din partea orizontală a rezervorului *C*. Astfel se preîntîmpină o deteriorare a aparatului.

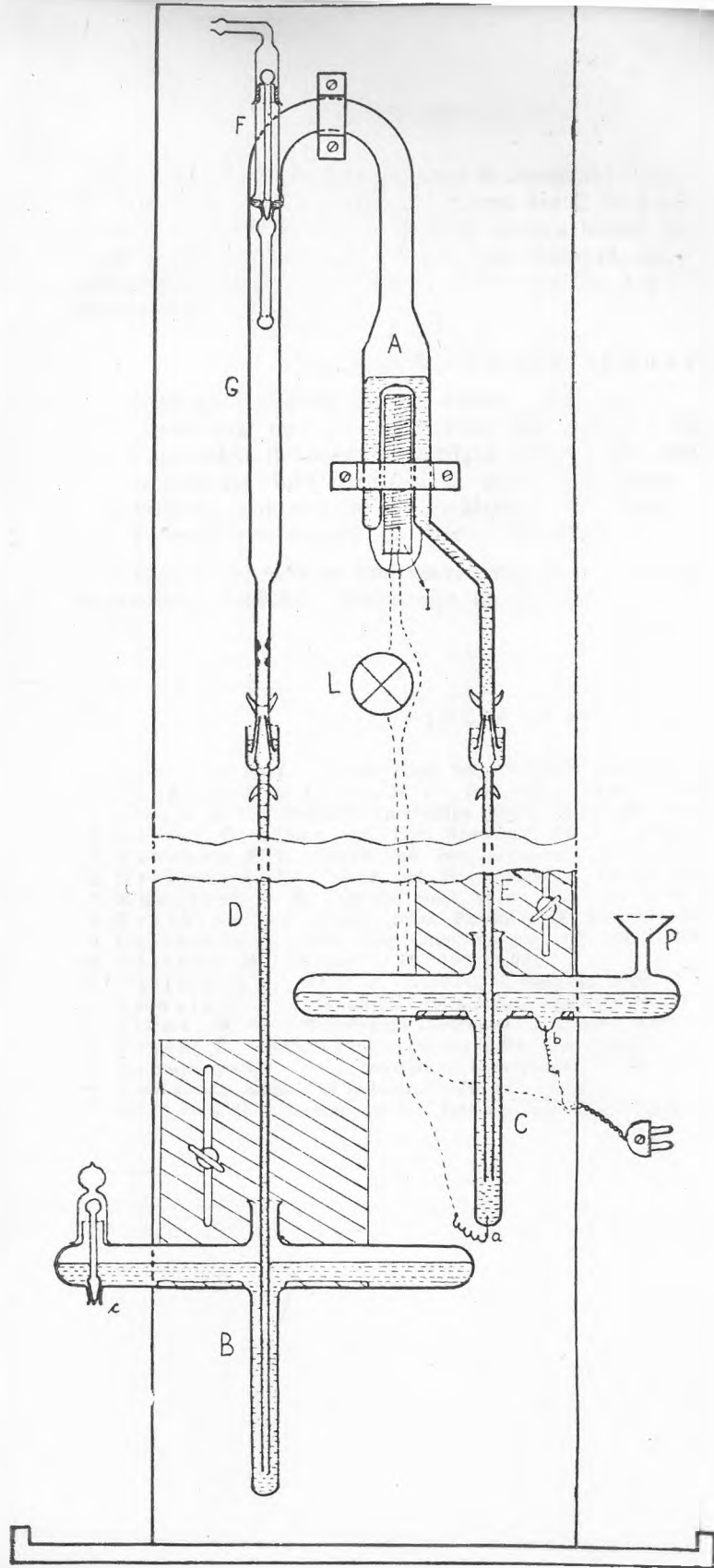
#### MODUL DE FUNCȚIONARE

După curățirea meticuloasă și montarea aparatului se pun în rezervorul *C* 20—40 ml, iar în *B* 5—10 ml din mercurul, care urmează a fi distilat. (În *B* este preferabil să se pună mercur pur.) Apoi supapa *F* se pune în legătură cu o pompă de vid și se evacuează aerul din aparat. În acest timp mercurul din *B* urcă în tubul *D*, iar cel din *C* prin tubul *E* în vasul *A* la înălțimea barometrică. Nivelul mercurului din *A* se potrivește prin ridicarea sau coborîrea rezervorului *C*, astfel ca să acopere încălzitorul electric *I*. După aceste operații aparatul se conectează la rețea. Este indicat (dar nu indispensabil) să se continue încă evacuarea în timp ce se încălzește mercurul, pentru a perfecționa vidul. În momentul în care mercurul începe să distile și să se condenseze în *G*, evacuarea în continuare devine inutilă întrucît, datorită tubului *D* îngust [ $\Phi < 3$ ] mm), picăturile de mercur includ urmele de aer rămase și le transportă spre rezervorul *B*, unde se elimină. Deci în timpul funcționării, aparatul își îmbunătățește în permanență vidul după principiul pompei Sprengler. Astfel se elimină și eventualele incluziuni de aer, care ar putea urca în vasul *A* odată cu mercurul impur. Distilatul coboară prin tubul *D* și se adună în rezervorul *B* de unde poate fi evacuat, ridicînd dopul rodat de închidere. Rezervorul *B* se dimensionează ceva mai mare decît *C*, astfel ca să poată cuprinde tot mercurul unei încărcături (egal cu mercurul din *C* plus o parte a mercurului din *A*).

Cînd a distilat tot mercurul din partea orizontală a rezervorului *C*, se întrerupe de la sine contactul electric realizat prin mercur între firele *a*, și *b*, oprind astfel în mod automat încălzirea. La umplerea din nou a va-

