

In cel de al VII-lea an de apariție (1962) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde seriile:

matematică—fizică (2 fascicule);  
chimie (2 fascicule);  
geologie—geografie (2 fascicule);  
biologie (2 fascicule);  
filozofie—economie politică;  
psihologie—pedagogie;  
științe juridice;  
istorie (2 fascicule);  
lingvistică—literatură (2 fascicule).

На VII году издания (1962), *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующими сериями:

математика-физика (2 выпуска);  
химия (2 выпуска);  
геология-география (2 выпуска);  
биология (2 выпуска);  
философия-политэкономия;  
психология-педагогика;  
юридические науки;  
история (2 выпуска);  
языкознание-литературоведение (2 выпуска).

Dans leur VII-me année de publication (1962) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes:

mathématiques—physique (2 fascicules);  
chimie (2 fascicules);  
géologie—géographie (2 fascicules);  
biologie (2 fascicules);  
philosophie—économie politique;  
psychologie—pédagogie;  
sciences juridiques;  
histoire (2 fascicules);  
linguistique—littérature (2 fascicules).

491170

STUDIA  
UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1962

LIBRARY  
d549 63

C L U J

STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI  
Anul VII 1962

REDACTOR ȘEF:  
Acad. prof. C. DAICOVICIU

REDACTOR ȘEF ADJUNCT:  
Prof. ȘT. PÉTERFI, membru coresp. Acad. R.P.R.

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE:

Prof. I. CĂDARIU, Conf. L. KÉKEDY, Șef lucr. G. NIAC,  
Acad. Prof. R. RIPAN (redactor responsabil), Lector E. VARGHA

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

## SUMAR

Academicianul profesor I. G. Murgulescu (La sărbătorirea celor 60 de ani) . . .	7
CS. VÁRHELYI și E. KÉKEDY, Studiu termogravimetric asupra formării și stabilității periodaților . . . . .	11
I. CĂDARIU, G. NIAC și L. ONICIU, Determinarea spectrului de absorbție în ultraviolet al complexului $FeS_2O_3^+$ . . . . .	27
C. LITEANU și G. BODA, Contribuții la studiul comportării reineckatilor greu solubili (I). Determinarea solubilității reineckatului de argint pe cale electro-metrică . . . . .	35
C. LITEANU și G. BODA, Contribuții la studiul comportării reineckatilor greu solubili (II). Cercetări termogravimetrice asupra unor reineckati metalici mai importanți din punct de vedere analitic . . . . .	41
I. CĂDARIU și E. SCHÖNBERGER, Reacția metanului cu oxidul de carbon în descărcări electrice . . . . .	47
Acad. R. RIPAN, GH. MARCU și GH. MURGU, Aplicarea metodei de analiză prin reflexia radiațiilor $\beta$ la sistemele: Pb—Cu, Pb—Sn, Zn—Cd și Pb—PbO . . .	53
Acad. R. RIPAN, GH. MARCU, N. PASCU și V. CHIRA, Determinarea vitezei de circulație pe faze la flotația piritelor aurifere cu ajutorul aurului radioactiv 198 . . . . .	61
I. CĂDARIU, Z. ANDREI și L. ONICIU, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XI). Cercetări fizico-chimice asupra acidului feritartric . . . . .	71
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI și B. BÖHM, Noi dimetilgloximați cobalt—(III)—aminici (II) . . . . .	77
E. FELSZEGHY, M. ILIEȘ, L. LITERAT, L. NAGY, I. SOOS și E. STOICOVICI, Contribuții la studiul argilelor coloidale din R.P.R. (V). Date noi despre bentonita de la Ocna Mureș . . . . .	87
C. LITEANU și S. GOCAN, Termocromatografia pe hirtie (II). Cinetica separării amestecului $Cu^{2+} + Cd^{2+}$ în alcool izopropilic + 10% HCl 5N . . . . .	99
L. KÉKEDY și G. BALOGH, Dozarea complexometrică a bismutului și a plumbului în prezența galeinei ca indicator . . . . .	109
E. FELSZEGHY și A. ABRAHAM, Studiu comparativ al unor metode cromatografice pe hirtie, folosite în determinarea cantitativă a aminoacizilor . . . . .	119
E. VARGHA și I. MESTER, Contribuții la studiul structurii și reacțiilor esterului ciclohexiliden-cianacetic . . . . .	127
L. KÉKEDY și F. MAKKAY, Aplicații analitice noi ale xantogenaților (I). Dozarea gravimetrică a nichelului ca etilxantogenat de nichel . . . . .	135
L. KÉKEDY și F. MAKKAY, Aplicații analitice noi ale xantogenaților (II). Dozarea complexometrică a xantogenaților, respectiv a sulfurii de carbon . . . . .	139



## СОДЕРЖАНИЕ

Академик проф. И. Г. МУРГУЛЕСКУ . . . . .	7
Ч. ВАРХЕИИ и Е. КЕКЕДИ, Термогравиметрическое исследование образования и стабильности периодатов . . . . .	11
И. КЭДАРИУ, Г. НЯК и Л. ОНИЧУ, Определение спектра поглощения в ультрафиолете комплекса $FeS_2O_3^+$ . . . . .	27
К. ЛИТЯНУ и Г. БОДА, К изучению труднорастворимых рейнекеатов (I). Определение растворимости рейнекеата серебра электрометрическим путем . . . . .	35
К. ЛИТЯНУ и Г. БОДА, К изучению труднорастворимых рейнекеатов (II). Термогравиметрические исследования рейнекеатов некоторых металлов, имеющих применения в химическом анализе . . . . .	41
И. КЭДАРИУ и Е. ШЕНБЕРГЕР, Реакция метана с окисью углерода в условиях электрических разрядов . . . . .	47
Акад. Р. РИПАН, Г. МАРКУ и Г. МУРГУ, Применение метода анализа методом рефлексных радиаций $\beta$ к системам: Pb-Cu, Pb-Sn, Zn-Cd и Pb-PbO . . . . .	53
Акад. Р. РИПАН, Г. МАРКУ, И. ПАСКУ и В. КИРА, Определение скорости движения по фазам при флотации золотоносных пиритов с помощью радиоактивного золота 198 . . . . .	61
И. КЭДАРИУ, З. АНДРЕЙ и Л. ОНИЧУ, Комплексы тривалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XI). Физико-химические исследования железно-винной кислоты . . . . .	71
Акад. Р. РИПАН, Ч. ВАРХЕИИ и В. БЕМ, Новые диметилглиоксиматы кобальто-(III)-аминовые (II) . . . . .	77
Е. ФЕЛСЕГИ, М. ИЛИЕШ, Л. ЛИТЕРАТ, Л. НАДЬ, И. ШООШ и Е. СТОЙКОВИЧ, К изучению коллоидальных глин РНР (V). Новые данные о бентоните из Окна-Муреш . . . . .	87
К. ЛИТЯНУ и С. ГОКАН, Термохроматография на бумаге (II). Кинетика сепарации $Cu^{2+} + Cd^{2+}$ в изопропиловом спирте + 10% HCl 5N . . . . .	99
Л. КЕКЕДИ и Г. БАЛОГ, Комплексометрическое определение висмута и свинца в присутствии галенна, как индикатора . . . . .	109
Е. ФЕЛСЕГИ и А. АБРАХАМ, Сравнительное изучение некоторых хроматографических методов на бумаге, примененных для количественного определения аминокислот . . . . .	119
Е. ВАРГА и И. МЕШТЕР, К изучению структуры и реакций циклогексиденцианукусного эфира . . . . .	127
Л. КЕКЕДИ и Ф. МАККАИ, Новые аналитические применения ксантогенатов (I). Весовое определение никеля в виде этилксантогенат никеля . . . . .	135
Л. КЕКЕДИ и Ф. МАККАИ, Новые аналитические применения ксантогенатов (II). Комплексометрическое определение ксантогенатов, соответственно, сероуглерода . . . . .	139

## SOMMAIRE — CONTENTS

Le professeur I. G. Murgulescu, membre de l'Académie . . . . .	7
CS. VÁRHELYI et E. KÉKEDY, Etude thermogravimétrique de la formation et de la stabilité des periodates . . . . .	11
I. CADARIU, G. NIAC et L. ONICIU, Détermination du spectre d'absorption dans l'ultra-violet du complexe $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$ . . . . .	27
C. LITEANU et G. BODA, Contributions à l'étude des reineckates peu solubles (I). Détermination de la solubilité du reineckate d'argent par voie électrométrique . . . . .	35
C. LITEANU et G. BODA, Contributions à l'étude des reineckates peu solubles (II). Recherches thermogravimétriques sur des reineckates métalliques importants au point de vue analytique . . . . .	41
I. CADARIU et E. SCHÖNBERGER, La réaction du méthane avec l'oxyde de carbone dans les décharges électriques . . . . .	47
Acad. R. RIPAN, GH. MARCU et GH. MURGU, Application de la méthode d'analyse par la réflexion des radiations aux systèmes: Pb—Cu, Pb—Sn, Zn—Cd et Pb—PbO . . . . .	53
Acad. R. RIPAN, GH. MARCU, N. PASCU et V. CHIRA, Détermination de la vitesse de circulation par phases dans la flottation des pyrites aurifères à l'aide de l'or radioactif 198 . . . . .	61
I. CADARIU, Z. ANDREI et L. ONICIU, Complexes des métaux trivalents avec les hydroxyacides organiques (XI). Recherches physico-chimiques sur l'acide ferritartrique . . . . .	71
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI et B. BÖHM, Nouveaux diméthylglyoximates cobalt—(III)—aminiques . . . . .	77
E. FELSZEGHY, M. ILIEȘ, L. LITERAT, L. NAGY, I. SOOS et E. STOICOVICI, Contributions à l'étude des argiles colloïdales de Roumanie (V). Données nouvelles sur la bentonite d'Ocna Mureș . . . . .	87
C. LITEANU et S. GOCAN, La thermochromatographie sur papier (II). Cinétique de la séparation du mélange $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ dans l'alcool isopropylique + 10% HCl 5N . . . . .	99
L. KÉKEDY and G. BALOGH, Complexometric determination of bismuth and lead using galleine as metallochromic indicator . . . . .	109
E. FELSZEGHY et A. ABRAHAM, Étude comparative de quelques méthodes chromatographiques sur papier, employées dans la détermination quantitative des aminoacides . . . . .	119
E. VARGHA et I. MESTER, Contributions à l'étude de la structure et des réactions de l'ester cyclohexylidène-cyanacétique . . . . .	127
L. KÉKEDY and F. MAKKAY, New analytical applications of xanthates (I). Gravimetric determination of nickel as nickel ethylxanthate . . . . .	135
L. KÉKEDY and F. MAKKAY, New analytical applications of the xanthates (II). Complexometric determination of xanthates and of carbon disulphide . . . . .	139



## ACADEMICIANUL PROFESOR I. G. MURGULESCU

— La sărbătorirea celor 60 de ani —

Academicianul profesor doctor I. G. Murgulescu a împlinit la 27 ianuarie 1962 60 de ani.

Născut în comuna Cornu din regiunea Oltenia, a urmat cursurile școlii elementare din satul natal, trecînd apoi la liceul din Craiova, după absolvirea căruia se înscrie la Facultatea de științe din Cluj. În 1928 își ia aici licența în chimie, cu mențiunea „cu distincție”. Încă student, e încadrat preparator, apoi avansat asistent la Catedra de chimie organică și analitică din cadrul universității clujene. Aici, sub îndrumarea profesorului Gh. Spacu, își susține în 1930 lucrarea asupra tiosulfaților complecși ai cuprului, obținînd titlul de doctor în chimie, cu mențiunea „magna cum laude”.

Între 1932-1933, ca bursier al Facultății de științe din Cluj urmează cursuri de specializare la Institutul de chimie al Universității din Leipzig, unde lucrează în domeniul fotochimiei, sub îndrumarea cunoscutului om de știință, profesorul F. Weigert.

Întors în țară, e numit, prin concurs, în 1934, conferențiar de chimie analitică la Institutul politehnic din Timișoara, apoi funcționează la Catedra de chimie analitică și chimie fizică a institutului; aici, ca profesor, predă cursul de chimie fizică pînă în anul 1948, cînd este transferat la București, spre a prelua conducerea Catedrei de chimie fizică din cadrul primei universități a țării.

Încă din primii ani ai activității sale didactice, academicianul profesor I. G. Murgulescu a desfășurat o considerabilă muncă de cercetare, singur sau în colaborare. De la început, originalele sale lucrări științifice urmăresc interpretarea unor probleme de chimie anorganică și analitică pe baze fizico-chimice moderne. În chimia fizică studiază mecanismul unor reacții chimice, prin măsurători cinetice și fotochimice. Astfel, el cercetează mecanismul și randamentul cuantic la fotodescompunerea cobaltioxalatului de potasiu și a difenildiazometanului, precum și cinetica reacției dintre clorura de benzil și izoamilatul de sodiu. Prin tratarea cuantică a problemei legăturii chimice pe baza determinărilor spectrale, aduce contribuții importante la teoria legăturii coordinative. În domeniul combinațiilor complexe efectuează și alte numeroase studii. În afară de precizarea tipurilor de tiosulfați complecși ai cuprului și argintului cu sodiu, potasiu

și amoniu, pe baza măsurătorilor spectrofotometrice, crioscopice și conductometrice, stabilește constituția sării lui Durrant. Prin metoda spectrofotometriei de infraroșu urmărește natura legăturii de coordinație la oxalații complecși de crom, mangan, fier și cobalt.

În refractometria soluțiilor apoase, academicianul profesor I. G. Murgulescu elaborează o metodă de calcul a indicilor de refracție la amestecuri de electroliți și stabilește metode noi de determinare a refracției ionice individuale, pe care le aplică apoi în cazul ionilor complecși fero- și fericianhidrici.

Academicianul profesor I. G. Murgulescu inițiază cercetări cinetice și în scopul elucidării unor procese care interesează industria noastră chimică, cum sînt : cinetica descompunerii termice a metanului în sistem dinamic ; complecșii activați în reacția de izomerizare a n-butenelor ; cinetica desidratării unor cristalohidrați sau oxidarea, la temperaturi ridicate, a magneziului, zincului, cuprului, precum și nitrurarea magneziului ; pasivarea anodică a unor oțeluri cu crom-nichel-mangan.

O parte însemnată a cercetărilor sale se referă la fizico-chimia topiturilor saline, privind : proprietățile termodinamice ale amestecurilor de săruri topite, căldura de amestecare, determinarea experimentală a activității termodinamice, determinarea forțelor electromotoare, a potențialelor de electrod la lichide ionice, vîscozitatea, însușirile refractometrice și conductibilitatea electrică. Prin aceste lucrări, academicianul profesor I. G. Murgulescu a adus un aport prețios atît la teoria lichidelor ionice, cît și la interpretarea unor procese metalurgice care decurg în piroliti, ca formarea zgurilor, fabricarea aluminiului și altele.

În termodinamică studiază de asemenea și disociația carbonatului de calciu, activitatea termodinamică a soluțiilor și aliajelor, solubilitatea și energia liberă a cromatului de argint, căldura de dizolvare a iodatului de sodiu anhidru și hidratat, constanta de asociație a  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftolului în soluție.

În domeniul analizei fizico-chimice întreprinde o serie de studii privitoare la : titrarea conductometrică a molibdaților și wolframaților, a sărurilor de mercur și cianurilor complexe de fier ; utilizarea acidului o-clorbenzoic și a indicatorilor de adsorbție în volumetrie. Determină anumite potențiale normale și deschide perspective noi în teoria proceselor redox.

Rezultatele acestei multilaterale activități de cercetare sînt incluse în peste o sută de publicații științifice. La numeroase congrese internaționale, lucrările efectuate sub conducerea tovarășului academician profesor I. G. Murgulescu s-au bucurat de un binemeritat succes, ceea ce subliniază actualitatea problemelor cercetate, precum și stilul modern al rezolvării lor.

O preocupare permanentă a tovarășului academician profesor I. G. Murgulescu o constituie activitatea didactică universitară, căreia i-a consacrat aproape 4 decenii de muncă neobosită. Numeroasele sarcini de stat și obștești de cea mai mare răspundere nu-l împiedică să-și țină cu regularitate cursurile, îmbogățite an de an cu noile cuceriri ale științei. Selecționarea materialului nou și încadrarea lui organică în cursul de chimie

fizică scoate în evidență grija permanentă pentru pregătirea la un înalt nivel științific a viitorilor chimiști.

Cursul său de chimie se remarcă printr-o înaltă ținută științifică, o expunere clară și o tematică originală — mărturie a unei concepții moderne în chimie — ceea ce explică și faptul că el este audiat cu interes nu numai de studenți ci și de cadre didactice, cercetători și chimiști din uzine.

Frumusețea prelegerilor, atitudinea părintească, plină de înțelegere față de problemele studențești, firea blândă și dragostea pentru tînăra generație, i-au adus stima și afecțiunea celor ce-l înconjoară.

Catedra de chimie fizică, precum și secția de chimie fizică a Academiei R.P.R., conduse de tovarășul academician profesor I. G. Murgulescu, formează și dezvoltă, în condițiuni optime, numeroși cercetători și aspiranți. Într-un scurt răstimp, de cînd se află în fruntea catedrei, sub îndrumarea sa directă s-au format cadre de specialiști de valoare, în spectroscopia moleculară, cinetică, termodinamică și electrochimie, acoperind practic întregul domeniu al chimiei fizice.

Disponînd de asemenea cadre, Catedra de chimie fizică dă un permanent ajutor industriei și prin faptul că inginerii chimiști triniși de întreprinderi, se specializează în teoria și tehnica noilor metode de lucru, pe care le vor aplica apoi în laboratoarele industriale.

Însușindu-și încă din tinerețe filozofia marxist-leninistă, academicianul profesor I. G. Murgulescu dovedește în toate lucrările sale o concepție materialist-dialectică, care l-a orientat de timpuriu — și în viața publică — spre mișcarea muncitorească, căreia i-a rămas credincios de-a lungul anilor grei de fascism și reacțiune.

După instaurarea regimului de democrație populară, academicianul profesor I. G. Murgulescu este chemat să lucreze la traducerea în viață a sarcinilor trasate de Partidul Muncitoresc Român pentru ridicarea învățămîntului de toate gradele la nivelul cerut de construirea socialismului. Deținînd timp de mai mulți ani înalta funcție de ministru al Învățămîntului, contribuie cu întreaga sa putere de muncă și de creație la opera de construire și educare a tineretului nostru.

Din 1949, cînd devine membru al Academiei R.P.R., organizează cercetarea științifică în cadrul institutelor Academiei, iar ca vice-președinte al acestui înalt for de cultură contribuie la stabilirea direcțiilor de cercetare și la elaborarea planului de perspectivă al cercetărilor științifice în țara noastră. În mod deosebit se preocupă de promovarea cercetărilor de chimie fizică, neglijate înainte de instaurarea regimului de democrație populară, ducînd astfel la îndeplinire una din directivele Partidului Muncitoresc Român privitoare la dezvoltarea științei chimice.

Academicianul profesor I. G. Murgulescu desfășoară și o largă activitate obștească. În cadrul A.R.I.U.S., în calitate de vice-președinte al Consiliului general, contribuie la întărirea prieteniei romîno-sovietice, la răspîndirea culturii sovietice în țara noastră, precum și la cunoașterea în Uniunea Sovietică a realizărilor romînești.

Comitetul de redacție și colaboratorii revistei Studia Universitatis Babeș-Bolyai urează pe această cale tovarășului academician profesor I. G. Murgulescu, cu ocazia aniversării a 60 de ani, multă sănătate, spor în muncă și noi succese în activitatea sa multilaterală, dedicată științei și educării comuniste a tineretului nostru, pentru construirea socialismului și comunismului în R.P.R.

STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

## STUDIU TERMOGRAVIMETRIC ASUPRA FORMĂRII ȘI STABILITĂȚII PERIODAȚILOR

de

CS. VÁRHELYI, și E. KÉKEDY

În literatură sînt descrise peste 100 de săruri metalice, care derivă de la oxiacizii hipotetici ai iodului heptavalent:  $\text{HJO}_4$  = acidul metaperiodic [1–20];  $\text{H}_3\text{JO}_5$  = acidul mezoperiodic [2, 12, 14, 16, 21–30];  $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9$  = acidul dimezoperiodic [7, 10, 31–38];  $\text{H}_8\text{J}_2\text{O}_{11}$  = acidul diparaperiodic [5, 13, 23, 28, 36, 39, 40–43];  $\text{H}_{12}\text{J}_2\text{O}_{13}$  = acidul diorto-periodic [44]; cît și de la  $\text{H}_5\text{JO}_6$  = acidul paraperiodic [1, 5, 10, 11, 13, 15, 27, 30, 31, 34, 35, 41, 42, 45–54] existent în stare cristalină și în soluții.

Periodații se obțin pe cale umedă și pe cale uscată.

Magnus și Ammermüller [7, 14, 46], descoperitorii acidului paraperiodic prepară primele săruri din această clasă oxidînd soluția iodaților respectivi cu clor gazos.

E. Müller a folosit sinteze electrochimice pentru obținerea periodaților [56–59].

Periodații în general sînt substanțe greu solubile și din acest motiv pentru prepararea lor s-ar putea aplica, în principiu, o serie de reacții de dublu schimb.

Obținerea prin această metodă a majorității periodaților metalici în stare pură, unitară, constituie deseori o problemă greu de rezolvat, din cauza echilibrelor complicate existente în soluția acidului paraperiodic și din cauza solubilității de același ordin de mărime a diferiților periodați ai metalelor respectivi.

La sinteza periodaților o importanță deosebită prezintă reacțiile chimice care se petrec în stare solidă. [67]

În literatură se cunosc mai mulți periodați ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase care nu se pot prepara, prin alte metode, din cauza hidrolizei lor avansate în contact cu apă (de exemplu  $\text{Na}_5\text{JO}_6$ ,  $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$ , etc) [11]. C. Rammeisberg [60] a preparat paraperiodații normali ai metalelor alcalino-pămîntoase (de exemplu  $\text{Ca}_6(\text{JO}_6)_2$ ) încălzind la roșu un amestec de peroxizi și ioduri ai metalelor respective /x/.

C. Rammeisberg [11] a observat că iodații de calciu, stronțiu și bariu se transformă în paraperiodați la temperaturi înalte /xx/.

E. Zintl [47] a obținut  $\text{Na}_5\text{JO}_6$  prin calcinarea amestecurilor.  $\text{NaOH-NaJ-NaNO}_3$ ,  $\text{NaJ-Na}_2\text{O}_2$ , respectiv  $\text{NaJO}_4\text{-Na}_2\text{O}$  /x/.

Unii cercetători [61] au observat că periodații se transformă și se descompun la calcinare.

Conform datelor din literatură, în majoritatea cazurilor periodații pierd apă la temperaturi mai ridicate, apoi se degajă oxigen în urma descompunerii lor, cînd se formează iodați, ioduri, oxizi, sau amestecuri de oxizi și ioduri.



Datele referitoare la termostabilitatea periodaților sînt foarte puține și de multe ori contradictorii.

Piroliza acestor substanțe nu a fost studiată detaliat pînă în prezent.

După părerea noastră un studiu sistematic termogravimetric, eventual și termodiferențial al acestei clase de combinații ar contribui la elucidarea unor probleme structurale și de stabilitate ale periodaților. [68—71]

Reacțiile de tipul (xx) sînt foarte convenabile pentru analiză termogravimetrică și termodiferențială, iar cele de tipul (x) pentru analiză termodiferențială.

Prin aceste măsurători — după părerea noastră — se pot stabili domeniile de existență ale unor periodați, ale produșilor intermediari de descompunere.

La fel se pot obține periodați noi, sau se pot descoperi procedee noi pentru sinteza combinațiilor din această clasă.

La examinarea chimică a periodaților se ivesc greutăți și din cauza faptului că, în majoritatea cazurilor, nu se poate face o deosebire între moleculele de apă de cristalizare și de constituție.

Foarte des nu se poate stabili precis, dacă substanța studiată este un metaperiodat hidratat:  $\text{MeJO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  sau un paraperiodat acid:  $\text{MeH}_4\text{JO}_6$   $n-2 \text{H}_2\text{O}$ .

Tot la fel, în multe cazuri, nu se poate stabili precis, dacă este vorba de un dimezoperiodat hidratat:  $\text{Me}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , de o sare acidă a acidului mezoperiodic:  $2 \text{Me}_2\text{HJO}_5 \cdot (n/2 - 1/2) \text{H}_2\text{O}$ , sau de cea a acidului paraperiodic:  $2 \text{Me}_2\text{H}_3\text{JO}_6 \cdot (n/2 - 3/2) \text{H}_2\text{O}$ .

Analiza termogravimetrică și termodiferențială numai în cazuri rare poate furniza rezultate pozitive, în această importantă problemă structurală.

Analiza termogravimetrică a periodaților prezintă o anumită importanță și din punct de vedere analitic și anume în vederea aplicării diferiților periodați greu solubili, în analiza gravimetrică.

În studiul de față s-a urmărit pe cale termogravimetrică problema formării periodaților din iodați și termoliza unor periodați mai ușor accesibili.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### I. Contribuții la analiza termogravimetrică a iodaților

Analiza termogravimetrică a iodaților s-a făcut în parte de C. D u v a l și colaboratorii săi [62—66], care au examinat o mare parte a substanțelor greu solubile, aplicate în analiza gravimetrică.

Dintre derivații acidului iodic, școala lui D u v a l a studiat următoarele combinații:  $\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{AgJO}_3$ ,  $\text{TlJO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{JO}_3)_4$ ,  $\text{Bi}(\text{JO}_3)_3$  și  $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{KJO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , stabilind temperaturile lor de descompunere și identificînd în mai multe cazuri produșii pirolizei.

Noi am continuat acest studiu asupra iodaților, urmărind problemele:

a) Transformarea unor iodați în periodați „Reacția lui Rammelsberg” [11].

b) Unele substanțe oxidante au proprietatea de a lega o anumită cantitate de oxigen la încălzire în atmosferă de aer sau oxigen, transformându-se în peroxizi, sau alți produși bogăți în oxigen, care la o temperatură mai ridicată se descompun iarăși activînd reacția de descompunere a substanței inițiale.

Această proprietate noi am urmărit-o în cazul iodaților și periodaților.

### 1. $\text{LiJO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

După cum se vede din termograma nr. 1,  $\text{LiJO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se deshidratează pînă la  $190^\circ$ . Sarea anhidră este stabilă pînă la  $450^\circ$  transformîndu-se treptat în  $\text{Li}_5\text{JO}_6$ . La  $670^\circ$  această reacție se termină. La temperaturi peste  $800^\circ$  periodatul format se descompune în  $\text{Li}_2\text{O}$  și  $\text{LiJ}$  într-o proporție nestoechiometrică.

Proba cîntărită . . . . .	105,7 mg
$190^\circ$ : $\text{LiJO}_3$ calculat . . . . .	96,17 mg
găsit . . . . .	96,80 mg
$670^\circ$ : $\text{Li}_5\text{JO}_6$ calculat . . . . .	27,25 mg
găsit . . . . .	26,60 mg

(Termograma nr. 1)

### 2. $\text{NaJO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Pentahidratul se deshidratează pînă la  $160-170^\circ$ . Sarea anhidră este stabilă pînă la  $540^\circ$ . La temperaturi mai înalte se descompune formînd un amestec de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{NaJ}$ .

La  $780^\circ$  produsul descompunerii termice corespunde la un amestec de  $\text{Na}_2\text{O} + 4 \text{NaJ}$ .

Proba cîntărită : 114,96 mg	
$170^\circ$ $\text{NaJO}_3$ calculat . . . . .	79,1 mg
găsit . . . . .	79,1 mg
$780^\circ$ $\text{Na}_2\text{O} + 4 \text{NaJ}$ calculat . . . . .	44,03 mg
găsit . . . . .	43,70 mg
$950^\circ$ $\text{Na}_2\text{O}$ calculat . . . . .	12,38 mg
găsit . . . . .	12,10 mg

(Termograma nr. 2)

### 3. $\text{KJO}_3$

$\text{KJO}_3$  este stabil pînă la  $560^\circ$ . La temperaturi mai ridicate se descompune treptat formînd un amestec de  $\text{K}_2\text{O} + \text{KJ}$ . O descompunere mai rapidă se observă între  $590-640^\circ$ . La  $620^\circ$  produsul pirolizei corespunde formării  $\text{KJ}$  cu puțin  $\text{K}_2\text{O}$ . La  $1000^\circ$  substanța încă nu se transformă complet în  $\text{K}_2\text{O}$ .

Proba cîntărită : . . . . .	128,7 mg
$615^\circ$ $\text{KJ}$ calculat . . . . .	99,83 mg
găsit . . . . .	93,00 mg

(Termograma nr. 3)

### 4. $\text{NH}_4\text{JO}_3$

$\text{NH}_4\text{JO}_3$  este stabil pînă la  $192^\circ$ . La această temperatură se descompune cu explozie prin degajare de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .

Proba cîntărită : . . . . .	41,0 mg
$190^\circ$ . . . $\text{NH}_4\text{JO}_3$ găsit . . . . .	41,0 mg
$195^\circ$ . . . . . cîntărit . . . . .	0,0 mg

(Termograma nr. 4)

### 5. $\text{RbJO}_3$

$\text{RbJO}_3$  este stabil pînă la  $590^\circ$ , peste această temperatură se descompune treptat într-un amestec de  $\text{Rb}_2\text{O} + \text{RbJ}$ .

Pe termograma nr. 5. se află o parte orizontală între 710—800° corespunzând unui amestec de  $\text{Rb}_2\text{O} + 4 \text{RbJ}$ .

La 800—1100° reziduul de calcinare se descompune și se volatilizează în mare parte.

Proba cîntărită . . . . .	101,4 mg
710°... $\text{Rb}_2\text{O} + 4\text{RbJ}$ ... calculat ..	65,7 mg
găsit . . . . .	66,1 mg

(Termograma nr. 5)

### 6. $\text{CsJO}_3$ .

$\text{CsJO}_3$  este stabil pînă la 590° și se descompune treptat pînă la o temperatură de 640° în  $\text{CsJ}$  cu puțină  $\text{Cs}_2\text{O}$ . Peste această temperatură reziduul calcinării pierde în continuu din greutate. În partea aceasta a termogramei nu găsim părți orizontale.

$\text{CsJO}_3$ ...	cîntărit ..	102,2 mg
640°... $\text{CsJ}$ ...	calculat ..	86,03 mg
	găsit . . . . .	80,40 mg

(Termograma nr. 6)

### 7. $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ și $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Am obținut două feluri de cristalohidrați ale iodatului de magneziu. Termoliza acestor substanțe are loc în două trepte. Ambele substanțe se deshidratează pînă la 240°. Iodatul anhidru este stabil pînă la 580° și se descompune complet în  $\text{MgO}$  pînă la 730°.

$\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	cîntărit ..	201,00 mg
240°... $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2$ ...	calculat ..	173,57 mg
	găsit . . . . .	174,30 mg
730° ... $\text{MgO}$	calculat ..	18,71 mg
	găsit . . . . .	19,1 mg
$\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	cîntărit ...	181,6 mg
240° ... $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2$ ...	calculat ..	165,65 mg
	găsit . . . . .	163,30 mg
730° ... $\text{MgO}$ ...	calculat ..	17,85 mg
	...găsit . . . . .	18,00 mg

(Termograma nr. 7)

### 8. $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ .

C. R a m m e l s b e r g [11] încălzind iodații metalelor alcalino-pămîntoase a observat că aceste substanțe se transformă în paraperiodați.

În urma pirolizei după acest autor se formează  $\text{Ca}_5\text{O}_{10}(\text{JO})_2$ ,  $\text{Sr}_5\text{O}_{10}(\text{JO})_2$ , respectiv  $\text{Ba}_5\text{O}_{10}(\text{JO})_2$ . Mai tîrziu substanțele obținute s-au luat drept un amestec de  $\text{Me}^{\text{II}}\text{J}_2 + 4 \text{Me}^{\text{III}}\text{O}_3$ , care în prezența apei sau a acidului azotic diluat se transformă în periodat.

C. D u v a l [64] examinînd termograma  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$  pînă la 800°, a observat că în cursul pirolizei se formează un paraperiodat normal după ecuația următoare :



Noi am urmărit această reacție, numită „reacția lui Ramunelsberg”, pînă la 1100°, și am constatat că  $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$  format se descompune în oxid după ecuația următoare :



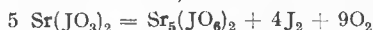
După cum se vede din termograma nr. 8,  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$  este stabil pînă la 560°. Pînă la 740° se transformă complet în paraperiodat.

La 920° reziduul calcinării este $\text{CaO}$ .	
$\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$	cîntărit ... 194,3 mg
740° ... $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$ ...	calculat .. 64,5 mg
	găsit . . . . . 65,4 mg
920° ... $\text{CaO}$ ...	calculat .. 27,95 mg
	găsit . . . . . 28,60 mg

(Termograma nr. 8)

### 9. Sr(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Termograma Sr(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> este asemănătoare cu cea a Ca(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Sr(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> este stabil pînă la 550°. Intre 620—740° și în cazul acesta are loc „reacția Rammelsberg”.



Examinînd piroliza Sr(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pînă la 1 100°, am constatat că și paraperiodatul de stronțiu se transformă în oxid, reacția însă se termină la peste 1100°.



Sr(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ...	cîntărit ...	208 mg
750° ... Sr <sub>5</sub> (JO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ...	calculat ..	84,06 mg
	găsit ....	84,30 mg

(Termograma nr. 9)

### 10. Ba(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

La descompunerea termică a Ba(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se formează la fel un paraperiodat normal. Noi am constatat că Ba<sub>5</sub>(JO<sub>6</sub>)<sub>2</sub> este cel mai stabil dintre paraperiodații metalelor alcalino-pămînuțoase. Pe cînd Ca<sub>5</sub>(JO<sub>6</sub>)<sub>2</sub> începe să se descompună la 810—820°, iar derivatul de stronțiu numai la 930°, piroliza Ba<sub>5</sub>(JO<sub>6</sub>)<sub>2</sub> începe numai la 960—970°.

Ba(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> este stabil pînă la 570°.	
Proba cîntărită . . . . .	194,3 mg
710° ... Ba <sub>5</sub> (JO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ...	calculat .. 79,46 mg
	găsit .... 79,40 mg

(Termograma nr. 10)

### 11. Zn(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Iodatul de zinc se transformă la calcinare în oxid, degajînd iod și oxigen:  $2 \text{ Zn}(\text{JO}_3)_2 = 2 \text{ ZnO} + \text{ J}_2 + 5 \text{ O}_2$ .

Din termograma nr. 11 reiese clar că substanța este stabilă pînă la o temperatură de 520° și transformarea ei în ZnO se termină la 670°.

Zn(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cîntărit ...	206,9 mg
670° ... ZnO ...	calculat ..	41,80 mg
	găsit ...	40,60 mg

(Termograma nr. 11)

### 12. Cd(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Analiza termogravimetrică a Cd(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> arată că această substanță se comportă analog cu Zn(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> la calcinare.

Cd(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> este stabil în condițiile experienței pînă la 560° și se descompune într-un interval de temperatură de 570—680° degajînd iod și oxigen.



Cd(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cîntărit ...	203,9 mg
680° ... CdO ...	calculat ..	56,64 mg
	găsit ....	57,40 mg

(Termograma nr. 12)

### 13. Mn(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Descompunerea termică a acestei substanțe are loc în mod analog cu cea a iodaților altor elemente tranziționale. Produsul pirolizei între 560—900° este un amestec de oxizi. (MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Reziduul la 940° corespunde substanței: MnO.

Mn(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> este stabil pînă la 450°. Descompunerea ei termică se termină aproape complet pînă la 560°.

Mn(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cîntărit ...	189,9 mg
940° ... MnO ...	calculat ..	33,2 mg
	găsit ....	33,4 mg

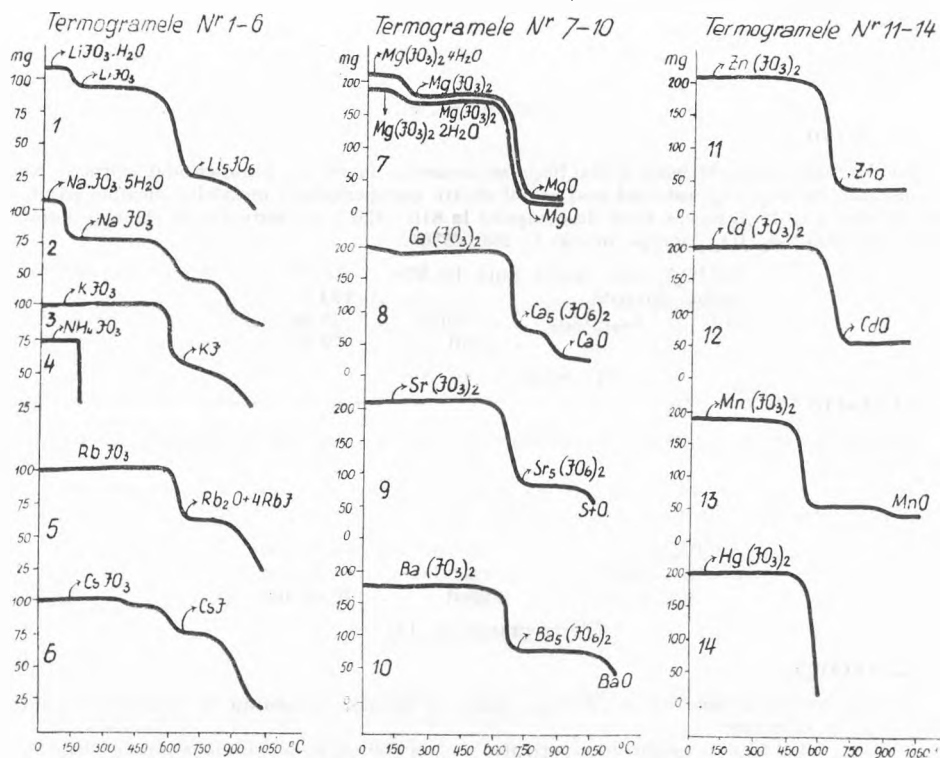
(Termograma nr. 13)

14.  $\text{Hg}(\text{JO}_3)_2$ .

$\text{Hg}(\text{JO}_3)_2$  este o substanță stabilă pînă la  $450^\circ$ , iar între  $520-580^\circ$  se descompune și se volatilizează complet. Între produșii lui de descompunere găsim și  $\text{HgJ}_2$ .

$\text{Hg}(\text{JO}_3)_2$  cîntărit ... 202,7 mg  
 $590^\circ$  ... cîntărit ... 0,2 mg

(Termograma nr. 14)

15.  $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$ .

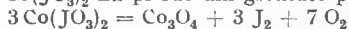
$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$  nu pierde din greutate la calcinare pînă la  $540^\circ$ , apoi se descompune treptat formînd  $\text{NiO}$ . Partea a doua orizontală a diagramei TG Nr. 15. apare numai la  $670^\circ$ .

$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$  ... cîntărit ... 162,2 mg  
 $670^\circ$  ...  $\text{NiO}$  ... calculat .. 29,65 mg  
 găsit .... 29,50 mg

(Termograma nr. 15)

16.  $\text{Co}(\text{JO}_3)_2$ .

$\text{Co}(\text{JO}_3)_2$  nu pierde din greutate pînă la  $440^\circ$ , apoi se descompune treptat formînd  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Partea a doua orizontală a diagramei TG Nr. 16. dela  $550^\circ$  indică o substanță unitară :  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

$\text{Co}(\text{JO}_3)_2$  cîntărit ... 194,5 mg  
 $550^\circ$  ...  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ... calculat .. 38,21 mg  
 găsit .... 38,60 mg

(Termograma nr. 16)

**17.  $UO_2(JO_3)_2$ .**

Piroliza  $UO_2(JO_3)_2$  începe numai peste 430–440°. În urma descompunerii termice ia naștere o substanță unitară:  $U_3O_8$ . Această reacție se termină pînă la 620°.

$UO_2(JO_3)_2$	cîntărit ...	144,0 mg
620° : .... $U_3O_8$ ...	calculat ..	65,2 mg
	găsit ....	64,9 mg

(Termograma nr. 17)

**18.  $LiJO_4$** 

Metaperiodatul de litiu [1] este stabil pînă la 190°. Peste această temperatură are aproximativ 2% pierdere în greutate. Se degajă oxigen. La 210° substanța se descompune prin explozie.

$LiJO_4$	cîntărit ...	121,1 mg
205° ...	cîntărit ...	198,8 mg
215° ...	cîntărit ...	3,3 mg

(Termograma nr. 18)

**19.  $NaJO_4$ .**

Metaperiodatul de sodiu [3] este stabil pînă la 250°, iar între 260–290° se transformă în  $NaJO_3$ . Partea orizontală a diagramei TG nr. 19 între 290–540° arată că substanța din urmă începe să se descompună numai peste 550°. Pe termogramă nu găsim părți orizontale peste această temperatură, ceea ce indică că în urma pirolizei se formează un amestec de  $Na_2O + NaJ$ . Cantitatea de  $NaJ$  în amestecul format se scade treptat cu ridicarea temperaturii.