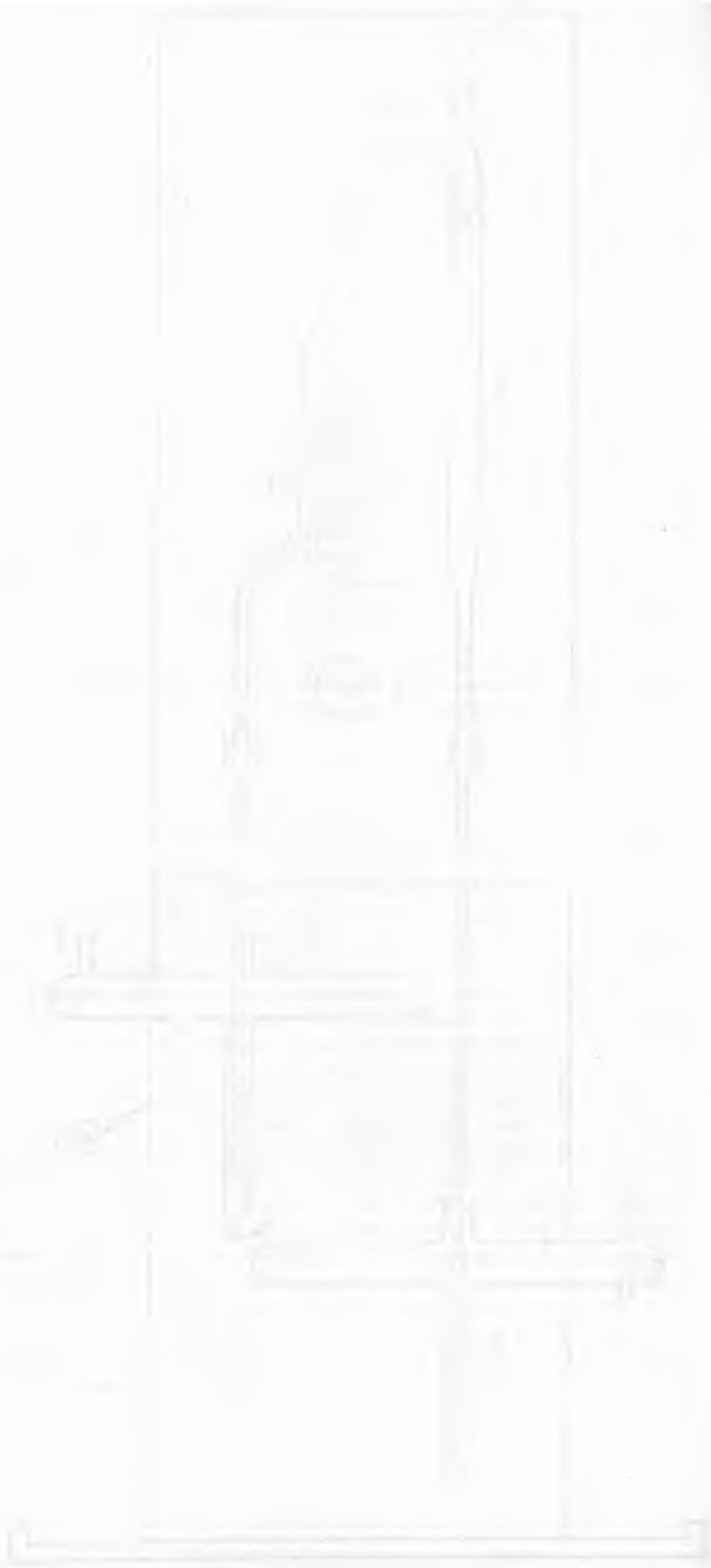
urentului  
suprafață  
paratului.  
o curățire  
oncentrat

distilării



Ti  
 rodaj  
 ele po  
 R.  
 forma  
 imobil  
 asigur:  
 D  
 de tab  
 jină pe  
 zută c  
 scîndu  
 pe ver  
 încălzi  
 încălzi  
 se poa  
 limite  
 becul :  
 reziste  
 celor c  
 tului :  
 orizont

D  
 vorul (
 (În B  
 legătu  
 mercu  
 înălțin  
 carea :  
 I. Du  
 (dar  
 încălzi  
 începe  
 inutilă  
 includ  
 elimin  
 vidul  
 incluzi  
 Distila  
 fi eva  
 nează  
 încărc  
 C.  
 se înt:  
 a, și b,



sului C aparatul intră tot automat în funcțiune. Cum întreruperea curentului se face în prezența aerului, mercurul din C se oxidează puțin la suprafață ceea ce n-are însă nici o urmare asupra bunei funcționări a aparatului. Ca și la alte aparate de acest gen este necesară, din timp în timp, o curățire generală și o spălare chimică a mercurului din A și C în care s-au concentrat impuritățile.

#### CARACTERISTICILE APARATULUI

Înălțimea aparatului cu stativ : 125 cm.

Cantitatea minimă de mercur din aparat : 40 ml (500 g).

Cantitatea de mercur distilată într-o oră : 300 g.

Rezistența încălzitorului la rece : 360 ohmi

Puterea consumată de încălzitor : 63 Wați.

Puterea consumată de bec : 29 Wați.

Pentru cei care se interesează mai în de-aproape de problema distilării mercurului, indicăm bibliografia de mai jos.

#### BIBLIOGRAFIE

1. Bronson, H. L., „Journ. opt. Soc. America”, 14. 517. (1927).
2. Booth, H. S. și Jones, N. C. „Ind. engng. Chem.”, 19. 104. (1927).
3. Clark, R. I., „Proceed. Cambridge philos. Soc.” 23. 956. (1927).
4. Roller, D., „Journ. opt. Soc. America”, 18. 357. (1929).
5. Robeson, F. L., „Journ. opt. Soc. America”, 18. 72. (1929).
6. Hickmann, K., „Journ. opt. Soc. America”, 18. 62. (1929).
7. Kuentzel, W. E., „Journ. amer. chem. Soc.”, 51. 3349. (1929)
8. Kretzlow, A., „Ztschr. techn. Physik”, 11. 159. (1930).
9. Coribière, J., „Bull. Soc. Chim. France”, 47. 331. (1930).
10. Kleiber, M., „Science”, 75. 196. (1932).
11. Hellmuth, F., „D. R. P.” 575974., C. 1933. II. 1928.
12. Kowsik, R. K., „Indian J. Physics. Indian Ass. Cultivat Sci”. 9. 21. (1934), C. 1935. I. 683
13. Jivov, V. G., „Zavodskaja laboratoria”, 4. 460. (1935).
14. Pesce, B., „Ann. Chim. applicata”, 25. 654. (1935).
15. Saharevski, V. A., „Zavodskaja laboratoria”, 7. 356. (1938).
16. Goux, D., „Chimie et industrie”, 70. 216. (1953).
17. Milazzo, G., „Rendiconti dell' Istituto superiore di sanità” 18. 317. (1955).

## ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ПЕРЕГОНКИ РТУТИ

(Краткое содержание)

Описывается аппарат для очищения ртути путем перегонки в вакууме. Аппарат предназначен для малых количеств ртути (300 г на час) и предусмотрен электрическим нагреванием и автоматическим выключением при опорожнении резервуара. Смазанные краны не применялись, и были заменены закрытыми ртутью шлифами. Исходное высасывание производится при помощи водяного наноса через стеклянный фильтр G4, покрытый ртутью, обеспечивающий совершенное закрытие дистиллятора во все время работы и исключающий возможность внесения посторонних примесей в перегнанную ртуть.

## UN APPAREIL DE LABORATOIRE POUR LA DISTILLATION DU MERCURE

(R é s u m é)

L'auteur décrit un appareil pour purifier le mercure par distillation dans le vide, pour de petites quantités de mercure (300 g/heure), avec chauffage électrique et interruption automatique à la vidange du réservoir. On a évité les robinets graissés en les remplaçant par des rodages fermés au mercure. L'évacuation initiale est obtenue avec une trompe à eau, par une fritte de verre G4 recouverte de mercure, qui assure durant tout le temps que fonctionne le distillateur une fermeture étanche sans possibilité d'introduction d'impuretés dans le mercure distillé.

# STUDIU POTENȚIOMETRIC ASUPRA ESTERULUI DIFOSFORIC AL DIETILSTILBESTROLULUI

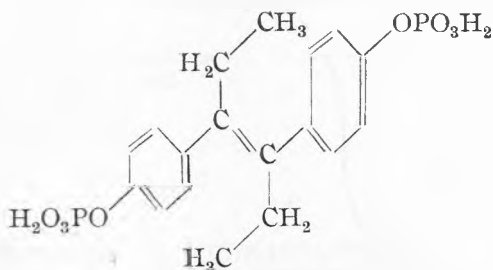
Notă de laborator

de

E. SCHÖNBERGER și C. SCHÖNBERGER

În terapia modernă a cancerului prostatei se folosește pe scară largă esterul fosforic al dietilstilbestrolului și sărurile de sodiu ale acestuia. Cum substanța are mari perspective de industrializare și la noi în țară, s-a pus problema de a găsi o metodă rapidă și exactă de dozare a acestui produs.

Pornind de la formula de constituție



putem admite că cele două grupări fosforice sînt suficient de îndepărtate pentru a nu se influența reciproc. Prin urmare ne putem aștepta ca :

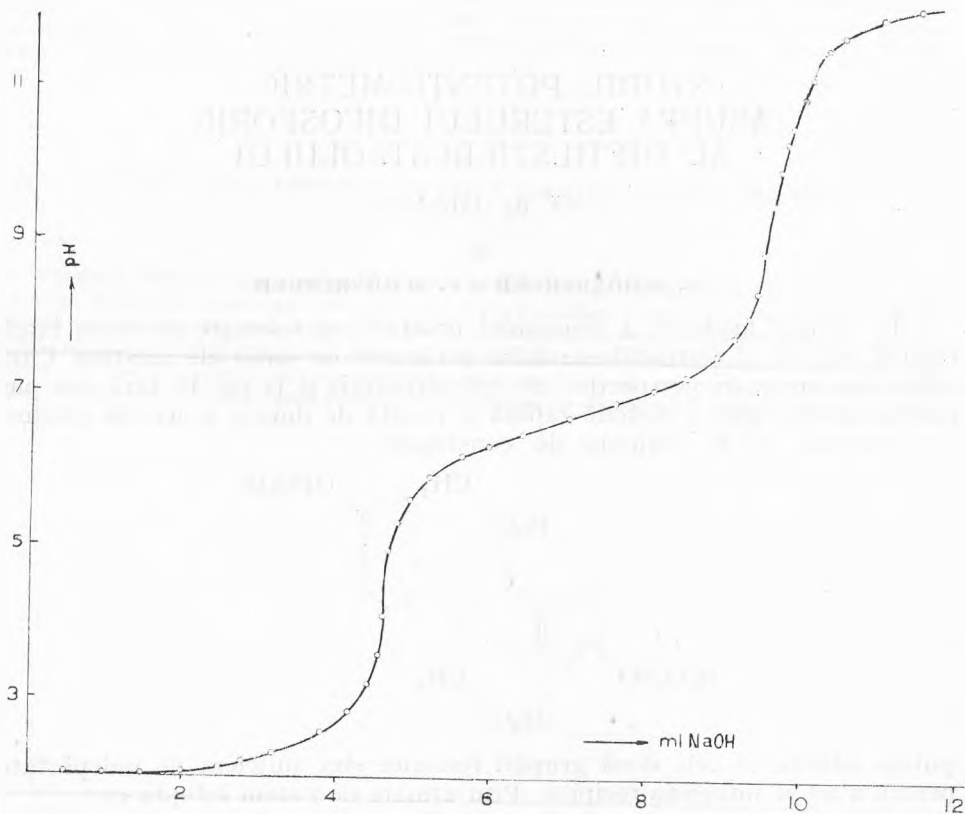
- constantele de disociere a celor două trepte pentru cele două grupări fosforice să fie indentice ;
- o soluție molară de ester fosforic să se comporte ca o soluție dublu molară de acid fosforic.

S-a efectuat titrarea potențiometrică a esterului și într-adevăr curba prezintă numai două trepte avînd două inflexiuni la pH 4,3 și respectiv 8,6. Valorile corecte ale punctelor de echivalență s-au determinat printr-o reprezentare diferențială.

Din datele de mai sus rezultă valorile  $pK_1 = 1,84$  și  $pK_2 = 6,75$ . Aceste valori sînt mai mici decît cele corespunzătoare acidului ortofosforic, dar se îndepărtează de valorile determinate de C. Morton pentru esterul fenilfosforic.

Avînd în vedere constantele de disociere atît de distincte pentru cele două trepte, propunem o metodă de dozare volumetrică, similară acidului fosforic.

Greutățile care se ivesc la dozarea unui produs industrial sînt cauzate de faptul că putem avea un amestec de sare bis monosodică și bisdisodica pre-



cum și NaOH, HCl și apă, care rezultă din procesul de fabricație. Ținînd cont și de aceste inconveniente, metoda pe care o preconizăm este următoarea:

I. În caz că substanța are reacție acidă, se prepară din ea o soluție aproximativ 2 molară în alcool etilic apos 2: 1. Se titrează cu NaOH n/10 în prezență de metilorange pînă la colorarea intensă a acestuia. (Se recomandă folosirea unui martor de fo fat monosodic). În locul metiloranjului se poate folosi și verdele de bromcrezol. Pentru titrarea celei de a doua trepte se folosește drept indicator fenolftaleina. Neutralizarea are loc la colorarea acestuia la roșu intens. Avînd în vedere că sarea formată hidrolizează puternic se recomandă adăugarea unei soluții de clorură de sodiu.



Fie  $n_1$  ml NaOH  $n/10$  consumați la prima echivalență, și  $n_2$  ml NaOH  $n/10$  consumați la cea de a doua echivalență. Cantitatea în grame de ester fosforic este  $0,0214 (n_2 - n_1)$ . În caz că  $n_1 < n_2 - n_1$ , proba este impurificată cu acid clorhidric, cantitatea în grame de HCl fiind  $0,00365 (2n_1 - n_2)$ .

II. În caz că preparatul este sarea bis disodică, proba are reacție alcalină și titrarea se poate face invers, cu ClH  $n/10$  în soluție apoasă.

Prima echivalență este marcată de începutul decolorării fenolftaleinei, sau mai bine decolorarea timolftaleinei. Cantitatea de ClNa formată în decursul titrării nu aduce prejudicii mersului acestuia. Cea de a doua echivalență este marcată de virajul spre galben al metiloranjului sau spre roșu al roșului de metil. În acest caz cantitatea în grame de sare bis disodică va fi  $0,0262 (n_1 - n_2)$ , iar excesul eventual de NaOH  $0,0041 (2n_2 - n_1)$ . Pentru cazul când  $n_1 < n_2/2$ , proba luată în lucru este un amestec de sare bis mono și bis disodică al esterului fosforic al DES.

Metoda a fost verificată de noi și erorile se încadrează în cele admise.

Lucrarea a fost executată în Laboratorul de chimie fizică al Universității „Babeș-Bolyai”, în colaborare cu Institutul de cercetări chimico-farmaceutice din Cluj.

#### BIBLIOGRAFIE

1. Kolthoff-Stenger, *Obemni analiz*, Moscova, 1950
2. W. Kiesling, „C” 3742, 1933.
3. C. Morton, „C” 1885, 1931.
4. W. Smith, „C” 2920, 1929.

#### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУФОСФАТНОГО ЭФИРА ДИЭТИЛСТИЛБЕСТРОЛА

(Краткое содержание)

Произведено потенциометрическое титрование соединения, а также определены постоянные двух ступеней диссоциации. Кислота — четырёхосновная, но постоянные по две являются одинаковыми.

#### ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE DE L'ESTER DIPHOSPHORIQUE DU DIÉTHYLSTILBESTROL

(Résumé)

On a effectué le titrage potentiométrique de la combinaison et l'on a déterminé les constantes pour les deux niveaux de dissociation. L'acide est tétrabasique, mais les constantes sont identiques deux à deux.



# UTILIZAREA BICARBONATULUI DE SODIU CA SURSĂ DE BIOXID DE CARBON LA MICRODOZAREA AZOTULUI DUPĂ METODA DUMAS-PREGL

Notă de laborator

de

ALEXANDRU OTEA

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Universității „Babeș-Bolyai” din 21 aprilie 1960*

Micrometoda pentru dozarea azotului după Dumas-Pregl, utilizează ca sursă de bioxid de carbon, reacția dintre o marmură de calitate superioară, lipsită total de incluziuni de aer și acid clorhidric p. a. Dacă nu se dispune de o astfel de marmură specială, atunci marmura obișnuită trebuie prelucrată prin operațiuni lungi și incomode. Chiar așa prelucrată, marmura nu corespunde întotdeauna exigențelor unei micrometode.

Din cauza dificultăților de obținere a unui gaz suficient de pur în aparatul Kipp, s-a încercat utilizarea altor surse de bioxid de carbon. Astfel s-a utilizat gazul provenit din bioxid de carbon solid (zăpadă carbonică), din vase Dewar [1], bicarbonat de potasiu și acid sulfuric diluat în aparatul realizat de H. R e i h l e n [2], cu ajutorul căruia se obține un gaz lipsit de aer. Din macrometoda Dumas, P r e g l [3] nu a preluat și sursa de bioxid de carbon, adică descompunerea termică a  $\text{NaHCO}_3$ , afirmând că acesta, prin încălzire, exercită o presiune care nu este constantă și deci nu permite realizarea unui regim de ardere potrivit, ceea ce corespunde de fapt realității.

Totuși  $\text{NaHCO}_3$  ca sursă de bioxid de carbon a fost și este utilizat în diferite semimicrometode. Pentru micrometodă, numai M. F u k u d a [4] descrie un dispozitiv, destul de complicat, cu ajutorul căruia obține timp de 9 ore, din 45 g  $\text{NaHCO}_3$ , bioxid de carbon lipsit de aer, la presiune constantă.

Pentru a menține o presiune constantă a bioxidului de carbon în tubul de combustie, Ș t. S e c ă r e a n u [5] în semimicrometoda sa utilizează o supapă de mercur (fig. 1.)

Practica ne arată că se poate utiliza bioxidul de carbon obținut prin descompunerea termică a  $\text{NaHCO}_3$  și în micrometoda Dumas-Pregl. Rezultatele obținute, corespund întrutotul exigențelor metodei.

Pentru efectuarea arderii după tehnica recomandată de Pregl, se utilizează supapa cu mercur (d), descrisă de Ș t. S e c ă r e a n u. Între tubul cu clorură de calciu (c) și tubul de combustie (a) trebuie intercalat un robinet (b).

Eprubeta (f) se umple cu 10–12 g  $\text{NaHCO}_3$  p. a., sau chiar farmaceutic, apoi se fixează într-un stativ și se protejează cu un manșon de sită metalică. Eprubeta se încălzește ușor cu un microbec mobil, dela capătul închis al eprubetei, astfel încât prin numărătorul de bule, care are apa necesară, să treacă continuu gaz.

Înainte de întrebuițare, este obligatorie efectuarea unei analize a bicarbonatului de sodiu, avînd ca scop identificarea sărurilor de amoniu. Dacă  $\text{NaHCO}_3$  nu dă reacția caracteristică cu reactivul Nessler (tetraiodomercuriatul dipotasic), un precipitat brun, cu o mare putere colorantă, atunci se poate întrebuița ca sursă de bioxid de carbon.

Microbulele se obțin repede și ușor, dacă se elimină amestecul de bioxid de carbon și aer din eprubetă, prin supapa cu mercur (d), timp de 5-6 minute. Aceasta se realizează prin închiderea robinetului (b).