$NaJO_4$ /Riedel-Haen. pro anal/	cîntărit . . . .	198,0 mg
290° ... $NaJO_3$ ...	calculat ..	183,3 mg
	găsit ....	181,5 mg

(Termograma nr. 19)

**20.  $KJO_4$ .**

Metaperiodatul de potasiu [5,7] este stabil pînă la 300°. Între 300–340° combinația degajă oxigen transformîndu-se în  $KJO_3$ .

Între 340–560° termograma are o parte orizontală, care corespunde la  $KJO_3$ . Această din urmă se descompune treptat. Reziduul calcinării la 640°, este  $KJ$  cu o cantitate relativ mică de  $K_2O$ .

Nu se poate obține o treaptă corespunzătoare la  $KJ$  pur.

La 1000° reziduul conține mai ales  $K_2O$ .

$KJO_4$	cîntărit ...	103,3 mg
340° ... $KJO_3$ ...	calculat ..	96,11 mg
	găsit ....	96,60 mg
640° ... $KJ$ ...	calculat ..	74,55 mg
	găsit ....	72,0 mg
1000° ... $K_2O$	calculat ..	21,15 mg
	găsit ....	29,20 mg

(Termograma nr. 20)

**21.  $RbJO_4$** 

Prin descompunerea termică a  $RbJO_4$  [8] ia naștere  $RbJO_3$ , care la urmă se transformă într-un amestec de  $Rb_2O + RbJ$ .

$RbJO_4$  este stabil pînă 350 – 355°.

$RbJO_4$ ...	cîntărit ...	105,1 mg
350–355° ... $RbJO_3$	calculat ..	99,0 mg
	găsit ....	99,80 mg
720° ... $Rb_2O + 4RbJ$	calculat ..	65,69 mg
	găsit . . .	66,10 mg

(Termograma nr. 21)

**22. CsJ<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O.**

Semihidratul de CsJ<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [9] se deshidratează pînă la 120°. La 370° se transformă în iodat, apoi la o temperatură de 630° produsul pirolizei corespunde aproximativ a CsJ cu puțină Cs<sub>2</sub>O. Nu se poate obține o treaptă corespunzătoare a CsJ pur.

CsJ <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 1/2 H <sub>2</sub> O ...	cîntărit ...	110,2 mg
120° ... CsJ <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ...	calculat ..	107,2 mg
	găsit ....	107,2 mg
370° ... CsJO <sub>3</sub> ...	calculat ..	101,9 mg
	găsit ....	102,2 mg
630° ... CsJ ..	calculat ..	86,03 mg
	găsit ....	81,00 mg

(Termograma nr. 22)

**23. K<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub> · 9 H<sub>2</sub>O.**

Dimezoperiodatul de potasiu [10,32] se deshidratează pînă la 180°

Deshidratarea începe deja la 70°. Substanța este stabilă pînă la 410°, apoi se descompune treptat într-un amestec de KJ și K<sub>2</sub>O, formînd intermediar un amestec de K<sub>2</sub>O + 2 KJO<sub>3</sub>.

Reziduul calcinării la 800° corespunde la 2 KJ + K<sub>2</sub>O.

K <sub>4</sub> J <sub>2</sub> O <sub>9</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	cîntărit ...	113,1 mg
180° ... K <sub>4</sub> J <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ...	calculat ..	87,5 mg
	găsit ....	88,0 mg
550° ... K <sub>2</sub> O + 2KJO <sub>3</sub>	calculat ..	82,47 mg
	găsit ....	82,90 mg
800° ... K <sub>2</sub> O + 2 KJ	calculat ..	67,3 mg
	găsit ....	69,0 mg

(Termograma nr. 23)

**24. Mg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub> · 12 H<sub>2</sub>O.**

Dimezoperiodatul de magneziu [37] se deshidratează pînă la 160°, sarea anhidră este stabilă pînă la 540°. Între 550—600° pierderea în greutate este numai 2—3%. La temperaturi mai ridicate substanța se descompune. La 690° reziduul pirolizei este MgO.

Mg <sub>2</sub> J <sub>2</sub> O <sub>9</sub> · 12 H <sub>2</sub> O	cîntărit ...	51,9 mg
160° ... Mg <sub>2</sub> J <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	calculat ..	34,9 mg
	găsit ....	35,3 mg
690° ... MgO ...	calculat ..	6,45 mg
	găsit ....	6,40 mg

(Termograma nr. 24)

**25. Ca<sub>2</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub> · 9 H<sub>2</sub>O.**

Dimezoperiodatul de calciu [37, 38] se descompune în mai multe trepte: pînă la 320° se deshidratează complet. Deshidratarea se începe la 110° și pînă la 230° se elimină majoritatea parte a apei. Pînă la 550° pierderea în greutate este numai 3—4%. Între 550—630° se transformă în paraperiodat normal.

Aceasta din urmă este stabilă pînă la 800°. Reziduul de calcinare la 880° este CaO.

Formarea paraperiodatului de calciu are loc după ecuația următoare:



Ca <sub>2</sub> J <sub>2</sub> O <sub>9</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	cîntărit ...	100,50 mg
240° ... Ca <sub>2</sub> J <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ...	calculat ..	75,05 mg
	găsit ....	75,65 mg
650° ... Ca <sub>5</sub> (JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ...	calculat ..	40,58 mg
	găsit ....	41,30 mg
880° ... CaO ...	calculat ..	17,61 mg
	găsit ....	17,90 mg

(Termograma nr. 25)

26.  $Ba_2J_2O_9 \cdot 6 H_2O$ .

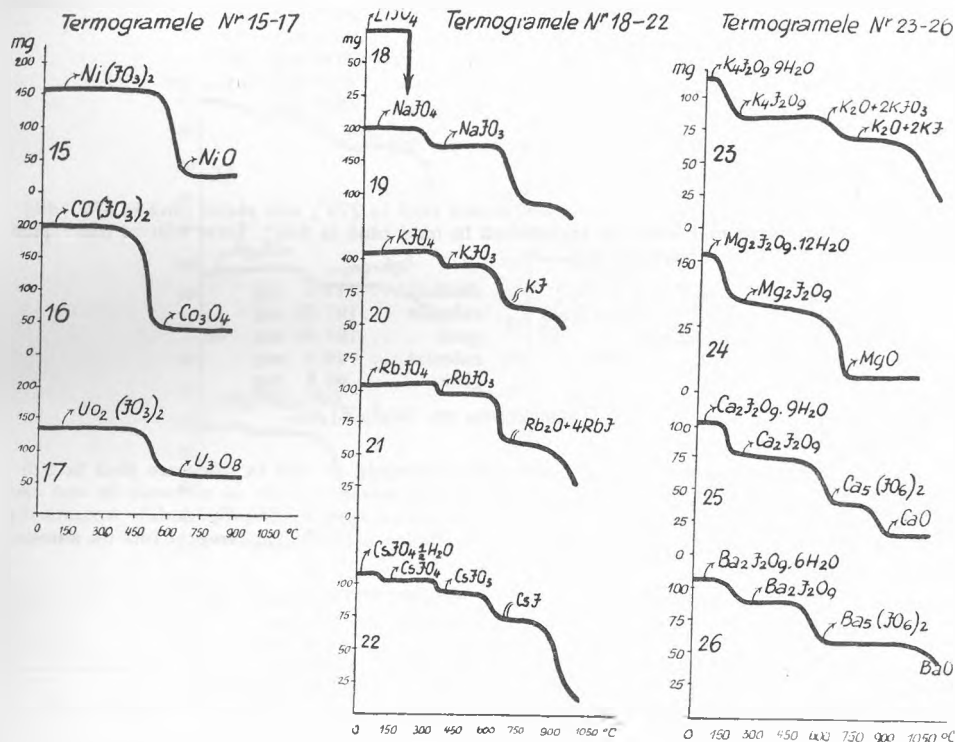
Dimezoperiodatul de bariu [10] se descompune în mai multe trepte. După cum se vede din termograma nr. 26, combinația se deshidratează pînă la  $240^\circ$ . Sarea anhidră este stabilă pînă la  $450^\circ$  și se transformă treptat în paraperiodat normal. Pierderea în greutate pînă la  $520^\circ$  este numai 2% (față de sarea anhidră). O descompunere rapidă se observă între  $550-600^\circ$ .



$Ba_5(JO_6)_2$  este mult mai stabil decît  $Ca_5(JO_6)_2$ . Transformarea ei în BaO începe numai peste  $900^\circ$ .

$Ba_2J_2O_9 \cdot 6 H_2O$ ...	cîntărit ...	107,0 mg
$240^\circ$ ... $Ba_2J_2O_9$ ...	calculat ..	92,3 mg
	găsit ....	92,5 mg
$660^\circ$ ... $Ba_5(JO_6)_2$ ...	calculat ..	61,7 mg
	găsit .....	62,5 mg

(Termograma nr. 26)

27.  $Sr_3(JO_5)_2 \cdot 7 H_2O$ .

Mezoperiodatul de stronțiu [2] se deshidratează pînă la  $250-260^\circ$ . Sarea anhidră este stabilă pînă la  $510-530^\circ$ . După o descompunere mai lentă se transformă în paraperiodat între  $570-620^\circ$ . Paraperiodatul este stabil pînă la  $930^\circ$ . Peste  $1000^\circ$  se transformă în SrO.

$Sr_3(JO_5)_2 \cdot 7 H_2O$ ...	cîntărit ...	99,4 mg
$260^\circ$ ... $Sr_3(JO_5)_2$ ...	calculat ..	83,7 mg
	găsit .....	83,0 mg
$620^\circ$ ... $Sr_5(JO_6)_2$ ...	calculat ..	64,8 mg
	găsit .....	64,0 mg

(Termograma nr. 27)



**28.  $\text{Ag}_3\text{JO}_5$ .**

Mezoperiodatul de argint [22] este stabil pînă la  $450^\circ$ . La temperaturi mai ridicate, între  $470-520^\circ$  se descompune într-un amestec de argint metalic și iodură de argint.

Amestecul format este stabil pînă la  $950^\circ$ . Peste această temperatură se observă o pierdere de greutate.

$\text{Ag}_3\text{JO}_5$ ...	cîntărit ...	96,3 mg
$520^\circ$ ... $\text{Ag} + \text{AgJ}$ ...	calculat ..	81,78 mg
	găsit ....	82,60 mg

(Termograma nr. 28)

**29.  $\text{Cd}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**

Mezoperiodatul de cadmiu [16] se deshidratează pînă la  $210^\circ$ , este stabil pînă la  $530^\circ$ . Peste această temperatură se transformă treptat în CdO. Partea a doua orizontală a diagramei TG, începe la  $650^\circ$ . Între  $650-1000^\circ$  nu se observă pierdere în greutate.

$\text{Cd}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ...	cîntărit ...	98,0 mg
$210^\circ$ .. $\text{Cd}_3(\text{JO}_5)_2$ ...	calculat ..	95,6 mg
	găsit ....	96,0 mg
$650^\circ$ ... CdO ...	calculat ..	49,0 mg
	găsit ....	48,3 mg

(Termograma nr. 29)

**30.  $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .**

Mezoperiodatul de plumb [22, 28] se deshidratează pînă la  $270^\circ$ , este stabil pînă la  $470-480^\circ$ . După o descompunere mai lentă, se transformă în oxid pînă la  $540^\circ$ . Între  $550-1030^\circ$  pierderea în greutate este numai 2-3%.

$\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ...	cîntărit ...	111,1 mg
$270^\circ$ ... $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2$ ...	calculat ..	107,35 mg
	găsit ....	107,80 mg
$540^\circ$ ... PbO ...	calculat ..	69,5 mg
	găsit ....	69,8 mg

(Termograma nr. 30)

**31.  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ .**

Paraperiodatul acid de sodiu [10] elimină o moleculă de apă la calcinare pînă la  $270^\circ$ . Pierderea în greutate se începe numai peste  $220^\circ$ , fapt care dovedește că molecula de apă este apă constituțională. Prin deshidratare substanța se transformă în dimezoperiodat. Aceasta din urmă este stabilă pînă la  $500^\circ$ . La temperaturi mai înalte se transformă treptat într-un amestec de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{NaJ}$ .

$\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ...	cîntărit ...	101,7 mg
$270^\circ$ ... $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$ ...	calculat ..	91,57 mg
	găsit ....	90,70 mg
$800^\circ$ ... $\text{Na}_2\text{O} + 2 \text{NaJ}$	calculat ..	67,65 mg
	găsit ....	67,75 mg

(Termograma nr. 31)

**32.  $\text{Cu}_2\text{HJO}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ .**

Paraperiodatul acid de cupru [13,50] se deshidratează pînă la  $260^\circ$ , este stabil pînă la  $380-400^\circ$ . Între  $410-460^\circ$  se observă o descompunere mai lentă. Între  $470-540^\circ$  substanța se descompune rapid în CuO.

$\text{Cu}_2\text{HJO}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ...	cîntărit ...	101,7 mg
$270^\circ$ ... $\text{Cu}_2\text{HJO}_6$ ...	calculat ..	99,0 mg
	găsit ....	98,8 mg
$540^\circ$ ... CuO ...	calculat ..	44,90 mg
	găsit ....	44,50 mg

(Termograma nr. 32)

33.  $Hg_5(JO_6)_2$ .

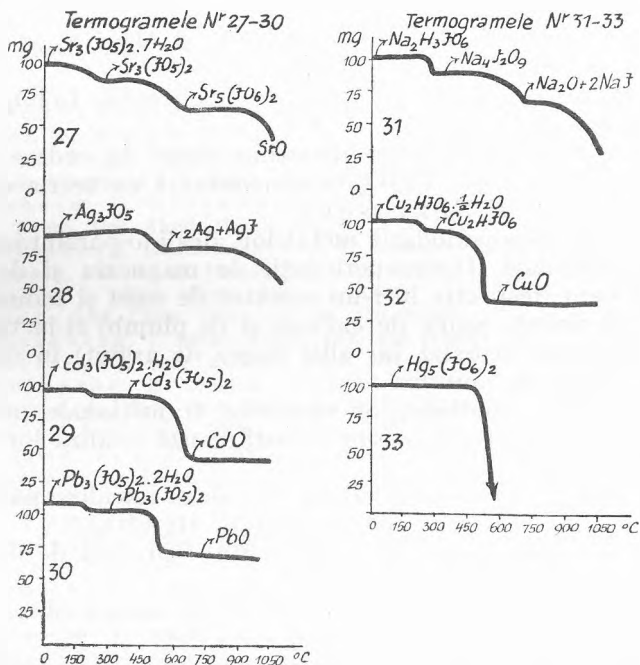
Paraperiodatul de mercur [5,15, 38] nu are pierdere din greutate pînă la  $370^\circ$ . Peste această temperatură începe să se descompună lent. Între  $510-600^\circ$  se observă o descompunere bruscă. Pînă la  $630^\circ$  produșii de calcinare se volatilizează complet.

$Hg_5(JO_6)_2$	...	cîntărit ...	103,4 mg
$630^\circ$	...	cîntărit ...	0,1 mg

(Termograma nr. 33)

*Observație.* Iodații și periodații studiați în lucrare s-au preparat după indicațiile din literatură.

Viteza încălzirii cuptorului electric folosit la analizele termogravimetrice a fost aproximativ  $10^\circ$  pe minut.



## INTERPRETAREA REZULTATELOR

1. După cum se vede din rezultatele analizelor termogravimetrice, iodații metalelor monovalente nu se comportă în mod unitar la încălzire.  $LiJO_3$  se transformă în  $Li_5JO_6$ . Iodații altor metale alcaline se transformă în ioduri, sau în amestecuri de oxizi și ioduri.

2. Termogramele iodaților metalelor bivalente tranziționale au un aspect foarte asemănător. Temperaturile de descompunere ale  $Zn(JO_3)_2$ ,  $Cd(JO_3)_2$ ,  $Mn(JO_3)_2$ ,  $Co(JO_3)_2$ ,  $Ni(JO_3)_2$  etc. nu se deosebesc mult între ele, ceea ce este și de așteptat pe baza căldurilor lor de formare.

Pe termogramele lor nu se observă puncte de inflexiune, sau părți orizontale corespunzătoare formării vreunui dimezoperiodat, sau paraperiodat, ca produs intermediar de descompunere.

3. După cum se vede din termogramele iodaților metalelor alcalino-pămîntoase, aceste combinații se transformă în paraperiodați normali.

Am constatat că stabilitatea acestor paraperiodați crește în ordinea:  $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2 < \text{Sr}_5(\text{JO}_6)_2 < \text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ , și prin piroliza lor se formează oxizi între 810—1200°.

Ordinul de stabilitate al paraperiodaților metalelor alcalino-pămîntoase l-am stabilit și printr-o altă cale, și anume prin termoliza mezo- și dimezoperiodaților respectivi.

După părerea noastră desfășurarea reacției Rammelsberg — transformarea iodatului în paraperiodat — s-ar putea produce și în cazul iodatului de rادیu.

4. La descompunerea termică a  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  și  $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  nu are loc formarea periodatului respectiv.

5. Metaperiodații metalelor alcaline — cu excepția  $\text{LiJO}_4$  — se transformă în iodați la calcinare.

Stabilitatea termică a metaperiodaților crește în ordinea:  $\text{LiJO}_4 < \text{NaJO}_4 < \text{KJO}_4 < \text{RbJO}_4 < \text{CsJO}_4$  în concordanță cu teoria de polarizare elaborată de Fajans și Nekrasov.

6. Dimezo- și mezoperiodații metalelor alcalino-pămîntoase se transformă în paraperiodați. Dimezoperiodații de magneziu și de potasiu se transformă în oxid, respectiv într-un amestec de oxid și iodură.

Unii mezoperiodați (sarea de cadmiu și de plumb) ai metalelor tranziționale se transformă în oxizi, iar alții (sarea de argint) în diferite amestecuri de produși de piroliză.

Majoritatea dimezoperiodaților metalelor tranziționale nu s-au putut obține în stare pură, unitară, și din această cauză analiza lor termogravimetrică nu s-a efectuat.

7. Au fost examinați paraperiodații metalelor alcalino-pămîntoase cît și următorii:  $\text{Cu}_2\text{HJO}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ,  $\text{Hg}_5(\text{JO}_6)_2$ .

Termoliza lor duce la formarea mai multor produși de descompunere în funcție de natura cationului.

8. În cursul examinărilor termogravimetrice nu s-a observat mărirea greutateii a probelor, ceea ce înseamnă, că iodații și, periodații nu leagă oxigen la încălzire transformîndu-se în peroxizi, sau alți produși bogați în oxigen.

Dintre radicalii acizilor periodici:  $\text{JO}_4^-$ ,  $\text{JO}_5^{-3}$ ,  $\text{J}_2\text{O}_9^{-4}$  și  $\text{JO}_6^{-5}$  cel mai stabil este probabil  $\text{JO}_6^{-5}$ , fapt care se dovedește prin obținerea lui din diferiți periodați la temperaturi înalte.

În ceea ce privește aplicarea diferiților periodați metalici, greu solubili, în analiza gravimetrică, se constată că majoritatea lor nu se obțin în stare pură, unitară, și din această cauză nu se recomandă folosirea lor pentru scopuri analitice.

## BIBLIOGRAFIE

1. A. Hessaby, P. Sonekay, C. 32, I. (1954).
2. H. Ihre, Ber. dtsh. chem. Ges. 3. 311 (1870).
3. J. Kirkpatrick, J. Amer. chem. Soc. 48. 2328 (1926).
4. C. Langlois, Ann. Chim. Phys. [3] 34. 257 (1852).
5. C. G. Lautsch, J. prakt. Chem. 100. 65 (1867).
6. C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 137. 305 (1869).
7. Magnus, Ammermüller, Pogg. Ann. 28. 514 (1833).
8. J. Barker, J. Chem. Soc. (London) 93. 15 (1908).
9. H. Wells, Am. Chem. Journ. 26. 278 (1901).
10. C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 134. 372 (1868).
11. C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 137. 309 (1869).
12. A. Kimmins, J. Chem. Soc. (London) 55, 150 (1889).
13. C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 134. 528 (1868).
14. A. Kimmins, J. Chem. Soc. (London) 51. 356 (1887).
15. C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 134. 380 (1868).
16. B. Singh, A. Singh, J. Indian Chem. Soc. 27. 150 (1950).
17. O. Procke, R. Uzel, Mikrochimica Acta III. 105 (1938).
18. Giolitti, Gazz. chim. ital. 32. II. 340 (1902).
19. P. C. Raychoudhury, J. Indian Chem. Soc. 20. 141 (1943).
20. R. K. Bahl, S. Singh, N. K. Bali, J. Indian. Chem. Soc. 20. 141 (1943).
21. H. Ihre, Of. Verjud. Syrausmat, myscat, or. 13 (1869).
22. Fernlund, Ofvers. of k Vetensk. Akad. Fohr. Nr. 7—8 (1866).
23. A. Rosenheim, O. Liebknecht, Liebigs Ann. Chem. 308. 40 (1899).
24. H. Ihre, Svens. Vet. Akad. Handl. No. 5. 12 (1873).
25. C. Rammelsberg, Jahresbericht u. d. Fortschritte. d. Chem. 1057 (1878).
26. Cleve, Svensk. Vet. Akad. Handl. No. 7. 2. (1874).
27. G. Lautsch, J. prakt. Chem. 100. 71 (1867).
28. C. Langlois, Ann. Chim. Phys. [3] 34. 459 (1852).
29. C. Rammelsberg, J. prakt. Chem. 104. 438 (1868).
30. C. Rammelsberg, Berl. Berichte Acad. 691 (1867).
31. J. R. Partington, K. Bahl, J. Chem. Soc. (London), 1086 (1934)
32. A. Kimmins, J. Chem. Soc. (London) 55. 153 (1889).
33. C. Langlois, Ann. Chim. Phys. [3] 34. 268 (1852).
34. E. Montique, C. I. 41 (1938).
35. C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 134. 524 (1868).
36. Bengieser, Ann. Chim. Phys. [1], 17. 260 (1836).
37. Magnus, Ammermüller, Pogg. Ann. 137. 325 (1869).
38. C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 134. 502 (1868).
39. R. K. Bahl, S. Singh, C. I. 183 (1941).
40. C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 124. 180, (1865).
41. J. R. Partington, K. Bahl, J. Chem. Soc. (London) 1091 (1934).
42. C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 55. 74 (1842).
43. J. Prodosh, Choudhury, J. Indian Chem. Soc. 18. 335 (1941).
44. R. K. Bahl, S. Singh, C. II. 2728 (1940).
45. A. Rosenheim, S. Loewenthal, Kolloid Z. 25. 53 (1919).
46. A. E. Hill, J. Amer. chem. Soc. 51. 2678 (1928).
47. E. Zintl, Z. anorg. allg. Chem. 245. 20 (1940).
48. M. Dratovsky, Coll. Czech. Chem. Comm. 24. 2340 (1954).
49. C. Rammelsberg, J. prakt. Chem. 103, 283 (1868).
50. F. Giolitti, Gazz. chim. ital. 32. II. 350 (1902).
51. V. Simon, C. I. 509 (1957).
52. H. Willard, J. Thompson, J. Amer. Chem. Soc. 56. 1828 (1934).
53. R. Nasenen, Suomen Kem. 28. 113 (1955), C. 6084 (1957).
54. F. Giolitti, Gazz. chim. ital. 32. II. 341 (1902).
55. J. Prodosh, Choudhury, J. Indian. Chem. Soc. 18. 342 (1941).
56. E. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 7. 509 (1900).
57. E. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 9. 803 (1902).

58. E. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **10**. 49 (1903).
59. E. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **10**. 753 (1903).
60. C. Rammeisberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **2**. 147 (1869).
61. C. Rammeisberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **1**. 131 (1868).
62. C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, New-York-London, 187, 246, 310, 396, 450, (1953).
63. T. Dupuis, C. Duval, Anal. chim. Acta, **4**. 615 (1950).
64. S. Peltier, C. Duval, Anal. chim. Acta, **1**. 3456 (1947).
65. T. Dupuis, C. Duval, Anal. chim. Acta, **2**. 105 (1948).
66. T. Dupuis, C. Duval, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **227**. 772 (1948).
67. Kurnakov, N. S. *Vvedenie v fiziko-himicheskiy analiz*. IV. iz-nie. Akad. Nauk SSSR (1940).
68. Kurnakov, N. S. Berg, D. G. Nikolaev, A. V. Rode, E. I. a., Trudi 3. sov. po eksp. miner. i petrogr. „Izd. A. N. SSSR (1940), p. 95 — 101.
69. Berg, D. G. Nikolaev, A. V. Rode, E. I. a. *Termografia*. Izd. A. N. SSSR (1944), p. 5 — 100.
70. „Trudi I-go sovesćania po termografii“. Izd. A. N. SSSR (1955).
71. Rassonskaia, I. S. „Jurn. neorg. him.“ **1**, 1284 (1956).

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ ПЕРИОДАТОВ

### (Резюме)

Изучается термогравиметрическим путем вопрос, выдвинутый школой Дюваля, образования периодатов из йодатов, а также — термолит некоторых более доступных периодатов.

а) Йодаты:  $\text{LiJO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaJO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{JO}_3$ ,  $\text{RbJO}_3$ ,  $\text{CsJO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{JO}_3)_2$ ,  $(\text{UO}_2)(\text{JO}_3)_2$ .

б) Перидаты:  $\text{LiJO}_4$ ,  $\text{NaJO}_4$ ,  $\text{KJO}_4$ ,  $\text{RbJO}_4$ ,  $\text{CsJO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_3\text{JO}_5$ ,  $\text{Cd}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{JO}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}_5(\text{JO}_6)_2$ .

На основе результатов этих измерений сделаны следующие выводы:

1. Йодаты одновалентных металлов проявляют себя неодинаково при нагревании. Так,  $\text{LiJO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  превращается в  $\text{Li}_5\text{JO}_6$ , а йодаты других щелочных металлов превращаются в йодиды или в смеси окисей и йодидов.

2. Термограммы йодатов двухвалентных переходных металлов имеют сходный вид, чего и следовало ожидать, если иметь в виду теплоты их образования. На их термограммах не наблюдается точек перегиба или горизонтальных частей, соответствующих образованию какого-либо димезоперидата или парперидата как промежуточного продукта разложения.

3. Из термограмм йодатов щелочно-земельных металлов следует, что эти соединения превращаются в нормальные парперидаты по следующему уравнению:  $5 \text{Me}(\text{JO}_3)_2 = \text{Me}(\text{JO}_6)_2 + 4 \text{J}_2 + 9 \text{O}_2$ .

Установлено, что их термическая стабильность возрастает в порядке  $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2 < \text{Sr}_5(\text{JO}_6)_2 < \text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ .

Их порядок стабильности установлен также посредством термолитза соответствующих мезо- и димезоперидатов.

4. Металперидаты щелочных металлов, за исключением  $\text{LiJO}_4$ , при прокаливании превращаются в йодаты.

Термическая стабильность металперидатов возрастает в порядке  $\text{LiJO}_4 < \text{NaJO}_4 < \text{KJO}_4 < \text{RbJO}_4 < \text{CsJO}_4$  в соответствии с поляризационной теорией, которую выдвинули Фаянс и Некрасов.

5. Димезо- и мезоперидаты щелочно-земельных металлов превращаются в парперидаты. Димезоперидаты магния и калия превращаются в окись, соответственно в смеси окиси и йодида.

6. Некоторые мезопериодаты переходных металлов ( $Cd_3(JO_5)_2$ ,  $Pb_3(JO_5)_2$ ) превращаются в окиси, а другие ( $Ag_3JO_5$ ) в различные смеси продуктов пиролиза.

Большую часть димесопериодатов переходных металлов нельзя было получить в их чистом унитарном состоянии, и по этой причине не был выполнен их термографический анализ.

7. Были исследованы парапериодаты щелочно-земельных металлов, а также и следующие:

$Cu_2HJO_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ,  $Na_2H_3JO_6$ ,  $Hg_5(JO_6)_2$ .

Их термоллиз ведет к образованию нескольких продуктов разложения в зависимости от природы катиона.

## ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DE LA FORMATION ET DE LA STABILITÉ DES PERIODATES

(Résumé)

Les auteurs ont étudié par la voie thermogravimétrique la formation des periodates à partir des iodates (étude commencée par l'école de Duval) ainsi que la thermolyse de certains periodates plus facilement accessibles. a) Iodates:  $LiJO_3 \cdot H_2O$ ,  $NaJO_3 \cdot 5H_2O$ ,  $KJO_3$ ,  $NH_4JO_3$ ,  $RbJO_3$ ,  $CsJO_3$ ,  $Mg(JO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ ,  $Ca(JO_3)_2$ ,  $Sr(JO_3)_2$ ,  $Ba(JO_3)_2$ ,  $Zn(JO_3)_2$ ,  $Cd(JO_3)_2$ ,  $Mn(JO_3)_2$ ,  $Hg(JO_3)_2$ ,  $Ni(JO_3)_2$ ,  $Co(JO_3)_2$ ,  $(UO_3)(JO_3)_2$ . b) Periodates:  $LiJO_4$ ,  $NaJO_4$ ,  $KJO_4$ ,  $RbJO_4$ ,  $CsJO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ,  $K_4J_2O_9 \cdot 9 H_2O$ ,  $Mg_2J_2O_9 \cdot 12 H_2O$ ,  $Ca_2J_2O_9 \cdot 9 H_2O$ ,  $Ba_2J_2O_9 \cdot 6 H_2O$ ,  $Sr_3(JO_5)_2 \cdot 7 H_2O$ ,  $Ag_3JO_5$ ,  $Cd_3(JO_5)_2 \cdot H_2O$ ,  $Pb_3(JO_5)_2 \cdot 2 H_2O$ ,  $Na_2H_3JO_6$ ,  $Cu_2HJO_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ,  $Hg_5(JO_6)_2$ .

Les résultats fournis par ces mesures autorisent les conclusions suivantes:

1. Les iodates des métaux monovalents n'ont pas un comportement unitaire à l'échauffement. Ainsi  $LiJO_3 \cdot H_2O$  se transforme en  $Li_5JO_6$ , et les iodates d'autres métaux alcalins se transforment en iodures ou en mélanges d'oxydes et de iodures.

2. Les thermogrammes des iodates des métaux bivalents transitionnels ont un aspect analogue, ce que laissent prévoir leurs chaleurs de transformation. Leurs thermogrammes ne présentent pas de points d'inflexion, ni de parties horizontales correspondant à la formation d'un dimésoperiodate, ou d'un paraperiodate comme produit intermédiaire de décomposition.

3. Des thermogrammes des iodates de métaux alcalino-terreux il ressort que ces combinaisons se transforment en paraperiodates normaux suivant l'équation:  $5 Me^{II} (JO_3)_2 = Me^{II}_5 (JO_6)_2 + 4 J_2 + 9 O_2$ .

On a constaté que leur stabilité thermique croît dans l'ordre:  $Ca_5(JO_6)_2 < Sr_5(JO_6)_2 < Ba_5(JO_6)_2$ .

L'ordre de stabilité a été établi aussi par la thermolyse des méso- et dimésoperiodates respectifs.

4. Les métaperiodates des métaux alcalins — à l'exception de  $LiJO_4$  — se transforment en iodates par la calcination.

La stabilité thermique des métaperiodates croît dans l'ordre:  $LiJO_4 < NaJO_4 < KJO_4 < RbJO_4 < CsJO_4$  en concordance avec la théorie de polarisation élaborée par Fajans et Nécrassov.

5. Les diméso- et mésoperiodates des métaux alcalino-terreux se transforment en paraperiodates. Les dimésoperiodates de magnésium et de potassium se transforment respectivement en oxyde ou en un mélange d'oxyde et de iodure.

6. Certains mésoperiodates de métaux transitionnels ( $Cd_3JO_5$ ),  $Pb_3(JO_5)_2$  se transforment en oxydes, et d'autres ( $Ag_3JO_5$ ) en divers mélanges de produits de pyrolyse.

La plupart des dimésoperiodates des métaux transitionnels n'ont pas pu être obtenus à l'état pur et unitaire, et c'est pourquoi l'on n'a pas effectué leur analyse thermogravimétrique.

7. Ont été examinés les paraperiodates des métaux alcalino-terreux ainsi que les suivants:  $Cu_2HJO_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ,  $Na_2H_3JO_6$ ,  $Hg_5(JO_6)_2$ .

Leur thermolyse mène à la formation de plusieurs produits de décomposition selon la nature du cation.



# DETERMINAREA SPECTRULUI DE ABSORBȚIE ÎN ULTRAVIOLET AL COMPLEXULUI $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$

de

I. CĂDARIU, G. NIAC și L. ONICIU

*Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie din 2 martie 1962*

## INTRODUCERE

Se știe că reacția de reducere a ionului  $\text{Fe}^{3+}$  cu tiosulfat decurge prin intermediul unui complex intens colorat, avînd formula  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$ . Determinarea spectrului de absorbție al acestui complex comportă oarecare greutate din cauza instabilității lui, deoarece el se descompune destul de repede, trecînd în  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  și  $\text{Fe}^{2+}$ .

Problema poate fi abordată în principiu pe două căi, dintre care una impune menținerea constantă a concentrației complexului în tot timpul determinărilor, prin metoda curentului continuu, iar a doua urmărește în timp reacția la diferite lungimi de undă și raportează extincția la același timp, cînd concentrația complexului este aceeași. Metoda curentului continuu permite o înregistrare continuă a spectrului de absorbție, dar reclamă o aparatură mai complicată și un consum mai mare de reactivi. Urmărirea în timp a reacției necesită o cantitate mai redusă de reactiv, și în cazul cînd se înregistrează grafic este relativ simplă. Totodată, se pot obține informații și asupra cineticii de reacție.

Spectrul de absorbție al complexului a fost determinat numai în vizibil, de către F. M. Page (1) prin metoda curentului continuu. Același autor a calculat și valorile de 120 și 140 pentru coeficientul de extincție  $\beta'$  la 5893 și 5461 Å, atît prin metoda curentului continuu, cît și dintr-o curbă cinetică determinată punct cu punct, cu ajutorul unui colorimetru fotoelectric. G. Mahapatra, C. Nanda și D. Patnaik [3], lucrînd prin extrapolarea curbei cinetice, determinată punct cu punct, găsesc la 5000 Å pentru coeficientul de extincție valoarea de cca. 500. Ținînd cont de curba de absorbție determinată de Page (l.c.) există o neconcordanță pronunțată între valorile coeficienților de extincție determinate în cele două lucrări. Astfel, din curba lui Page ar rezulta la 5000 Å un coeficient de extincție de cca. 150, de 3 ori mai mic decît cel indicat de cercetătorii indieni



Intrucît alura curbei de absorbție dată de Page este corectă, după cum rezultă și din cercetări efectuate în laboratorul nostru, este probabil că s-a strecurat o eroare în calculul lui  $\beta'$ , fie la unul, fie la ceilalți cercetători.

Pînă azi, literatura de specialitate nu consemnează studii asupra complexului în ultraviolet. De aceea, în lucrarea de față ne-am propus trasarea curbei de absorbție a complexului  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$  în acest domeniu spectral.

#### PARTE EXPERIMENTALĂ

Determinarea curbei de absorbție s-a efectuat cu un monocromator Zeiss echipat cu lampă de hidrogen de 30w, celulă fotoelectrică tip MQVS și electrometru monofilar Wulf. Derivațiile electrometrului s-au înregistrat în timp pe un film fotografic antrenat de un mecanism de ceasornic.

Intrucît în extremul violet - și cu atât mai mult în ultraviolet - se face simțită și absorbția proprie a ionului  $\text{Fe}^{3+}$  și în mai mică măsură a produșilor de reacție, s-a lucrat cu un exces mare de tiosulfat, pentru a reduce disocierea complexului și s-a extrapolat la timpul  $t = 0$  (cînd produșii de reacție lipsesc). S-a lucrat cu cuve de cuarț, avînd grosimea de 0,5 cm, în care se găseau 5 ml din soluția 0,1 M de tiosulfat alcalin. Acestei soluții i se adăugau, în timp de 1 secundă, cu micropipeta, 0,5 ml dintr-o soluție 0,003 M de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  acidulată cu  $\text{HClO}_4$  (0,7 moli de acid la 1 mol perclorat). Cuva era introdusă într-un bloc de aluminiu prin care circula apa de la un termostat, pentru menținerea constantă a temperaturii ( $21^\circ \text{C}$ ) în cursul reacției. Un termometru gradat în  $1/10^\circ$  introdus în bloc indica temperatura de lucru. Timpul a fost reperat întrerupînd în mod periodic becul de iluminare al electrometrului cu ajutorul unui metronom prevăzut cu contacte electrice și etalonat cu un cronometru.