După ce aerul introdus în eprubetă la umplerea sa cu bicarbonat de sodiu a fost eliminat astfel, se face legătura cu tubul de combustie, prin des-

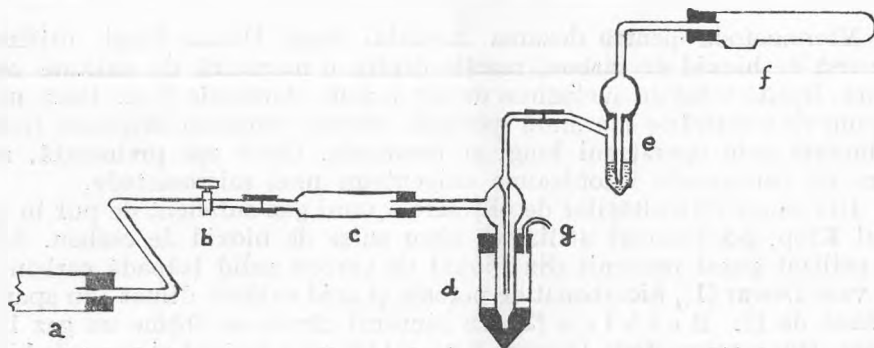


Fig. 1.

chiderea robinetului (b). Aerul inclus în tubul de combustie se elimină și el în decurs de trei minute, după care timp se poate face legătura cu azotometrul. Mai departe se procedează în modul cunoscut, după tehnica indicată de P r e g l, cu respectarea strictă a următoarelor: cînd se efectuează prima ardere a substanței în absență de curent de bioxid de carbon, se închide robinetul (b), în tot acest timp nu se întrerupe descompunerea termică a  $\text{NaHCO}_3$ , continuîndu-se degajarea de  $\text{CO}_2$ , care este însă eliminat prin orificiul (g) al supapei (d).

Pentru a nu permite ieșirea în atmosfera laboratorului a vaporilor de mercur toxici, se va atașa la orificiul (g) al supapei, un tub de cauciuc subțire, suficient de lung, pentru a conduce gazele la canal, sau în exterior. Se recomandă ca eprubeta (f) să fie confecționată dintr-o sticlă greu fuzibilă, avînd lungimea de 12-14 cm și diametrul de 2–2,5 cm. Eprubeta trebuie să fie prevăzută cu o mică umflătură, aproape de dop, în care să se colecteze apa de cristalizare, care se condensează pe pereții eprubetei. În felul

acesta se evită spargerea eprubetei, chiar și în cazul când microbecul s-ar stinge și s-ar face absorbția apei din numărătorul de bule (e).

Absorbția apei în eprubeta generator de bioxid de carbon, în cazul răcirii neprevăzute a acesteia, se poate evita dacă numărătorul de bule (e) este prevăzut cu o bulă de siguranță, avînd un volum mai mare decît numărătorul, așa cum reese din figură.

Supapa cu mercur trebuie să fie confecționată dintr-o sticlă cu pereții groși, avînd lungimea de 10—12 cm. și diametrul de 3—3,5 cm. Din figură reese clar modul de asamblare și funcționare a supapei și a întregii aparaturii.

Substanța	mg	N <sub>2</sub> ml	Presiunea mm.	Temperatura °C	N% găsit	Media	N% calc.	Eroare %
Acid barbituric	4,085	0,832	730	22	22,18	22,04	21,88	+0,16
	3,311	0,649	734,1	22	21,91			
Acid p-nitrobenzoic	5,100	0,392	732	21	8,42	8,49	8,39	+0,1
	4,020	0,314	737	22,5	8,57			
m-Nitroanilină	1,928	0,364	733	26	20,37	20,31	20,29	+0,02
	3,258	0,602	732,9	24	20,27			
Nitrotoluidină	3,360	0,556	742,9	22,2	18,33	18,60	18,41	+0,19
	3,173	0,542	742,5	22,8	18,87			
Acetanilidă	7,185	0,681	742,6	22,6	10,48	10,42	10,36	+0,06
	5,555	0,520	741,3	21,8	10,36			
Acid sulfanilic	3,304	0,248	735,6	21	8,26	8,24	8,09	+0,15
	5,763	0,428	738	20,3	8,22			

### CONCLUZII

1. Procedînd în felul descris, se elimină din aparatura de microdozare a azotului aparatul Kipp cu marmură și acid clorhidric ca sursă de bioxid de carbon, precum și toate inconvenientele legate de această sursă.

2. Concomitent se elimină aparatul Kipp din laboratorul de micro-analize, cu acesta și atmosfera corosivă a vapo. ilor de acid clorhidric asupra aparatelor, asigurîndu-se condiții optime și pentru microdozarea halogenilor în același laborator.

3. Se utilizează bicarbonat de sodiu, ca sursă ieftină și comodă de bioxid de carbon.

4. Se realizează arderea substanței exact în condițiile recomandate de Pregl.

5. Se simplifică considerabil aparatura necesară pentru obținerea bioxidului de carbon pur și la presiune constantă.

6. Rezultatele analizelor efectuate pe această cale, satisfac exigențele micrometodei Dumas-Pregl. Aceasta rezultă și din datele analitice din tabel.

## BIBLIOGRAFIE

1. W. Z i m m e r m a n n, „Mikroch. verein Mikroch. Acta., 31, 42 (1943).
2. H. R e i h l e n, „Ber. dtsh. chem. Ges., 72, 112 (1939).
3. F. P r e g l, *Die quantitative organische Mikroanalyse*, neubearbeitet von H. R o t h, 6. Aufl., Wien 1947.
4. M. F u k u d a, „J. Pharm. Soc. Japan” 75, 151-3 (1955)
5. Șt. S e c ă r e a n u, „Studii și cercetări știintifice Acad. R.P.R. Fil. Cluj” Nr. 1-2, 32 (1952).
6. A. P. T e r e n t i e v, E. A. T e r e n t i e v a, „Anal. Rom. Sov., Chimie” nr. 4, 147 (1959).

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДВУУГЛЕКИСЛОГО НАТРИЯ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ДВУОКСИ УГЛЕРОДА ПРИ МИКРОДОЗИРОВКЕ ПО МЕТОДУ ДЮМА-ПРЕГЛЯ

(Краткое содержание)

В микрометод Дюма-Прегля дозировки азота вводится описанное в настоящей работе применение натрия, путем термического распада, в качестве источника двуокиси углерода.

Сгорание вещества в условиях, рекомендуемых Преглем, осуществляется при помощи ртутного клапана (d), поддерживающего постоянное давление двуокиси углерода в трубе сгорания, а также крана, (b) позволяющего осуществлять сгорание в отсутствие  $\text{CO}_2$ .