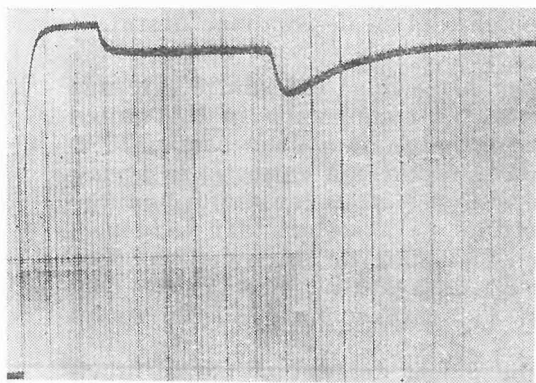


Fig. 1.  $\lambda = 4187 \text{ \AA}$

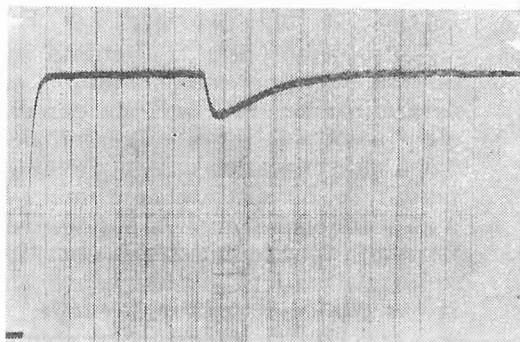


Fig. 2.  $\lambda = 4005 \text{ \AA}$

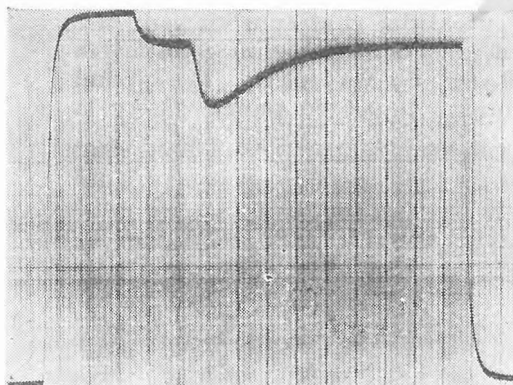


Fig. 3.  $\lambda = 3847 \text{ \AA}$

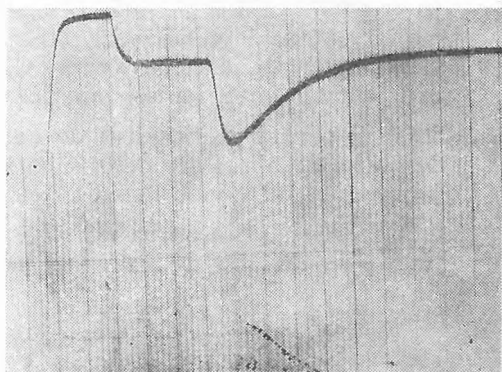


Fig. 4.  $\lambda = 3780 \text{ \AA}$

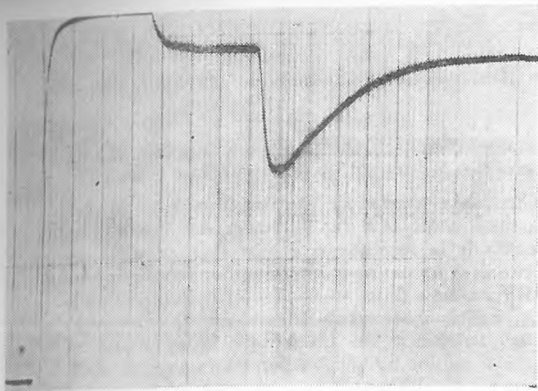


Fig. 5.  $\lambda = 3584 \text{ \AA}$

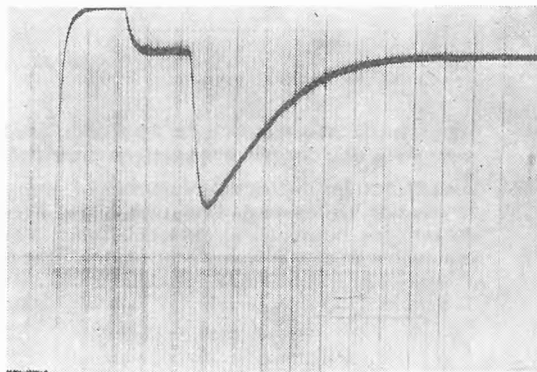


Fig. 6.  $\lambda = 3475 \text{ \AA}$

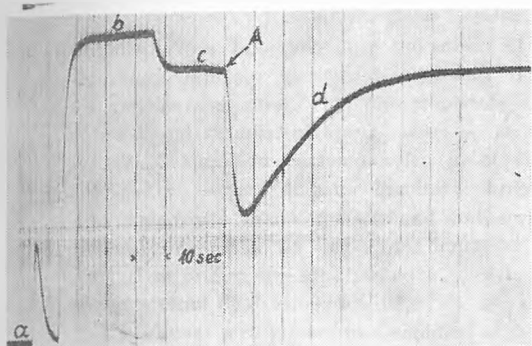


Fig. 7.  $\lambda = 3375 \text{ \AA}$

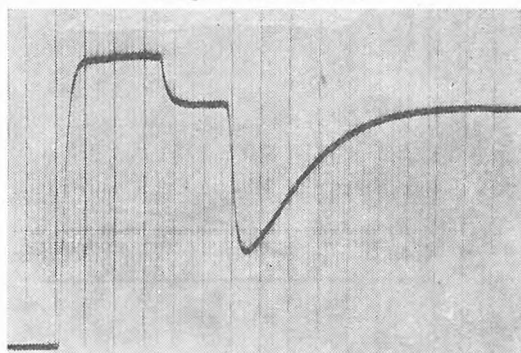


Fig. 8.  $\lambda = 3262 \text{ \AA}$

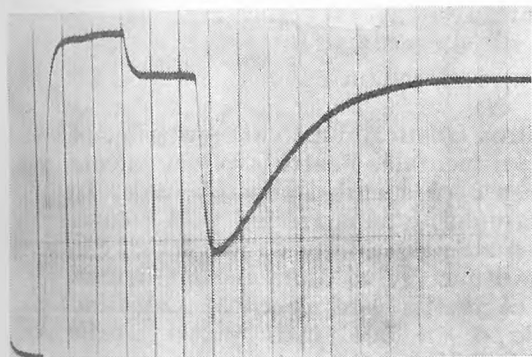


Fig. 9.  $\lambda = 3162 \text{ \AA}$

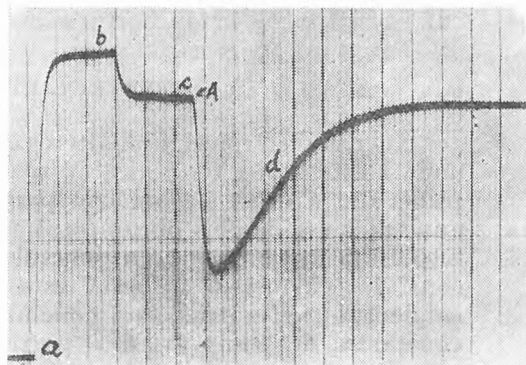


Fig. 10.  $\lambda = 3072 \text{ \AA}$

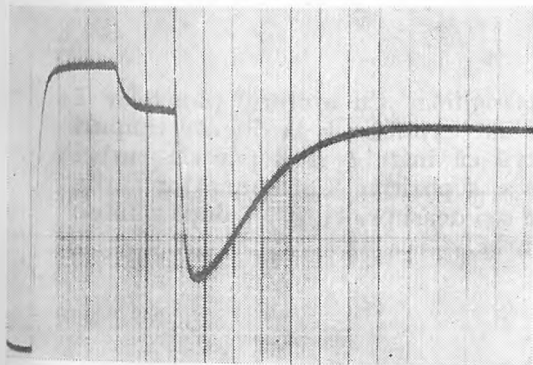


Fig. 11.  $\lambda = 2988 \text{ \AA}$

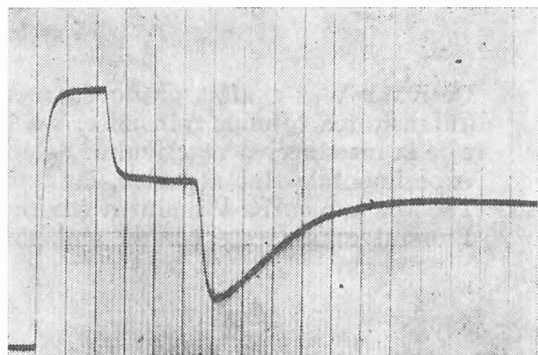
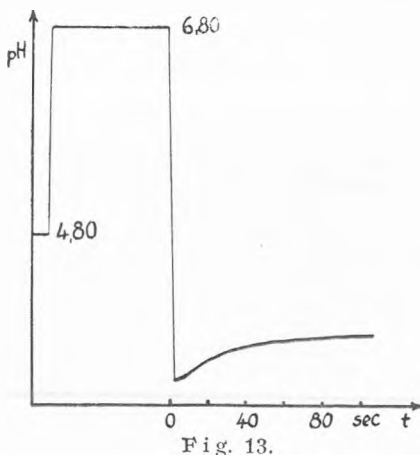


Fig. 12.  $\lambda = 3584 \text{ \AA}$

Înregistrările s-au efectuat în două serii, pentru a verifica reproductibilitatea. Figurile 1-12 reprezintă una din cele două serii de înregistrări cinetice la lungimi de undă cuprinse între 2820 și 4187 Å. În abscisă figurează timpul, liniile verticale echidistante marcând intervale de câte 10 secunde. Ordonata dă intensitatea luminii transmise. Palierul *a* (fig. 7) corespunde la curentul de zero (de întuneric) al electrometrului; *b* corespunde la iluminarea celei fără cuvă; *c* la iluminarea celei cu cuvă conținând soluția de tiosulfat; ramura *d* înfățișează variația intensității transmise după adaosul soluției ferice. (Punctul A indică momentul introducerii reactivului:  $t = 0$ ). Diferența de intensitate ( $b - c$ ) nu se datorează ionilor  $S_2O_3^{2-}$ , ci pereților cuvei și apei. În consecință diferența ( $c - a$ ) este o măsură a intensității  $I_0$ , iar diferențele ( $d_i - a$ ) a lui  $I$ . Saltul de la un palier la altul este încurbat din cauza inerției electrometrului.



De asemenea s-a înregistrat și variația de pH, în aceleași condiții, cu ajutorul unui pH-metru electronic MV 11 Clamann-Grahmert, cu electrodă de sticlă. Drept instrument înregistrator s-a folosit un galvanometru cu bandă Zeiss, cu rezistență interioară mică și inerție de cca. 0,2 sec. Imaginea bandei s-a proiectat, printr-un microscop pe film fotografic, ca și la înregistrările fotometrice. Curba obținută este redată în fig. 13. Indicațiile de 4,80, respectiv 6,80 unități de pH servesc la etalonarea ordonatei. S-a lucrat, și aici, la temperatură constantă, soluția aflându-se într-un vas de sticlă cu pereți dubli, prin care circula apa de la termostat. Agitarea s-a realizat prin barbotare de gaz metan, trecut peste cărbune activ și termostatat.

#### INTERPRETAREA REZULTATELOR

Inerția electrometrului alterează curba cinetică, după cum arată fig. 14 unde  $I$  este curba teroretică,  $V$  cea experimentală. Pentru a putea calcula prima din a doua s-a analizat porțiunea  $a-b$  a curbei experimentale. În punctul  $a$  s-a deschis obturatorul aparatului, lumina trecând prin soluția încoloră a tiosulfatului. În punctul  $c$  s-a adăugat soluția de ioni ferici. S-a constatat că mersul curbei  $V$  este logaritmic, având alura încărcării unui condensator. S-a tras deci concluzia că inerția este electrică. Calculând constanta de timp  $\tau$  din porțiunile  $a-b$  ale mai multor curbe experimentale s-a găsit valoarea medie de 0,51 sec. Cu aceasta s-au calculat punctele curbei  $I$  din cele ale curbei  $V$  după formula :

$$I = V + \tau \frac{dV}{dt}$$

Derivata  $V'$  s-a aflat grafic cu metoda oglinzii. Cu ajutorul punctelor  $I$  (intensitatea luminii transmise) s-a calculat extincția  $E$  la diferite timpuri  $t$  de la întroducerea reactivului. Se observă că între  $b$  și  $c$  pantele curbei experimentale sînt negative, iar între  $c$  și  $d$  pozitive. Corespunzător curba  $I$  se află sub curba  $V$  înaintea minimumului  $c$  și deasupra curbei  $V$  după minim. Punctul minim este comun ambelor curbe.

Extincția  $E_0$  la timpul zero s-a obținut prin extrapolarea dreptei  $\log E$   $-t$ , dat fiind că în aceste condiții reacția are ordinul 1. Fig. 15 arată o astfel de linearizare pentru curba din fig. 7. Punctele încercuite corespund

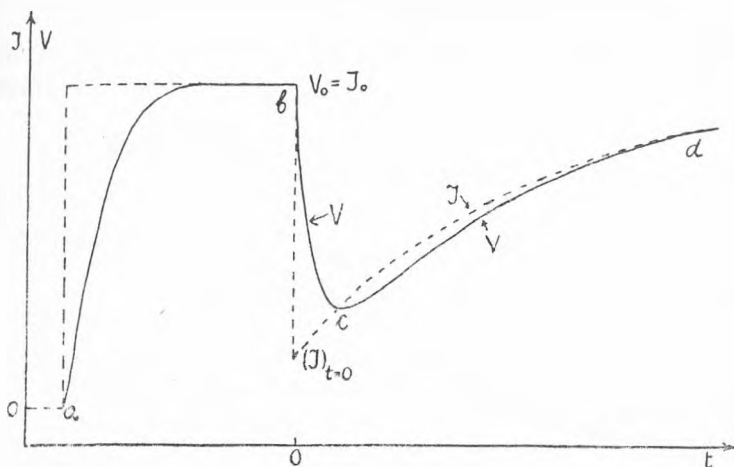


Fig. 14.

porțiunii de curbă experimentală dinaintea minimumului și fără corecție s-ar fi situat foarte departe de dreaptă.

Pe baza valorilor  $\log E_0$ , obținute linearizând curbele din fig. 1–12, s-a stabilit spectrul de absorbție în U. V. al soluției (fig. 16, curba I).

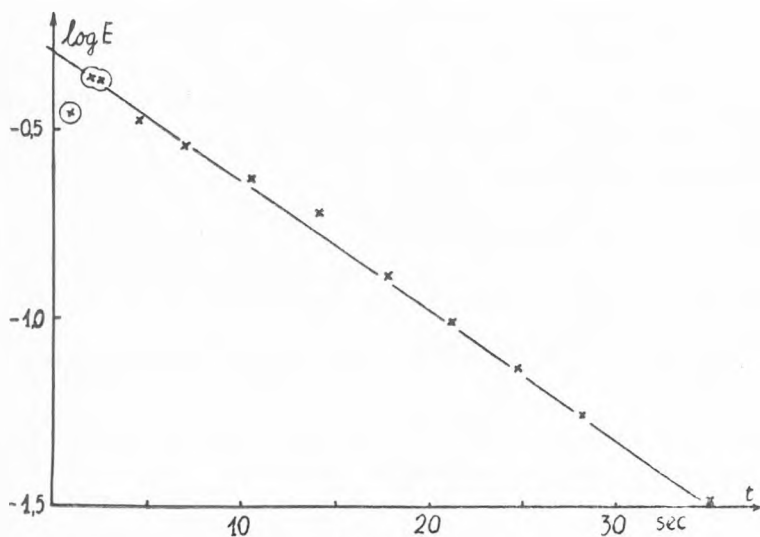


Fig. 15.

Pentru calculul coeficienților de extincție mai trebuie cunoscută concentrația complexului și adusă o corecție, privind absorbția fierului neangajat.

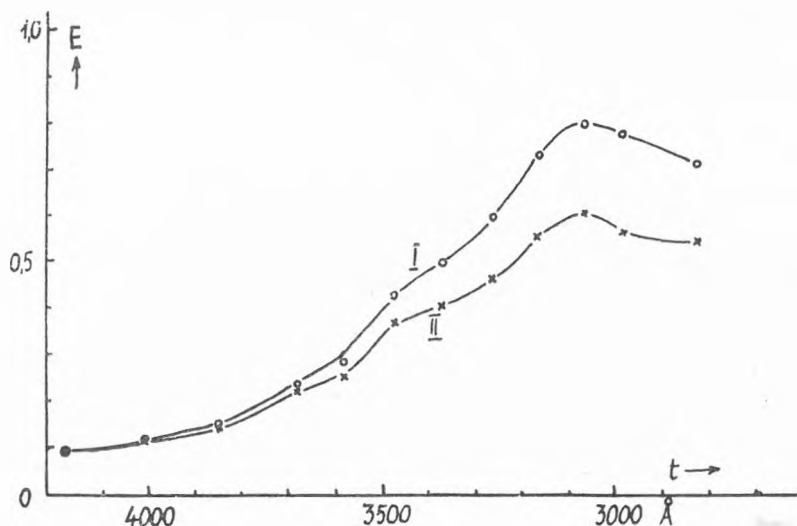
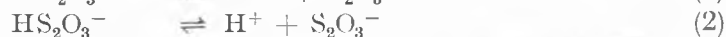
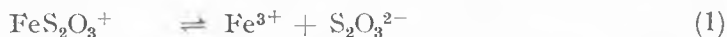


Fig. 16.

Concentrația complexului s-a calculat ținând cont de echilibrul:



Dacă se notează cu paranteze drepte concentrațiile de echilibru, iar cu  $a$  și  $b$  concentrația totală (analitică) a tiosulfatului, respectiv a sării de fier, atunci, conform echilibrului (1)

$$[\text{FeS}_2\text{O}_3^+] = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{K_c} \quad (4)$$

Pe de altă parte  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$  intră și în echilibrul (2):

$$[\text{HS}_2\text{O}_3^-] = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{H}^+]}{K_a} = a - [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - [\text{FeS}_2\text{O}_3^{2+}] \quad (5)$$

Întrucât însă  $a$  este de cca. 200 ori mai mare decât  $[\text{FeS}_2\text{O}_3^+]$ , pe aceasta din urmă o putem neglija în diferență. Astfel:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{a \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (6)$$

Concentrația  $[\text{Fe}^{3+}]$  la rândul ei intră în echilibrul (3) de unde, poate fi calculată :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{H}^+] \{b - [\text{FeS}_2\text{O}_3^+]\}}{[\text{H}^+] + K_h} \quad (7)$$

dacă prin  $K_h$  notăm constanta de hidroliză a fierului.  
Înlocuind valorile obținute în (4),

$$[\text{FeS}_2\text{O}_3^+] = \frac{[\text{H}^+] \{b - [\text{FeS}_2\text{O}_3^+]\} a \cdot K_a}{\{[\text{H}^+] + K_h\} \{[\text{H}^+] + K_a\} K_c} \quad (8)$$

de unde :

$$[\text{FeS}_2\text{O}_3^+] = \frac{b \cdot a \cdot K_a}{K_c \left\{ [\text{H}^+] + K_h + K_a + \frac{K_h K_a}{[\text{H}^+]} \right\} + a \cdot K_a} \quad (9)$$

Concentrațiile analitice ale sării ferice și tiosulfatului sînt  $6,0 \cdot 10^{-4}$  respectiv  $8,0 \cdot 10^{-2}$  M. La forța ionică de cca. 0,12, la care s-a lucrat,  $K_c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_a = 4,0 \cdot 10^{-2}$ , iar  $K_h = 2,0 \cdot 10^{-3}$  [2]. Activitatea ionilor de hidrogen s-a calculat din  $\text{pH}_0$ , obținut prin extrapolarea la  $t = 0$  a curbei 13. Rezultă  $a_{\text{H}^+} = 4,57 \cdot 10^{-4}$ . Luînd valoarea 0,8 pentru factorul de activitate mediu, concentrația ionilor de hidrogen devine  $5,7 \cdot 10^{-4}$ . Înlocuind toate valorile de mai sus în (9), se obține  $[\text{FeS}_2\text{O}_3^+] = 3,82 \cdot 10^{-4}$ . Fierul neangajat are deci concentrația  $2,18 \cdot 10^{-4}$ . Pentru acest fier neangajat complex s-au făcut corecții din determinări spectrofotometrice efectuate în condiții similare (aceleași pH și concentrație apropiată) cu înregistrările cinetice, numai în absența tiosulfatului. Curba corectată este indicată prin II în fig. 16.

Coeficientul de extincție  $\beta'$  la cîteva lungimi de undă este redat în tabelul 1.

Compararea lui  $\beta'$ , pe baza curbei de absorbție în vizibil, cu care se suprapune și curba noastră pe o mică porțiune, cu datele obținute de Page [1. c.] și Mahapatra, Nanda și Patnaik [1. c.] arată că valorile obținute de noi sînt apropiate de cele ale cercetătorilor indieni. Forma curbei de absorbție în ultraviolet a complexului feritiosulfuric este asemănătoare cu curbele celorlalți complecși ai fierului trivalent [4].

Tabelul 1

$\lambda$ în Å	Coeficientul molar de extincție $\beta'$
3072	3260
3162	2980
3262	2480
3373	2170
3475	1920
3584	1310
3780	1125
3847	721
4005	567
4187	452

## BIBLIOGRAFIE

1. Page, F. M., „Trans. Faraday Soc.” **49**, 635, 1953.
2. Page, F. M., „Trans. Faraday Soc.” **50**, 120, 1954.
3. Mahapatra, G., Nanda, C. și Patnaik, D., „J. Indian Chem. Soc.” **34**, 457, 1957, („C. A.” **52**, 2507 h, 1958).
4. Kiss, A., Abraham, J., Hegedűs, I., „Z. anorg Chem.” **244**, 98 (1940)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТЕ  
КОМПЛЕКСА  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$   
(Резюме)

Восстановление иона  $\text{Fe}^{3+}$  тиосульфатом совершается при посредстве неустойчивого комплекса яркофиолетового цвета, формула которого является  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$ . Кривая оптической плотности была определена в видимой области Пейжем. Помимо этого, индийские исследователи определили молярное значение оптической плотности в 5000 Å. Кривая поглощения не изучалась за пределами 4000 Å. Существует также несоответствие между значениями оптических плотностей, найденными вышеуказанными авторами. Предметом нашей работы является определение кривой плотности комплекса в ультрафиолете. Работы проводились с помощью универсального спектрофотометра Цейсса с водородной лампой, фотозлементом и одннитным электрометром. Отклонения электрометра заносились на фотографическую пленку, приводимую в движение часовым механизмом. Записывались изменения во времени света, не поглощенного растворами 0,08 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 0,0006 M  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ . Реакция имела место в кюветках в 0,5 см, в которые было добавлено 0,5 мл раствора 0,003 M  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  к 2 мл раствора 0,1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В тех же условиях было зарегистрировано изменение pH электронным pH-метром MV 11 Clamann-Grahnert'a со стеклянным электродом.

После линеаризации были экстраполированы оптические плотности к нулевому времени и, принимая во внимание существующие равновесия между ионами  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}_2\text{O}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  и  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$ , была вычислена концентрация последнего в момент  $t=0$ . Далее, вычтя из значения оптической плотности, найденного путем экстраполяции, часть, обязанную некомпбинированному железу, были вычислены значения оптических плотностей в случае 12 длин волн в пределах 4180—2820 Å. Кривая отличается возрастающим характером, стремясь к максимуму примерно при 3000 Å. Значения оптических плотностей согласуются (в ультрафиолетовой зоне, где их можно сравнить) с таковыми, найденными индийскими исследователями, однако они примерно в 3 раза превышают результаты определения Пейжа.

DÉTERMINATION DU SPECTRE D'ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET  
DU COMPLEXE  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$

(Résumé)

La réduction de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  par le thiosulfate se produit par l'intermédiaire d'un complexe instable, intensément coloré en violet, dont la formule vérifiée est  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$ . La courbe d'extinction de ce complexe a été déterminée pour le domaine visible par Page. En outre, des chercheurs indiens ont déterminé la valeur du coefficient molaire d'extinction à 5000 Å. La courbe d'absorption n'a pas été étudiée au delà de 4000 Å; il existe aussi des discordances entre les valeurs des coefficients d'extinction trouvées par les chercheurs ci-dessus. Les auteurs du présent travail se sont proposé de déterminer la courbe d'extinction du complexe dans l'ultra-violet. Ils ont utilisé un spectrophotomètre universel Zeiss, à lampe d'hydrogène, cellule photoélectrique et électromètre monofilaire. Les déviations de l'électromètre ont été enregistrées sur un film photographique mû par un mécanisme d'horlogerie. On a enregistré les variations dans le temps de la lumière transmise par des mixtures de concentration 0,08 M en  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et 0,0006 M en  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ . La réaction a été effectuée dans des cuves de 0,5 cm, où l'on ajoute 0,5 ml de solution 0,003 M de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  2 ml de solution 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . On a enregistré aussi dans les mêmes conditions la variation du pH avec un pH-mètre électronique MV 11 Clamann-Grahnert à électrodes de verre.

Après linéarisation on a extrapolé les extinctions au temps zéro et, en tenant compte des équilibres établis entre les ions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}_2\text{O}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  et  $\text{FeS}_2\text{O}_3^+$ , on a calculé la concentration de ce dernier au moment initial. Puis, en défalquant la contribution du fer non engagé, on a calculé les coefficients d'extinction pour 12 longueurs d'onde, comprises entre 4180 et 2820 Å. La courbe a une allure croissante, tendant à un maximum vers 3000 Å. Les valeurs des coefficients d'extinction concordent (dans le proche ultra-violet on peut les comparer) avec les coefficients trouvés par les chercheurs indiens, mais ils sont environ 3 fois plus grands que les résultats des déterminations de Page.

## CONTRIBUȚII LA STUDIUL COMPORTĂRII REINECKAȚILOR GREU SOLUBILI (I)

Determinarea solubilității reineckatului de argint pe cale electrometrică

de

C. LIIEANU și G. BODA

*Lucrare prezentată în ședința de comunicări a Facultății de Chimie, din 21 decembrie 1962*

Este cunoscută proprietatea pe care o are sarea Reinecke  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  de a forma compuși greu solubili, colorați și având o compoziție bine definită, cu o serie de metale neferoase. Acești compuși sînt întrebuițați cu succes la dozarea metalelor respective, fapt ce justifică interesul deosebit de care se bucură mai ales în ultima vreme.

I. L. B a g b a n l i și colaboratorii [1, 2] au fost cei dintîi care au întreprins un studiu sistematic asupra reineckaților de  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Tl}^I$ ,  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Pb}^{II}$ ,  $\text{Bi}^{III}$ ,  $\text{Au}^I$ ,  $\text{Hg}^{II}$ ,  $\text{Cd}^{II}$ , elaborînd totodată și majoritatea metodelor analitice de dozare, bazate pe precipitarea acestor metale sub formă de reineckați metalici greu solubili.

Deoarece datele din literatură referitoare la solubilitatea reineckatului de argint,  $\text{AgR}$  (unde  $\text{R}^- = [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ ) sînt foarte diferite, în prezenta lucrare s-a studiat solubilitatea acestuia, folosind metoda electrometrică.

Avînd în vedere pe de o parte analogia formală ce există între halogenurile și reineckatul de argint și pe de altă parte rezultatele bune ce se obțin la determinarea — pe cale electrometrică — a solubilității halogenurilor de argint, ne-am propus utilizarea acestei metode și la determinarea solubilității, respectiv produsului de activitate al reineckatului de argint. Totodată se ivea posibilitatea verificării datelor existente în acest sens în literatura de specialitate, date pe care — cum s-a mai amintit — le considerăm neconcordante. Astfel I. L. B a g b a n l i [2], evaporînd apa dintr-o soluție saturată de  $\text{AgR}$  găsește că la  $20^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{AgR}} = 1,58 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ , respectiv  $P_{\text{AgR}} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ , unde s-a notat cu C solubilitatea iar cu P produsul de solubilitate. Mai tîrziu folosind metoda izotopilor radioactivi I. L. B a g b a n l i găsește în aceleași condiții de temperatură  $C_{\text{AgR}} = 2,34 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ,



respectiv  $P_{AgR} = 5,5 \cdot 10^{-10}$  [3], iar V. N. Podceainova [4] prin aceeași metodă găsește  $C_{AgR} = 1,71 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{l}$  respectiv  $P_{AgR} = 2,92 \cdot 10^{-14}$ .

Produsul de solubilitate al reineckatului de argint s-a determinat din măsurători de forță electromotoare a pilei de concentrație realizată după următoarea schemă :



unde concentrația  $c$  a nitratului de argint, respectiv a sării Reinecke variază între limitele  $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{l}$ . Ca punte electrolică s-a folosit un sifon de agar-agar în soluție saturată de  $\text{KNO}_3$ . Forța electromotoare a unei asemenea pile de concentrație este dată de expresia :

$$E = 0,0587 \log \frac{a_{Ag^+} \cdot a_{R^-}}{P_{a,AgR}} ; t = 23^\circ\text{C} \quad (1)$$

unde  $P_{a,AgR}$  reprezintă produsul de activitate al reineckatului de argint și care în acest caz se poate confunda cu produsul de solubilitate  $P_{AgR}$ . Calculul produsului de activitate  $P_{a,AgR}$  necesită cunoașterea factorilor de activitate  $f_{Ag^+}$ ,  $f_{R^-}$  sau măcar a factorului de activitate mediu  $f_{\pm}$  al electroliților. În lipsa acestora se preferă metoda extrapolării grafice a ecuației :

$$E - 0,1174 \log c = 0,1174 \log f_{\pm} - 0,0587 \log P_a ; t = 23^\circ\text{C} \quad (2)$$

unde  $f_{\pm}$  reprezintă factorul de activitate mediu al soluției de  $\text{NH}_4\text{R}$ , considerat egal cu cel al unei soluții de  $\text{AgNO}_3$ , având aceleași concentrații.

În lucrarea de față am făcut apel la amîndouă variantele.

Pe baza ecuației (1) s-a calculat  $P_a$ , în presupunerea că factorul de activitate mediu  $f_{\pm}$  al soluției  $\text{NH}_4\text{R}$  este egal cu cel al unei soluții de  $\text{NH}_4\text{I}$ , de aceeași concentrație. Această presupunere ne-a fost dictată de lipsa datelor referitoare la factorul de activitate mediu al soluțiilor de  $\text{NH}_4\text{R}$ .

#### PARTEA EXPERIMENTALĂ

a) Sarea Reinecke s-a preparat după metoda descrisă de H. D. Dakin [5], prin topirea  $\text{NH}_4\text{SCN}$  cu  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , la temperatura de  $160^\circ\text{C}$ . Produsul obținut s-a purificat prin recristalizări repetate. Pentru verificarea purității s-a dozat cromul, găsindu-se  $14,74\%$  Cr, față de valoarea calculată :  $14,67\%$  Cr.

(b) Reineckatul de argint s-a obținut printr-o reacție de dublu schimb : unei soluții  $0,1\text{ N}$  de  $\text{AgNO}_3$  — încălzită la  $55^\circ\text{C}$  și acidulată în prealabil cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , astfel încît aciditatea finală a soluției, după precipitarea reineckatului de argint, să fie  $0,5 - 1\text{ N}$  în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — i s-a adăugat, în mic exces, sub agitare, în picături, o soluție de  $2,5\%$  sare Reinecke, proaspăt preparată, filtrată și încălzită la  $55^\circ\text{C}$ . Soluția, conținând pre-

cipitul de AgR s-a ținut 30 minute pe baie de apă la temperatura de 50 °C, după care s-a lăsat să se răcească la temperatura camerei și s-a centrifugat. În eprubeta de centrifugă s-a efectuat spălarea de 5 ori, cu apă a precipitatului, după care s-a uscat la întuneric, în aer. Pentru verificarea compoziției reineckatului de argint s-a dozat conținutul de  $\text{NH}_3$  și Ag, găsindu-se pentru primul 8,09%, iar pentru cel de-al doilea 25,39%, față de 7,98% și respectiv 25,31%, cât reprezintă valorile calculate. Pentru fiecare serie de determinări reineckatul de argint s-a preparat proaspăt, în condiții perfect identice cu cele descrise mai sus.

c) Electrodele de argint, folosite la măsurători erau confecționate dintr-o sîrmă de argint chimic pur, sudată în tub de sticlă. Înainte de utilizare se supuneau următorului tratament: se clorurau prin electroliză timp de câteva minute, cu o densitate de curent de 2 mA/cm<sup>2</sup> într-o soluție 1 N de HCl, apoi s-au hidrogenat tot prin electroliză cu aceeași densitate de curent, într-o soluție 1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La sfîrșit s-au spălat intensiv cu apă distilată.

d) Forța electromotoare a pilelor de concentrație, realizate prin asocierea electrodei de argint de specia I cu cea de argint de specia II—Ag|AgR, NH<sub>4</sub>R (c)— s-a măsurat cu un potențiomtru electronic E.R.Sz.A. avînd o precizie de ±2mV.

Menționăm că, pentru a atinge regimul de echilibru de saturație a reineckatului de argint în soluția de sare Reinecke — de o anumită concentrație — amestecul acestora se supunea unei agitări timp de 4—6 ore.

De asemenea trebuie să menționăm și faptul că potențialul electrodei de specia II se stabilește relativ lent, fiind necesare cca 30—60 minute pentru ca acesta să devină practic constant.

Din numeroasele măsurători efectuate prezentăm două serii (tabelul 1 și 2). Tabelele conțin, între altele, exponenții de solubilitate — logP<sub>a</sub>, produsele de activitate P<sub>a</sub>, precum și valorile medii ale solubilității C, calculate toate cu ajutorul ecuației (1). De asemenea în tabele figurează și mărimile E- 0,1174 log c, și  $\sqrt{c}$ , necesare metodei grafice.

Tabelul nr. 1

t = 23 °C

$\frac{\text{mol}}{c \cdot l}$	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	
$\sqrt{c}$	0,0707	0,1	0,1414	0,173	0,2236	
E mV	388	422	454	477	502	
E — 0,1174 log c	0,6581	0,6568	0,6535	0,6558	0,6547	
— log f <sub>±AgNO<sub>3</sub></sub>	0,03386	0,0477	0,067	0,082	0,104	Media
— log f <sub>±NH<sub>4</sub>I</sub>	0,0375	0,0509	0,0674	0,0790	0,0947	
— log P <sub>a</sub>	11,2832	11,2876	11,2666	11,3328	11,3526	11,3046
P <sub>a</sub> · 10 <sup>12</sup>	5,21	5,16	5,41	4,65	4,44	5,0
C · 10 <sup>6</sup> $\frac{\text{mol}}{l}$						2,2

Tabelul nr. 2

t = 23°C

$c \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	
E mV	385	419	449	473	496	Media
E - 0,1174 log c	0,6551	0,6538	0,6484	0,6518	0,6487	
- log P <sub>a</sub>	11,2321	11,2364	11,1815	11,2646	11,2504	11,2330
P <sub>a</sub> · 10 <sup>12</sup>	5,86	5,80	6,58	5,44	5,62	5,8 <sub>8</sub>
C · 10 <sup>6</sup> $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$						2,4

În fig. 1 s-a reprezentat diferența E - 0,1174 log c în funcție de  $\sqrt{c}$ , în vederea extrapolării la c=0.

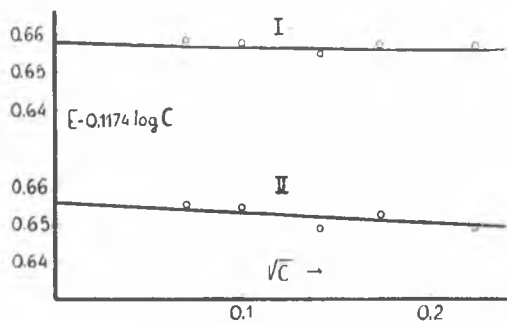


Fig. 1.

Valoarea diferenței extrapolată la c=0 este

$$E - 0,1174 \log c |_{c=0} = 0,657$$

în cazul primei serii de măsurători : dreapta I (tab.1) și respectiv

$|E - 0,1174 \log c |_{c=0} = 0,656$  pentru a doua serie: dreapta II (tab. 2).

Introducând aceste valori în ecuația (2) se obține, în primul caz

$$\log P'_a = - \frac{0,657}{0,0587} = - 11,1925$$

și

$$P'_a = 6,4 \cdot 10^{-12}$$

iar în cazul al doilea.

$$\log P''_a = - \frac{0,656}{0,0587} = - 11,1754$$

și

$$P''_a = 6,7 \cdot 10^{-12}$$

Deci pentru produsul de activitate prin metoda grafică obținem valoarea medie de :

$$P_a = 6,5 \cdot 10^{-12}$$

căreia îi corespunde o solubilitate de

$$C = 2,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

## CONCLUZII

După cum reiese din măsurătorile experimentale, oricît de atent se reproduc condițiile de lucru, valoarea forței electromotoare nu se reproduce cu o diferență mai mică decît 5—6 mV. De altfel, la aceleași concluzii duc și alte rezultate, reprezentate aci.

Reproductibilitatea mai scăzută în acest caz, decît în cazul halogenurilor de argint, s-ar putea explica atît printr-o slabă descompunere a anionului complex (apariția ionilor de  $\text{SCN}^-$ ) cît și prin imposibilitatea obținerii de fiecare dată a unui precipitat de aceeași curbă granulometrică.

Probabil tot acestei cauze i-se datorește și stabilirea înceată a potențialului la electroda de specia a doua.

În concluzie valoarea de mai sus — obținută pentru solubilitatea reineckatului de argint — trebuie privită cu o oarecare rezervă, și verificată și prin alte metode.

*Intrat în redacție la 1 oct. 1961.*

## BIBLIOGRAFIE

1. I. L. Bagbanli, „Izv. AN Azerb. SSR” 1952, nr. 1, 35.
2. I. L. Bagbanli, „Dokl. AN Azerb. SSR” 12, 459 (1956).
3. I. L. Bagbanli, M. M. Mamedkulieva, „Azerb. Him. J.” 1959, nr. 4, 105.
4. V. N. Podceainova, „J. Analit. Him.” 13, 193 (1958).
5. H. D. Dakin, „Organic Syntheses” 15, 74 (1935).

## К ИЗУЧЕНИЮ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ РЕЙНЕКЕАТОВ (I)

*Определение растворимости рейнекеата серебра электрометрическим путем*

(Резюме)

Настоящая работа представляет попытку применения электрометрического метода для определения растворимости рейнекеата серебра. С этой целью измерена Э.Д.С. концентрационной цепи:  $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(c) | \text{KNO}_3 \text{ насыщ.} | \text{NH}_4\text{R}(c), \text{AgR} | \text{Ag}$ , где  $\text{R} = [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ , для различных значений концентрации  $c$ . Произведение активности (которое в нашем случае можно принять за произведение растворимости) вычислено из данных полученных при измерениях Э.Д.С., известным путем.

Экспериментальные результаты доказывают, что электрометрический метод не допускает точного определения произведения растворимости, и для этой цели является необходимым отыскание другого метода.

Тем не менее средние значения, полученные для произведения растворимости  $\text{PR}_{\text{AgR}} = 6,5 \cdot 10^{-12}$ , соответственно растворимости  $\text{C}_{\text{AgR}} = 2,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л, достаточно хорошие, и находятся в пределах литературных данных.

## CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES REINECKATES PEU SOLUBLES (I)

*Détermination de la solubilité du reineckate d'argent par voie électrométrique*

(R é s u m é)

L'article expose un essai d'adaptation de la méthode électrométrique à la détermination de la solubilité du reineckate d'argent. A cet effet on a mesuré la force électromotrice de la pile de concentration :  $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (c) | \text{KNO}_3 \text{ sat.} | \text{NH}_4\text{R} (c), \text{AgR} | \text{Ag}$ , où  $\text{R} = [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ , pour différentes valeurs de la concentration  $c$ . Le produit d'activité (qui dans notre cas peut être confondu avec le produit de solubilité) a été calculé à l'aide des données fournies par les mesures de force électromotrice, de la manière connue.

Les résultats expérimentaux prouvent que la méthode électrométrique ne permet pas la détermination exacte du produit de solubilité et qu'il faut pour cela trouver une autre méthode.

Néanmoins, les valeurs moyennes obtenues respectivement pour le produit de solubilité  $P_{\text{AgR}} = 6,55 \cdot 10^{-12}$ , et la solubilité  $C_{\text{AgR}} = 2,6 \cdot 10^{-6}$  mol/l, sont relativement bonnes et s'encadrent dans les limites des données qui existent en ce sens dans la littérature.

## CONTRIBUȚII LA STUDIUL COMPORTĂRII REINECKAȚILOR GREU SOLUBILI (II)

Cercetări termogravimetrice asupra unor reineckăți metalici mai  
importanți din punct de vedere analitic

de

C. LITEANU și G. BODA

*Lucrare prezentată la Sesiunea științifică de chimie a cadrelor didactice din  
învățământul superior, Cluj, 24-26 septembrie 1962*

### I. INTRODUCERE

Este de multă vreme cunoscută proprietatea ce o prezintă sarea Reinecke  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  de a forma compuși greu solubili, cu unele metale neferoase, avînd greutate moleculară mare și colorație caracteristică. Acești compuși, grație proprietăților lor se utilizează cu succes în chimia analitică, la dozarea metalelor respective. Începînd cu deceniul al treilea din secolul nostru, sarea Reinecke capătă în chimia analitică o răspîndire din ce în ce mai largă ca un excelent reactiv selectiv.

Cercetătorii C. M a h r [1,2,3], A. S. A r u i n a [4], N. S. K r u p e n k o [5] și I. L. B a g b a n l i [6,7] au elaborat metode sensibile și precise de dozarea pentru mercur, cadmiu, și cupru; I. L. B a g b a n l i [8], și A. A. S a u k o v [9] pentru taliu, I. L. B a g b a n l i și colaboratorii [10] pentru argint și bismut. Toate metodele se bazează pe precipitarea sub formă de reineckat, care după uscarea se cîntărește. Se cunosc însă și metode de dozare în care se preferă prelucrarea volumetrică a precipitatului.

Trebuie să menționăm că I. L. B a g b a n l i și colaboratorii au fost primii care au studiat sistematic posibilitățile de aplicare a reineckăților respectiv a sării Reinecke, în chimia analitică.

Majoritatea metodelor gravimetrice mai sus menționate recomandă uscarea precipitatului (de reineckat) la temperaturi cuprinse între 110—120°C. Dar după cum reiese din articolele citate pierderea apei higroscopice (?) în acest interval de temperatură se face destul de greu, iar uneori chiar incomplet. Astfel C. M a h r [3], efectuînd uscarea reineckatului de cupru

$\text{CuR}$  (unde  $\text{R}^- = [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ ) la  $110^\circ\text{C}$ , constată că precipitatul mai conține 1,72% apă. Eliminarea completă a apei nu a avut loc nici la  $180-190^\circ\text{C}$ . De aceea, autorul recomandă uscarea la  $110^\circ\text{C}$  și utilizarea unui factor gravimetric empiric pentru cupru, avînd valoarea 0,1636 în loc de 0,1663 cît este cel teoretic. Asemenea factori (gravimetrici) empirici se întîlnesc și în cazul dozării altor elemente sub formă de reineckat. Nu este exclus deci ca și greutatea întîmpinate la eliminarea totală a apei (din reineckati) să fi determinat pe diferenții cercetători să acorde mai multă atenție prelucrării volumetrică a precipitatului. (Prelucrarea volumetrică se poate efectua într-un timp mai scurt, dar cu o precizie inferioară celei gravimetrice.)

De aceea în prezenta lucrare ne-am propus elucidarea problemelor ce le ridică uscarea precipitatelor la dozarea gravimetrică, sub formă de reineckati, a bismutului, argintului, mercurului, cadmiului, taliului și cuprului. Cu alte cuvinte stabilirea intervalului de temperatură în care trebuie efectuată uscarea reineckatului pentru a-l obține perfect anhidru.

În vederea acestui scop, am supus combinațiile mai sus menționate unui studiu termogravimetric sistematic, care să ne indice totodată și domeniul de termostabilitate al lor. Considerăm că un asemenea studiu prezintă un interes atît din punct de vedere analitic, cît și teoretic.

## II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

*Substanțe și aparatură.* 1. Prepararea reineckatilor de  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Tl}^I$ ,  $\text{Hg}^{II}$ ,  $\text{Cd}^{II}$  și  $\text{Bi}^{III}$  s-a făcut prin reacții de dublu schimb [11,12,13,14]. Pentru aceasta soluțiilor aproximativ 0,1 N de  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{TlNO}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , chimic pure și slab acidulate li s-a adăugat, în mic exces, în porțiuni mici și sub agitare continuă, o soluție de 2,5 % sare Reinecke, preparată și filtrată proaspăt. (Acidularea s-a făcut pentru a împiedeca hidroliza sărurilor pe de-o parte și pe de altă parte pentru a facilita formarea unor precipitate cu granulație mare, ușor filtrabile.) După o ședere de cîteva ore, precipitatul se filtrează, se spală bine, după care se usucă în aer, la întuneric. Durata operațiilor de filtrare și spălare se reduce simțitor în cazul cînd acestea se efectuează cu ajutorul unei centrifuge. Reineckatii obținuți, după uscarea în aer, s-au supus unei analize chimice cantitative. Cromul s-a dozat iodometric, argintul gravimetric sub formă de  $\text{AgCl}$ ,  $\text{SCN}$  de asemenea gravimetric, sub formă de  $\text{BaSO}_4$ , cuprul și mercurul electrogravimetric iar amoniacul prin cunoscuta metodă alcalimetrică, cu ajutorul aparatului Parnas. Fiînd vorba de produși chimici cu compoziție cunoscută [13], nu am considerat necesară analiza totală, pentru fiecare component în parte. Rezultatele analizelor se găsesc în tabelul nr. 1.

2. Prepararea sării Reinecke s-a efectuat după metoda recomandată de H. D. Dakin [15].

3. Termogramele s-au trasat cu ajutorul datelor furnizate de analiza termogravimetrică a reineckatilor mai sus menționați, efectuată cu o balanță termogravimetrică — realizată în facultatea noastră [16]. Cîntărirea s-a făcut cu o balanță GOSMETR 1953, prevăzută cu amortizoare de aer

Tabelul nr. 1

Combinăția	% metal		% Cr		% NH <sub>3</sub>		% SCN	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
CuR	16,54	16,65			8,90	8,91		
AgR	25,39	25,31	12,21	12,21			54,37	54,50
TlR					6,37	6,50		
HgR <sub>2</sub>	23,83	23,95			8,11	8,13		
CdR <sub>2</sub>			13,96	13,88				
BiR <sub>3</sub>					8,68	8,76		

și avînd o sensibilitate de 0,1 mg la o încărcare de 200 g. Creșterea temperaturii din cuptor a avut loc liniar. Pentru măsurarea temperaturii s-a utilizat un termocuplu Pt/Pt, Rh, avînd ca aparat de măsură un milivoltmetru cu sensibilitatea de 0,05 mV și o scară cuprinsă între 0 și 7,5 mV. (0,05 mV  $\cong$  6°C).

*Măsurători experimentale. Discuția rezultatelor.* Literatura de specialitate nu amintește de studii termogravimetrice referitoare la reineckăți, în afara celor întreprinse de către C. D u v a l [17,18] asupra combinațiilor CuR și HgR<sub>2</sub>. Prezenta lucrare reprezintă o extindere a cercetărilor termogravimetrice privind reineckății metalici și totodată o verificare a rezultatelor obținute de D u v a l pentru cei de cupru și mercur.

În fig. 1 s-au reprezentat termogramele obținute pentru reineckății de mercur și cupru, alături de cea a sării Reinecke, iar în fig. 2 cele obținute în cazul reineckăților de argint, taliu, bismut și cadmiu. Măsurătorile s-au efectuat într-un domeniu cuprins între temperatura camerei și 815°C. Încălzirea cuptorului s-a făcut cu o viteză constantă de 4°C/minut.

După cum rezultă din analiza termogramelor, majoritatea reineckăților, uscați la aer, mai pierd, pînă la 90–100°C, o oarecare cantitate de apă, după care urmează un palier orizontal, corespunzător produsului anhidru. În cazul special al reineckatului de bismut palierul orizontal apare de-abia la temperatura de 110–120°C.

Constanța greutateii se menține pînă la temperaturi cuprinse între 180—și 260°C, după care se produce descompunerea bruscă a reineckăților. Final, în jurul temperaturii de 800°C, se formează un reziduu constituit din oxizii metalelor respective și Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cu excepția reineckatului de argint și cel de mercur).

Deoarece pe termograme nu se surprind trepte, corespunzătoare unor produși intermediari de descompunere termică, nu ne putem pronunța asupra mecanismului intim de descompunere al acestor complecși, cu atît mai mult, cu cît porțiunea care urmează după palierul orizontal de obicei nu este perfect reproductibilă.

Pe baza termogramelor obținute se poate delimita domeniul de temperatură, în care trebuie efectuată uscarea precipitatelor în vederea deshidratării lor, în cazul dozării gravimetrice a metalelor respective sub formă de reineckăți. Tabelul nr. 2 conține aceste domenii de temperatură:



Tabelul nr. 2

Precipitatul	CuR	HgR <sub>2</sub>	AgR	TiR	CdR <sub>2</sub>	BiR <sub>3</sub>
Temperatura °C	120—220	120—210	120—185	120—180	120—260	130—200

Comparând rezultatele noastre cu cele obținute de D u v a l pentru reinecătii de cupru și mercur, se constată unele nepotriviri, și anume: după D u v a l descompunerea reinecătului de cupru are loc la 157 °C, iar a celui de mercur la 158 °C, ceea ce ar pleda pentru o termostabilitate mai redusă a acestor combinații.

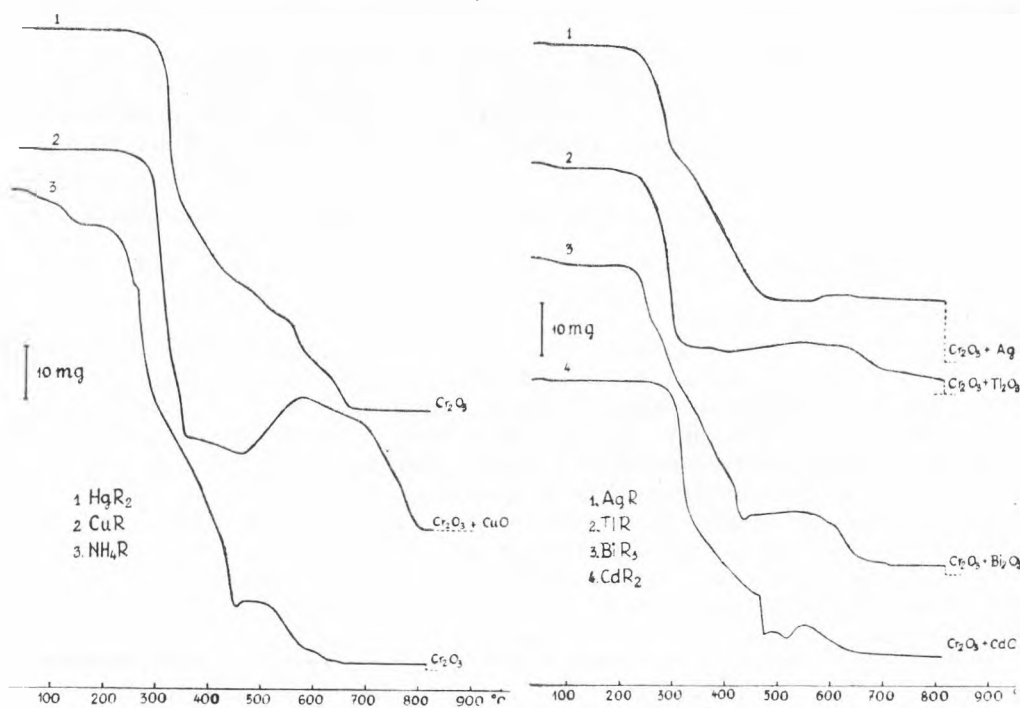


Fig. 1.

Fig. 2.

Urmărind termostabilitatea reinecătii studiate în funcție de raza ionică a metalului, se constată o concordanță cu prevederile teoretice. Conform acestora, în cazul ionilor metalici, având configurația de 18 electroni, cum sunt ionii Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, și Cd<sup>2+</sup>, cu cât crește raza ionică a cationului, deci și deformabilitatea lui, cu atât mai pronunțată este polarizarea reciprocă dintre cation și anion (în cazul aceluiași anion) și stabilitatea termică a combinației mai mică.

Astfel comparând reinecătii de argint și cupru ( $r_{\text{Ag}^+} = 1,13 \text{ \AA}$ , iar  $r_{\text{Cu}^+} = 0,96 \text{ \AA}$ ) ne așteptăm ca reinecătul de cupru să fie mai ter-

mostabil ca cel de argint. Intradevăr, după cum reiese din tabelul nr. 2, și din figurile 1 și 2, reineckatul de cupru se descompune la 220°C, iar cel de argint deja la 185°C. Același lucru se constată și în cazul reineckaților de cadmiu și mercur. Reineckatul de cadmiu ( $r_{\text{Cd}^{2+}} = 1,03 \text{ \AA}$ ) se descompune la 260°C, dovedind astfel o termostabilitate mai mare decât cel de mercur ( $r_{\text{Hg}^{2+}} = 1,12 \text{ \AA}$ ), care se descompune deja la temperatura de 210°C.

Am dori să mai menționăm și faptul, că dacă se cîntărește reziduul obținut la încălzirea reineckaților de argint, taliu și bismut pînă la 815°C, după răcirea în exicator se constată o greutate mai mare decât cea calculată. Explicația ar consta în aceea că reziduul conține alături de oxizi și sulfazi. Ionul sulfat a putut fi decelat în reziduurile provenite de la reineckații de argint și taliu. Dacă însă încălzirea la 815°C se continuă un timp mai îndelungat, greutatea reziduului (după răcirea ulterioară în exicator) corespunde formării de  $\text{Ag} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

*Concluzii.* Pe baza termogramelor obținute s-a putut preciza intervalul de temperatură în care trebuie să se facă uscarea precipitatelor de reineckați, atunci cînd dozarea gravimetrică a cuprului, mercurului, argintului, taliului, cadmiului și bismutului se execută sub această formă.

Totodată s-a putut evidenția faptul, că numai pe baza termogramelor nu se poate elucida mecanismul întim al termolizei, aceasta avînd loc, probabil, printr-o serie de faze succesive, care se suprapun.

Variația temperaturii de descompunere cu raza ionică a metalului este în concordanță cu prevederile teoretice: stabilitatea termică scade odată cu creșterea razei ionice (în cazul ionilor de aceeași sarcină și configurație electronică).

*Intrat în redacție la 1 oct. 1961.*

#### BIBLIOGRAFIE

1. C. Mahr, „Z. analyt. Chem.” **104**, 241 (1936).
2. C. Mahr, H. Ohle, „Z. analyt. Chem.” **109**, 1 (1937).
3. C. Mahr, „Z. anorg. Chem.”, **225**, 386 (1935).
4. A. S. Aruina, „Zavodsk. Laboratoria,” **4**, 792 (1938).
5. N. S. Krupenko, „Zavodsk. Laboratoria,” **4**, 161 (1938).
6. I. L. Bagbanli, „Izv. AN Azerb. SSR,” **1956**, nr. 5, 29.
7. I. L. Bagbanli, „Trudî Inst. Him. AN Azerb. SSR,” **6** (1946).
8. I. L. Bagbanli, T. Mirzoeva, „Dokl. AN Azerb. SSR,” **9**, 373 (1953).
9. A. A. Saukov, „Dokl. AN SSSR,” **20**, 375 (1938).
10. I. L. Bagbanli, I. G. Guseinov, „Dokl. AN Azerb. SSR,” **13**, 633 (1957).
11. A. Reinecke, „Ann. Chem. Pharm.” **126**, 113 (1863).
12. O. T. Christensen, „J. prakt. Chem.” **45**, 213, 371 (1892).
13. I. L. Bagbanli, „Izv. AN Azerb. SSR” **1952**, nr. 1, 35.
14. I. L. Bagbanli, „Dokl. AN Azerb. SSR,” **12**, 459 (1956).
15. H. D. Dakin, „Organic Syntheses” **15**, 74 (1935).
16. C. Liteanu, J. Gebefügi, „Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chemia”, **1960**, 191.
17. C. Duval, N. Dat Xuong, „Anal. Chim. Acta” **5**, 494 (1951).
18. C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, **1953** p. 251,444.

## К ИЗУЧЕНИЮ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ РЕЙНЕКЕАТОВ (II)

*Термогравиметрические исследования рейнекеатов некоторых металлов, имеющих применения в химическом анализе*

(Резюме)

В настоящей работе приведены результаты термогравиметрических исследований авторов, произведенных над следующими рейнекеатами:



Измерения произведены в области от комнатной температуры до 815°C, при помощи термо-весов, сконструированных на нашем факультете [16], при скорости нагревания 4°C/минута. На основании полученных термограмм можно было уточнить промежуток температуры, в котором должно произвести сушку осадков рейнекеатов, при весовом определении соответствующих металлов. Температуры разложения перечисленных выше соединений (в порядке перечисления): 220, 210, 185, 180, 260 и 200°C.

Установлено, что лишь на основании термограмм нельзя выяснить внутренний механизм термолиза.

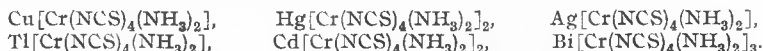
Изменение температуры разложения с ионным радиусом металла является в соответствии с теоретическими предвидениями: термическая устойчивость понижается с возрастанием ионного радиуса, (в случае ионов с одинаковым — зарядом и электронной конфигурацией).

## CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES REINECKATES PEU SOLUBLES (II)

*Recherches thermogravimétriques sur des reineckates métalliques importants au point de vue analytique*

(Résumé)

Les auteurs présentent les résultats de leurs recherches gravimétriques sur les reineckates suivants :



Les mesures ont été effectuées dans un domaine compris entre la température de la chambre et 815°C, à l'aide d'une thermobalance réalisée dans notre faculté [16], la vitesse d'échauffement étant de 4°C/minute. Les thermogrammes obtenus ont permis de préciser l'intervalle de température dans lequel on doit sécher les précipités de reineckates, lorsque les métaux respectifs sont dosés gravimétriquement sous cette forme. Les températures de décomposition des combinaisons énumérées plus haut sont les suivantes: 220, 210, 185, 180, 260, et 200°C (dans l'ordre d'énumération.)

En même temps on a pu mettre en évidence le fait que, à l'aide seulement des thermogrammes, on ne peut pas élucider le mécanisme intime de la thermolyse, laquelle s'effectue probablement en étapes successives, qui se superposent. La variation de la température de décomposition avec le rayon ionique du métal concorde avec les prévisions théoriques : la stabilité thermique baisse avec l'accroissement du rayon ionique (dans le cas des ions de même charge et de même configuration électronique).

## REAȚIA METANULUI CU OXIDUL DE CARBON ÎN DESCĂRCĂRI ELECTRICE

de

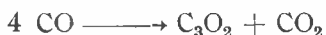
I. GĂDĂRIU și E. SCHÖNBERGER

*Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 6 aprilie 1962*

Reacția dintre metan și oxid de carbon în descărcări electrice este semnalată în literatură pentru prima dată de L o z a n i t s și J o v i t s i t s [1]. Autorii arată că un amestec din gazele amintite, în proporție de unu la unu, într-un reactor de tipul ozonizatorului, pe care dînșii îl denumesc „electrizator,” reacționează practic total, transformîndu-se în aldehydă acetică și polimerii săi. Tot L o z a n i t s [2] arată, că aldehyda acetică în aceleași condiții se descompune în metan și oxid de carbon.

În condițiile reacției, metanul se descompune [3], separînd hidrogen. Acesta, împreună cu oxidul de carbon dă naștere unor hidrocarburi superioare și aldehydei formice, care la rîndul lor reacționează mai departe, formînd niște compuși prea puțin definiți, cu aspect vîscos. Prin extracție cu CS<sub>2</sub> și benzen se separă compuși solubili avînd în compoziția lor carbon, oxigen și hidrogen. [4,5].

În condițiile descrise de L o z a n i t s și J o v i t s i t s mai sînt posibile și alte reacții dintre care cea mai importantă este autocondensarea oxidului de carbon. După E. O t t [6] reacția decurge după schema.

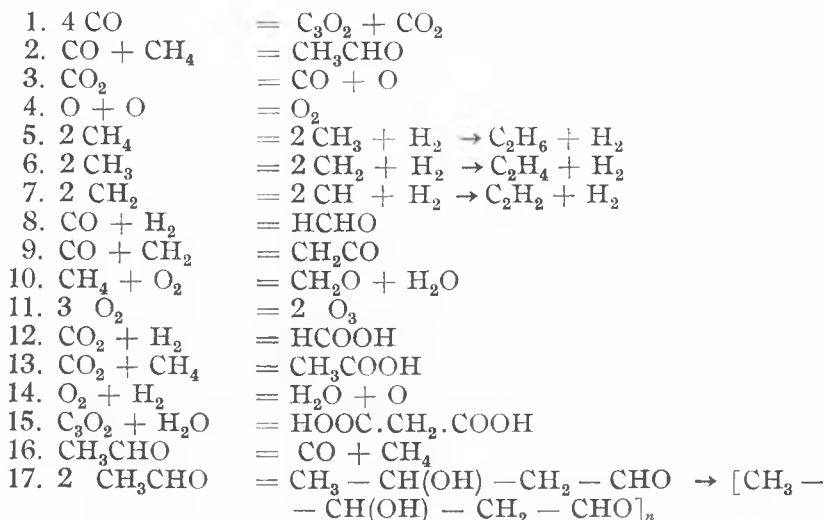


Anhidrida malonică se pune în evidență ca nitril malonic și după mirosul foarte caracteristic.

Condensarea oxidului de carbon în descărcări electrice a fost studiată și de către B r o o d i e [7], L u n t și C r e s p i [8], N o v a k [9]. Toți autorii citați sînt de acord cu formarea bioxidului de carbon și a unor suboxizi ai carbonului: C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, și C<sub>5</sub>O<sub>4</sub>.

Pentru interpretarea cinetică a reacției lui L o z a n i t s și J o v i t s i t s am pornit de la faptul că atît cracarea electrică a metanului, [10, 11] cît și condensarea oxidului de carbon în descărcări electrice [8,12]

sînt reacții de ordinul I. De fapt reacțiile posibile în sistemul studiat, în descărcări electrice, sînt următoarele :



La descărcări de intensitate redusă, descompunerea metanului este mai puțin pronunțată ca dismutația oxidului de carbon, așa că în prima aproximație viteza de reacție poate fi redată prin viteza de dispariție a oxidului de carbon.

$$-\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_1[\text{CO}] + k_2[\text{CO}][\text{CH}_4] - k_3[\text{CO}_2] + k_8[\text{CO}][\text{H}_2] + k_9[\text{CO}][\text{CH}_2] - k_6[\text{CH}_3\text{CHO}]$$

În perioada inițială cînd reacțiile 3, 8, 9 și 16 sînt neglijabile în raport cu 1 și 2, sistemul se reduce la unul din două reacții paralele, descris de ecuația:

$$-\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_1[\text{CO}] + k_2[\text{CO}][\text{CH}_4]$$

care prin integrare dă

$$\frac{1}{k_1/k_2 + [\text{CH}_4]_0 - [\text{CO}]_0} \left\{ \text{Log} \frac{[\text{CO}]_0 (k_1/k_2 + [\text{CH}_4])}{(k_1/k_2 + [\text{CH}_4]_0) [\text{CO}]} \right\} = k_2 t$$

În funcție de fracțiile molare ale componentilor reacția poate fi de ordinul I sau II după cum urmează

- a)  $k_1 \ll k_2$  și  $k_1/k_2 \ll [\text{CH}_4]$   
reacția este de ordinul II;
- b)  $k_1 \gg k_2$  și  $k_1/k_2 \gg [\text{CH}_4]$   
reacția este de ordinul I.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

Întrucît transformarea are loc cu contracție de volum ea se poate urmări fie în regim static prin determinarea presiunii instalate, fie în regim dinamic urmărind debitul gazelor care intră și ies din reactor. Drept reactor a servit un vas confecționat din două tuburi concentrice de sticlă Jena, cu diametrul exterior 23 mm iar cel interior de 12 mm. Armăturile s-au confecționat din foiță de aluminiu și au acoperit pereții pe un interval de 200 mm. În regim dinamic debitul s-a determinat cu reometrul, iar în regim static presiunea s-a măsurat cu manometrul cu mercur. Variațiile de debit înregistrate au fost mici și ele se încadrează în limitele erorilor de citire la reometru, așa că în cele ce urmează se vor prezenta date referitoare la măsurători în regim static.

Printre parametri urmăriți figurează tensiunea aplicată, presiunea totală și parțială a gazelor.

Tensiunea de lucru a fost variată între 2000 și 10 000 V. Fig. 1 reprezintă mersul contracției de volum în prima oră — exprimată în mm coloană de Hg — în funcție de tensiune. După cum se vede, peste 6000 V contracția devine independentă de tensiune.

Parametrul principal, care determină contracția, este conținutul de CO. Fig. 2 indică mersul contracției în timp pentru amestecuri cu conținut crescînd de CO, la presiunea atmosferică și tensiune constantă. Scăderea relativă de presiune este mai mare la presiune scăzută decît la cea ridicată.

În decursul transformării atît produșii reacțiilor primare, cît și ai celor secundare sînt produși gazoși cu caracter acid. Pentru fixarea lor am introdus în spațiul de reacție asbest sodat utilizat în microanaliză. Presiunea determinată în aceste condiții re-

prezintă aceea a gazelor nereacționate. Curba a din fig. 3 reprezintă curba de construcție a amestecului în condițiile obișnuite, curba b este aceea de construcție în prezența ascaritului. Curba c din aceeași figură indică presiunile parțiale ale compuşilor gazoși fixați pe ascarită.

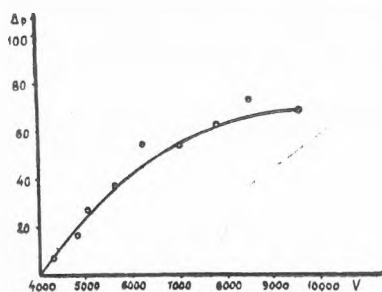


Fig. 1.

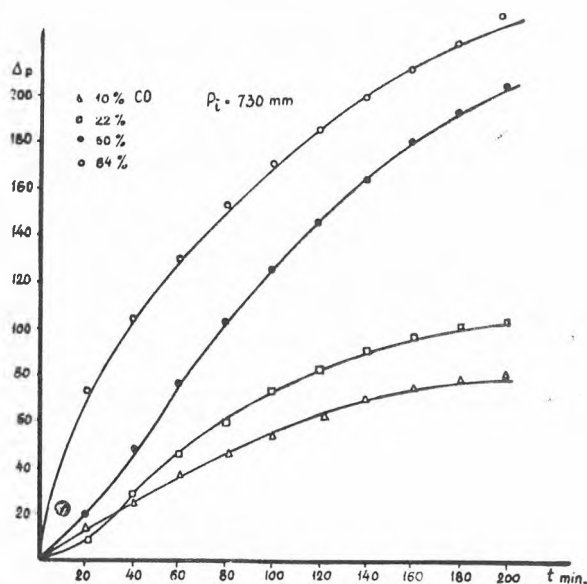


Fig. 2.

Sub acțiunea descărcării, amestecul de gaze se încălzește și se stabilește o temperatură de regim la câteva grade peste cea inițială (fig. 4). Această creștere de temperatură depinde de compoziția gazului, de presiunea inițială și de tensiune. În general ea este însă neînsemnată și nu modifică forma curbelor.

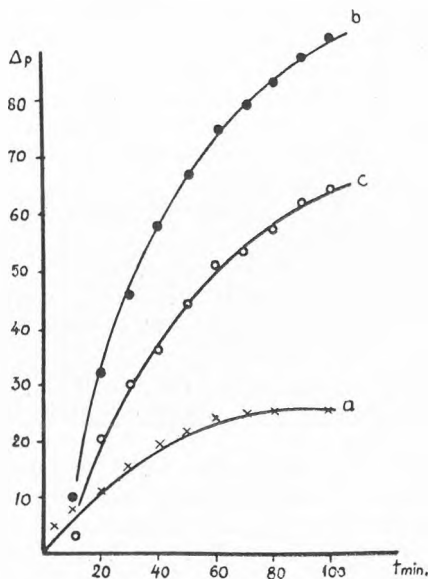


Fig. 3.

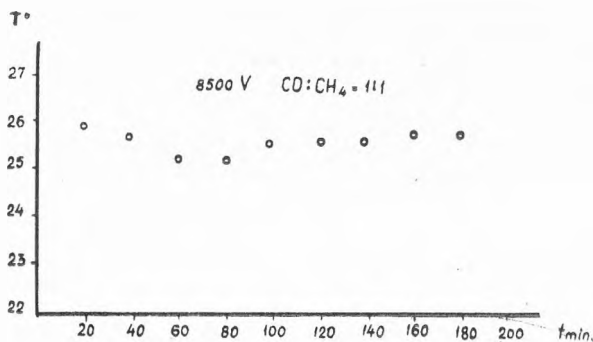


Fig. 4.

Pentru a calcula constanta aparentă de viteză, am presupus că etapa principală a reacției este aceea de combinare a metanului cu CO și ea are loc în raport stoichiometric 1 : 1. În această presupunere am calculat presiunea parțială a oxidului de carbon pe tot parcursul transformării și am reprezentat

grafic  $1/p\text{CO}$  și  $-\text{Log } p\text{CO}$  în funcție de timp. În fig. 5 se observă că pe un interval destul de lung punctele se așează pe câte o dreaptă, ceea ce dovedește că în acel interval reacția este de ordinul I în raport cu CO și de ordinul II în raport cu ambii reactanți. Constantele aparente calculate pentru un

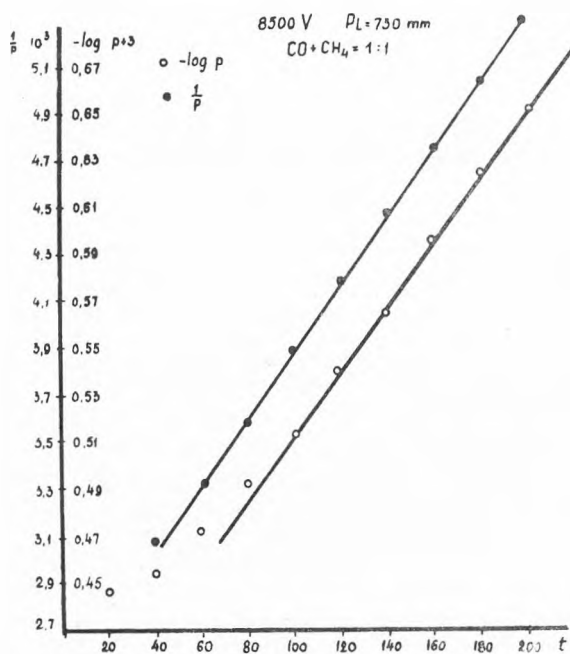


Fig. 5.

amestec de CO și CH<sub>4</sub> în raport de unu la unu, la presiunea atmosferică și la tensiunea de 8500 V sînt

$$k_1 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ pentru reacția de ordinul I și}$$

$$k_2 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg min}^{-1} \text{ pentru reacția de ordinul II}$$

*Concluzii.* În sistemul metan-oxid de carbon are loc reacție chimică în descărcări electrice, ordinul fiind I în raport cu CO.

## BIBLIOGRAFIE

1. S. M. Lozanits, M. A. Jovitsits. „Ber. dtsh. chem. Ges.„ 30, 135 (1897).
2. S. M. Lozanits. „Ber. dtsh. chem. Ges.“, 42, 4394 (1909)
3. S. M. Lozanits, „Ber. dtsh. chem. Ges.“ 44, 312 (1911).
4. S. M. Lozanits, „Ber. dtsh. chem. Ges.“, 40, 4666 (1907).
5. S. M. Lozanits, „Ber. dtsh. chem. Ges.“, 41, 2683 (1908).
6. E. Ott, „Ber. dtsh. chem. Ges.“, 58, 772 (1925).



7. Broodie, „Liebigs Ann. Chem.“, 169, 270 (1873).
8. R. W. Lunt, M. Crespi „J. Chem. Soc. London“, 77, 2052 (1925).
9. O. Diels, „Z. angew. Chem.“, 39, 1321 (1926).
10. S. S. Wasiliev, „Vestnik Moscov. Univ, Ser. Fiz. Mat. i Estetsv. Nauk“ 5, 79 (1951) C. A. 46, 3872 (1952).
11. H. Wiener, M. Burton, „J. Amer. Chem. Soc.“, 75, 5815 (1953).
12. R. H. Sahasrabudhey, S. M. Deshpande, „J. Ind. Chem. Soc.“ 27, 361. (1950); C. 1952, 3132.

## РЕАКЦИЯ МЕТАНА С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

(Резюме)

Метан реагирует с окисью углерода в тихих разрядах, образуя уксусный альдегид. Это наблюдение сделано еще С. М. Лозаничем и М. А. Йовичичем в 1897 г. Параллельно с этим превращением происходит и дисмутация окиси углерода, ведущая к образованию малонового ангидрида, и разложение метана. Обе реакции I порядка.

Совокупная реакция с кинетической точки зрения определена начальным соотношением взаимодействующих газов. Порядок колеблется между I и II, а по отношению к окиси углерода равен I.

## LA RÉACTION DU MÉTHANE AVEC L'OXYDE DE CARBONE DANS LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES

(Résumé)

Le méthane réagit avec l'oxyde de carbone sous l'action des décharges électriques avec formation d'aldéhyde acétique. Cette observation a été faite dès 1897 par S. M. Lozanits et M. A. Iovitsits. Parallèlement à cette transformation se produit aussi la dismutation de l'oxyde de carbone, avec formation d'anhydride malonique, ainsi que la décomposition du méthane. Les deux réactions sont d'ordre I.

La réaction d'ensemble est déterminée au point de vue cinétique par la proportion initiale des gaz qui réagissent. L'ordre global varie entre I et II et il a la valeur I par rapport à l'oxyde de carbone.

# APLICAREA METODEI DE ANALIZĂ PRIN REFLEXIA RADIAȚIILOR β LA SISTEMELE : Pb-Cu, Pb-Sn , Zn-Cd și Pb-PbO

de

Acad. RALUCA RIPAN, GHEORGHE MARCU și GHEORGHE MURGU

*Lucrare prezentată în ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 6 aprilie 1962*

La interacțiunea radiațiilor β cu substanța printre alte fenomene ce iau naștere se numără și reflexia radiațiilor sau retrodifuzia. Datorită acestui fenomen la măsurarea substanțelor β-active se mărește viteza de înregistrare a particulelor în funcție de natura suportilor pe care sînt depuse. Raportul dintre activitatea unei surse cu suport ( $\Lambda$ ) și activitatea surse-fără suport ( $\Lambda_0$ ) se numește coeficient de reflexie ( $K_i$ ):

$$K_i = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

În cazul suportilor subțiri ( $0,1 \text{ mg/cm}^2$ ), reflexia este neglijabilă și crește pe măsură ce crește grosimea suportului reflector ajungînd la o valoare limitată numită „valoare de saturație” care este de cca.  $1/5$  din grosimea stratului de absorbție totală.

Intensitatea reflexiei electronilor crește proporțional cu grosimea suportului (fig. 1), cu energia electronilor (fig. 2) și cu numărul atomic al

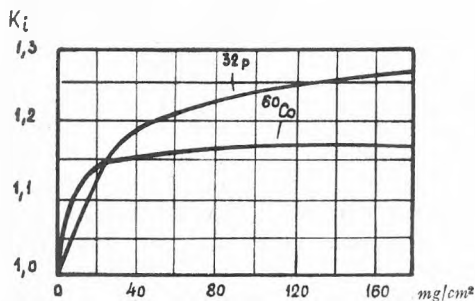


Fig. 1.

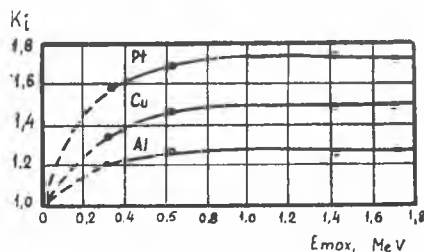


Fig. 2.

suportului (fig. 3). I. S. Kulikov [1] și N. A. Bogdanov, V. I. Reitblatt, F. Funke și A. A. Juhovičchi [2] au arătat că intensitatea radiației  $\beta$  reflectate crește după relația :

$$E_{\text{reflectat}}^X = 0,243 \cdot Z^{1/3}$$

unde  $X = {}^{32}\text{P}$ ,  ${}^{90}\text{Sr}$  și  ${}^{204}\text{Tl}$

Această proprietate a radiațiilor  $\beta$  poate fi folosită cu succes la analiza rapidă a sistemelor ce conțin componente cu numere atomice foarte distanțate, în special sistemele binare. Metoda de analiză prin reflexia radiațiilor  $\beta$  a fost propusă pentru prima dată de A. A. Juhovičchi. Din cele expuse se constată că precizia metodei crește cu cât diferența dintre numerele atomice ale componentelor este mai mare. Totodată, așa cum au arătat I. Joffe și K. Justus [3] precizia metodei mai depinde și de energia maximă a radiațiilor  $\beta$  folosite deoarece proporționalitatea se păstrează numai pînă la energii de 1,0 MeV. În aplicarea acestei metode de analiză este evident că radioizotopul ales ca sursă de radiații să aibă o perioadă de înjumătățire cât mai mare. De aceea dintre radioizotopii  $\beta$ -activi cei mai întrebunțați în acest scop sînt :  ${}^{204}\text{Tl}$  și  ${}^{90}\text{Sr} + {}^{90}\text{Y}$ .

N. A. Bogdanov [4] a crescut precizia metodei intercalînd între substanța reflectoare și detector un filtru de aluminiu, scăzînd prin aceasta influența amestecurilor străine. Acțiunea filtrului se bazează pe proprietatea relativ mare de pătrundere a radiațiilor reflectate de atomii de element greu, mai mare decît a elementului ușor.

Principial metoda constă în compararea intensității radiației  $\beta$ -reflectate de o substanță cu a unui etalon ce conține aceiași componenți în concentrații cunoscute. Cel mai indicat este să se lucreze cu o serie de etaloane de concentrații diferite și cu ajutorul lor să se traseze curba de etalonare, reprezentînd pe ordonată intensitatea radiației reflectate (puls/min) iar pe abscisă concentrația uneia din componente. Odată construită curba etalon pentru

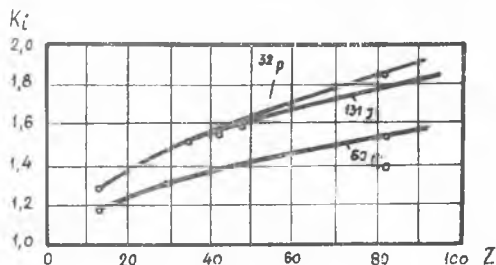


Fig. 3.

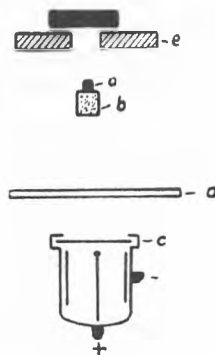


Fig. 4.

un anumit sistem, este suficient a măsura intensitatea radiației  $\beta$  reflectate pentru o probă necunoscută pentru a stabili rapid concentrația uneia din componente. Prin diferență se calculează apoi valoarea celeilalte componente.

Instalația de analiză prin metoda reflexiei radiațiilor  $\beta$  (fig. 4) se compune dintr-o sursă de radiații  $\beta$ -active (a) montată pe un suport de plumb

(b) care nu lasă radițiile  $\beta$  să pătrundă direct în detector, un detector, (c) o diafragmă (d) și un suport din plexiglas (e) pe care se pune proba de analizat. Din materialul de analizat se prepară un eșantion sau se face o pastilă prin presare în cazul substanțelor pulverulente și se depune pe suportul de plexiglas. Analiza se poate face și direct pe blocuri sau piese metalice dacă acestea prezintă o suprafață plană iar suportul de plexiglas este suficient de mare și de gros astfel ca să nu lase să interacționeze cu radițiile  $\beta$  decât o anumită suprafață de material.

Pe baza acestei metode N. A. Bogdanov și V. F. Funke [4] au elaborat metoda de analiză a aliajelor de crom-niobiu iar V. B. Gaidadimov și L. I. Ilina [5] au dat metodele de analiză a aliajelor de tantal-niobiu și fier-wolfram. Aceiași autori [6] au pus la punct metoda de determinare a plumbului din sticle, metodă ce se aplică în uzinele din Uniunea Sovietică.

În lucrarea de față se prezintă o primă serie de rezultate ce s-au obținut din dorința de a extinde metoda de analiză prin reflexia radițiilor  $\beta$  la alte sisteme binare, des întâlnite în industria noastră. Ca sursă de radiații  $\beta$  s-a folosit un preparat de  $^{204}\text{Tl}$  cu activitate de 15 mC iar înregistrarea s-a efectuat cu trei contori tip STS-6 montați în paralel.

1. *Analiza sistemului plumb-cupru.* Pentru a stabili cum variază intensitatea radiației  $\beta$  reflectate în funcție de creșterea conținutului în plumb în aliajele plumb-cupru sau preparat aliaje cu conținut variabil de plumb după care s-a determinat viteza de înregistrare (puls/min). După cum se vede din tabelul 1 și fig. 5, între conținutul în plumb în aliajele plumb-cupru și intensitatea radiației  $\beta$  reflectate există o linearitate perfectă. Totodată se constată că pentru o variație de 0–100% Pb corespunde o variație a vitezei de înregistrare de 2459 puls/min. Cu alte cuvinte fiecărui procent de plumb îi revin 24,59 puls/min. Acest lucru se poate constata și din analiza diferențelor dintre două probe consecutive. Rezultă că metoda se poate aplica cu succes la determinarea cuprului în prezență de plumb și invers cu o eroare sub 1%.

2. *Analiza sistemului plumb-staniu.* În cazul aliajelor de plumb-staniu de asemenea se constată o proporționalitate între creșterea vitezei de înregistrare și conținutul în plumb, așa cum arată tabelul 2 și fig. 6. Rezultă că în cazul sistemelor plumb-staniu este posibilă efectuarea de analize

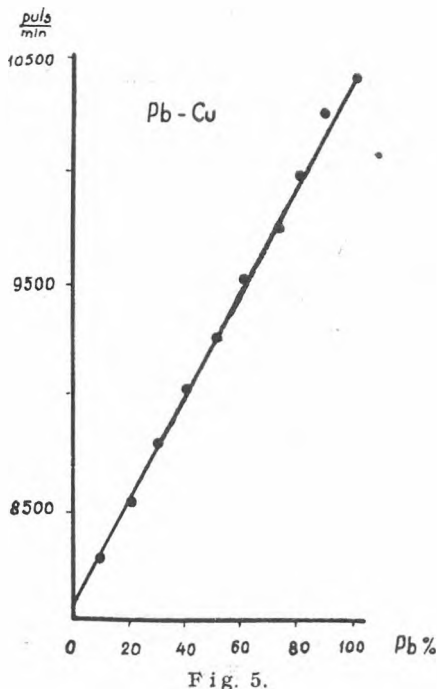


Fig. 5.

rapide prin reflexia radiațiilor  $\beta$  cu o precizie suficient de mare : la o variație a conținutului de plumb de la 0—100% corespunde o variație a intensității radiației  $\beta$ -reflectate de 547 puls/min, respectiv 5,47 puls/min pentru 1% Pb.

3. *Analiza sistemului zinc-cadmium.* La concluzii asemănătoare s-a ajuns și în cazul studierii sistemului zinc-cadmium unde așa cum arată tabela 3 și fig. 7, la o variație a intensității radiației  $\beta$  reflectate de 9,86 puls/min corespunde o variație de 1% Cd, eroarea de determinare fiind deci cuprinsă sub un procent.

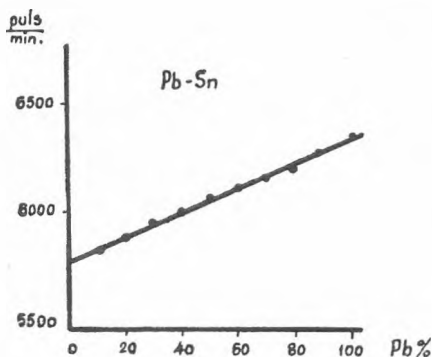


Fig. 6.

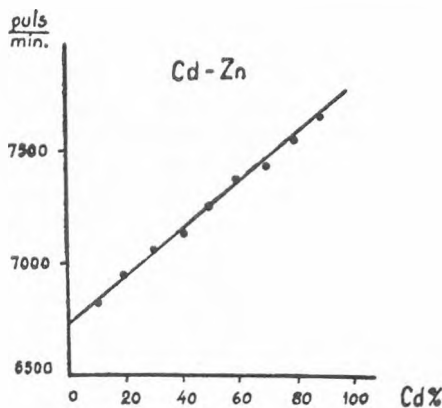


Fig. 7.