## UTILISATION DU BICARBONATE DE SODIUM COMME SOURCE DE BIOXYDE DE CARBONE DANS LE MICRODOSAGE DE L'AZOTE SUIVANT LA MÉTHODE DUMAS-PREGL

(R é s u m é)

On décrit l'emploi du bicarbonate de sodium comme source de bioxyde de carbone, par décomposition thermique, dans la microméthode pour le dosage de l'azote selon Dumas-Pregl.

La combustion de la substance dans les conditions recommandées par Pregl est réalisée à l'aide de la soupape à mercure (d), qui maintient une pression constante du bioxyde de carbone dans le tuyau de combustion et le robinet (b), ce qui permet d'effectuer la combustion même en l'absence de  $\text{CO}_2$ .

# CONTRIBUȚII LA COMPORTAREA IONILOR METALICI ÎN SOLUȚII TAMPONATE DE 8-HIDROXI-CHINOLINĂ, ȘI LA METODELE DE OBTINERE A REACTIVULUI

Notă de laborator

de

ILONA SOOS și FERENC MAKKAY

În ultimele trei decenii, 8-hidroxi-chinolina, sau oxina, a primit o deosebită importanță în chimia analitică. Această substanță organică, ca reactiv în chimia analitică, a fost introdusă de H a l n [1,2] și B e r g [3,4] în anii 1926-1927.

Cu toate că 8-hidroxi-chinolina nu este un reactiv specific pentru nici un element, se poate aplica foarte bine în chimia analitică (pentru identificarea, dozare sau separarea ionilor) deoarece formează cu o serie întreagă de cationi complecși insolubili, colorați, cu formula generală bine definită:  $Me^{n+}(C_9H_6ON)_n$ . Excepții fac hidroxichinolații de molibden, toriu, titan, wolfram și uraniu, cărora le corespunde următoarea formulă [5]:  $MoO_2 \cdot (C_9H_6ON)_2$ ,  $Th(C_9H_6ON)_4 \cdot C_9H_6ON$ ,  $TiO(C_9H_6ON)_2$ ,  $WO(C_9H_6ON)_2$ ,  $UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_6ON$ .

Foarte mulți ioni metalici precipită în mod cantitativ cu 8-hidroxi-chinolina într-un anumit interval de pH, însă precipitatul se solvă la un pH mai scăzut de cât este limita minimă a intervalului de pH (de ex. alumi-niul precipită între  $pH = 4,2-9,8$  dar se solvă la un  $pH = 3,5$ ). Deci prin modificarea concentrației în ioni de hidrogen a mediului, se pot doza ionii metalici și se pot efectua multe separări importante (de ex. Al, Fe (III) sau Ti se pot separa ușor de Ca și Mg la un  $pH = 5-6$ , la care valoare Ca și Mg nu precipită cu 8-hidroxichinolină). Din acest motiv este foarte importantă menținerea pH-ului mediului între anumite limite bine determinate.

Pentru menținerea pH-ului potrivit se întrebuintează de obicei soluții tampon: acid acetic cu acetat de sodiu sau amoniu, hidroxid de amoniu cu acid tartric sau tartrat de sodiu, hidroxid de sodiu cu acid tartric sau tartrat de sodiu.

Comportarea elementelor în soluțiile susamentite, este redată în tabelul nr. I. Tabelul a fost întocmit după datele găsite în literatură [4,6,7,30] și completată cu experiențele autorilor.

Autorii au studiat comportarea următorilor elemente:

- a) In mediu acid acetic acetat de sodiu: bor (III), ceriu (III), ceriu (IV), crom (VI), cesiu (I), mercur (I), litiu (I), osmiu (VIII), platina (IV), rubidiu (I), stibiu (V), seleniu (IV), seleniu (VI), telur (IV) și vanadiu (V).
- b) In mediu hidroxid de amoniu-acid tartric: aur (III), bor (III), crom (VI), cesiu (I), mercur (I), litiu (I), osmiu (IV), osmiu (VIII), paladiu (II), platina (IV), rubidiu (I), seleniu (IV), seleniu (VI), telur (IV), taliu (I) și vanadiu (V).
- c) In mediu hidroxid de sodiu-acid tartric: aur (III), bor (III), ceriu (III), ceriu (IV), crom (VI), cesiu (I), mercur (I), litiu (I), osmiu (IV), osmiu (VIII), plumb (II), paladiu (II), platina (IV), rubidiu (I), stibiu (III), seleniu (IV), seleniu (VI), telur (IV), taliu (I), vanadiu (V), wolfram (VI) și zirconiu (IV).

Tabulul nr. 1

Elementul	Valența	Acid acetic + acetat de sodiu pH=2-6	NH <sub>4</sub> OH + acid tartric pH=6-10	NaOH + acid tartric pH>10	Elementul	Valența	Acid acetic + acetat de sodiu pH=2-6	NH <sub>4</sub> OH + acid tartric pH=6-10	NaOH + acid tartric pH>10
Ac	3	±	+	-	Nd	3	±	-	-
Ag	1	±	-	-	Ni	2	±	+	-
Al	3	+	+	-	Os	1	±	±	±
As	3	-	-	-	Os	2	±	±	±
As	5	-	-	-	Po	2	±	±	±
Au	3	±	±	-	Pb	2	+	±	±
B	3	-	±	-	Pd	2	+	±	±
Ba	2	-	±	-	Pd	2	+	±	±
Be	2	-	±	-	Pr	3	±	±	±
Bi	3	+	+	±	Pt	4	+	±	±
Ca	2	-	±	-	Ra	2	?	±	±
Cd	2	+	±	-	Rb	1	-	±	-
Ce	3	±	±	±	Rh	3	±	±	±
Ce	4	±	±	±	Ru	3	±	±	±
Co	2	+	±	±	Sb	3	±	±	±
Cr	3	±	±	±	Sb	5	±	-	±
Cr	6	±	-	-	Sc	3	±	±	±
Cs	1	-	±	-	Se	4	±	±	±
Cu	2	+	+	+	Se	6	-	±	±
Fe	2	+	+	+	Sn	2	-	±	±
Fe	3	+	+	±	Sn	4	-	±	±
Ga	3	+	+	-	Sr	2	-	±	±
Hf	4	+	+	-	Ta	5	+	±	±
Hg	1	+	+	±	Th	4	+	±	±
Hg	2	±	±	±	Te	4	-	±	-
In	3	+	+	-	Ti	1	+	±	±
Ir	3	±	?	?	Tl	1	±	±	±
La	3	±	+	-	U	6	+	±	±
Li	1	±	-	-	V	3	±	±	±
Mg	2	-	+	+	V	5	±	-	-
Mn	2	±	+	±	W	6	+	±	±
Mo	6	+	±	-	Zn	2	+	±	±
Nb	4	-	±	-	Zr	4	+	±	±
					Y	3	±	±	±