4. *Analiza sistemului plumb-oxid de plumb (PbO).* Deoarece găsierea unei metode pentru determinarea plumbului în litargă prezintă un deosebit interes din punct de vedere analitic s-a căutat să se stabilească în ce măsură metoda reflexiei radiațiilor  $\beta$  ar putea fi aplicată acestui sistem. După cum se constată din tabelul 4 și fig. 8, pentru o variație de un procent plumb corespunde o variație de 2,12 puls/min.

Aceasta este o dovadă că sistemul Pb—PbO poate fi analizat prin metoda propusă cu o eroare cuprinsă între 1—2%.

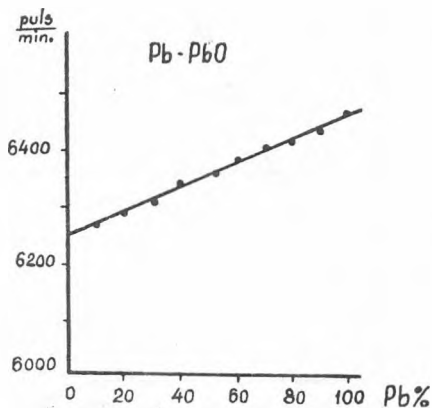


Fig. 8.

**Concluzii.** Aplicând metoda de analiză prin reflexia radiațiilor  $\beta$  la o serie de sisteme binare s-au stabilit următoarele :

a) În cazul sistemelor binare plumb-cupru, plumb-staniu și zinc-cadmium există o perfectă proporționalitate între intensitatea radiației  $\beta$  reflectate și conținutul în metal greu, fapt care permite analiza elementară cu eroare sub 1%.

b) Același lucru se observă și în cazul sistemului Pb—PbO numai că în acest caz plumbul se determină cu o eroare cuprinsă între 1—2%. Metoda prezintă avantajul că nu necesită prelucrări suplimentare ale substanțelor de analizat și se poate efectua numai în câteva minute.

Tabelul 1

Pb %	Intensitatea radiației $\beta$ reflectate puls/min	Diferența între două probe puls/min
0	8057	
10	8299	242
20	8542	243
30	8782	240
40	9028	246
50	9269	241
60	9512	243
70	9756	244
80	9995	239
90	10253	258
100	10487	234
Diferența între extreme :	2459	1% Pb = 24,59 puls/min

Tabelul 2

Pb %	Intensitatea radiației $\beta$ reflectate puls/min	Diferența între două probe puls/min
0	5792	
10	5848	56
20	5907	59
30	5961	54
40	6016	55
50	6073	57
60	6124	51
70	6173	49
80	6226	53
90	6281	55
100	6339	58
Diferența între extreme :	547	1% Pb = 5,47 puls/min

Tabelul 3

Cd%	Intensitatea radiației $\beta$ reflectate puls/min	Diferența între două probe puls/min
0	6745	
10	6853	108
20	6957	104
30	7051	94
40	7147	96
50	7245	98
60	7341	99
70	7434	93
80	7531	97
90	7633	102
100	7731	102
Diferența între extreme :	986	1% Cd = 9,86 puls/min

Tabelul 4

Pb%	Intensitatea radiației $\beta$ reflectate puls/min	Diferența între două probe puls/min
0	6254	
10	6274	20
20	6298	24
30	6319	29
40	6343	24
50	6362	19
60	6382	20
70	6402	20
80	6425	23
90	6446	21
100	6466	20
Diferența între extreme :	212	1% Pb = 2,12 puls/min

## BIBLIOGRAFIE

1. I. S. Kulikov, *Dissertația*, Inst. Stali, Moskva, 1951.
2. N. A. Bogdanov, V. L. Reitblat, V. F. Funke, A. A. Juhovițchi, „Sbornik Trudov”. Inst. Stali, Moskova, 1955.
3. L. Jeffe, K. Justus, „J. Chem. Soc.” 5 341 (1949).
4. N. A. Bogdanov, V. F. Funke, „Zavod. Labor.” 2, (1955) 181
5. V. B. Gaidadimov, L. I. Iilina, „Trud. Komisii pe analiticeskoi himii” 9 (12), 240 (1958).
6. V. B. Gaidadimov, L. I. Iilina, „Anal. Himii” 4, 431 (1958).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА МЕТОДОМ РЕФЛЕКСНЫХ РАДИАЦИЙ  $\beta$   
К СИСТЕМАМ: Pb—Cu; Pb—Sn; Zn—Cd И Pb—PbO  
(Резюме)

Применяя метод анализа рефлексными радиациями  $\beta$ , авторы получили следующие результаты:

а) В случае бинарных систем, свинец-медь, свинец-олово и цинк-кадмий, существует полная пропорциональность между интенсивностью отраженной радиации  $\beta$  и содержанием тяжелого металла, что допускает элементарный анализ с ошибкой ниже 1%.

б) То же самое наблюдалось и в случае системы Pb—PbO, но только в этом случае свинец определяется с ошибкой, заключающейся между 1—2%. Метод представляет то преимущество, что нет необходимости в добавочных обработках анализируемых веществ, и выполняется всего лишь в несколько минут.

APPLICATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE PAR LA RÉFLEXION DES  
RADIATIONS  $\beta$  AUX SYSTÈMES: Pb—Cu, Pb—Sn, Zn—Cd ET Pb—PbO  
(Résumé)

En appliquant la méthode d'analyse par la réflexion des radiations  $\beta$  à une série de systèmes binaires, ont été faites les observations suivantes:

a) Dans le cas des systèmes binaires plomb—cuivre, plomb—étain et zinc—cadmium il existe une parfaite proportionnalité entre l'intensité de la radiation  $\beta$  réfléchie et le contenu en métal lourd, ce qui permet l'analyse élémentaire avec une erreur inférieure à 1%.

b) La même observation peut être faite dans le cas du système Pb—PbO, sauf que dans ce cas le plomb est déterminé avec une erreur comprise entre 1% et 2%.





## DETERMINAREA VITEZEI DE CIRCULAȚIE PE FAZE LA FLOTAȚIA PIRITELOR AURIFERE CU AJUTORUL AURULUI RADIOACTIV $^{198}\text{Au}$

de

Acad. RALUCA RIPAN, GHEORGHE MARCU, NICOLAE PASCU și VASILE CHIRA

*Lucrare prezentată în ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 6 aprilie 1962*

Utilizarea izotopilor radioactivi ca atomi marcați și-a găsit o largă aplicare în aproape toate domeniile de activitate, printre care și în cazul preparării minereurilor când au permis rezolvarea a numeroase probleme importante. Astfel la măcinarea minereurilor s-a putut studia viteza cu care granulele de un anumit grad de finețe se distribuie în timpul măcinării printre cele de finețe inferioară, sau se strâng din nou în granule mai mari [1]. Procedecele de flotație au fost de asemenea studiate în diferite lucrări determinându-se absorbția acidului lauric marcat, a dodecilaminei marcate și a bariului și sodiului marcat pe cuarț măcinat [2,3,4]. În cadrul acestor experiențe s-a determinat și dependența adsorbției în funcție de adausurile de ioni, de pH și de ordinul introducerii adausurilor. Cu ajutorul sulfurului, calciului și sodiului radioactiv a fost cercetată adsorbția selectivă a xantongenatului pe minereuri în prezența oxigenului [5,6,7]. Lucrări similare se găsesc descrise în literatură și în legătură cu flotarea cuprului, aurului și argintului [8].

În nota de față s-a căutat să se stabilească viteza de circulație a piritelor aurifere în instalația de flotare ce deservește instalația de cianurare a Intreprinderii „Petre Gheorghe” din Baia Mare. Experiențele s-au efectuat cu aur radioactiv  $^{198}\text{Au}$  cu perioadă de înjumătățire  $T = 2,69$  zile, ce emite radiații  $\beta$  de energie  $E = 0,957$  MeV și radiații  $\gamma$  de energie cuprinsă între  $E = 0,41 - 1,08$  MeV. Perioada de înjumătățire ca și tipul și energia radiațiilor au permis efectuarea experiențelor în condiții optime de lucru. Spre a ne transpune în condiții cât mai apropiate de cele naturale s-a depus aurul activ pe un suport de cuarț și în felul acesta a fost introdus în moară alături de materialul pirito-aurifer, în două repetiții. Prima experiență s-a făcut cu 0,5 Curie  $^{198}\text{Au}$  și a avut rolul de a stabili timpii de circulație prin moară și clasor, intervalele de timp la care trebuiesc ridicate probele din diferitele puncte spre a se putea efectua măsurători radiometrice și timpul nece-

sar urmării circulației materialului prin moară și clasor. Cea de-a doua experiență s-a efectuat cu o sursă de 1,5 Curie  $^{198}\text{Au}$  și a permis urmărirea vitezei de circulație în întreaga instalație și anume: prin moară, clasor și celulele reflotatoare. Stabilirea timpului de circulație s-a făcut pe două căi și anume: 1. S-au montat instalații de numărare nucleare TESLA cu contori Geiger-Müller  $\beta\text{-}\gamma$  în punctele cele mai importante și s-a stabilit după cât timp a apărut radioactivitatea din momentul introducerii radioizotopului în pilnia de încărcare a morii. 2. În paralel s-au scos probe de material din punctele cele mai importante la intervalele de timp determinate și s-au analizat radiometric. Deși instalația se compune din mai multe linii de măcinare, toate experiențele s-au efectuat pe o singură moară de tip cilindric cu evacuare centrală și încărcată cu bile de oțel, funcționând în circuit închis. În acest fel materialul după ce iese din moară trece la clasor, unde o parte, cea care corespunde gradului de mărunțire necesar se evacuează ca produs finit la revărsarea din clasor; grăunții mai mari se întorc din nou în dispozitivul de încărcare a morii, închizându-se astfel ciclul. Clasarea se face cu ajutorul unui clasor mecanic cu greble. În acest tip de clasor turbureala minerală este adusă în aparat printr-o deschidere așezată într-unul din pereții laterali ai cutiei dreptunghiulare înclinată a clasorului. De aici materialul fin părăsește cutia trecând odată cu apa peste peretele transversal al acesteia, iar materialul gros se depune pe fundul cutiei și este transportat de către dispozitivul mecanic către capătul opus celui pe unde se face evacuarea materialului fin. Din clasor, respectiv de la revărsarea clasorului, materialul fin trece la cutia de distribuție unde în timp ce se amestecă cu materialul trimis de celelalte mori se distribuie prin conducte la liniile de celule de flotare. Aici, la un anumit număr de celule de flotare, le corespunde o celulă de reflotare, în instalație fiind în total cinci celule reflotatoare. În sfârșit, de la celulele reflotatoare, concentrate reunite sînt pompate la uzina de cianurare, iar sterilul se elimină pe două linii la haldă.

În prima experiență, așa cum s-a amintit, s-au introdus 0,5 Curie  $^{198}\text{Au}$  și s-a urmărit viteza de circulare în moară și clasor, pe cele două

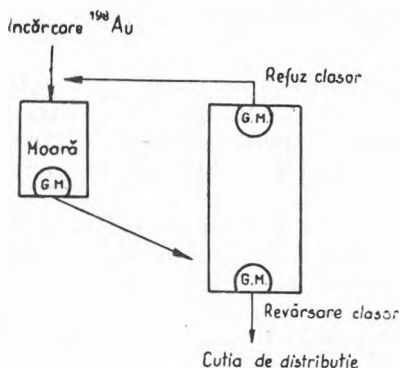


Fig. 1. Punctele unde s-au montat contorii Geiger-Müller.

căi. Pentru aceasta s-au montat contorii Geiger-Müller și instalațiile de numărare la ieșirea din moară, refuz clasor și revărsare clasor (fig. 1), s-a introdus radioizotopul în moară și s-a urmărit variația activității în timp. În paralel s-au ridicat probe de material din două în două minute timp de 30 minute și apoi din oră în oră timp de 15 ore, obținându-se în total 90 de probe. Din analiza rezultatelor stabilite urmărind variația activității în timp (tabelul 1) se constată că ieșirea materialului din moară se face după 7 minute, timp ce corespunde cu revărsarea la clasor. Apariția la refuz clasor

Tabelul nr. 1

## Determinarea vitezei de circulație cu ajutorul instalațiilor de numărare

Timpul min	Viteza de înregistrare în puls/min la :		
	Ieșirea din moară	Răvărsare clasor	Refuz clasor
1	0	0	0
2	1500	1500	0
3	3000	3000	0
4	7000	7000	1500
4	12000	12000	3000
6	15000	15000	7000
7	30000	30000	15000
8	30000	30000	30000
15	30000	30000	30000
30	30000	30000	30000

a fost înregistrată la minutul 8. La interpretarea rezultatelor s-a considerat ca timp care marchează viteza de trecere, timpul corespunzător valorii maxime a radioactivității, respectiv timpul corespunzător capătului palierului din fig. 2, deoarece valorile obținute pentru timpii anteriori, corespund de fapt apropierii radioizotopului de contor, când radioactivitatea crește apreciabil. După trecerea substanței radioactive prin punctul de măsurare, radioactivitatea rămâne aproximativ constantă din cauza infectării instalației și a contorului, lucru verificat experimental. Deși probele s-au luat din două în două minute, interval de timp ce s-a dovedit prea mare, totuși se poate constata (tabelul 2) că

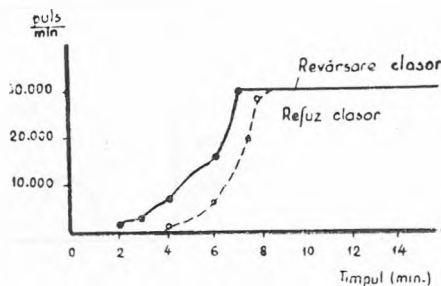


Fig. 2. Variația activității cu timpul la revărsare clasor și refuz clasor.

Tabelul nr. 2

## Determinarea vitezei de circulație cu ajutorul probelor (experiența I)

Timpul min	Activitatea probelor în puls/min de la :		
	Ieșire	Revărsare	Refuz clasor
2	0	0	0
2	0	0	0
6	0	0	0
8	500	216	0
10	100	284	30
12	300	95	967
14	20	87	28
16	20	50	87
18	25	32	25
20	20	150	9
22	52	57	18
24	33	302	12
26	28	576	19
31	25	0	570
31	25	0	570
36	164	91	14

ieșirea din moară are loc după 6—8 minute, valoare ce corespunde cu cea de la revărsare clasor, iar cea de la refuz clasor după 8—10 minute față de timpul inițial respectiv 1—2 minute întârziere față de ieșirea din moară. Variația activității în funcție de timp (fig. 3) se datorește faptului că materialul

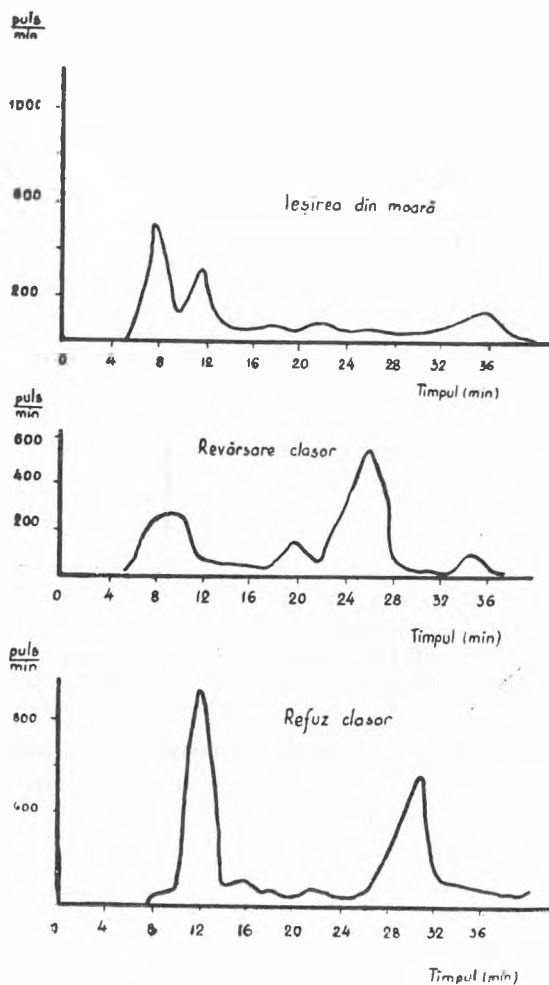


Fig. 3. Variația activității cu timpul la ieșirea din moară, revărsare clasor și refuz clasor.

poate parcurge drumul prin moară pe căi diferite în timpul rotirii acesteia, amestecul fiind foarte eterogen, iar pe de altă parte procesului de reciclare.

Pe baza acestor rezultate de orientare s-a repetat operația de astă dată cu o sursă de trei ori mai mare și anume de 1,5 Curie  $^{198}\text{Au}$ . Probele

s-au luat din minut în minut și anume de la : ieșirea din moară, refuz clasor, celule reflatatoare I-V și steril I și II, timp de 36 minute, ridicându-se în total 288 de probe. Din tabelul 3 se constată următoarele :

Tabelul nr. 3

## Determinarea vitezei de circulație cu ajutorul probelor (experiența II)

Timpul min	Activitatea probelor în puls/min de la :								
	Ieșire moară	Refuz clасor	Celula de reflatare					Steril	
			I	II	III	IV	V	I	II
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	81	0	0	0	0	0	0	0	0
7	54	0	0	0	0	0	0	0	0
9	554	20	0	0	0	0	0	0	0
9	0	2438	0	0	0	0	0	0	0
10	57	17	0	0	0	0	0	0	0
11	24	17	0	0	0	0	0	0	0
12	150	98	0	0	0	0	0	0	0
13	22	304	0	0	0	0	0	0	0
14	23	25	0	0	0	0	0	0	0
15	67	25	0	0	0	0	0	0	0
16	20	16	0	0	0	0	0	0	0
17	68	26	0	0	0	46	0	0	0
18	0	13	0	10	18	31	0	0	0
19	0	27	0	0	222	0	88	0	0
20	0	15	0	26	42	274	0	0	0
0	225	0	0	21	0	0	40	0	0
22	0	9	0	100	0	1864	46	0	0
23	37	0	17	47	10	0	45	0	0
24	36	0	19	0	28	0	113	0	0
25	0	0	45	318	19	61	33	0	0
26	0	0	16	33	74	36	0	0	0
27	0	0	0	0	12	28	60	0	0
28	0	0	0	34	36	201	0	0	0
29	0	0	0	0	94	78	65	0	0
30	0	0	0	0	97	257	44	0	0
31	—	—	0	0	56	16	40	0	0
32	—	—	20	10	80	71	49	0	0
33	—	—	0	31	42	0	191	0	0
34	—	—	0	11	37	21	51	0	0
35	—	—	0	133	65	28	52	0	0
36	—	—	63	0	120	41	8	0	0

a) Viteza de trecere a materialului prin moară începe în minutul 7 și culminează la minutul 8 ; abaterea ce se observă la minutul 5 este cu totul accidentală.

b) Apariția activității în clasor are loc la un minut după trecerea prin moară, respectiv începe la minutul 8 și atinge maximul în minutul 9.

c) În steril nu s-a putut identifica radioactivitate în aceste condiții de lucru.

d) Variația activității în timp de asemenea scoate în relief neomogenitatea pastei din moară, viteza diferită de parcurgere a spațiului morii

de către particulele de material în mișcare la care se adaugă procesul de reciclare (fig. 4).

e) În celulele reflotatoare activitatea apare la minutul 17 la celula IV, în minutul 18 la celulele II și III, în minutul 19 la celula V și abia în mi-

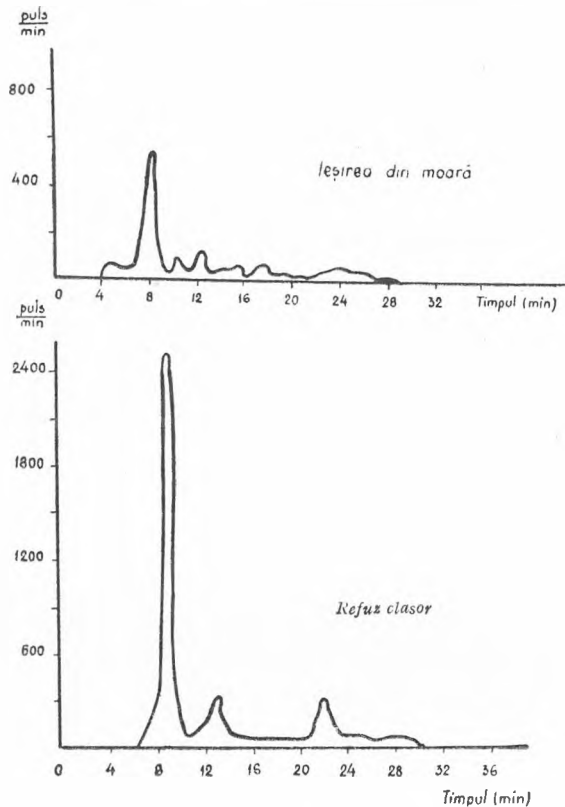


Fig. 4. Variația activității cu timpul în probele luate de la ieșirea din moară și refuz clasor.

nutul 23 la celula I. Această comportare e strâns legată de modul cum se face amestecarea în cutia de distribuție. Cu această ocazie s-a constatat că deși unele celule sînt mai depărtate de cutia de distribuție primesc mai repede materialul, deoarece alimentarea cu material din moara studiată se face mai repede decît la celelalte celule. Cu alte cuvinte amestecul în cutia de distribuție este neuniform. Menționăm că timpii stabilitați pentru circulația materialului în celulele de reflotare se referă numai față de circulația de la moara studiată la aceste celule, ei putînd fi diferiți pentru celelalte mori.

Tabelul nr. 4

Tabel general cu vitezele de trecere a materialelor pirită-aurifere prin instalația de flotare

Metoda după care s-a făcut determinarea	Viteze de circulație în minute							
	Ieșirea din moară	Revărsare clasor	Refuz clasor	Celula de reflotare				
				I	II	III	IV	V
Metoda înregistrării directe cu numărători nucleari	7	7	8	—	—	—	—	—
Metoda măsurării probelor (experiența I)	7-9	7-8	9-10	—	—	—	—	—
Metoda măsurării probelor (experiența II)	7	7	8	23	18	18	17	19

f) De asemenea variația activității în timp la celulele de reflotare e neuniformă din cauza recirculărilor între celule precum și din cauza amestecării neregulate în cutia de distribuție. Acest lucru reiese și din împărțirea activității pe celule: celula reflotatoare I a dat cele mai slabe preparate active, dovadă că primește cea mai mică parte din materialul debitat de moara cercetată. După cum s-a văzut, tot această celulă e cea care reflotează ultima. În schimb celula reflotatoare IV dă cele mai active preparate, după ea urmînd celulele II și III.

#### CONCLUZII

Rezultatele obținute (tabelul nr. 4) ne permit să tragem următoarele concluzii:

1. Majoritatea materialului supus măcinării părăsește moara după un timp de cca 7 minute; o parte din material, cel care se mișcă pe direcția axului morii străbate moara în numai 5 minute.

2. La ieșirea din moară pasta este foarte eterogenă din punctul de vedere al amestecării particulelor de diferite materiale.

3. Trecerea materialului la revărsare clasor, din cauza curentului rapid de apă ce-l transportă de la moară la clasor se face aproape simultan cu ieșirea din moară.

4. La refuz clasor materialul ajunge după un minut din momentul în care a ieșit din moară.

5. În cutia de distribuție amestecarea se face inegal cu materialele de la celelalte mori și deasemenea distribuirea la celule se face în raporturi diferite. Astfel materialul din moară pe care s-a lucrat ajunge în special la linia IV de celule și foarte puțin la linia I.

6. Materialul ajunge să fie reflotat cel mai repede după 17 minute în celula IV și cel mai târziu după 23 minute în celula I. Deci după 17-23 minute materialul introdus în moara cercetată și anume grosul materialului,



părăsește instalația de flotație. În schimb în instalație materialul poate să mai rămână parțial chiar și după 45 de minute din cauză reciclărilor de la moară și de la grupul de celule.

7. În condițiile în care s-a lucrat nu s-a găsit radioactivitate în steril.

#### BIBLIOGRAFIE

1. G. F. Huettig, W. Simm, G. Glawitsch, „Mh. Chem.“, **85**, 1124 (1954).
2. A. M. Gaudin, P. L. Bruyn, Com. Min. Nat. Bull. **4**, 331 (1949).
3. A. M. Gaudin, C. S. Chang, „Mining. Engng.“, **4**, 193 (1952).
4. A. M. Gaudin, H. R. Spedden, P. A. Laxen, „Mining. Engng.“, **4** 693 (1952)
5. I. N. Plaksin, Z. P. Zaiteva, „Dokl. Akad. Nauk. SSSR“, **101**, 727 (1955).
6. I. N. Plasin, G. N. Ciașinskaia, „Dokl. Akad. Nauk SSSR“, **97**, 1045 (1954).
7. I. N. Plasin, G. N. Ciașinskaia, „Dokl. Akad. SSSR“ **123** (1954).
8. I. N. Plaksin, S. V. Bessonov, V. I. Turnikova, „Dokl. Akad. Nauk SSSR“ **102**, 2 (1955).

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ПО ФАЗАМ ПРИ ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОНОСНЫХ ПИРИТОВ С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНОГО ЗОЛОТА 198

(Резюме)

Применяя радиоактивное золото 198 Au авторы исследовали скорость движения по фазам при флотации золотоносных пиритов на обогатительной фабрике „Петре Георге” в Бая Маре. Таким образом, было определено время прохождения через мельницу при сливе в классификатор и до остатка в классификаторе, после чего наблюдали скорость движения в камерах основной и перечистой флотации. Получены следующие результаты:

1. Большая часть материала, подвергнутого измельчению, выходит из мельницы приблизительно через 7 минут, а меньшая часть, которая движется в направлении оси мельницы, проходит через мельницу всего лишь в 5 минут.

2. При выходе из мельницы пульпа очень разнородна с точки зрения смешения частиц различных материалов.

3. Прохождение материала при сливе в классификатор из-за быстрого течения воды, несущей его из мельницы в классификатор, имеет место почти одновременно с выходом из мельницы.

4. К остатку классификатора материал попадает через одну минуту, считая от момента выхода из мельницы.

5. В распределительной коробке перемешивание с материалами, поступающими из других мельниц, происходит неравномерно, а также и распределение по камерам происходит в различных соотношениях.

6. Материал подвергается перечистой флотации не раньше, чем через 17 минут в IV камере и самое позднее через 23 минуты в I камере. Следовательно, основная масса материала оставляет установку через 17—23 минуты, а малая часть остается до 45 минут из-за перемешивания, происходящего в мельнице и в группе камер.

## DÉTERMINATION DE LA VITESSE DE CIRCULATION PAR PHASES DANS LA FLOTTATION DES PYRITES AURIFÈRES À L'AIDE DE L'OR RADIOACTIF 198

(R é s u m é)

En employant de l'or radioactif 198 Au on a observé la vitesse de circulation par phases dans la flottation des pyrites aurifères aux installations „Petre Gheorghe” de Baia Mare. On a déterminé ainsi les temps de passage par le concasseur, au déversoir-classeur et au refus-classeur, après quoi on a relevé les vitesses de circulation aux cellules de flottation et de reflottation. Les résultats obtenus sont les suivants :

1. La plus grande partie des matériaux soumis au concassage quitte l'appareil après 7 minutes environ, et une petite partie, celle qui se déplace dans le sens de l'axe de l'appareil, parcourt le concasseur en 5 minutes seulement.

2. A la sortie du concasseur la pâte est très hétérogène au point de vue du mélange des particules des différents matériaux.

3. Le passage des matériaux au déversoir-classeur s'effectue presque simultanément avec la sortie du concasseur, par suite de la rapidité du courant d'eau qui transporte du concasseur au classeur.

4. Au refus-classeur les matériaux arrivent une minute après l'instant de la sortie du concasseur.

5. Dans la boîte de distribution le mélange se fait inégalement avec les matériaux des autres concasseurs et, de même, la distribution entre les cellules a lieu dans des rapports différents.

6. Les matériaux parviennent à la reflottation 17 minutes au plus tôt à la cellule IV et 23 minutes au plus tard à la cellule I. Le gros des matériaux quitte donc l'installation après 17-23 minutes, une faible partie demeurant jusqu'à la minute 45 par suite des recyclations au concasseur et au groupe de cellules.



# COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXI- ACIZII ORGANICI (XI)

Cercetări fizico-chimice asupra acidului feritartric

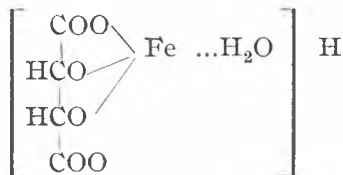
de

I. CĂDARIU, Z. ANDREI și I. ONICIU

*Lucrare prezentată în ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 21 decembrie 1962*

## 1. INTRODUCERE

Faptul că ionul  $Fe^{3+}$  formează combinații greu solubile în apă, cu ionul tartric, a fost sesizat în 1903 de *R o s e n t h a l e r* [1]. Autorul ar fi izolat un compus bazic feritartric, avînd raportul de combinare 6 Tartrat:7 Fe. De atunci compușii feritartrici au suscitat interesul mai multor cercetători [4, 5, 6]. *P a i r a* [2] prepară un acid feritartric puțin solubil în apă, avînd aspect de pulbere galbenă și în care raportul de combinare este 1 Tartrat : 1 Fe. *F r a n k e* [3] confirmă existența acidului feritartric preparat de *P a i r a*, formulîndu-l astfel :



Rezultatele obținute ulterior de alți autori nu concordă în ceea ce privește raportul de combinare Tartrat : Fe din complexul feritartric și sînt lacunare în privința stabilității termice și a constantei de disociere acidă a complexului. De aceea ne-am propus cercetarea acidului feritartric și din aceste laturi.

## 2. REZULTATELE CERCETĂRILOR ASUPRA ACIDULUI FERITARTRIC

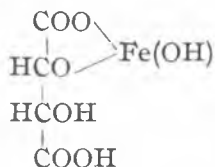
Acidul feritartric s-a preparat prin amestecarea tartratului disodic cristalin cu o soluție  $3,3 \cdot 10^{-2}$  M de perclorat de fier (III), astfel ca raportul molar Tartrat : Fe să fie 1 : 1 și adaosul ulterior a 0,5 moli  $Na_2CO_3$ . Produ-

sul obținut se filtrează și se spală cu apă, alcool și eter, după care se uscă în exicator, ferit de lumină. Rezultatele analizei elementare a compusului uscat sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

elementul	C	H	Fe
găsit %	21,30	2,51	25,65
calculat pentru $C_4H_5O_7Fe$	21,81	2,29	25,37

Luînd în considerare datele analizei elementare, precum și o serie întregă de alte comportamente [7], este posibilă următoarea formulare (cea mai simplă) a acidului feritartric:



Acidul feritartric este o substanță cristalină, de culoare galbenă și greu solubilă în apă, alcool și eter. Solubilitatea ei s-a determinat pe cale radiochimică, prin extrapolarea la forță ionică nulă a solubilității determinate în soluții de  $\text{NaClO}_4$  avînd diverse forțe ionice. Solubilitatea  $s_0$ , exprimată în grame de substanță la 100 ml apă, la  $20^\circ\text{C}$ , s-a calculat cu ajutorul formulei:

$$s_0 = 100 \frac{I_0}{I}$$

unde  $I_0$  reprezintă activitatea unui mililitru de soluție saturată de acid feritartric extrapolată la forță ionică nulă și exprimată în pulsuri/min.ml. Cu  $I$  s-a notat activitatea specifică a acidului feritartric solid (pulsuri/min.g). Din solubilitatea  $s_0$  astfel calculată ( $s_0 = 0,79$  g/100 ml) s-a evaluat concentrația molară de saturație  $c_0$  a acidului feritartric, găsindu-se  $3,6 \cdot 10^{-2}$  M.

Stabilitatea termică a substanței s-a cercetat cu ajutorul unei instalații termogravimetrice confecționate în facultatea noastră [8]. Pierderea în greutate s-a urmărit la o balanță analitică, prevăzută cu amortizoare de aer și avînd o sensibilitate de 0,1 mg la o încărcare de 100 g. Temperatura a fost indicată de un termocuplu Pt/Pt - Rh legat la bornele unui milivoltmetru avînd sensibilitatea de 0,05 mV ( $\approx 7^\circ\text{C}$ )/diviziune.

În figura 1 s-a reprezentat variația masei acidului feritartric în funcție de temperatură, încălzirea făcîndu-se cu vitezele constante de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . (curba a), respectiv  $4^\circ/\text{min}$ . (curba b).

Din analiza termogramei reiese faptul — de mare importanță pentru uscare a substanței — că acidul feritartric este termostabil numai pînă la temperatura de 35°C. Descompunerea începe la această temperatură și continuă pînă la 225°C, de unde termograma rămîne paralelă cu axa absciselor pînă

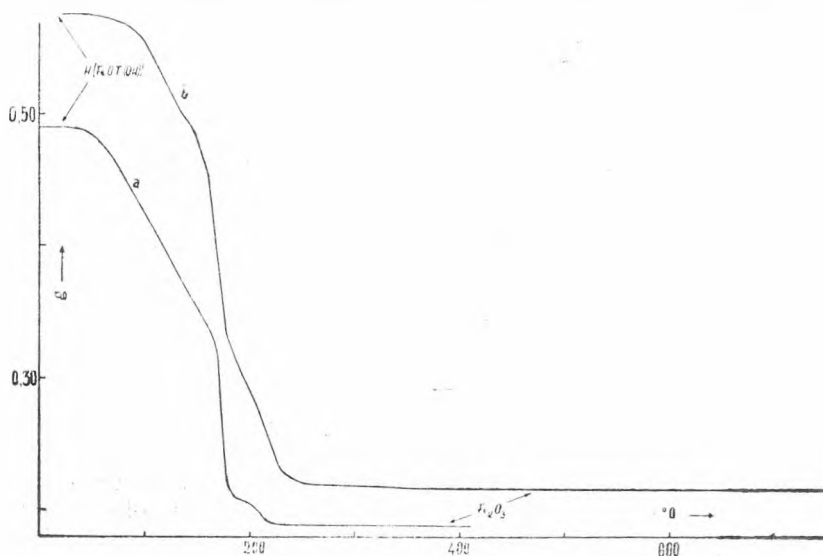


Fig. 1.

la 750°C. În jurul temperaturii de 165°C substanța se carbonizează, arderea carbonului fiind completă la 225°C. Palierul orizontal al termogramei corespunde la formarea oxidului  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Trebuie să subliniem faptul că  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se formează, în aceste condiții, încă de pe la 225°C. Rezultatul merită toată atenția, întrucît sînt posibile eventuale aplicații analitice (dozarea gravimetrică a fierului sub formă de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obținut prin calcinarea acidului feritartric) luînd în considerare temperatura redusă la care se poate obține oxidul.

Analiza termogramei permite să se precizeze că uscarea precipitatului de acid feritartric nu se poate face la temperatura de 105-110°C, așa cum au procedat P a i r a [1. c.] și P a v l i n o v a [5], deoarece complexul începe să se descompună mult înaintea acestei temperaturi. Este foarte probabil ca nepotrivirile semnalate la autorii citați, în ceea ce privește raportul de combinare din acidul feritartric, să-și aibă explicația tocmai în condițiile necorespunzătoare în care s-a efectuat uscarea substanței supusă la analiză.

S-a calculat și constanta de disociere acidă a acidului feritartric, găsindu-se valoarea de  $4,6 \cdot 10^{-5}$ , ceea ce dovedește o tărie comparabilă (ceva mai mare) cu cea corespunzătoare disocierii în treapta a doua a acidului tartric. Ușoara exaltare s-ar putea explica prin influența fierului prezent în acidul feritartric asupra disocierii celui de al doilea carboxil

tartric. Pentru calculul constantei s-a considerat că disocierea acidă a acidului feritartric are loc după schema :



unde T simbolizează radicalul  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5^{4-}$ . Constanta de disociere este de forma:

$$K_a = \frac{[\text{FeOT}(\text{OH})^-][\text{H}^+]_0}{\{\text{H}[\text{FeOT}(\text{OH})]\}}$$

unde  $[\text{H}^+]_0$  reprezintă activitatea (respectiv concentrația) ionilor  $\text{H}^+$  în soluția saturată de acid feritartric, la forța ionică nulă, calculată din valoarea pH-ului respectiv ( $\text{pH}_0 = 2,90$ ).

Deoarece se poate pune :

$$[\text{FeOT}(\text{OH})^-] = [\text{H}^+]_0$$

$$\text{și} \quad \{\text{H}[\text{FeOT}(\text{OH})]\} = c_0 - [\text{H}^+]_0$$

expresia constantei de disociere devine :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]_0^2}{c_0 - [\text{H}^+]_0}$$

După introducerea valorilor numerice respective, se ajunge la  $K_a = 4,6 \cdot 10^{-5}$ .

Valoarea constantei de disociere s-a evaluat și în absența perchloratului de sodiu. Pentru aceasta s-au determinat pH-urile soluțiilor de acid feritartric obținute prin diluarea progresivă a soluției saturate și s-a reprezentat  $K_a$  în funcție de rădăcina pătrată a concentrației acidului feritartric. Valoarea obținută pentru  $K_a$  prin extrapolare la concentrație nulă este  $4,1 \cdot 10^{-5}$  și concordă satisfăcător cu valoarea anterioară. S-a calculat și factorul de activitate mediu  $f_{\pm}$  al ionilor de  $\text{H}^+$  și  $[\text{FeOT}(\text{OH})]^-$ , la concentrațiile respective, știind că

$$K_a = K'_a \frac{f_{\pm}^2}{f_a}$$

unde  $K'_a$  reprezintă constanta de disociere a acidului feritartric exprimată cu ajutorul concentrațiilor, iar  $f_a$  factorul de activitate a moleculelor de acid feritartric. În tabelul 2 sînt date valorile factorilor de activitate alături de concentrațiile de lucru.

Tabelul 2

concentrația	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$8,25 \cdot 10^{-4}$	$4,13 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$f_{\pm}$	0,87	0,91	0,94	0,944	0,96

Pentru determinarea pH-ului s-a utilizat un pH-metru electronic tip MV 11 (Clamann und Grahnert — Dresden), avînd precizia de 0,02 unități pH. Ca electrodă indicatoare s-a folosit o electrodă de sticlă fabricată de Forschungsinstitut Meinsberg/SA, iar pentru referință electroda saturată de calomel.

## CONCLUZII

Cercetările efectuate asupra acidului feritartric au permis să se stabilească următoarele. Complexul feritartric, în care raportul de combinare Tartrat : Fe este 1 : 1, începe să se descompună de la 35°C. Constanta de disociere acidă a complexului are o valoare cuprinsă între  $4,1-4,6 \cdot 10^{-5}$ , apropiată de cea de a doua constantă de disociere a acidului tartric.

## BIBLIOGRAFIE

1. Rosenthaler, L. „Arch. Pharm.” **241**, 479 (1903).
2. Paira, Ad. „Ber. dtsch. chem. Ges.” **47**, 1773 (1914).
3. Franke, W. „Liebigs Ann. Chem.” **487**, 242 (1931).
4. Poulenc-Ferrand, E. „C. R. hebd. Séances Acad. Sci.” **210**, 299 (1940)
5. Pavlinova, A. V. „J.O.H” **19**, 238 (1949)
6. Timbler, M. E., „J. N. H.” **4**, 1081 (1959).
7. Cădăriu, I. și Andrei, Z., *Cercetări potențiometrice asupra feritartraților* „Studia Univ. Babeș-Bolyai (Chemia)” Nr. 2 (1962) (sub tipar)
8. Iiteanu, C. și Gebefügi, I., „Studia Univ. Babeș-Bolyai (Chemia)” 1960, 191

КОМПЛЕКСЫ ТРИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ  
ГИДРОКСИ-КИСЛОТАМИ (XI)

*Физико-химические исследования железно-винной кислоты*

(Резюме)

В работе приведены физико-химические исследования железно-винной кислоты. Результаты исследования показывают, что соотношение соединения в железно-винном комплексе 1 Тарtrat : 1 Fe. Комплекс довольно термолабилен, его разложение начинается при температуре в 35°C. Радиохимически определили растворимость железно-винной кислоты, установив, что  $s_0 = 3,6 \cdot 10^{-2}$  M. Пользуясь этим значением, а также из измерений pH, определили постоянную кислот диссоциации железно-винного комплекса, значение которой заключается между  $4,1 \cdot 10^{-5}$  и  $4,6 \cdot 10^{-5}$ . Вычислили и средний фактор активности  $f_{\pm}$  (ионов  $H^+$  и  $[C_4H_4O_7Fe]^-$ ) в области концентраций, заключающейся между  $3,3 \cdot 10^{-3}$  и  $2,1 \cdot 10^{-4}$  M.

COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS AVEC LES HYDROXYACIDES  
ORGANIQUES (XI)

*Recherches physico-chimiques sur l'acide feritartrique*

(Résumé)

Les résultats des recherches entreprises par les auteurs ont établi que le rapport de combinaison dans le complexe feritartrique est de 1 Tartrate : 1 Fe. Le composé est assez thermolabile, sa décomposition commençant vers 35°C. On a déterminé par voie radiochimique la solubilité de l'acide feritartrique et trouvé que  $s_0 = 3,6 \cdot 10^{-2}$  M. En utilisant cette valeur ainsi que les mesures du pH, on a évalué la constante de dissociation acide du complexe feritartrique, sa valeur étant comprise entre  $4,1 \cdot 10^{-5}$  et  $4,6 \cdot 10^{-5}$ . On a calculé aussi le facteur moyen d'activité  $f_{\pm}$  (des ions  $H^+$  et  $[C_4H_4O_7Fe]^-$ ) dans le domaine de concentration compris entre  $3,3 \cdot 10^{-3}$  et  $2,1 \cdot 10^{-4}$  M.





## NOI DIMETILGLIOXIMAȚI COBALȚ—(III)—AMINICI (II)

de

Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI și B. BÖHM

*Lucrare prezentată la Sesiunea științifică de chimie a cadrelor didactice din învățământul superior, Cluj, 24—26 sept. 1962*

Întroducînd  $\alpha$  dimetilglioxima în nucleul combinațiilor cobaltice se pot obține trei tipuri de complecși, și anume  $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{Amin})_2]^+/\text{I}$  /,  $[\text{Co}(\text{DH})_2 \text{X}_2]^-/\text{II}$  / și  $[\text{Co}(\text{DH})_2 \text{Amin X}]/\text{III}$  /, unde „DH” este radicalul dimetilglioiximei:  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{NO}\dots)-\text{C}(=\text{NOH})-\text{CH}_3$  „Amin,”— $\text{NH}_3$ , piridină, etilamină, anilină, xilidină, p-anisidină /1—5/, iar „X,” —  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$  [6—8].

După datele din literatură s-au obținut pînă în prezent numai astfel de derivați cobaltici ai dimetilglioiximei în care raportul  $\text{Co}/\text{dimetilglioiximă}$  este egal cu 1:2.

Dimetilglioixima fiind un ligand bidentat, poate ocupa 2 locuri de coordinare în jurul cobaltului.

S-ar putea aștepta că derivații bis-dimetilglioiximato-cobaltici să existe în două feluri de izomeri geometrici, și anume un izomer *cis* și un izomer *trans* (fig. 1).

Dimetilglioiximații existenți în literatură nu s-au putut scinda în antipozii optici prin formarea sărurilor diastereomere, fapt care pledează în favoarea existenței numai a modifi cației *trans*.

Din structura geometrică a izomerului *trans* rezultă, că în nucleul dimetilglioiximaților cobaltici pot fi introduși liganzi cu un volum relativ mare, ca de exemplu amine aromatice.

Afară de derivații halogenați ai anilinei descriși de școala lui A. V. A b l o v [6—10] noi am descris într-o comunicare anterioară [11] și 14 combinații bis-dimetilglioiximato-bis-naftilamin-cobaltici.

Aceste combinații conțin și 2 molecule de  $\alpha$  sau  $\beta$  naftilamină, care au un volum mult mai mare decît derivații anilinei.

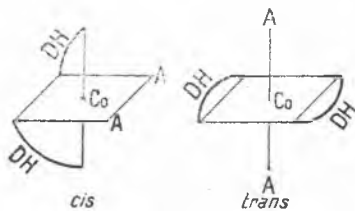


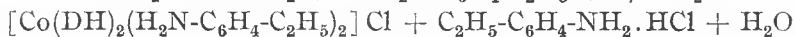
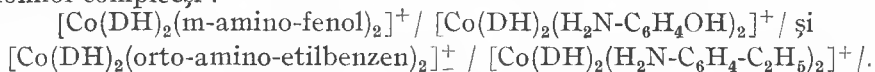
Fig. 1.

Studiind influența naturii aminelor coordonate asupra solubilității sărurilor bis-dimetilglioximo-diamin-cobaltici, am constatat că aminele solubile în apă, ca de exemplu dimetil-amino-etanol și trietanolamină formează probabil dimetilglioximați ușor solubili, deoarece din soluția lor nu am putut obține, prin reacții de dublu schimb, săruri relativ greu solubile cu anioni simpli  $[\text{Br}^-]$ ,  $[\text{J}^-]$ ,  $[\text{CN}^-]$ ,  $[\text{ClO}_4^-]$ ,  $[\text{SO}_4^{--}]$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_8^{--}]$ ,  $[\text{NO}_3^-]$  și nici cu anioni complecși, care în general sînt capabili de a forma combinații greu solubile cu majoritatea cationilor cu o rază ionică mai mare (ca de exemplu:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{anilină})_2(\text{SCN})_4]^-$ , etc).

Totuși este foarte probabilă formarea ionilor  $[\text{Co}(\text{DH})_2]$  (trietanolamină) $_2^+$  și  $[\text{Co}(\text{DH})_2]$  (dimetilaminoetanol) $_2^+$ , deoarece soluțiile obținute prin oxidarea cu aer a  $\text{CoCl}_2$  în prezență de dimetilglioximă și amina respectivă absoarbe lumină în regiunea 560—250 $\mu\mu$  a spectrului, ca și cationii  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Amin}_2]^+$  descriși în literatură.

În continuare am încercat introducerea meta-amino-fenolului și a orto-amino-etilbenzenului în nucleul dimetilglioximaților cobaltici.

Prin oxidarea sărurilor cobaltoase (1 mol) în prezența dimetilglioximiei (2 moli) și a meta-amino-fenolului, respectiv a orto-amino-etilbenzenului (3 moli) s-au obținut 2 clase noi ale dimetilglioximaților, și anume derivații cationilor complecși :



$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2]^+$  și  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$  absorb lumină în regiunea 560—250  $\mu\mu$  a spectrului. Absorpția în UV este mult mai intensă decît în vizibil datorită prezenței liganzilor aromatici și a dimetilglioximiei.

S-au preparat 20 de săruri ale cationilor sus amintiți, și în acest fel autorii confirmă prin metoda preparativă existența acestor ioni complecși. Combinațiile obținute sînt următoarele :

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2] \text{X}$ , unde „X„ =  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ . 3  $\text{H}_2\text{O}$ , Cl. 2  $\text{H}_2\text{O}$ , Br. 3  $\text{H}_2\text{O}$ , J. 2,5  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3$ . 2,5  $\text{H}_2\text{O}$ , SCN. 2  $\text{H}_2\text{O}$ , CN. 5  $\text{H}_2\text{O}$ , 1/2  $\text{C}_2\text{O}_4$ . 10  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ . 3  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]$ . 1/2  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ . 2  $\text{H}_2\text{O}$ .  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2] \text{Y}$ , unde „Y„ = Cl. 8  $\text{H}_2\text{O}$ , Br, SCN,  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]$ . 1,5  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  și  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ .  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### PARTEA EXPERIMENTALĂ

Sinteza combinațiilor am efectuat-o prin două căi, și anume prin oxidarea sărurilor cobaltoase respective  $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  în prezență de dimetilglioximă și de m-amino-fenol, (o-amino-etilbenzen), precum și prin reacții de dublu schimb utilizînd

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{-COO}$  sau  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$  pentru acest scop. Ultimele sînt ușor solubile.

1°  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{-COO} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} / 566,4/$

Dacă se oxidează 24,9 g  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  dizolvat în 500 ml de apă și amestecat cu 23,2 g dimetilglioximă și 32,4 g meta-amino-fenol dizolvat în 750 ml de alcool etilic, se obține o soluție brună. Oxidarea durează 6–8 ore. Apoi se adaugă apă pînă la 2 000 ml, se filtrează și se întrebuintează pentru reacții de dublu schimb.

Dintr-o parte a soluției se obține acetatul cristalin prin evaporare la aer liber și prin recristalizare din apă caldă (70)°.

Substanța aciculară de culoare galbenă.

Analiză : Calc ... Co ... 9,50 ... N ... 13,54 ...  $\text{H}_2\text{O}$  ... 8,71  
Găsit ... Co ... 9,38 ... N ... 13,45 ...  $\text{H}_2\text{O}$  ... 8,96

2°  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2] \text{Cl} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} / 542,8/$

Se dizolvă 2,38 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  în 50 ml de apă și se amestecă cu 2,32 g  $\text{DH}_2$  și 3,24 g  $\text{m}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$  în 100 ml de alcool. Soluția astfel obținută se oxidează cu aer timp de 5 ore. Se depun cristale aciculare de culoare galbenă. Se filtrează și se recristalizează din 200 ml de apă caldă (70)°.

Randament : 2,65 g (48,8 %)

Analiză : Calc ... Co ... 10,18 ... Cl ... 6,12 ...  $\text{H}_2\text{O}$  ... 6,22  
Găsit ... Co ... 9,84 ... Cl ... 6,32 ...  $\text{H}_2\text{O}$  ... 6,40

Substanța pierde 1  $\text{H}_2\text{O}$  în exicator cu  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

3°  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2]\text{NO}_3 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O} / 614,4/$

Se dizolvă 2,7 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  în 50 ml de apă și se amestecă cu 2,32 g  $\text{DH}_2$  și 3,24 g  $\text{m}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$  în 100 ml de alcool și se oxidează cu aer timp de 5 ore. Din soluția brună închisă se depun cristale aciculare de culoare galbenă-brună. Se recristalizează din 250 ml de apă caldă (70)°.

Randament : 3,05 g (49,6%)

Analiză : Calc ... Co ... 9,59 ... N ... 15,96 ...  $\text{H}_2\text{O}$  ... 7,33  
Găsit ... Co ... 9,43 ... N ... 15,70 ...  $\text{H}_2\text{O}$  ... 7,30

Substanța pierde 1  $\text{H}_2\text{O}$  peste  $\text{P}_2\text{O}_5$  și se deshidratează complet la 105°.

4°  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2]\text{Br} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} / 641,3/$

Se dizolvă 1 g  $\text{NH}_4\text{Br}$  în 100 ml de apă și se adaugă 3,1 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2]$ .  $\text{CH}_3\text{-COO}$  în 100 ml de soluție. După 24 de ore se filtrează precipitatul cristalin, acicular, de culoare brună. Se spală de 4 ori cu cîte 10 ml de apă și se usucă la aer. Randament 1,4 g (43,6%).

Analiză : Calc ... Co ... 9,14 ... Br ... 12,46 ...  $\text{H}_2\text{O}$  ... 8,42  
Găsit ... Co ... 9,15 ... Br ... 12,60 ...  $\text{H}_2\text{O}$  ... 8,20

Substanța pierde 2  $\text{H}_2\text{O}$  peste  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

5°  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2]\text{J} \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O} /679,3/$

Se dizolvă 1,7 g KJ în 100 ml de apă și se adaugă 3,1 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2]\text{CH}_3\text{-COO}$  în 100 ml de soluție. Se formează o substanță galbenă, aciculară. După 24 de ore se filtrează și se spală de 4–5 ori cu câte 10 ml de apă, și se usucă la aer.

Randament : 1,8 (53%)

Analiză : Calc...Co...8,67...J...18,68...H<sub>2</sub>O...6,63

Găsit...Co...8,50...J...18,75...H<sub>2</sub>O...6,79

Substanța devine anhidră peste P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

6°  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2]\text{SCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (601,5)$

Din 1 g KCNS dizolvat în 100 ml de apă și din 3,1 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2]\text{CH}_3\text{-COO}$  în 100 ml de soluție se obține o substanță cristalină aciculară de culoare galbenă-brună.

Precipitatul se prelucrează ca și substanțele precedente.

Randament : 2,2 g (73,2%)

Analiză: Calc...Co...9,79...SCN...9,65...H<sub>2</sub>O...5,99

Găsit...Co...9,62...SCN...9,63...H<sub>2</sub>O...6,01

Substanța pierde 1 H<sub>2</sub>O peste P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

7°  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2]\text{CN} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} /623,4/$

Din 0,7 g KCN dizolvat în 100 ml de apă și din 3,1 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2]\text{CH}_3\text{-COO}$  în 100 ml de soluție se obține o substanță cristalină aciculară de culoare brună.

Randament : 2,6 g (83,3%)

Analiză : Calc...Co...9,4...N...15,73...H<sub>2</sub>O...14,44

Găsit...Co...9,42...N...15,50...H<sub>2</sub>O...14,30

Substanța pierde 1 H<sub>2</sub>O peste P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

8°  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2]_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} /1283/$

Se dizolvă 3,7 g K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O în 150 ml de apă și se adaugă 3,1 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2]\text{CH}_3\text{COO}$  în 100 ml de soluție.

În scurt timp precipită o substanță cristalină aciculară de culoare galbenă deschisă. Se filtrează, se spală de 4–5 ori cu câte 10 ml de apă și se usucă la aer.

Randament 1,35 g (49%)

Analiză : Calc...Co...9,18...C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>...6,86...H<sub>2</sub>O...14,04

Găsit...Co...9,20...C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>...6,70...H<sub>2</sub>O...14,12

Substanța pierde 2 H<sub>2</sub>O peste P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

9°  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] /784,4/$

Se dizolvă 2,95 g NH<sub>4</sub>[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] în 200 ml de apă și se adaugă 3,1 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2]$  în 100 ml de soluție.

În scurt timp precipită o masă cristalină sub formă de cristale neregulate de culoare brună-roșiatică.

Se filtrează după 12 ore și se spală de 5—6 ori cu câte 10 ml de apă.

Randament : 2,7 g (68,8%)

Analiză : . . Calc . . . Co . . . 15,02 . . . . NH<sub>3</sub> . . . 4,34  
Găsit . . Co . . . 14,81 . . . . NH<sub>3</sub> . . . 4,40

10° [Co(DH)<sub>2</sub>(m-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH)<sub>2</sub>] [Co(DH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · 3H<sub>2</sub>O /942,5/

Se dizolvă 3,82 g H[Co(DH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O /3/ într-un amestec de 150 ml de apă și 50 ml de alcool etilic și se adaugă 3,1 g [Co(DH)<sub>2</sub>(m-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH)<sub>2</sub>]CH<sub>3</sub>-COO în 100 ml de soluție.

În scurt timp precipită o substanță cristalină formată din ace lungi subțiri de culoare brună.

Se prelucrează ca și substanțele precedente.

Randament : 3,35 g (71%)

Analiză . . Calc . . . Co . . . 12,50 . . . N . . . 18,92 . . . H<sub>2</sub>O . . . 5,73  
Găsit . . Co . . . 12,34 . . . N . . . 18,80 . . . H<sub>2</sub>O . . . 6,00

Substanța pierde 1 H<sub>2</sub>O peste P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

11° [Co(DH)<sub>2</sub>(m-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH)<sub>2</sub>] [Co(DH)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>] · ½H<sub>2</sub>O /921,6/

Se dizolvă 4,26 g H[Co(DH)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O (5) într-un amestec de 100 ml de apă și 50 ml de alcool etilic. Se adaugă 3,1 g [Co(DH)<sub>2</sub>(m-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH)<sub>2</sub>]CH<sub>3</sub>-COO în 100 ml de soluție.

Se formează încet o substanță cristalină de culoare brună sub formă de prisme alungite.

Se filtrează după 10—12 ore, se spală de 5 ori cu câte 10 ml de apă și se usucă la aer.

Randament : 3,9 g (84,7%)

Analiză : Calc . . . Co . . . 12,78 . . . SCN . . . 12,60 . . . H<sub>2</sub>O . . . 0,98  
Găsit . . Co . . . 12,68 . . . SCN . . . 12,86 . . . H<sub>2</sub>O . . . 1,05

12° [Co(DH)<sub>2</sub>(m-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH)<sub>2</sub>] [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O /861,8/

Se dizolvă 3,36 g sare Reinecke în 400 ml de apă și se adaugă 3,1 g [Co(DH)<sub>2</sub>(m-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH)<sub>2</sub>] · CH<sub>3</sub>-COO în 100 ml de soluție.

Se precipită instantaneu un precipitat microcristalin de culoare galbenă. Se filtrează, se spală cu apă și se usucă la aer.

Randament : 3,9g (91%)

Analiză : Calc . . . Co . . . 6,83 . . . NH<sub>3</sub> . . . 3,95 . . . SCN . . . 26,92 . . . H<sub>2</sub>O . . . 4,18  
Găsit . . Co . . . 6,60 . . . NH<sub>3</sub> . . . 4,10 . . . SCN . . . 27,20 . . . H<sub>2</sub>O . . . 4,60

Substanța devine anhidră peste P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

13° [Co(DH)<sub>2</sub>(o-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Cl · 8 H<sub>2</sub>O /711/

Se dizolvă 23,8 g CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O în 450 ml de apă și se adaugă 23,2 g DH<sub>2</sub> și 36,3 g orto-amino-etilbenzen în 1400 ml de alcool etilic. Soluția obținută se oxidează cu aer timp de 6—8 ore. Această soluție am folosit-o pentru prepararea sărurilor nr. 14—20.

O parte din soluție am evaporat-o la aer liber. După 2–3 zile se separă cristale strălucitoare, lamelare, care s-au dovedit identice cu cele preparate prin reacție de dublu schimb cu  $\text{NH}_4\cdot\text{Cl}$ .

Analiză : Calc... Co... 8,29... Cl... 4,99...  $\text{H}_2\text{O}$ ... 20,27

Găsit... Co... 8,70... Cl... 5,15...  $\text{H}_2\text{O}$ ... 20,30

$14^\circ [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5)_2]\text{Br} /61,4/$

Se dizolvă 3,88 g  $\text{NH}_4\cdot\text{Br}$  în 25 ml de apă și se adaugă 5,6 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5)_2]\cdot\text{Cl}$  în 200 ml de soluție. Se precipită în scurt timp o substanță cristalină, brună. Se filtrează după 12 ore, se spală cu apă și se usucă la aer.

Randament : 2,7 g (44%)

Analiză : Calc... Co... 9,64... Br... 13,07

Găsit... Co... 9,53... Br... 13,20

$15^\circ [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5)_2]\text{SCN} /589,5/$

Se dizolvă 4 g  $\text{KSCN}$  în 100 ml de apă și se adaugă 5,6 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$  în 200 ml de soluție. Se precipită în scurt timp o substanță cristalină de culoare brună. Forma cristalină : prisme scurte. Se filtrează după 12 ore, se spală cu apă și se usucă la aer.

Randament : 4,2 g (71,4%)

Analiză : Calc... Co... 10,00... SCN... 9,85

Găsit... Co... 9,84... SCN... 9,77

$16^\circ [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] /808,5/$

Se dizolvă 2,95 g  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  în 200 ml de apă și se adaugă 5,6 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5)_2]\cdot\text{Cl}$  în 200 ml de soluție.

Se precipită o substanță cristalină, formată din prizme lungi subțiri, de culoare galbenă. Se filtrează după  $\frac{1}{2}$  de oră, se recrystalizează din alcool — apă.

Randament : 1,5 g (37%)

Analiză : Calc... Co... 14,58...  $\text{NH}_3$ ... 4,21

Găsit... Co... 14,34...  $\text{NH}_3$ ... 4,39

$17^\circ [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5)_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]\cdot(912,5)$

Se dizolvă 3,82 g  $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  într-un amestec de 150 ml de apă și 50 ml de alcool și 2,8 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5)_2]\cdot\text{Cl}$  în 100 ml de soluție. După 12 ore se filtrează substanța cristalină formată din prizme scurte neregulate, de culoare galbenă.

Randament : 3,8 g (83,3%)

Analiză : Calc... Co... 12,91... N... 18,42

Găsit... Co... 12,65... N... 18,55

$18^\circ [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5)_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]\cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} /963,7/$

Se dizolvă 4,26 g  $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O} /5/$  într-un amestec de 100 ml de apă și 50 ml de alcool și se adaugă 2,8 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N-}$

$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2] \text{Cl}$  în 100 ml de soluție. După 12 ore se filtrează cristalele, apoi se dizolvă în 100 ml de alcool fierbinte și se amestecă cu 300 ml de apă. Se separă agregate de cristale neregulate de culoare brună.

Randament : 2,5 g /52%/

Analiză : Calc...Co...12,23...SCN...12,05...H<sub>2</sub>O...2,80  
Găsit...Co...12,27...SCN...12,00...H<sub>2</sub>O...2,70

19°  $[\text{Co}(\text{DH}_2)(\text{o}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2] /1074,4/$

Se dizolvă 3,41 g H  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2] /8/$  într-un amestec de 100 ml de apă și 75 ml de alcool și se adaugă 2,8 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$  în 100 ml de soluție. Se precipită în scurt timp o masă cristalină de culoare brună. Se filtrează și se spală de 5 ori cu câte 10 ml de apă și se usucă la aer. Randament : 3,0 g (55%)

Analiză : Calc...Co...10,97...J...23,62  
Găsit...Co...10,58...J...23,40

20°  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} /867,9/$

Se dizolvă 3,36 g sare Reinecke în 400 ml de apă și se adaugă 2,8 g  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$  în 100 ml de soluție.

Se precipită instantaneu un precipitat microcristalin de culoare galbenă. Se filtrează, se spală de mai multe ori cu câte 15 ml de apă și se usucă pe o placă de porțelan poros. Randament : 3,3 g /76%/

Analiză : Calc...NH<sub>3</sub>...3,92...SCN...26,77...H<sub>2</sub>O...2,07  
Găsit...NH<sub>3</sub>...3,95...SCN...26,43...H<sub>2</sub>O...2,10

Sărurile susmenționate au culoare galbenă-brună intensă chiar și în soluții alcoolice-apoase foarte diluate (molar /1 000).

În figurile 2 și 3 sînt redată curbele de absorbție ale combinațiilor

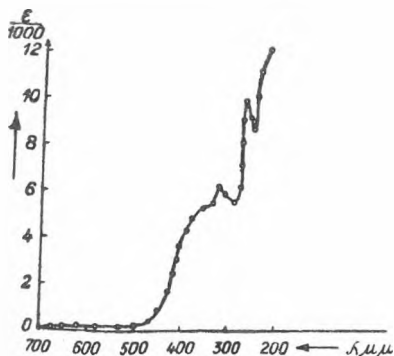


Fig. 2.

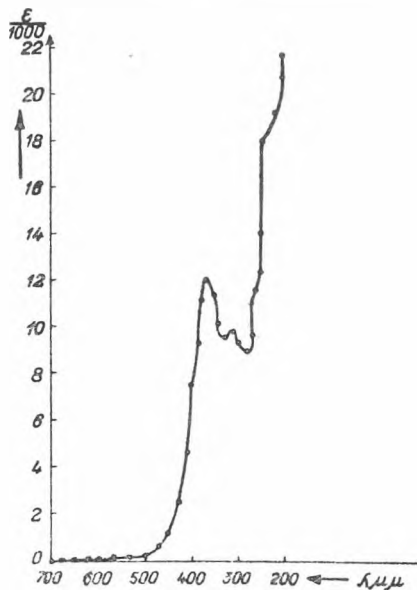


Fig. 3.



$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{mH}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2]\text{Br}$  și  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{oH}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Br}$ , caracteristice ionilor complecși respectivi.

Absorbția foarte intensă în domeniul ultraviolet se datorește probabil prezenței liganzilor aromatici și a dimetilglioximei, iar în domeniul vizibil este în legătură cu grupele atomice—Co—N—...

#### BIBLIOGRAFIE

1. A. Ciugaev, „Ber. dtsch. chem. Ges.” **39** 2692 (1900).
2. A. Ciugaev, „Ber. dtsch. chem. Ges.” **40** 3498 (1907).
3. A. Ciugaev, „Ber. dtsch. chem. Ges.” **41** 2226 (1908).
4. A. V. Ablov, „Bull. Soc. Chim. France” (7), 151 (1940).
5. A. V. Ablov, G. P. Sîrzo va, „Jurnal obșcei Himii,” **25** 1304 (1955).
6. A. V. Ablov, „Dokladi Akad. Nauk SSSR,” **97** 1019 (1955).
7. A. V. Ablov H. M. Samush, „Jurn. neorg. Himii” **3** 1818 (1958).
8. A. V. Ablov, G. P. Sîrzo va, „Jurn. neorg. Himii,” **1** 687 (1956).
9. A. V. Ablov, H. M. Samush, „Dokladi Akad. Nauk SSSR,” **113** 1265 (1957).
10. A. V. Ablov, V. N. Safranski, „Jurn. neorg. Himii,” **6** 1781 (1961).
11. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, „Studii și Cercet. Chimie (Cluj)” **11**. (1962)

#### НОВЫЕ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТЫ КОБАЛЬТО-(III)-АМИНОВЫЕ (II)

(Резюме)

Окислением кобальтовых солей (I моль) в присутствии диметилглиоксима (2 моля) и мета-амино-фенола, соответственно орто-амино-этилбензола (3 моля), в водно-алкогольном растворе получено два новых класса кобальтовых диметилглиоксиматов, а именно производные катионов:

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-амино-фенол})_2]^+$  и  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-амино-этилбензол})_2]^+$ .

Существование этих комплексных ионов подтвердилось целым рядом реакций двойного обмена, причем получено 20 новых комплексных солей, а именно:

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{mH}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2]x$ , где  $x = \text{CH}_3-\text{COO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (1.),  $\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (2.),  $\text{NO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  (3.),  $\text{Br} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (4.),  $\text{J} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  (5.),  $\text{SCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (6.),  $\text{CN} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (7.),  $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (8.),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  (9.),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (10.),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (11.)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (12).

соответственно  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2]x$ , где  $x = \text{Cl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (13),  $\text{Br}$  (14.),  $\text{SCN}$  (15.),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  (16.),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$  (17.),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  (18.),  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2]$  (19.),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (20.).

Спектрофотометрические измерения показывают, что производные ионов  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2]^+$  и  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o}-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$  поглощают свет в области 450—230 мμ спектра. Поглощение в UV более интенсивно, чем в видимых, благодаря наличию ароматических лигандов и диметилглиоксима. Поглощение дериватов о-амино-этилбензола более интенсивно, чем дериватов м-амино-фенола.

#### NOUVEAUX DIMÉTHYLGLYOXIMATES COBALT (III)—AMINIQUES

(Résumé)

Par oxydation des sels cobalteux (1 mol) en présence de diméthylglyoxime (2 mols) et de méta-амино-фенол ou d'ortho-амино-этилбензène (3 mols) en solution alcoolique-aqueuse, on a obtenu deux nouvelles classes de diméthylglyoximates cobaltiques, à savoir les dérivés des cations:  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-амино-фенол})_2]^+$  et  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-амино-этилбензène})_2]^+$ .

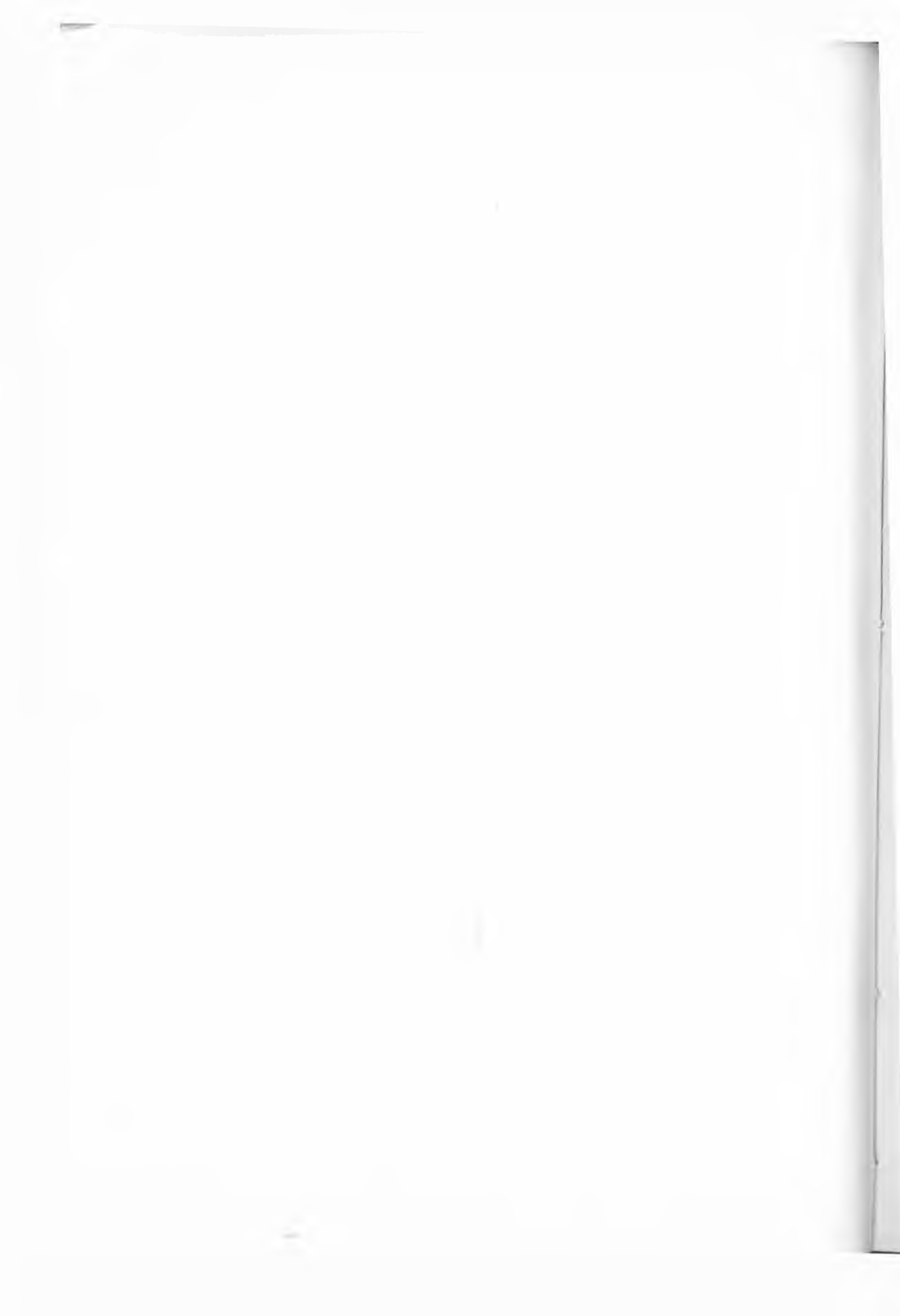
L'existence de ces ions complexes a été confirmée par une série de réactions à double échange et l'on a obtenu 20 nouveaux sels complexes, à savoir :

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_2]\text{X}$ , ou  $\text{X} = \text{CH}_3-\text{COO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (1.),  $\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (2.)  
 $\text{NO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  (3.),  $\text{Br} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (4.),  $\text{J} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  (5.),  $\text{SCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (6.),  
 $\text{CN} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (7.)  $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (8.),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  (9.),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (10.),  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (11.),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (12.) respectivement  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{X}$ , ou  $\text{X} = \text{Cl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (13.),  $\text{Br}$  (14.),  $\text{SCN}$  (15.),  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  (16.),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$  (17.)  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  (18.),  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2]$   
 (19.),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (20.).

Les mesures spectrophotométriques montrent que les dérivés des ions



absorbent de la lumière dans la région 450--230,  $\mu\mu$  du spectre. L'absorption dans l'UV est beaucoup plus intense que dans le visible par suite de la présence des liants aromatiques et de la diméthylglyoxime. L'absorption des dérivés du o-amino-éthylbenzène est plus intense que celle des dérivés du m-amino-phénol.



CONTRIBUȚIUNI LA STUDIUL ARGILELOR  
COLOIDALE DIN R.P.R. (V)

Date noi despre bentonita de la Ocna-Mureș

de

E. FELSZEGHY, M. HIEȘ, L. LITERAT, L. NAGY, I. SÖÖS și E. STOICOVICI

În comunicarea de față, făcînd parte din seria lucrărilor privitoare la argilele coloidale din R.P.R., dăm rezultatele determinărilor efectuate pe bentonita de la Ocna Mureș dată în exploatare în anul 1958. O parte din proprietățile acestui material fiind cunoscute în legătură cu utilizările lui practice, autorii s-au limitat la studiul următoarelor caracteristici: analiza mineralogică; analiza granulometrică; analiza chimică pe fracțiuni granulometrice; deshidratarea între temperaturile 20°C și 1000°C; adsorbția vaporilor de benzen pe fracțiuni granulometrice, cu evaluarea suprafeței specifice, a razei și repartiției porilor.

Materialul care ne-a fost pus la dispoziție de către „Salina” din Ocna-Mureș are un aspect destul de omogen, în el nu am putut izola varietăți de diferite culori sau forme.

1. ANALIZA MINERALOGICĂ

Materialul brut este format dintr-un agregat foarte fin de montmorillonit lamelar, cu diametrul sub 0,002 mm, aflat în amestec cu agregate de haloisit cu aspect criptocristalin. Cele două minerale se recunosc atît prin comportarea lor la gonflare în apă, cît și prin proprietățile lor optice-microscopice.

Pe lîngă aceste două minerale de bază, cu proprietăți adsorbante, în bentonita de la Ocna-Mureș mai apar, în cantități cu totul subordonate, următoarele impurități: cuarț, calcit, sericit și feldspat. Dimensiunile impurităților sînt mai mari, așa după cum rezultă din datele tabelului de mai jos.

Tabelul 1

	Cuarț	Calcit	Sericit	Feldspat	Montmorillonit și haloisit
Diametrul în mm	0,02—0,005	0,01—0,02	0,01—0,003	0,02—0,008	sub 0,002

Din cauza infiltrațiilor de calcit în bentonita de la Ocna-Mureș și a conținutului său de haloisit, se constată o slabă tendință de aglomerare a lamelor de montmorillonit, formându-se concrețiuni granulare mici, al căror diametru poate ajunge la 0,2 mm și care au o oarecare rezistență mecanică.

Mineralul montmorillonit formează grosul masei de bentonită, ușor de recunoscut prin culorile de interferență alb-gălbui și prin structura lamelară care îl deosebește de haloisitul de culoare cenușie neagră (văzută la microscop, la nicoli în cruce) și cu structura criptocristalină.

Din cauza dimensiunilor mai mari ale impurităților, acestea se pot separa de partea activă a bentonitei printr-o spălare adecuată și prin decantări succesive.

2. Pentru determinarea *compoziției granulometrice* am efectuat analiza de sedimentare după metoda Atterberg pe un material din care nisipul grosier a fost separat prin cernere umedă prin sita de 0,2 mm, iar materiile organice și calcarul au fost îndepărtate prin tratare cu  $H_2O_2$  6% pe baie de apă, respectiv prin tratare cu HCl diluat și spălare cu apă. Pentru analiza de sedimentare, probele au fost suspendate într-o soluție de amoniac 1/100 molară și dispersate prin agitare mecanică timp de 3 ore. Rezultatul determinărilor este arătat în tabelul nr.2.

Tabelul 2  
Compoziția granulometrică a bentonitei

Fracțiunea granulometrică în mm	%
peste 2 mm	0,00
2—0,2 mm	1,99
0,2—0,02 mm	30,92
0,02—0,002 mm	43,06
sub 0,002 mm	22,96
Total	98,93
Pierderi	1,07

Menționăm conținutul ridicat, 22,96%, în particule mai mici ca 0,002 mm, neegalat în nici una din bentonitele despre care am referit în notele precedente. Valori întrucâtva apropiate am găsit la bentonitele de la Căpuș (20,04%) și Borzești-Varnița (19,05%). Semnalăm și repartizarea aproape uniformă a materialului pe ultimele trei fracțiuni granulometrice și conținutul mic în granule mai mari ca 0,2 mm. Această omogenitate a compoziției granulometrice constituie un avantaj din punctul de vedere al întrebuințării practice, deoarece face posibilă utilizarea fără prealabilă cernere sau levigare a materialului în unele scopuri mai puțin pretențioase, respectiv o ușoară separare a micilor cantități de nisip grosier, în cazul când se cere un material de cea mai bună calitate.

3. Rezultatul *analizei chimice* pe fracțiuni granulometrice este dat în tabelul nr. 3.

Tabelul 3

## Compoziția chimică pe fracțiuni granulometrice

% din materia uscată	Fracțiunea granulometrică (în mm)		
	0,2—0,02	0,02—0,002	sub 0,002
SiO <sub>2</sub>	62,95	60,22	59,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,48	3,71	3,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,85	16,99	16,50
CuO	4,38	3,63	3,26
MgO	0,56	0,50	0,36

Raportul molecular SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care la montmorillonit are valoarea 4, iar la caolină numai 2, este respectiv 5, 66; 6, 03; 6, 10 pentru cele trei fracțiuni granulometrice ale bentonitei de la Ocna-Mureș. Aceste valori constituiesc un indiciu pentru caracterul montmorillonitic al materialului studiat, dar totodată ele arată și prezența unor componente mai bogate în bioxid de siliciu, decât însuși montmorillonitul. Ca atare, poate veni în considerație în primul rând cuarțul liber, a cărui dimensiuni (0,02—0,005 mm) coincid aproape cu dimensiunile granulelor din fracțiunea de argilă (0,02—0,002 mm). Pentru a explica conținutul ridicat de SiO<sub>2</sub> al fracțiunii de argilă fină cu granulația mai mică decât 0,002 mm trebuie să presupunem că în materialul nostru, alături de cuarțul cristalizat, avînd dimensiunile susmenționate, există și o cantitate apreciabilă de silice — sau chiar acid silicic — mult mai fin dispersate.

4. *Curbele de deshidratare* (între limitele : 29°C și 1000°C) au fost trasate după datele tabelului nr. 4, în care am trecut pierderile procentuale de greutate pe intervale de cîte 100°C ale celor trei fracțiuni granulometrice. Curbele obținute sînt reprezentate în figura nr. 1. Ca etalon comparativ s-au luat caolinul de Aghireș (Regiunea Cluj), cu maximul de deshidratare la 500°C.

Tabelul 4

## Deshidratarea bentonitei dela Ocna-Mureș

Intervalul de temp. °C	Cantitatea de apă pierdută, în %				
	1) caolină	2) 0,2 mm	3) 0,2—0,02 mm	4) 0,02—0,002	5) < 0,002mm
20— 100	0,473	3,866	4,562	3,965	6,232
100— 200	0,714	1,354	1,548	1,640	1,494
200— 300	0,259	0,650	0,670	0,662	0,731
300— 400	0,575	0,165	0,535	0,309	0,527
400— 500	8,071	0,038	0,450	0,220	0,885
500— 600	1,298	3,449	2,849	3,311	3,259
600— 700	0,269	1,204	1,064	0,853	0,624
700— 800	0,139	0,680	0,540	0,529	0,328
800— 900	0,148	0,262	0,225	0,154	0,189
900—1000	0,064	0,174	0,163	0,294	0,097
Total	12,010	11,842	12,606	11,937	14,466

Diagramele din figura nr. 1 dovedesc în primul rînd o mare omogenitate sub aspectul compoziției mineralogice a celor trei fracțiuni granulometrice, a căror curbe reprezentative se suprapun aproape în intervalul de  $500^{\circ}\text{C}$ — $\% \text{H}_2\text{O}$

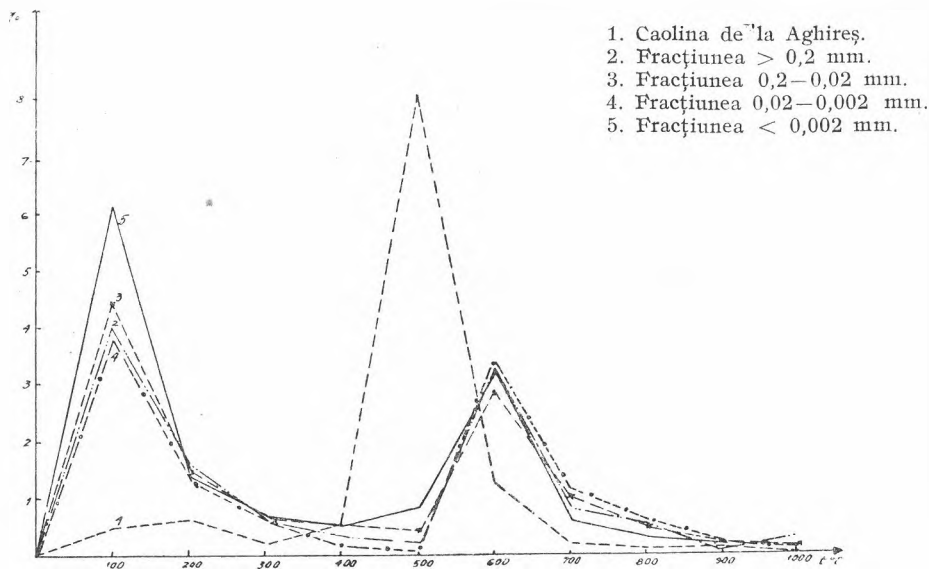


Fig. 1. Curbele de deshidratare ale bentonitei de la Ocna-Mureș.

$-700^{\circ}\text{C}$ , prezentînd toate la aceeași temperatură, anume la  $600^{\circ}\text{C}$  unul din maximele caracteristice pentru argilele montmorillonitice.

Faptul că la bentonita noastră acest maxim este situat la limita inferioară a intervalului de temperatură ( $600-800^{\circ}$ ) indicat în literatură pentru montmorillonitul curat, este o consecință a prezenței altor aluminohidrosilicați alături de montmorillonit. Toate fracțiunile arată în mod foarte pregnant și celălalt maxim principal de deshidratare al montmorillonitului, situat între  $0^{\circ}$  și  $200^{\circ}\text{C}$ . În ceea ce privește cantitatea de apă pierdută în acest interval de temperatură, ea diferă în limite destul de largi dela o fracțiune la alta, avînd procentajul cel mai mic la fracțiunea grosieră,  $0 < 0,2$  mm, iar cel mai mare, la fracțiunea cea mai fin dispersată,  $0 < 0,002$  mm, lucru ușor explicabil prin mai marea concentrare a componentelor montmorillonitice în cea din urmă.

De acord cu analiza mineralogică, granulometrică și chimică, datele curbelor de deshidratare arată că pentru majoritatea utilizărilor practice nu apare necesitatea de a efectua o separare pe diferite fracțiuni granulometrice, în cele mai multe cazuri fiind suficientă îndepărtarea nisipului grosier din amestecul de aluminohidrosilicați care formează masa principală a mineralului.

5. *Determinarea suprafeței specifice* a fost executată prin metoda cinetică, expusă într-una din lucrările anterioare [5] luîndu-se în studiu fracțiuni

cuprinse între 0,2—0,02 % mm ; 0,02—0,002 mm și mai mic decât 0,002 mm. S-a folosit ca adsorbant benzen p.a. marca Schering-Kahlbaum cu  $\rho = 0,879 \text{ g/cm}^3$ , volumul molecular 88,73  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . gram și suprafața de acoperire  $S_A = 64 \text{ \AA}^2$ .

Fracțiunile studiate au fost în prealabil uscate la etuvă timp de 2 ore la temperatura de 110°C. Temperatura de lucru a fost de 23°C respectiv 24°C așa cum este redat în tabelele corespunzătoare.

Tabelul 5

Desorbția benzenului pe bentonita de la Ocna-Mureș, fracțiunea  
0,2—0,02 mm ( $t = 23^\circ\text{C}$ )

Nr. crt	Timpul s	$p/p_0$	$\text{C}_6\text{H}_6$ reținut g	$\text{C}_6\text{H}_6$ adsorbit g/g
1	19	1,000	0,2623	0,2385
2	20	0,950	0,2523	0,2300
3	22	0,864	0,2273	0,2065
4	22 <sup>30</sup>	0,845	0,2225	0,2030
5	26 <sup>40</sup>	0,712	0,2053	0,1870
6	27	0,704	0,1953	0,1780
7	27 <sup>30</sup>	0,692	0,1873	0,1700
8	32	0,594	0,1723	0,1570
9	35	0,544	0,1623	0,1475
10	36	0,528	0,1523	0,1386
11	38	0,500	—	—
12	38	0,500	0,1363	0,1240
13	40	0,476	0,1273	0,1160
14	42	0,452	0,1223	0,1115
15	45	0,423	0,1123	0,1010
16	49	0,388	0,0983	0,0894
17	50	0,320	0,1073	0,0971
18	53	0,359	0,0873	0,0795
19	61	0,312	0,0843	0,0766
20	66	0,288	0,0823	0,0750
21	72	0,264	0,0773	0,0703
22	74	0,257	0,0743	0,0676
23	87	0,218	0,0693	0,0630
24	88	0,216	0,0673	0,0612
25	105	0,181	0,0623	0,0566
26	125	0,152	0,0583	0,0530
27	145	0,131	0,0553	0,0503
28	245	0,0775	0,0423	0,0385
29	362	0,050	0,0373	0,0362
30	920	0,0206	0,0323	0,0294



Tabelul 6

Desorbția benzenului pe bentonita dela Oena-Mureș, fracțiunea  
0,02–0,002 mm ( $t=24^{\circ}\text{C}$ )

Nr crt.	Țimpul	$P/P_0$	$\text{C}_6\text{H}_6$ reținut	$\text{C}_6\text{H}_6$ adsorbit g/g
1	21	1,00	0,2673	0,2769
2	21	1,00	0,2603	0,2697
3	21	1,00	0,2573	0,2666
4	21	1,00	0,2473	0,2562
5	21	1,00	0,2403	0,2489
6	21	1,00	0,2373	0,2458
7	21	1,00	0,2273	0,2355
8	21	1,00	0,2173	0,2250
9	21	1,00	0,2073	0,2147
10	21	1,00	0,1903	0,1971
11	21	1,00	0,1873	0,1940
12	22	0,946	0,1773	0,1837
13	23	0,914	0,1713	0,1774
14	24	0,876	0,1673	0,1733
15	25	0,840	0,1613	0,1670
16	25	0,840	0,1583	0,1640
17	25	0,840	0,1503	0,1557
18	29	0,725	0,1403	0,1526
19	34 <sup>40</sup>	0,612	0,1373	0,1422
20	35	0,600	0,1313	0,1360
21	39	0,540	0,1203	0,1246
22	40	0,525	0,1173	0,1215
23	42	0,500	0,1113	0,1153
24	42	0,500	0,1083	0,1122
25	44	0,478	0,1033	0,1070
26	45	0,468	0,1003	0,1039
27	46	0,468	0,0973	0,1010
28	50	0,421	0,0923	0,0956
29	50	0,421	0,0873	0,0904
30	53	0,397	0,0823	0,0852
31	55	0,383	0,0793	0,0821
32	57	0,369	0,0733	0,0759
33	63	0,334	0,0693	0,0718
34	64	0,329	0,0643	0,0666
35	69	0,305	0,0613	0,0635
36	78	0,270	0,0573	0,0593
37	88	0,239	0,0523	0,0541
38	99	0,212	0,0493	0,0511
39	128	0,164	0,0443	0,0459
40	145	0,145	0,0413	0,0427
41	173	0,121	0,0373	0,0377
42	234	0,090	0,0323	0,0324
43	270	0,057	0,0273	0,0282
44	396	0,053	0,0233	0,0241
45	564	0,0373	0,0202	0,0216
46	600	0,0350	0,0173	0,0174
47	692	0,0304	0,0133	0,0156

Tabelul 7

Desorbția benzenului pe bentonita dela Ocna-Mureș, fracțiunea sub  
0,002 mm ( $t=23^{\circ}\text{C}$ )

Nr. crt.	Timpul s	P/P <sub>0</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> reținut g	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> adsorbit g/g
1	19	1,000	0,2014	0,2423
2	20	0,950	0,1944	0,2339
3	20	0,950	0,1914	0,2303
4	20	0,950	0,1844	0,2219
5	20	0,950	0,1814	0,2182
6	20	0,950	0,1744	0,2094
7	21	0,906	0,1714	0,2060
8	21	0,906	0,1614	0,1942
9	21	0,906	0,1554	0,1870
10	21	0,906	0,1514	0,1821
11	22	0,865	0,1444	0,1737
12	22	0,865	0,1414	0,1700
13	22 <sup>80</sup>	0,835	0,1354	0,1629
14	23	0,827	0,1314	0,1581
15	23	0,827	0,1254	0,1509
15	23	0,827	0,1144	0,1376
17	23 <sup>40</sup>	0,813	0,1044	0,1256
18	24	0,793	0,1014	0,1224
19	25 <sup>80</sup>	0,738	0,0944	0,1136
20	27	0,705	0,0854	0,1027
21	27	0,705	0,0824	0,0991
22	34	0,560	0,0764	0,0919
23	37 <sup>80</sup>	0,505	0,0724	0,0871
24	42 <sup>40</sup>	0,450	0,0674	0,0811
25	43	0,443	0,0614	0,0776
26	45	0,424	0,0614	0,0738
27	52	0,366	0,0554	0,0666
29	57	0,334	0,0514	0,0618
29	62 <sup>20</sup>	0,306	0,0464	0,0558
30	69 <sup>80</sup>	0,273	0,0434	0,0522
31	75	0,254	0,0414	0,0498
32	84	0,227	0,0374	0,0450
33	104	0,183	0,0344	0,0418
34	120 <sup>40</sup>	0,153	0,0314	0,0377
35	163	0,116	0,0274	0,0329
36	216 <sup>30</sup>	0,088	0,0244	0,0294
37	290	0,0656	0,0214	0,0257
38	416	0,0456	0,0174	0,0209
39	652	0,0292	0,0144	0,0173
40	920	0,0283	0,0114	0,0137

Rezultatele desorbției benzenului pentru diferitele sorturi de bentonită sînt redată în tabelele 5,6,7, iar izotermele în fig. 2.

Izotermele sînt foarte asemănătoare pentru cele trei fracțiuni, abateri aparînd în porțiunea presiunilor relative mari, în timp ce în porțiunea sub  $0,5 p/p_0$  aspectul este aproape identic. Intru cît la evaluarea suprafețelor specifice după metoda B.E.T. interesează presiunile relative de max. 0,35, am redat în grafic izoterma pînă la  $p/p_0=0,5-8,8$ .

Pentru evaluarea suprafeței specifice am aplicat metoda B.E.T. linearizînd porțiunea presiunilor de echilibru cuprinse între 0,05—0,35. Pentru cele trei sorturi granulometrice linierizarea este redată în tabelele 8,9,10, precum și în figurile 3,4,5.

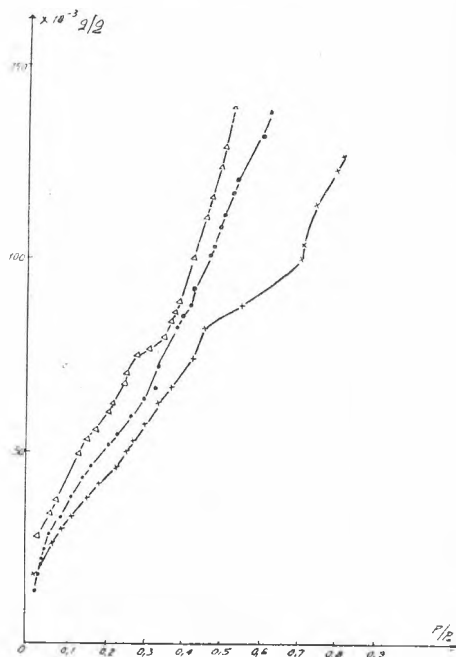


Fig. 2. Izotermele de desorbție a  $C_6H_6$  pe bentonita de la Ocna-Mureș.

Fracțiunea 0,2—0,02 mm la 23°C.

Fracțiunea 0,02—0,0002 mm la 24°C.

Fracțiunea sub 0,002 mm la 23°C.

Tabelul 8

Linearizarea B.E.T. a izotermei de desorbție pentru fracțiunea de 0,2 — 0,02 mm

$p/p_0$	$C_6H_6$ ads. g/g	Vol. $C_6H_6$ ads. ml/g	$\frac{p}{v(p_0 - p)}$
0,359	0,0795	0,0905	6,18
0,312	0,0766	0,0872	5,18
0,288	0,0750	0,0853	4,74
0,264	0,0703	0,0800	4,49
0,257	0,0670	0,0770	3,91
0,218	0,0630	0,0716	3,96
0,216	0,0610	0,0695	3,43
0,181	0,0566	0,0645	2,98
0,152	0,0530	0,0603	2,63
0,131	0,0503	0,0574	1,90
0,077	0,0385	0,0438	1,45
0,053	0,0340	0,0387	—

Tabelul 9

Linearizarea B.E.T. a izotermei de desorbție pentru fracțiunea de 0,02 – 0,002 mm

$P/P_0$	$C_6H_6$ ads. g/g	Vol. $C_6H_6$ ads. ml/g	$\frac{P}{v(P_0 - P)}$
0,334	0,0718	0,0817	4,24
0,329	0,0666	0,0757	5,50
0,305	0,0635	0,0722	6,10
0,270	0,0593	0,0674	5,52
0,239	0,0541	0,0615	5,13
0,212	0,0511	0,0582	4,67
0,164	0,0459	0,0523	3,75
0,145	0,0427	0,0487	3,49
0,121	0,0377	0,0428	3,22
0,090	0,0324	0,0369	2,68
0,057	0,0282	0,0321	1,88
0,053	0,0241	0,0274	2,04

Tabelul 10

Linearizarea B.E.T. a izotermei de desorbție pentru fracțiunea sub 0,002 mm

$P/P_0$	$C_6H_6$ ads. g/g	Vol. $C_6H_6$ ads. ml/g	$\frac{P}{v(P_0 - P)}$
0,334	0,0618	0,0705	7,10
0,306	0,0558	0,0636	6,92
0,273	0,0522	0,0595	6,30
0,254	0,0498	0,0568	6,00
0,227	0,0450	0,0512	5,60
0,183	0,0418	0,0476	4,72
0,153	0,0377	0,0430	4,20
0,116	0,0329	0,0375	3,51
0,088	0,0294	0,0335	2,89
0,0656	0,0257	0,0293	2,38

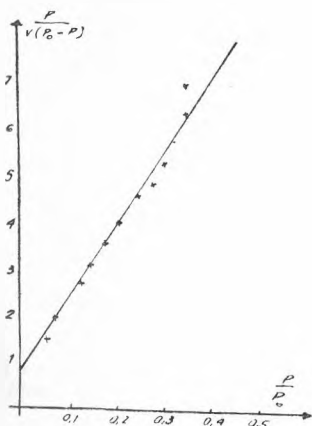


Fig. 3. Linearizarea B.E.T. a izotermei de desorbție pentru fracțiunea de 0,2 – 0,02 mm.

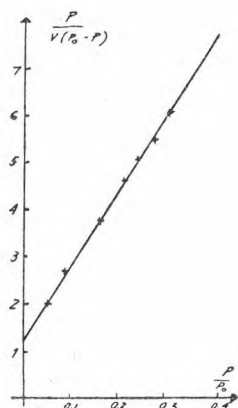


Fig. 4. Linearizarea B.E.T. a izotermei de desorbție pentru fracțiunea de 0,02 – 0,002 mm.

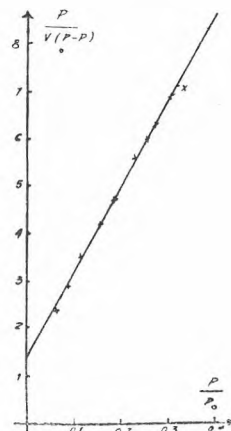


Fig. 5. Linearizarea B.E.T. a izotermei de desorbție pentru fracțiunea sub 0,002 mm.

Executînd calculele pe baza datelor experimentale și verificînd cu valorile grafico-analitice, rezultă pentru suprafața specifică următoarele valori :

La fracțiunea 0,2—0,02 suprafața specifică este de 285 m<sup>2</sup>/g.

La fracțiunea de 0,02—0,002 suprafața specifică este de 275, 5m<sup>2</sup>/g.

La fracțiunea sub 0,002, suprafața specifică este de 241,2m<sup>2</sup>/g.

Rezultatele arată că în ceea ce privește valoarea suprafeței specifice, materialul studiat are o structură și compoziție heterogenă, în fiecare fracțiune fiind componenți cu caracteristice texturale diferite. Fracțiunea mare, care în mod normal ar fi trebuit să prezinte o suprafață specifică mai mică comparativ cu fracțiunea mai mică, arată o situație tocmai inversă. Aceasta denotă că fracțiunea grosieră este constituită din pori din domeniul micro-porilor.

*Concluzii.* Analiza mineralogică și chimică, precum și comportarea în experiențele de deshidratare termică, pun în evidență caracterul montmorillonitic al materialului dela Ocna-Mureș. Masa fundamentală a acestui pămînt decolorant are drept componente mineralogice principale montmorillonitul lamelar, amestecat intim cu agregate de haloisit criptocristalin. Alături de ele, materialul mai conține în cantități cu totul subordonate, impurități de cuarț, calcit, sercit și feldspat. Este remarcabilă distribuirea uniformă pe fracțiuni granulometrice, aproape toată masa bentonitei fiind formată din particule de dimensiunile cuprinse între 0,002 și 0,2 mm, aproape egal repartizate pe fracțiunea grosieră, mijlocie și fină, și cu foarte puține părți de dimensiuni mai mari. Această uniformitate a compoziției granulometrice, conferă materialului proprietăți de bun pămînt decolorant, chiar fără o preparare prealabilă prin levigare sau pe altă cale. Pentru scopuri mai pretențioase se poate recurge la o separare prin cernere a părților mai mari ca 0,2 mm. Nu se recomandă însă o concentrare prin levigare a fracțiunilor granulometrice mijlocii și fine atunci, cînd se cere un material bogat în pori mici și mijlocii, deoarece experiențele au arătat că cea mai bogată în micro-pori (și deci cu cea mai mare suprafață specifică) este tocmai fracțiunea grosieră, formată din particule cu diametrul cuprins între 0,2 și 0,002 mm. Fracțiunile granulometrice mai fine, au suprafața specifică ceva mai mică, însă suficient de mare pentru a forma în amestec cu cea precedentă, un material adsorbant de bună calitate, chiar și în stare neactivată.

#### BIBLIOGRAFIE

1. Dubinin, „Jurn. Fizi. Him.” 30 1652—1661 (1956)
2. Dubinin, „Jurn. Fiz. Him.” 30 1840—1856 (1956)
3. E. Felszeghy, M. Ilieș, M. Kulcsár, L. Literat, L. Nagy și E. Stoicovici „Inst. Politehnic Cluj; Lucrări științifice” 1, 31—45 (1958); 2, 146—170 (1959); „Studia Universitatis Babeș-Bolyai”, Series I. Fasc. 2. Chemia, 1959, 175—192.
4. E. Felszeghy și L. Literat, „Inst. Politehnic Cluj, „Lucrări științifice”, 2 171—179 (1959).
5. G. Niac, „Studia Universitatum Victor Babeș et Bolyai, Chemia” 3, 77 (1958).
6. „Przemysl-chemiczny”, 1951, 78-80.

К ИЗУЧЕНИЮ КОЛЛОИДАЛЬНЫХ ГЛИН РНР (V)  
*Новые данные о бентоните из Окна-Муреш*

(Резюме)

В настоящем докладе, который является частью целого ряда работ, касающихся бентонита РНР, сообщаются данные относительно минералогического гранулометрического и химического состава бентонитовой глины из Окна-Муреш (Огл. Клуж), даются кривые обезвоживания и результаты, полученные при изучении адсорбции бензолоых паров на трех главных гранулометрических фракциях, с определением удельной поверхности и распределения пор.

Установлены: равномерное распределение на этих трех гранулометрических фракциях, находящихся в пределах между 0,2 мм. и 0,002 мм., и значительно повышенное содержание (22,96%) частиц с диаметром меньше 0,002 мм.

Установлены разнородные структура и состав относительно числа и размера пор, когда все фракции образованы составляющими с различными текстурными характеристиками. Наиболее богата микропорами крупнозернистая гранулометрическая фракция.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES ARGILES COLLOÏDALES DE ROUMANIE (V)

*Données nouvelles sur la bentonite d'Ocna-Mureș*

(Résumé)

Les auteurs, poursuivant leurs recherches sur les bentonites de Roumanie, communiquent leurs observations sur la composition minéralogique, granulométrique et chimique de l'argile bentonique d'Ocna-Mureș (Rég. Cluj), donnant les courbes de déshydratation et les résultats obtenus dans l'étude de l'adsorption des vapeurs de benzène par les trois fractions granulométriques principales, avec l'évaluation de la surface spécifique et de la répartition des pores.

Ils ont constaté une distribution uniforme sur les trois fractions granulométriques, situées entre les limites de 0,2 mm et 0,002 mm, ainsi qu'un contenu assez élevé (22,96%) de particules au diamètre inférieur à 0,002 mm.

Ils ont constaté en outre une structure et une composition hétérogène relativement au nombre et aux dimensions des pores, toutes les fractions étant constituées de composants aux caractéristiques texturales différentes. La plus riche en micropores est la fraction granulométrique grossière.



## TERMOCROMATOGRAFIA PE HÎRTIE (II)\*

Cinetica separării amestecului  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$  în  
alcool izopropilic + 10% HCl 5N

de

G. LITEANU și S. GOCAN

*Lucrare prezentată la Sesiunea științifică de chimie a cadrelor didactice din învățămîntul superior, Cluj, 24-26 sept. 1962*

S-a cercetat influența temperaturii și a gradientului de temperatură direct și invers la separarea amestecului  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Cd}^{2+}$  cu dezvoltantul alcool izopropilic + 10% HCl 5N și cinetica dezvoltării.

Motivele care ne-au determinat să facem acest studiu au fost următoarele: în primul rînd să vedem influența gradientului de temperatură în comparație cu efectul numai a creșterii temperaturii, iar în al doilea rînd să punem în evidență deosebirile care există între dezvoltarea în gradient de temperatură și dezvoltarea normală.

O serie de cercetători s-au ocupat de distribuția dezvoltantului asupra întregii cromatograme și a schimbării compoziției în timpul dezvoltării. A. Grüne [1] de exemplu, a studiat prin metoda ascendentă și descendentă, distribuția unui dezvoltant compus din alcool butilic, acid acetic și apă (8:2:2) pe cromatogramă. Distribuția dezvoltantului pe cromatogramă nu se face uniform, ci cu schimbarea acidității dezvoltantului. L. Horner, W. Emrich și A. Kirschner [2] au arătat că un amestec format din fenol și apă, pierde apa pînă cînd fibra de celuloză se saturează în apă, iar numai după aceea dezvoltantul are o compoziție constantă.

Variația compoziției dezvoltantului în cursul migrării a fost semnalată pe cale cinematografică și de J. Dixmier, P. Dupuis și M. Nortz [3], la studiul cineticii dezvoltării cu alcool butilic și acid acetic, precum și cu acid acetic 15%. Procedeu a fost următorul: din 45 sec în 45 sec a fost filmată cromatograma. După prelucrarea peliculei cinematografice au tras următoarele concluzii: dezvoltantul nu are un mers prea regulat,

\* Nota I: C. Liteanu, S. Gocan, „Studia Universitatis Babeș-Bolyai” Ser. 1, Fasc. 2 (1961), 99.



alcooolul butilic din developant migrează mai încet decât acidul acetic, iar developantul constituit dintr-o soluție de acid acetic 15% migrează mai repede decât acidul anhidru.

Din lucrările citate mai sus se desprinde ca o concluzie generală faptul că, developantul migrează mult mai uniform în zonele de la mijlocul cromatogramei și de aceea  $R_F$ -ul prezintă valori mai reproductibile în aceste zone.

În prima parte a lucrării de față s-a urmărit cinetica dezvoltării cu developantul format din alcool izopropilic + 10% HCl 5N. Pentru dezvoltarea la temperatură constantă de 20°C, ca probă de comparație, am folosit un dispozitiv pentru dezvoltări ascendente. Acest dispozitiv a constat dintr-o eprubetă specială (fig. 1 a), iar temperatura de  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$  a fost realizată prin trimiterea unui curent de apă de la un termostat universal de tip U8 prin cămașa exterioră a eprubetei. La partea superioară eprubeta

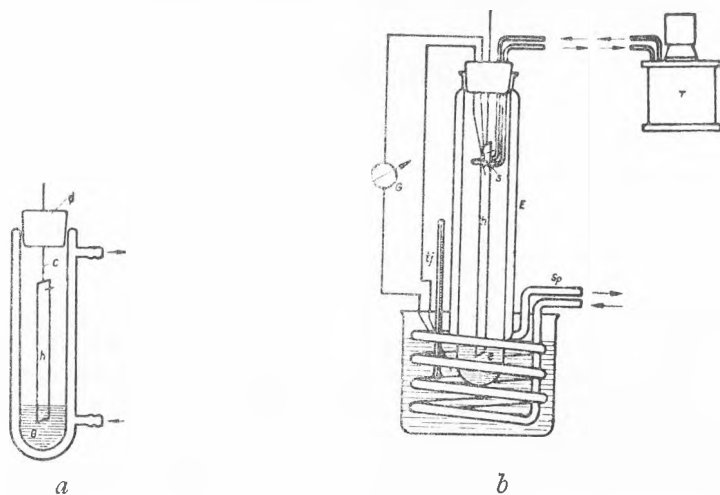


Fig. 1.

a fost prevăzută cu un dop (d), prin care s-a trecut un cârlig de sticlă (c) de care se prinde hîrtia cromatografică (h). Eluentul (e) a fost pus chiar pe fundul eprubetei.

Dezvoltarea în gradient de temperatură s-a făcut cu ajutorul dispozitivului de dezvoltare din fig. 1 b, care prezintă unele perfecționări față de dezvoltarea descrisă anterior de noi [4].

Eprubeta (E) este construită special, cu pereții laterali dubli asemănător unui vas Dewar și vidată pentru a nu avea schimb de căldură cu exteriorul, partea de jos are peretele simplu. Gradientul de temperatură în lungul hîrtiei cromatografice (h) se realizează prin introducerea părții de jos a eprubetei (E) într-un vas cu apă unde se menține o anumită temperatură constantă ( $t_1$ ) trimițînd apă printr-o spirală (sp). Temperatura superioară dorită ( $t_2$ ) se realizează trimițînd apă de la un termostat (T) printr-o spirală de sticlă (s). Diferența de temperatură se măsoară cu un termocuplu diferențial (fier-

constantan) care în prealabil a fost etalonat. Una din suduri a fost introdusă în vasul de jos în apropierea fundului eprubetei cu eluentul (e), iar cealaltă sudură la partea superioară a eprubetei și cât mai aproape de hîrtia cromatografică (h) care este agățată de un cîrlig de sticlă. La partea superioară eprubeta a fost închisă cu un dop de cauciuc.

Pentru studiul dezvoltării în eluentul alcool izopropilic +10% HCl 5N s-a procedat în felul următor : s-a luat o hîrtie cromatografică Whatman nr.2 lată de 2 cm și lungă de cca 16 cm și a fost împărțită în benzi de 2 cm, apoi a fost introdusă în dispozitivul de dezvoltare descris în fig. 1 a. Hîrtia a fost cufundată în eluent pînă la adîncimea de 1 cm, iar după ce eluentul a migrat 1 cm (adică pînă la start) s-a marcat originea timpului. Apoi, după ce eluentul a mai migrat încă 2 cm s-a notat din nou timpul și așa mai departe din 2 în 2 cm s-a notat timpul pînă ce eluentul a migrat 8 cm față de start. Tot timp dezvoltării temperatura a fost menținută la  $20^{\circ} \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ . După ce eluentul a ajuns la înălțimea de 8 cm, hîrtia a fost scoasă și tăiată în benzi de 2 cm și fiecare bandă a fost eluată cu apă distilată într-un flacon Erlenmayer începînd cu prima bandă de după linia de strat (în cazul nostru benzile au avut dimensiunile de  $2 \times 2$  cm). Apoi conținutul din fiecare flacon Erlenmayer a fost titrat în prezență de fenolftaleină cu NaOH 0,1 N. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1 și fig. 2.

Tabelul 1

Temperatura de  $20^{\circ} \text{C}$ 

Nr. ctr.	$\Delta h$ (cm)	$\tau$ (minute)	h (cm)	$\tau'$ (cumulat) (minute)	NaOH 1/10 N (ml/4 cm <sup>2</sup> )	HCl ( $10^{-3}$ g/4 cm <sup>2</sup> )
1	3	3	4	5	6	7
1	0-2	12	2	12	0,33	1,20
2	2-4	35	4	47	0,44	1,60
3	4-6	90	6	137	0,72	2,62
4	6-8	200	8	237	0,54	1,96

Trecînd apoi la studiul repartizării HCl în aceleași condiții ca mai sus, dar pe o hîrtie cromatografică mai lungă și cu un timp de dezvoltare de 29 ore și folosind aceeași tehnică de lucru, s-au obținut rezultatele care sînt înscrise în tabelul 2 și fig. 2.

Tabelul 2

Temperatura de  $20^{\circ} \text{C}$ 

h(cm)	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14
NaOH 1/10 N (ml/4 cm <sup>2</sup> )	0,41	0,62	1,00	0,90	0,30	0,18	0,16
HCl ( $10^{-3}$ g/4 cm <sup>2</sup> )	1,50	2,26	3,65	3,29	1,09	0,66	0,58

Dezvoltarea în gradient de temperatură s-a făcut cu ajutorul dispozitivului de dezvoltare descris în fig. 1 b, folosindu-se tot hîrtie cromatografică Whatman nr. 2, eluentul avînd aceeași compoziție ca în cazurile precedente, iar tehnica de lucru a fost descrisă mai sus.

În gradient de temperatură s-au făcut două dezvoltări. Prima la gradientul de temperatură de  $1,05^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ , iar rezultatele sînt redată în tabelul 3 și fig. 3.

Tabelul 3

Gradientul de temperatură:  $1,05^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 

Nr. crt.	$\Delta h$ (cm)	$\tau$ (minute)	h (cm)	$\tau'$ (cumulat) (minute)	NaOH 1/10 N (ml/4 cm <sup>2</sup> )	HCl (10 <sup>-3</sup> g/4 cm <sup>2</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
1	0-2	13	2	13	0,33	1,20
2	2-4	30	4	43	0,51	1,86
3	4-6	95	6	138	0,74	2,70
4	6-8	300	8	438	0,66	2,31

A doua dezvoltare s-a făcut în gradientul de temperatură egal cu  $1,55^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ , iar rezultatele sînt înscrise în tabelul 4 și fig. 3.

Tabelul 4

Gradientul de temperatură:  $1,55^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 

Nr. crt.	$\Delta h$ (cm)	$\tau$ (minute)	h (cm)	$\tau'$ (cumulat) (minute)	NaOH 1/10 N (ml/4 cm <sup>2</sup> )	HCl (10 <sup>-3</sup> g/4 cm <sup>2</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
1	0-2	14	2	14	0,36	1,31
2	2-4	33	4	47	0,64	2,33
3	4-6	128	6	175	1,00	3,65
4	6-8	500	8	675	0,71	2,59

Din examinarea rezultatelor trecute în tabelele 1, 2, 3 și 4 se pot trage următoarele concluzii asupra cineticii de dezvoltare cu eluentul alcool izopropilic +10% HCl 5N. În primul rînd dacă examinăm coloanele 2 și 3 din tabelele 1, 3 și 4, se observă că viteza de migrare a eluentului nu este uniformă, Așa de exemplu la  $20^{\circ}\text{C}$  eluentul migrează 2 cm cuprinși între înălțimile 0 și 2 cm în 12 minute, iar tot 2 cm, dar între înălțimile de 6 și 8 cm în 200 minute (tabel 1, coloanele 2 și 3); în gradientul de temperatură de  $1,05^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ , de la 0-2 cm, în 13 minute, iar tot 2 cm, dar între 6-8 cm, în 300 minute (tabel 3 coloanele 2 și 3). După cum se observă din tabelele 1, 2 și 3, coloanele 2, 3, 4 și 5, diferențe mari între vitezele de migrare a eluentului în gradient de temperatură și fără gradient, apar după ce eluentul a parcurs cca 4 cm și se accentuează în creșterea gradientului.

În al doilea rînd, cu cît gradientul de temperatură este mai mare cu atît viteza de migrare a eluentului este mai mică, după cum rezultă din tabelele 1, 3 și 4, coloanele 2, 3, 4 și 5. De exemplu : la  $20^{\circ}\text{C}$  eluentul migrează 8 cm în 338 minute ; la gradientul de temperatură de  $1,55^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  în 675 minute, iar la gradientul de temperatură de  $1,05^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  în 438 minute.

În al treilea rînd, chiar în aceleași condiții de lucru distribuția HCl pe hîrtia cromatografică depinde de durata de dezvoltare, așa cum rezultă din tabelul 1, coloanele 2, 6 și 7 precum și din tabelul 2 și fig. 2 și anume conținutul în HCl crește.

În al patrulea rînd, cu cît gradientul de temperatură este mai mare se observă o creștere a conținutului de HCl pe hîrtia cromatografică față de proba martor executată la 20°C (fără gradient de temperatură), așa cum rezultă din datele cuprinse în tabelele 1, 3 și 4, coloanele 2, 6 și 7 și fig. 3.

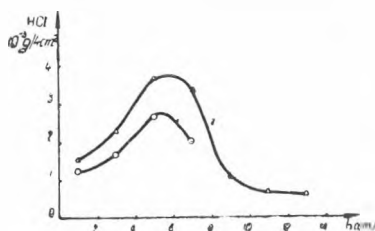


Fig. 2.  
Temperatura: 20°C  
Durate de dezvoltare:  
1 — 5,5 ore  
2 — 29 ore

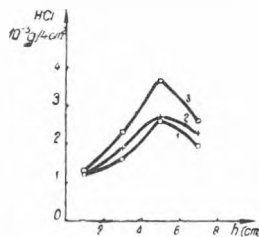


Fig. 3.  
1 — temperatura de 20°C  
2 — grad. de temp.: 1,05°C/cm  
3 — grad. de temp. 1,55°C/cm

În continuare s-a studiat variația coeficienților  $R_F$  pentru  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Cd}^{2+}$  în eluentul alcool izopropilic + 10% HCl 5N în funcție de temperatură. Dezvoltarea s-a făcut în dispozitivul descris în fig. 1 a. Temperatura dorită s-a realizat cu ajutorul unui curent de apă de la un termostat, care a circulat în mod continuu tot timpul dezvoltării învelind în exterior eprubeta în care a avut loc dezvoltarea. S-a folosit hîrtie cromatografică Whatman nr. 2 în fișii late de 2 cm, alcool izopropilic pentru cromatografie și HCl p. a.

Amestecul a fost  $\text{CuCl}_2 + \text{CdCl}_2$  în concentrație de  $4 \cdot 10^{-2}$  M pentru fiecare cation. Detectarea s-a făcut în atmosferă de  $\text{H}_2\text{S}$ . Variația  $R_F$ -ului în funcție de temperatură este redată în tabelul 5 și fig. 4.

Tabelul 5

Nr. crt.	Temperatura °C	$R_F$	
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
1	11	0,21	0,97
2	22	0,22	0,98
3	29	0,28	0,99
4	38	0,38	1,00
5	49	0,46	1,00

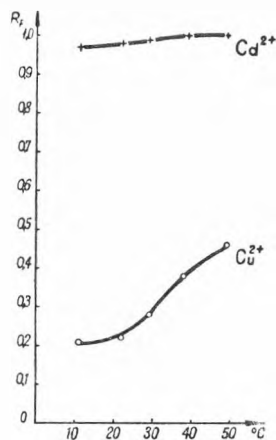


Fig. 4.  
Variația  $R_F$  cu temperatura. Eluent: alcool izopropilic + 10% HCl 5N

S-a trecut apoi la dezvoltarea în gradient de temperatură direct, adică când creșterea temperaturii are loc în direcția de migrare a eluentului și în gradient invers de temperatură, în care creșterea temperaturii are loc în sens invers migrării eluentului.

Dispozitivul de dezvoltare ascendentă a fost descris în fig. 1 b. S-a lucrat ca în cazul studiului variației  $R_F$ -ului cu temperatura, adică pe hîrtie cromatografică Whatman nr. 2 și s-a folosit același amestec separat ( $\text{CuCl}_2 + \text{CdCl}_2$  de concentrație  $4 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ). Eluentul a avut aceeași compoziție, iar detectarea s-a făcut tot în atmosferă de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Rezultatele obținute în gradient direct de temperatură sînt redade în tabelul 6 și fig. 5.

Tabelul 6

Nr. crt.	Temperatura °C		Grad. de temp. (°C/cm)	$R_F$	
	$t_j$	$t_s$		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
1	12	20	0,8	0,28	1,00
2	12	28	1,6	0,56	1,00
3	12	32	2,0	0,81	1,00
4	12	35	2,3	0,98	1,00
5	12	39	2,7	1,00	1,00
6	12	42	3,0	1,00	1,00

În continuare s-a încercat dezvoltarea ascendentă în gradient invers de temperatură, dar nu s-a putut lucra decît la gradienti pînă la  $1,25\text{°C/cm}$ , deoarece la partea superioară a hîrtiei cromatografice vaporii de eluent care saturau atmosfera au început să se condenseze și să migreze de sus în jos pe hîrtia cromatografică. Dispozitivul de dezvoltare ascendentă în gradient invers a fost descris în fig. 1 b, cu deosebirea că de data aceasta jos s-a trimis apă de la termostat cu temperatura dorită, iar sus a fost realizată o temperatură mai scăzută prin trecerea unui curent de apă rece.

În rest s-a procedat ca la dezvoltarea ascendentă în gradient de temperatură.

Rezultatele primite în cazul dezvoltării ascendente în gradient invers de temperatură sînt înscrise în tabelul 7 și fig. 6.

Tabelul 7

Nr. crt.	Temperatura °C		Grad. de temp. °C/cm	$R_F$	
	$t_j$	$t_s$		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
1	17,0	17,0	0,00	0,23	0,95
2	20,7	18,2	0,25	0,32	0,96
3	26,0	18,5	0,75	0,43	1,00
4	29,0	19,0	1,00	0,46	1,00
5	33,0	20,5	1,25	0,46	1,00

După cum arată I. M. Hais și K. Macek [5], s-a constatat că unii cationi cum ar fi nichelul, cobaltul, manganul, cuprul, zincul și fierul, se comportă diferit la prelungirea duratei de dezvoltare, chiar la

folosirea aceluiași eluent. De exemplu dacă cationii de mai sus sînt separați cromatografic prin metoda ascendentă cu un amestec de acetona + HCl 6N (88:12), iar distanța dintre start și frontul eluentului a fost în primul caz de 18 cm, iar în al doilea de 32 cm,  $R_F$ -urile fierului, nichelului și zincu-

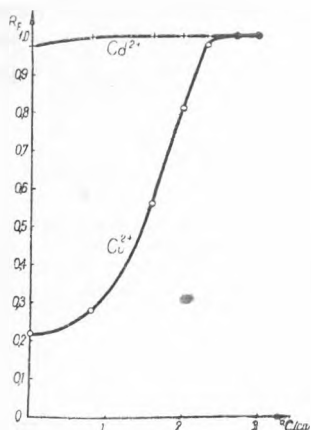


Fig. 5.

Variația valorilor  $R_F$  cu grad. direct de temperatură  
Eluent: alcool izopropilic +  
10% HCl 5N

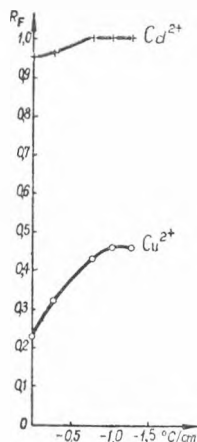


Fig. 6.

Variația valorilor  $R_F$  cu grad. invers de temperatură  
Eluent: alcool izopropilic +  
10% HCl 5N

lui rămîn constante, pe cînd valorile  $R_F$  ale manganului se măresc puțin, ale cobaltului mai mult, iar la cupru de asemenea diferențele sînt mari.

Pentru a elimina și această cauză ce ar putea influența variația valorii  $R_F$ -ului, s-a luat în toate cazurile de dezvoltare distanța de 8 cm între start și frontul eluentului.

După cum rezultă din datele obținute (tabelele 5 și 7) la o creștere a temperaturii de la 11°C la 49°C,  $R_F$ -ul pentru  $\text{Cu}^{2+}$  a crescut de 2,19 ori. Pentru a obține aceeași creștere a  $R_F$ -ului în gradient direct de temperatură este necesar un gradient de temperatură egal cu 1,3°C/cm (valoare interpolată pe fig. 5). Aceasta ar corespunde la o diferență de temperatură de 13°C, adică dacă eluentul ar avea temperatura de 11°C atunci la partea superioară a hîrtiei cromatografice, la distanța de 10 cm față de nivelul eluentului este nevoie de temperatura de 24°C.

Valoarea  $R_F$ -ului pentru  $\text{Cd}^{2+}$  fiind aproape de valoarea unu, creșterea este foarte mică.

#### CONCLUZII

Viteza de migrare a eluentului este mult micșorată cînd dezvoltarea are loc în gradient de temperatură.

Conținutul de acid pe hîrtia cromatografică crește odată cu mărirea gradientului de temperatură.

Efectul gradientului de temperatură asupra migrării diferențiale a cationilor este net superior față de simpla mărire a temperaturii. Tocmai pe această migrare diferită a cationilor se bazează aplicarea gradientului de temperatură în analiza prin migrare diferențială.

Pentru a se putea trage o concluzie cu caracter general asupra mecanismului dezvoltării în gradient de temperatură, mai avem nevoie de material experimental. Lucrările noastre continuă în acest domeniu și asupra comportării altor grupe de cationi la dezvoltarea în gradient de temperatură.