Precipitarea completă o notăm cu semnul +, semnul - semnificând că elementul respectiv nu precipită deloc în mediul respectiv, iar semnul ± este pus în acele cazuri, când se formează un precipitat, dar prin încălzire se solvă sau se descompune, sau precipitarea este incompletă. Cazurile în care comportarea metalelor în mediul respectiv nu a fost studiată pînă în prezent și nici autorii nu au avut posibilitatea de a o studia, sînt notate cu semnul de întrebare. Cîteva dintre elemente notate cu semnul ± (expl. Ca (II), Tl (I), Li (I), Cr (III) etc.) precipită complet, dar prin încălzire se solvă. Răcind soluția precipitatul se formează din nou. Aceasta dă posibilitatea de separare și de dozare cantitativă a acestor metale, dacă lucrăm la rece (de expl. calciu se poate separa de magneziu).

Din cele expuse reiese că 8-hidroxi-chinolina se poate întrebuința la dozarea cantitativă și separarea mai multor ioni metalici, deaceia ne-am străduit să căutăm metoda cea mai adecvată pentru obținerea acestui reactiv cu un randament bun, în felul acesta metoda de dozare cu oxina se devine mai accesibilă pentru laboratoarele chimice.

*Sinteza 8-hidroxi-chinolinei.* Pentru sinteza 8-hidroxi-chinolinei sînt două posibilități:

1. Grupa hidroxil se introduce ulterior pe scheletul chinolinic. Aceasta se poate realiza prin topirea alcalină a acidului 8-chinolin-sulfonic [5]. Acidul 8-chinolin-sulfonic se obține prin sulfonarea directă a chinolinei [8].

Metoda aceasta este destul de anevoioasă, manipulările cu acidul sulfuric fumans fiind destul de periculoase, deaceia se recomandă prepararea oxinei după metoda 2-a.

2. Se poate introduce grupa hidroxil în mod simultan cu formarea structurii chinolinice pornind din o-amino-fenol după metoda Skraup [5,9].

În acest caz greutatea o constituie de fapt prepararea o-amino-fenolului, care se formează prin reducerea o-nitro-fenolului. Reducerea o-nitro-fenolului se petrece greoiu. Lucrînd după datele descrise în literatură [9-24] nu am putut obține rezultate satisfăcătoare. Ori randamentul a fost foarte mic față de cel indicat în literatură (48%), de expl. reducerea cu amalgamul de aluminiu, sau metoda nu a mers deloc, de expl. reducerea cu bisulfitul de sodiu ( $\text{NaHSO}_3$ ), și reducerea cu ditionitul de sodiu [9]. În acest caz soluția după adăugarea ditionitului de sodiu devine semi-solidă, ceea ce face aproape imposibilă extragerea o-amino-fenolului.

Prin combinarea metodelor descrise în literatură, în care reducerea este executat cu  $\text{NaHSO}_3$  sau  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , am obținut un randament cca. 95%, față de cel mai bun randament de 48%, găsit în literatură. Pe lângă aceasta, substanța obținută prin această cale, este atît de pură, întrucît nu este necesară recristalizarea.

La cele menționate mai sus trebuie să adăugăm faptul că în literatură [26-29] există date în care să dă un randament foarte bun, de exemplu reducerea cu fier cu un randament de 80% și reducerea electrolitică [29] care este publicat ca patent.

o-Nitro-fenolul se poate obține ușor prin nitrarea fenolului [25]. Reacția are loc la rece (+5 C), sub influența acidului azotic. La temperaturi

mai scăzute se formează în cantități crescînde izomerul para. Cei doi izomeri se pot separa prin antrenare cu vapori de apă.

După metoda 2-a oxina se obține ușor, utilajul și substanțele de bază necesare se găsesc aproape în fiecare laborator și astfel crește posibilitatea utilizării oxinei ca reactiv în chimia analitică.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

*o-Nitro-fenolul.* Într-un balon cu fund rotund de 3000 ml se introduc 2400 ml acid azotic ( $d=1,11$ ) și se răcește cu apă cu gheață. Se montează la balon un amestecător și agitînd continuu, se adaugă în decurs de o oră o soluție conținînd 400 g fenol și 25 ml apă. Agitarea soluției se continuă încă 7-8 ore. După această operație amestecul se lasă în repaos (aproximativ 2-3 ore, sau chiar și peste noapte) la rece, pînă cînd deasupra stratului uleios ce se depune, soluția se limpește. Soluția limpede de acid azotic se îndepărtează prin decantare, iar partea uleioasă rămasă pe fundul balonului se spală cu 500 ml apă rece. Stratul uleios conține orto-și para-nitro-fenolul. Pentru separarea celor doi izomeri, amestecul se antrenează cu vapori de apă, o-nitro-fenolul este antrenat cu vaporii de apă. o-Nitro-fenolul distilat și condensat se filtrează, și dacă este nevoie se recrystalizează din apă fierbinte. După recrystalizare o-nitro-fenolul se prezintă sub formă de cristale galbene, aciculare. P. t.  $45^{\circ}\text{C}$ . Randament 220-240 g, 37-41%.

*o-Amino-fenolul.* Într-un balon cu fund rotund de 1000 ml se introduc 50 g o-nitro-fenol, 15 g NaOH, 13 g sulf, 100 g  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$  și 250 ml apă. Se montează pe balon un refrigerent cu bule, fierbind amestecul timp de 4-5 ore.

După fierbere se filtrează amestecul la vid într-un pahar de 1000 ml, se fierbe apoi soluția din nou și se adaugă cu precauție o soluție saturată de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  pînă cînd soluția se decolorează. Amestecul se răcește cu gheață, se filtrează cristalele precipitate și se spală cu apă rece (cca.  $+1^{\circ}\text{C}$ ). Cristalele se usucă în vid la o temperatură joasă, sau pe plăci de porțelan poros în exicator cu acid sulfuric, și se păstrează în sticle brune bine închise.

Cristalele obținute au forma de foițe strălucitoare și incolore. La aer se înbrunează. P. t.  $174^{\circ}\text{C}$ . Randament 36-37,5 g, 90-95%.

Soluția saturată de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  se prepară în modul următor: Se solvă 100 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  în 200 ml apă și se întrebuițează numai partea limpede. Soluția se pregătește întotdeauna proaspătă.

*8-Hidroxi-chinolina.* Într-un balon cu fund rotund de 500ml se introduc și se amestecă 14g o-nitro-fenol, 30 g o-amino-fenol și 50 g glicerină anhidră. Se adaugă prin agitare 40 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de densitate 1,84. Se montează la balon un refrigerent ascendent cu bule și se fierbe timp de 6 ore pe baie de ulei. Apoi se îndepărtează o-nitro-fenolul netransformat prin antrenare cu vapori de apă, iar amestecul de reacție se neutralizează cu precauție cu NaOH de 20 % pînă cînd începe să se schimbe culoarea soluției, terminîndu-se neutralizarea cu o soluție de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 5 %, controlînd  $p_H$ -ul cu hîrtie de turnesol.

Amestecul de reacție se antrenează cu vapori de apă, 8-hidroxi-chinolina liberă se distilă. Distilarea se continuă pînă cînd în refrigerent nu se mai depune oxina și soluția devine aproape incoloră. Distilatul se răcește, oxina precipită, se filtrează și se recrystalizează din alcool fierbinte. Produsul cristalizat se filtrează și se usucă la aer. P. t.  $75^{\circ}\text{C}$ . Randament 18-20 g, 47-45%.

Oxina recrystalizată se prezintă sub formă cristale aciculare, de culoare gălbuie. Se solvă ușor în acizi minerali diluați, în baze diluate, alcool, benzen, clorofom și acetona. Este aproape insolubilă în apă și eter.

8-Hidroxi-chinolina pură formează adesea cristale aproape incolore. Dizolvată în solvenți organici, în prezența apei, soluția incoloră devine galbenă, fapt ce se explică prin formarea structurii de chinonă.

## B I B L I O G R A F I E

1. F. L. Hahn, Z. angew. Chem. **39**, 1198 (1926).
2. F. L. Hahn, Z. analyt. Chem. **71**, 225—35 (1927).
3. R. Berg, Pharmazent. Ztg. **71**, 1542 (1926).
4. R. Berg, J. prakt. Chem. **115**, 178—185 (1927).
5. F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*, vol. I, pag. 265. D. Van Nostrand Company, New-York, 1947.
6. M. E. Cattelain, J. pharm. chim. **8**, **11**, 484—496 (1930); C. A. **25**, 894 (1931).
7. F. J. Welcher, *opera citatā*, pag. 267.
8. F. J. Welcher, *opera citatā*, pag. 264.
9. L. M. Kulberg, *Sintezī organiceskih reaktivov*, pag. 34. Goshimizdat. Moscova-Lenigrad. 1947.
10. Dr. A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. **103**, 347 (1857).
11. J. Fritzsche, J. prakt. Chem. **75**, 281 (1858).
12. E. Bamberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1317 (1894).
13. E. Bamberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1548 (1894).
14. A. L. Lumiere—A. Seyewetz, Bull. Soc. chim. France. Documentat. (3) **11**, 1044 (1894).
15. A. Wohl, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1432 (1894).
16. E. Bamberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 245 (1895).
17. H. Wislicenus—L. Kaufmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1323 (1895).
18. J. Aloy—A. Frébaud, Bull. Soc. chim. France. Documentat. (3) **29**, 495 (1905).
19. J. Aloy—Rabaut, Bull. Soc. chim. France. Documentat. (3) **33**, 654—655 (1905).
20. H. Goldschmidt—M. Eckardt, Z. physik. Chem. **56**, 385 (1906).
21. E. Grandmougin, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3561 (1906).
22. E. C. Wagner—J. K. Simons, J. Chem. Ed. **13**, 268 (1936).
23. F. J. Welcher, *opera citatā*, pag. 234.
24. P. H. Groggin, *A szintetikus szerves vegyipar alapeljársai*. pag. 93. Műszaki könyvkiadó. Budapest. 1958 ed. IV.
25. L. M. Kulberg, *opera citatā*, pag. 33.
26. *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. vol. 3, pag. 170. Urban und Schwarzenberg. München-Berlin. 1953.
27. S. Micevicz, C. A. **22**, 4111 (1928).
28. O. W. Brown, J. C. Warner, Chem. Zentralblatt, **1923**, III. 748 și 1460.
29. G. A. Kirkgof—M. O. Spektor, C. A. **30** 3339 (1936).
30. L. M. Kulberg, *Organiceskie reaktivy v analiticeskoi himii*. Moscova-Leningrad, Goshimizdat, 1950, p. 53.

К ВОПРОСУ О ПОВЕДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНА И О МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАКТИВА

(Краткое содержание)

В первой части работы показано аналитическое значение 8-гидроксихинолина. Исследуется поведение различных элементов по отношению к данному реактиву в различных буферных растворах. Полученные результаты, дополненные данными литературы, приводятся в табл. 1.

Во второй части работы дается синтез 8-гидроксихинолина. Предлагается измененный метод приготовления о-аминофенола путем восстановления о-нитрофенола — основного вещества при синтезе 8-гидроксихинолина. По предлагаемому методу указанное выше восстановление осуществляется с выходом около 95% по сравнению с выходом в 50%, осуществляемым методом, указанным в литературе с восстановлением  $\text{NaHSO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES IONS MÉTALLIQUES  
DANS DES SOLUTIONS TAMPONNÉES DE 8-HYDROXY-QUINOLINE, ET AUX  
MÉTHODES D'OBTENTION DU RÉACTIF

(R é s u m é)

Les auteurs montrent, dans la première partie de leur travail, l'importance analytique de la 8 hydroxy-quinoline. Ils étudient le comportement des différents éléments par rapport à ce réactif dans différentes solutions-tampon. Les résultats obtenus, complétés par les données trouvées dans la littérature, sont reportés sur le tableau no. 1.

Dans la deuxième partie on donne la synthèse de la 8-hydroxy-quinoline. On propose une méthode modifiée pour la préparation du o-amino phénol par la réduction du o-nitro-phénol, substance de base pour la synthèse de la 8-hydroxy-quinoline. Suivant la méthode proposée ici, la réduction ci-dessus a lieu avec un rendement d'environ 95%, en face des rendements de 50% réalisés en suivant les méthodes données dans la littérature; la réduction s'effectue par  $\text{NaHSO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