#### BIBLIOGRAFIE

1. A. Grüne, *Chimia*, **11**, 173 (1957).
2. L. Horner, W. Emerich, A. Kirschner, *Z. Electrochem.* **56**, 987 (1952)
3. J. Dixmier, P. Dupuis, M. Nortz, *Chim. anal.*, **38**, 129 (1956).
4. C. Liteanu, S. Gocan, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Ser. 1, Fasc. 2* 1961, 99
5. I. M. Hais, K. Macek, *Handbuch der Papierchromatographie*, 1958 Bd I, VEB-Verlag, Jena, pag. 704

#### ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ (II)

*Кинетика сепарации  $Cu^{2+} + Cd^{2+}$  в изопропиловом спирте + 10% HCl 5 N*

(Резюме)

Исследовалось влияние температуры сравнительно с прямым и обратным градиентом температуры при сепарации смеси  $Cu^{2+} + Cd^{2+}$  с проявителем: изопропиловый спирт + 10% HCl 5 N, а также и кинетика проявления.

В работе описана новая аппаратура необходимая при проявлении в градиенте температуры и с температурой, использованная также и при изучении кинетики проявления.

При изучении кинетики проявления в изопропиловом спирте + 10% HCl 5 N при градиентах в 1,05°C/см и 1,55°C/см по сравнению с проявлением при 20°C получены следующие результаты: во-первых, скорость миграции элюента значительно уменьшена при возрастании градиента температуры, а во-вторых, содержание кислоты на хроматограмме увеличивается с возрастанием градиента температуры.

Было также произведено изучение сепарации  $Cu^{2+} + Cd^{2+}$  в изопропиловом спирте + 10% HCl 5 N при различных температурах в промежутке между 10°C и 50°C и при различных градиентах температуры в промежутке между 0,8°C/см и 3,0°C/см, из которого следует, что действие градиента температуры на рост значения  $R_F$  является определенно высшим по сравнению с простым увеличением температуры.

#### LA THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER (II)

*Cinétique de la séparation du mélange  $Cu^{2+} + Cd^{2+}$  dans l'alcool isopropylique + 10% HCl 5 n*

(Résumé)

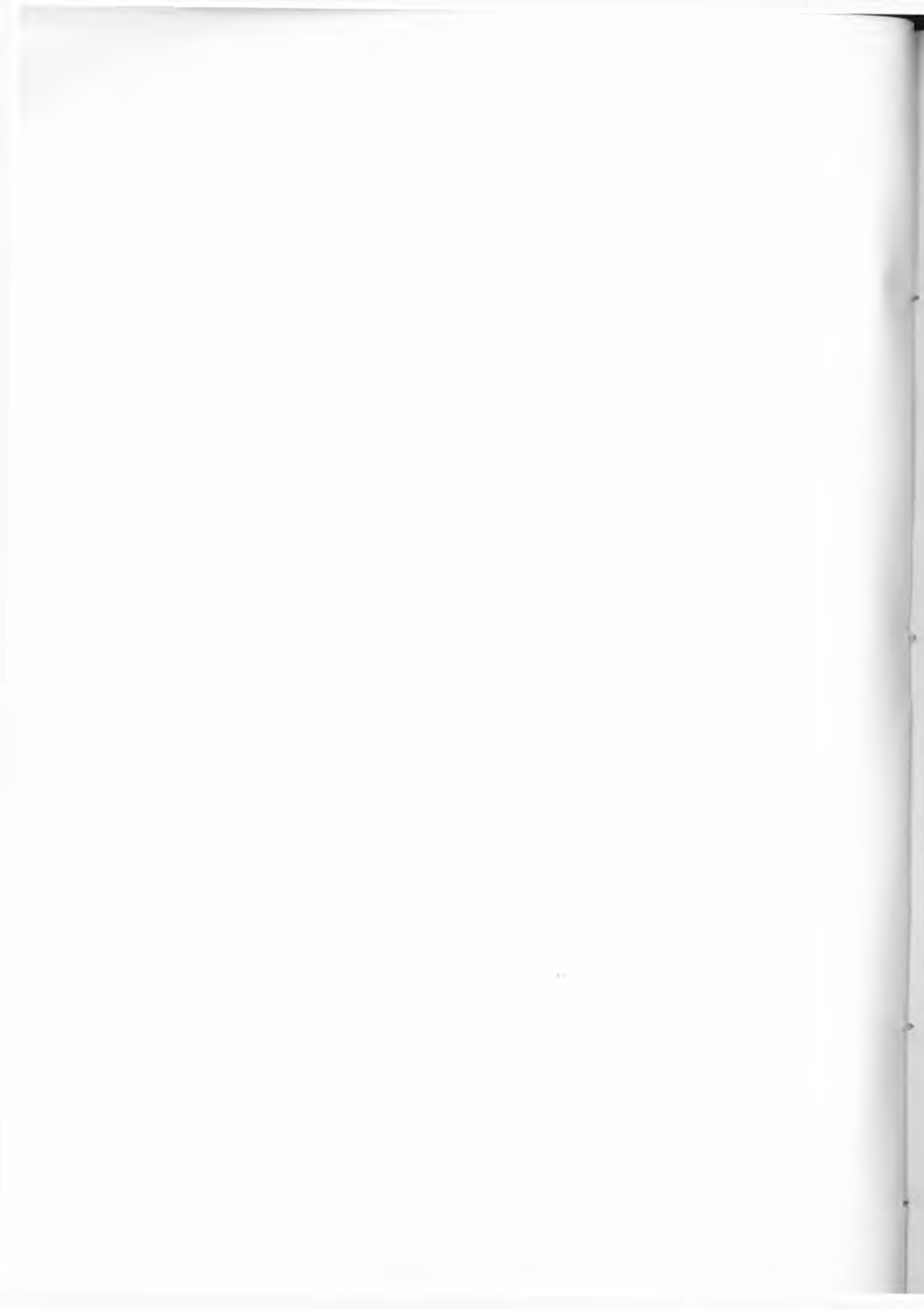
Les auteurs ont étudié l'influence de la température en comparaison du gradient de température direct et inverse, dans la séparation du mélange  $Cu^{2+} + Cd^{2+}$  par le développant: alcool isopropylique + 10% HCl 5 n, ainsi que la cinétique du développement.

On décrit dans l'article le nouvel appareillage nécessaire au développement par rapport au gradient de température et à la température, appareillage utilisé aussi pour l'étude de la cinétique du développement.

L'étude de la cinétique du développement dans l'alcool isopropylique + 10% HCl 5 n aux gradients de 1,05°C/cm et 1,55°C/cm, en comparaison du développement à 20°C, a fourni les résultats suivants : en premier lieu, la vitesse de migration de l'éluent est très diminuée par l'augmentation du gradient de température, et, en second lieu, le contenu d'acide croît sur le chromatogramme avec l'augmentation du gradient de température.

Les auteurs ont étudié également la séparation de  $\text{Cu}^{2+}$  +  $\text{Cd}^{2+}$  dans l'alcool isopropylique + 10% HCl 5 n à différentes températures comprises entre 10°C et 50°C et pour différents gradients de température compris entre 0,8°C/cm et 3,0°C ; le résultat en est que l'effet du gradient de température sur la croissance de la valeur  $R_F$  est nettement supérieur à l'effet de la simple augmentation de la température.





# DOZAREA COMPLEXOMETRICĂ A BISMUTULUI ȘI A PLUMBULUI ÎN PREZENȚA GALEINEI CA INDICATOR

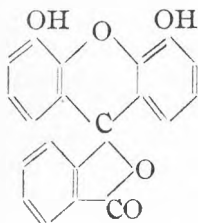
de

LADIȘLAU KÉKEDY și GERTRUD BALOGH

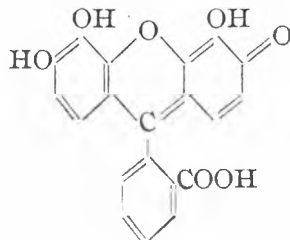
*Lucrare prezentată în ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 3 martie 1962*

## 1. INDICATORUL

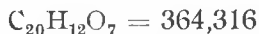
Galeina (4,5 dioxi-fluoresceina, Mordant Violet 25, C. I. 45445) a fost sintetizată de Bayer [1] prin condensarea pirogalolului cu anhidridă ftalică. Formula lui a fost stabilită de Orndorff și Brewer [2] putând reacționa sub formă lactonică (I) sau chinonică (II), [3] după pH-ul mediului.



I.



II.



Substanța se prezintă sub forma unei pulberi brun-roșcate de nuanță verzuie, care peste 180°C se descompune fără a se topi. Se dizolvă în alcool etilic, mai puțin în acetonă, eter, acid acetic. În apă are o solubilitate foarte redusă. Soluția de galeină are proprietăți de indicator acido-bazic, în mediu acid avînd o culoare galben-deschisă, iar în mediu alcalin o culoare violacee. Prin alcalinizarea mediului trecerea colorației de la galben la violacee se face treptat prin nuanțe intermediare corespunzătoare. În mediu puternic alcalin peste cîtva timp colorația devine galbenă, substanța fiind oxidată de oxigenul atmosferic.

Prima întrebuintare analitică a galeinei a fost semnalată de Naito care a utilizat-o ca reactiv la identificarea stibiului (III) [4], respectiv a staniului (IV) [5]. Bevilard [6] a utilizat-o la identificarea germaniu-

lui, obținând un precipitat roz. Autorul menționează că reacția are o specificitate redusă. În 1956 Wang [7,8] semnaleză că galeina în soluție apoasă este un reactiv sensibil pentru Sb(III), cu care în mediu acid dă o colorație violacee, după ședere separându-se din soluție un precipitat violaceu. Limita de recunoaștere este  $0,3 \mu\text{g}$ , iar diluția limită 1: 166 000. Intensitatea colorației este stabilă în timp și în domeniul de concentrații mici urmează legea Lambert-Beer. În același timp autorul precizează că reactivii organici cu două grupări hidroxilice în poziție orto sînt specifici stibiului (III). Această reacție a lui Wang a fost utilizată pentru dozarea spectrofotometrică a Sb (III) de către Shu-Wei Pang și Ming Lei Lu [9] care efectuează dozarea la un pH 3–4, în tampon acetic. Sistemul l-au stabilizat cu ulei de ricin sulfonat, efectuînd măsurătorile la lungimea de undă  $\lambda = 525 \text{ nm}$ . Legea Lambert-Beer a fost găsită valabilă în domeniul de concentrații de  $0,1-0,7 \mu\text{g}$  Sb (III)/ml. Autorii menționați au stabilit și concentrații maxime admisibile ale cîtorva ioni jenanți ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Paralel cu aceste experiențe cercetătorii sovietici Cerkesov și Busev [10] pornind din considerații teoretice precizează că galeina în funcție de pH reacționează cu mulți cationi, dar în mediu de HCl 0,5 n combinațiile formate se descompun cu excepția următorilor ioni: Sb(III), Sn(I), și Sn (IV). Autorii constată, că reactivul, pe care ei îl folosesc sub formă de soluție acetonică de 2% este specific pentru Sb(III), cu Sb(V) reacția este negativă. Se menționează posibilitatea dozării fotometrice a stibiului și a bismutului, precum și a altor cationi. Dintre aceste posibilități s-au realizat pînă în prezent dozarea staniului (II) la un pH de 2–2,5 [11] și a plumbului [12]. Colorația, respectiv precipitatul corespunde unei sensibilități de  $0,2 \mu\text{g}$  de Pb, reacția fiind jenată de Cu(II), Sb(III), Sn(II), Sn(IV) și  $\text{Cl}^-$ . S-a stabilit și compoziția combinațiilor obținute. Densitatea optică a colorației este o funcție lineară a concentrației între 5–150  $\mu\text{g}$  Pb/10 ml. I. M. Korenman și colaboratorii [13] menționează că galeina reacționează și cu indiu la pH 3–5, dînd o colorație roz, diluția fiind 1:5000. Cerkesov și Melnikova [14] pe baza experiențelor precedente [10] folosesc galeina ca indicator metalocromic la dozarea complexometrică a bismutului din aliaje în mediu de  $\text{HNO}_3$  la pH = 1. În aceste împrejurări galeina reacționează numai cu Bi, Sb și Sn. Staniul și stibiul se îndepărtează prin dizolvarea aliajului în  $\text{HNO}_3$ . Autorii folosesc galeina sub forma de soluție alcoolică saturată și menționează că schimbarea colorației la punctul de echivalență nu este suficient de netă.

Dat fiind numărul redus al indicatorilor metalocromici care pot fi folosiți la dozarea complexometrică a bismutului, și că referitor la galeină în literatură lipsesc date analitice mai detaliate, noi am întreprins o serie de experiențe pentru a stabili parametrii necesari în vederea utilizării acestui indicator la dozarea complexometrică a bismutului. Experiențele preliminare au arătat că dozarea bismutului poate fi mult îmbunătățită prin precizarea condițiilor și că galeina se poate utiliza ca indicator metalocromic la dozarea complexometrică a mai multor elemente, respectiv ca reactiv la dozarea lor fotocolorimetrică. În lucrarea de față prezentăm datele obținute la titrarea complexometrică a bismutului și plumbului în prezența galeinei.

II. REACȚIA GALEINEI CU  $\text{Bi}^{3+}$ , RESPECTIV  $\text{Pb}^{2+}$ 

Galeina are proprietăți de indicator metalocromic datorită structurii moleculei, care în sistemul cromoforic conține grupări capabile de chela-tizare : două perechi de hidroxili în poziția orto. Or, după teoria lui K ö r b l și P r i b i l prezența a doi hidroxili în moleculă în poziție orto, este o condi-ție ca molecula să manifeste proprietăți de indicator metalocromic [15]. În favoarea acestei concepții pledează și rezultatele unor experiențe model efectuate de noi cu un reactiv adecvat și la îndemână în orice laborator analitic : cu fluoresceină. Fluoresceina are o structură cu totul analogă galeinei, doar cu doi hidroxizi mai puțini, astfel că molecula nu mai conține grupări hidroxilice în poziție orto. Față de bismut fluoresceina nu a manifestat proprietăți metalocromice, nu a dat nici o reacție de culoare, pe când galeina în mediu de acid azotic în prezența bismutului își schimbă culoarea de la galben la albastru violaceu. Această combinație poate fi descompusă de complexon III și colorația trece din nou în galben.

Deja la experiențele de orientare am constatat că acest viraj depinde mult de pH-ul mediului, datorit în primul rînd proprietății galeinei de a fi și un indicator acido-bazic, respectiv tendinței mari a sărurilor de bismut de a hidroliza. Pentru stabilirea pH-ului optim al utilizării indicatorului în primul rînd am determinat spectrul de absorbție al unei soluții de galeină în mediu de  $\text{HNO}_3$  pH = 2,2 (fig. 1).

Am folosit o soluție apoasă-alcoolică pentru a obține o soluție mai concentrată a colorantului. Determinările au fost efectuate cu ajutorul unui fotometru Pulfrich. Pe abscisa de pe fig. 1 sînt trecute lungimile de undă corespunzătoare transparenței maxime a filtrelor folosite. Am determi-nat apoi densitatea optică a aceleiași soluții de galeină la diferite valori ale pH-ului cu filtrul S 47 (absorbție maximă la pH = 2,2).

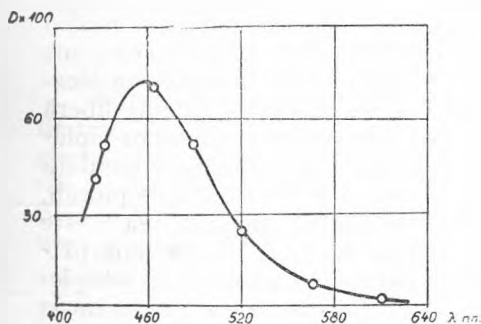


Fig. 1. Spectrul de absorbție al unei soluții de galeină în mediu de  $\text{HNO}_3$  la pH 2,2. (Fotometru Pulfrich, pe abscisă max. de transparență a filtrelor folosite).

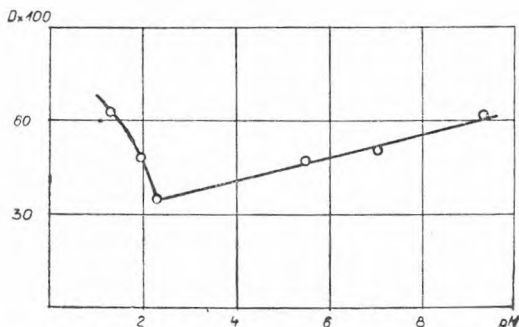


Fig. 2. Densitatea optică a unei soluții de galeină la diferite valori ale pH-ului (Fotometru Pulfrich, filtru S 47).

Din fig. 2 se vede că densitatea optică a soluției scade cu creșterea acidi-tății (trecerea colorației de la violaceu la galben) însă numai pînă la pH 2,3. În mediu mai acid culoarea indicatorului devine mai închisă, densi-

tatea optică crește din nou. Întrucît în cursul titrării indicatorul virează de la albastru violaceu într-o culoare care este determinat de pH-ul mediului, virajul va fi mai net cu cît această culoare din urmă va fi mai deschisă, or, pentru aceasta pe baza datelor de mai sus pH-ul optim este în jurul de 2,3. Cu această constatare am putut îmbunătăți esențial virajul față de procedeul găsit în literatură [4] în care se indică efectuarea titrării la  $\text{pH} = 1$ . pH-ul indicat se realizează cu acid azotic.

În mediu de acid azotic de  $\text{pH} = 2,3$  bismutul formează deci cu galeina un complex colorat de culoare albastră violacee. Referitor la compoziția substanței colorate formate am putut stabili pe cale spectrofotometrică folosind diferite metode [16] că ea conține galeină și bismut în raport de de 1 : 1 și că logaritmul constantei de stabilitate a complexului format este  $\log K = 4,60$ . Recent s-a determinat și constanta de stabilitate a complexonatului de bismut [17] obținînd valoarea  $\log K = 27,94$ .

Confruntînd aceste valori ale constantelor respective se justifică și teoretic funcționarea galeinei ca indicator metalocromic reversibil în cazul dozării complexometrică a bismutului. Complexonatul de bismut fiind mult mai stabil decît galeinatul, complexonul descompune rapid galeinatul de bismut albastru violaceu și pune în libertate galeina care la  $\text{pH} = 2,3$  are o culoare galbenă deschisă. Virajul indicatorului este deci de la albastru violaceu la galben și se poate observa foarte bine.

Acest viraj se poate ilustra prin compararea spectrului de absorbție a galeinei, respectiv a galeinatului de bismut la  $\text{pH} = 2,3$  (fig.3).

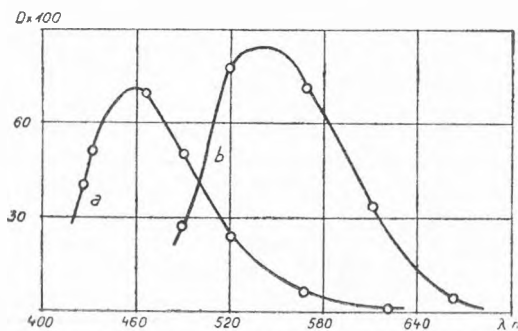


Fig. 3. Virajul galeinei la titrarea bismutului : a) spectrul de absorbție a galeinei la  $\text{pH} 2,3$ . b) spectrul de absorbție a galeinatului de Bi la  $\text{pH} 2,3$ . (Fotometru Pulfrich).

Cu plumbul galeina dă o combinație de culoare albastră care la  $\text{pH} = 8$  conține reactivul și metalul în raport de 1:1 [12]. Combinația este stabilă în mediu neutru și alcalin, se descompune în mediu acid. Deoarece cu alcalinizarea mediului galeina liberă trece în culoare albastru-violetă, deci într-o culoare similară cu cea a galeinatului de plumb, iar în mediu acid culoarea ei este portocalie, respectiv galbenă, pH-ul optim al determinării complexometrică va fi pH-ul minim la care galeinatul de plumb este încă

suficient de stabil. După experiențele noastre acest pH este 5,9–6,0. Dozările de plumb le-am efectuat în prezența unui tampon acetic de  $\text{pH} = 5,9$ ; virajul indicatorului fiind de la albastru violaceu la portocaliu. Se titrează pînă cînd culoarea portocalie este complet lipsită de nuanța violacee. Virajul se poate observa foarte net și este mult mai pregnant decît în prezența negrului de eriocrom T, utilizarea galeinei avînd și avantajul că la pH-ul relativ scăzut al titrării nu este nevoie de prezența unor complexanți auxi-

liari care să mențină plumbul în soluție. În prezența galeinei deci plumbul se poate doza direct. Virajul indicatorului se poate ilustra prin spectrele de absorbție de pe fig. 4.

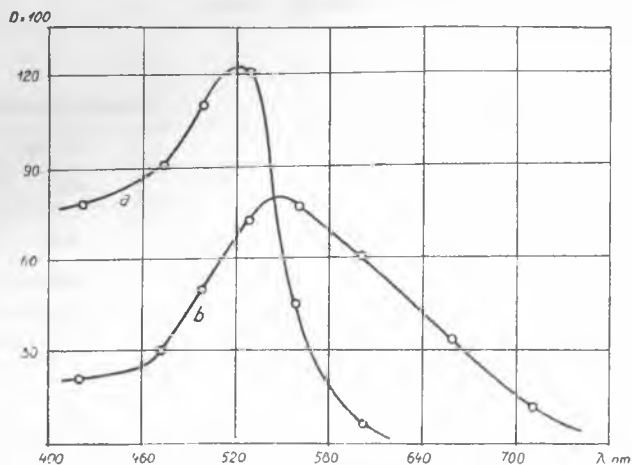


Fig. 4. Virajul galeinei la titrarea plumbului : a) spectrul de absorbție a galeinei la pH 5,9. b) spectrul de absorbție a galeinatului de plumb pH 5,9. (Fotometru Pulfrich).

Drept indicator am folosit o soluție alcoolică saturată de galeină, care a rămas nealterată și timp de 1/2 ani.

### 3. DOZAREA COMPLEXOMETRICĂ A BISMUTULUI, RESPECTIV A PLUMBULUI

Stabilind astfel condițiile exacte ale titrării, am dozat cantități diferite de bismut, într-un volum total de 25 ml adus la pH = 2,3 cu HNO<sub>3</sub>, adăugând acestei soluții 1 picătură de soluție alcoolică saturată de galeină. Titrările le-am efectuat cu o soluție de complexon III 0,02 n, pentru stabilirea titrului soluției am folosit bismut metalic drept substanță etalon. Mediile unei serii de titrări sînt reprezentate în tabelul nr. 1.

Din datele tabelului reiese că prin metoda propusă și cu soluție de complexon III 0,02 m se pot doza cantități de Bi variind între 0,4–100 mg, cu rezultate bune.

Studiind influența unor ioni străini asupra exactității dozării bismutului, am constatat că dozarea este stînjenită de prezența ionilor de halogeni, iar în prezența ionului sulfat virajul indicatorului este mai puțin net.

În continuare am titrat cantități diferite de plumb, adăugînd unei soluții de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 10 ml de tampon acetic de pH = 5,9, respectiv 1 picătură de indicator. Titrarea am efectuat-o cu o soluție de complexon III 0,02 molar, pînă cînd soluția inițială de culoare albastră a devenit portocalie,

complet lipsită de nuanță violacee. Rezultatele unor serii de titrări sînt redată în tabelul nr. 2.

Cu o soluție de complexon III 0,02 molară am titrat deci cantități de plumb între 4—80 mg, cu rezultate bune.

Tabelul 1

Dozarea bismutului		
Bi mg		
luat	găsit	diferența
0,45	0,45	0
1,33	1,34	+0,01
2,23	2,25	+0,02
4,45	4,47	+0,02
8,90	8,92	+0,02
13,35	13,31	-0,04
17,80	17,78	-0,02
22,26	22,34	+0,08
44,52	44,44	-0,08
66,73	66,65	-0,08
89,04	89,00	-0,04
111,30	111,10	-0,20

Tabelul 2

Dozarea plumbului		
Pb mg		
luat	găsit	diferența
4,14	4,20	+0,06
8,28	8,32	+0,04
12,42	12,44	+0,02
16,56	16,60	+0,04
20,70	20,64	-0,06
41,40	41,34	-0,06
62,10	62,08	-0,02
82,80	82,75	-0,05

Ionii străini pot stînjiți titrarea din două motive: ori reacționează cu complexon, ori dau o reacție de culoare cu indicatorul, la un anumit pH dat. Prin alegerea judicioasă a pH-ului în unele cazuri aceste efecte se pot elimina și se pot efectua dozări în prezența unor cationi fără a recurge la complexanți ajutători sau la separări. Astfel în mediu azotic de pH = 2,3 complexonații de plumb și cadmiu, respectiv galeinatele de plumb și cadmiu sînt suficient de instabili pentru ca în prezența lor bismutul să se poată titra cu mare precizie. Rezultatele unor astfel de titrări sînt redată în tabelele nr.3 și 4.

Tabelul 3

Dozarea bismutului în prezența plumbului

Pb prezent mg	Bi mg			Bi : Pb
	luat	găsit	diferența	
250,0	11,12	11,24	+0,12	1 : 20
437,9	11,12	11,24	+0,12	1 : 40
2940,0	31,15	31,23	+0,08	1 : 100
2500,0	13,35	13,53	+0,18	1 : 200
4954,0	8,45	8,57	-0,12	1 : 600
6569,0	8,45	8,41	-0,04	1 : 800
4191,0	4,22	4,24	+0,02	1 : 1000
8257,0	8,45	8,49	+0,04	1 : 1000
1878,0	1,11	1,16	+0,05	1 : 1600
3128,0	0,44	0,46	+0,02	1 : 7000
4504,0	0,44	0,48	+0,04	1 : 10000

Tabelul 4

## Dozarea bismutului în prezența cadmiului

Cd prezent mg	Bi mg			Bi : Cd
	luat	găsit	diferența	
331,5	31,15	31,06	-0,09	1 : 10
220,4	11,12	11,03	-0,09	1 : 20
440,8	11,12	11,07	-0,05	1 : 40
3115,0	31,15	31,00	-0,15	1 : 100
2670,0	13,35	13,12	-0,23	1 : 200
5280,0	8,90	8,95	+0,05	1 : 600
4450,0	4,45	4,58	+0,13	1 : 1000
4450,0	0,44	0,48	+0,04	1 : 10000

Ionul  $\text{Fe}^{3+}$  împiedică dozarea bismutului căci pe de o parte reacționează cu complexonul, pe de altă parte oxidează indicatorul. Titrarea se poate realiza însă, reducând  $\text{Fe}^{3+}$  cu acid ascorbic. În mediul acid al titrării  $\text{Fe}^{2+}$  nu mai jenează. Rezultatele unor asemenea titrări sînt redată în tabelul nr. 5

Tabelul 5

## Dozarea bismutului în prezența Fe (III) după reducerea prealabilă a fierului cu acid ascorbic

Fe (III) prezent mg	Bi mg			Bi : Fe
	luat	găsit	diferența	
8,64	0,89	0,93	+0,04	1 : 10
17,28	0,89	0,93	+0,04	1 : 20
43,20	0,89	0,95	+0,06	1 : 50
86,40	0,89	0,95	+0,06	1 : 100
43,20	0,44	0,47	+0,03	1 : 100
86,40	0,44	0,49	+0,05	1 : 200
172,80	0,89	0,95	+0,06	1 : 200
172,80	0,44	0,53	+0,09	1 : 400

Metoda se poate aplica la dozarea bismutului și a fierului (III). Într-o cotă aparte a soluției care conține  $\text{Bi}^{3+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  în mediu azotic de  $\text{pH} = 2,3$  și în prezența acidului sulfosalicilic se titrează cu complexon III suma acestor ioni. Într-o parte a probei după reducerea prealabilă a  $\text{Fe}^{3+}$  cu acid ascorbic tot la  $\text{pH} = 2,3$  se titrează bismutul. Rezultatele unor determinări ale noastre sînt redată în tabelul nr. 6.

După datele din literatură la  $\text{pH} = 1$  dozarea complexometrică a bismutului nu este stînjinită de mangan, nichel, cupru, zinc, aluminiu, elementele alcalino -pămîntoase. Sb (III), respectiv Sn(II) și (IV) chiar și în mediu foarte acid formează combinații mai stabile cu galeina decît cu complexon deci blochează indicatorul. Stibiul poate fi prezent în stare pentavalentă, iar staniul trebuie separat.

Indicatorul se poate sintetiza ușor în laborator. După Bayer [1] se încălzesc 2 părți de pirogalol și o parte de anhidridă ftalică într-un balon cu reflux pe o baie de ulei la o temperatură de  $190-200^\circ$  timp de cîteva



Tabelul 6

## Dozarea bismutului și a Fe(III)

Bi mg			Fe (III) mg			Bi : Fe
luat	găsit	diferența	luat	găsit	diferența	
20,90	20,97	+0,07	21,53	21,47	-0,06	1 : 1
10,45	10,38	-0,07	21,53	21,53	±0,00	1 : 2
20,90	20,88	-0,02	43,06	43,08	+0,02	1 : 2
10,45	10,38	-0,07	32,28	32,35	+0,07	1 : 3
20,90	20,88	-0,02	64,59	64,63	+0,04	1 : 3
20,90	20,88	-0,02	86,12	86,17	+0,05	1 : 4
4,18	4,15	-0,02	43,06	42,95	-0,11	1 : 10
20,90	20,89	-0,01	10,76	10,73	-0,03	2 : 1
41,80	41,86	+0,06	10,76	10,83	+0,07	4 : 1
41,80	41,86	+0,06	4,30	4,46	+0,16	10 : 1

ore. Topitura se dizolvă în alcool etilic fierbinte, se filtrează, iar din filtrat se precipită galeina cu apă. Se recristalizează din alcool fierbinte. Galeina recristalizată de două ori se prezintă sub formă unor plăci lucioase de culoare roșu-închis cu nuanță verzuie.

## 4. CONCLUZII

a) Spectrul de absorbție a galeinei la diferite valori ale pH-ului respectiv a galeinatului de bismut denotă că pH-ul optim al folosirii galeinei ca indicator metalocromic pentru titrarea bismutului este  $\text{pH} = 2,3$ . La acest pH virajul este mult mai net, decât la  $\text{pH} 1$ . [14].

b) În mediu azotic  $\text{pH} = 2,3$  la titrarea bismutului galeina virează dela albastru-violaceu în galben deschis, ușor de observat.

c) Bismutul în mediu azotic de  $\text{pH} = 2,3$  reacționează cu galeină în raport de 1 : 1.

d) Constanta de stabilitate a complexului format este  $K = 1,2 \cdot 10^5$ .

e) Cu o soluție de complexon III. 0,2 m se pot doza 0,5—100 mg de bismut cu rezultate bune, folosind drept indicator 1 picătură de soluție alcoolică saturată de galeină.

f) În mediu slab acid, respectiv alcalin galeina formează o combinație în raport de 1 : 1 și cu plumbul. Această combinație albastră este descompusă de complexon III. Pe baza acestor date am elaborat o metodă de dozare complexometrică directă a plumbului în prezența unui tampon acetic de  $\text{pH} = 5,9$ . Virajul indicatorului este dela albastru la portocaliu, ușor de observat.

g) S-a stabilit că dozarea bismutului nu este jenată de un exces considerabil de Pb, Cd, Fe (II). S-a stabilit posibilitatea dozării concomitente a bismutului și fierului (III), respectiv a bismutului și plumbului.

h) Sb (III), respectiv Sn(II) și Sn (IV) blochează indicatorul deci trebuie eliminate. Ionii halogeni de asemeni jenează dozările.

i) Drept indicator s-a folosit o soluție saturată alcoolică de galeină (cca. 1,5%) care s-a găsit a fi stabilă și timp de 1/2 an.

## BIBLIOGRAFIE

1. Bayer, A., „Ber“ **4**, 457 (1871).
2. Orndorff, W. R., Brewer, C. E., „Amer. Chem. J.“ **26**, 97; C. 1901. II. 775.
3. *Slovar organiceskii soedinenii*. Tom. II., pag. 102; Izd. Inostrannoï Lit. Moskva, 1949.
4. Naito, T., „J. pharm. Soc. Japan“, **58**, 690 (1938); din Fresenius Jander, *Handbuch der Analytischen Chemie*. II. Bd. IV b, V a/b; Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg; 1956, p. 557.
5. Naito, T., „J. pharm. Soc. Japan“, **63**, 637 (1943), din Fresenius Jander, loc. cit. II. Bd. IV,  $\alpha$ ,  $\beta$ . p. 119.
6. Beviillard, P., „Bull. Soc. Chim. France“ 1954, 307 C. 1956, 8448.
7. Wang, K., „Acta Chimica Sinica“ **22**, 66 (1956); C. A. **52**, 4390 (1958).
8. Wang, K., „Hua Hsueh Pao“ **22**, 417 (1956), C.A. **52**, 16117 (1958).
9. Shu-Wei Pang, Ming Lein Lu, „Hua Hsueh Pao“, **23**, 117 (1957)
10. Cerkesov, A. J., Busev, A. J., „Jurnal analiticeskoi himii“ **12** (2) 268 (1957).
11. Wood, G. A. in Sandell, E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Interscience Publ. New-York, 1959, p. 867.
12. Ping-Shih Tien, Wang, K., „Acta Chimica Sinica“, **24** (6), 407 (1958) Anal. Abstr. 1959, 4242.
13. Korenman, J. M., Seianova, F. R., Roscina, R. V., „Jurnal analiticeskoi himii“, **12**, 476 (1957).
14. Cerkesov, A. J., Melnikova, A. S., „Zav. Lab.“, **25** (1) 140 (1959).
15. Körbl, J. și Pribil, P., „Chem. Listy“ **51**, 302 (1957).
16. Kékedy L. și Balogh G., manuscris.
17. Miklós J., Szegeđi R., „Acta Chim. Hung.“ **26**, 365 (1961).

## КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА И СВИНЦА В ПРИСУТСТВИИ ГАЛЕИНА, КАК ИНДИКАТОРА

(Резюме)

Галеин (4,5 диокси-флуоресцеин, фиолетовая протрава 25, С. I. 45445) был применен в аналитической химии, как цветной реактив, при определении германия [6], сурьмы [4, 5, 7, 8, 10] и индия [13], соответственно при спектрофотометрическом определении сурьмы [9], олова [11] и свинца [12]. Был использован и как металлохромистый индикатор при комплексометрическом определении висмута в сплавах. [14].

В настоящей работе уточняются аналитические данные еще не установленные для титрования висмута, и выясняется, что галеин может иметь более общее применение, как металлохромистый индикатор, и описывается прямое комплексометрическое определение свинца в присутствии этого индикатора.

Галеин обладает свойством кислотно-основного индикатора, цвет которого непрерывно изменяется от светложелтого до темнофиолетосинего, когда среда изменяется от кислой до основной. В очень щелочной среде он окисляется воздухом в желтое вещество. По спектрам поглощения галена, соответственно галенната висмута, взятым при различных значениях рН, можно было установить, что наилучший рН для комплексометрического титрования висмута является рН 2,3 в азотно-кислотной среде. При этом рН переход индикатора будет от голубого до желтого. Было установлено оптическими методами, что в упомянутой среде висмут соединяется с галеином в соотношении 1:1, причем получается желтый комплекс, имеющий постоянную образования  $\log K = 5,2$ . Этот комплекс быстро разлагается комплексоном III (для комплексоната висмута  $\log K = 27,94$  [17]).

К раствору, содержащему висмут в количестве между 0,5—100 мг, добавляется азотная кислота до рН 2,3, затем одна капля насыщенного спиртового раствора галеина, и титруется комплексоном III 0,02 м до перехода окраски индикатора на желтый (таблица I).

Значительные избытки Pb, Cd, Fe (II) не мешают определению висмута. Fe (III) может быть восстановлен аскорбиновой кислотой (таблицы 3, 4, 5). Bi и Fe (III) могут быть определены одновременно в азотно-кислотной среде без отделения. Сначала в одной порции определяется сумма Bi и Fe (III) в присутствии сульфосалициловой кислоты. В другой порции Fe (III) восстанавливается аскорбиновой кислотой, и в присутствии галлена титруется висмут (таблица 6).

В слабо кислотной среде, соответственно щелочной, галлен образует и со свинцом в соотношении 1:1 соединение голубого цвета [12], также легко разлагаемое комплексом III.

На этой основе титровались количества 4—100 мг Pb в уксусном буфере с pH 5,9, получившие в присутствии галлена переход к желто-оранжевому без лилового оттенка (таблица 2).

Sb (III), Sn (II), соответственно Sn (IV), блокируют индикатор и, предварительно, должны быть выделены. Галогенные ионы также мешают. Галлен легко синтетизируется в лаборатории конденсацией пирогаллола с фталевым ангидридом (I). Насыщенный спиртовый раствор является устойчивым даже 1/2 года и может быть использован при комплексометрическом титровании, соответственно при спектрофотометрическом определении и других элементов. Разработка этих методов продолжается.

#### COMPLEXOMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH AND LEAD USING GALLEINE AS METALLOCHROMIC INDICATOR

##### (Summary)

Galleine (4,5 dioxo-fluorescein, Mordant Violet 25, C. I. 45 445) has been used in analytical chemistry as a colour reagent for the detection of germanium [6], antimony [4, 5, 7, 8, 10] and indium [13], as well as for the spectrophotometric determination of antimony [9] tin [11] and lead [12]. It has been used as a metallochromic indicator for the complexometric determination of bismuth in bismuth-alloys too [14]. The present paper deals with the analytical data of this titration not yet established and gives a new direct complexometric method for the determination of lead using galleine as a metallochromic indicator.

Galleine has acide-base indicator properties, its colour changes continuously from lower to higher pH-values from pale yellow to dark violet-blue, in a strong alkaline medium being oxidized by air to a yellow substance. From the absorption spectra of galleine at different pH-values and that of bismuth-galleinate respectively we could establish that the optimal medium for the bismuth titration is pH 2,3 in nitric acid. At this pH the colour-change of indicator is from blue to yellow and it is easy to be observed. By spectrophotometric measurements we have found that bismuth in the presence of nitric acid at pH ~ 2,3 combines with galleine in ratio 1 : 1 giving a blue complex of  $\log K = 5,2$  which is rapidly decomposed by EDTA (bismuth-EDTA complex  $\log K = 27,97$  [17]).

The solutions containing 0,5—100 mg bismuth nitrate were brought to pH ~ 2,3 with nitric acid, and after addition of 1 drop of saturated alcoholic solution of galleine were titrated with 0,02 m EDTA solution till the blue-violet colour turned to yellow (see table 1).

Considerable excess of Pb, Cd, Fe (II) does not interfere. Fe (III) can be reduced with ascorbic acid (see tables 3, 4, 5). A mixture of Bi and Fe (III) in nitric acid solution can be determined without separation, first the sum of Bi and Fe (III) being titrated in an aliquot in the presence of sulphosalicylic acid. Then in another aliquot the Fe (III) is reduced with ascorbic acid, and the bismuth is titrated in the presence of galleine (see table 6).

In a weak acid or alkaline medium galleine also forms with lead an 1 : 1 combination [12] of blue colour, easily decomposed by EDTA. On this basis we titrated 4—100 mg of lead in an acetic buffer at pH ~ 5,9 with 0,02 m EDTA in the presence of galleine, till the colour changed from blue to orange without any violet shade (see table 2).

Sb(III), Sn(II) and Sn(IV) respectively block the indicator and consequently must be removed. The halogen ions also interfere. Galleine can be easily synthesised in the laboratory by condensing pyrogallol with phthalic anhydride [1]. Its saturated alcoholic solution is stable even 1/2 year and can be used for the complexometric and spectrophotometric determination of other elements too. These methods are now under investigation.

# STUDIUL COMPARATIV AL UNOR METODE CROMATOGRAFICE PE HÎRTIE, FOLOSITE ÎN DETERMINAREA CANTITATIVĂ A AMINOACIZILOR

de

E. FELSZEGHY și A. ÁBRAHÁM

*Lucrare prezentată în ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 21 decembrie 1962*

Dezvoltarea și perfecționarea metodelor cromatografice și aplicarea lor pe scară crescîndă atît în laboratoare de cercetare cît și în industrie, permit nu numai obținerea unor rezultate mai precise și mai rapide decît cu metodele analitice obișnuite, ci și rezolvarea unor probleme ce nu puteau fi soluționate prin alte metode.

Cercetările executate în acest domeniu au afirmat că determinarea aminoacizilor liberi și legați în proteine este importantă, deoarece aceste date pot caracteriza metabolismul aminoacizilor și proteinelor din țesuturile și organele animale [1—9].

Recent, dozarea cantitativă cromatografică a dobîndit o mare importanță științifică și practică. Alte metode, ca metoda de dozare microbiologică [10—11], metodele chimice clasice etc. sînt foarte laborioase, sau inaplicabile la diluții mari. În prezent, mulți autori combină cu rezultate foarte bune, metoda cromatografică pe hîrtie cu metoda rășinilor schimbătoare de ioni [12—14]. În lucrarea de față se examinează două metode de dozare a aminoacizilor decelați în spoturile cromatografice: metoda de fotometrare directă a spoturilor și metoda eluției urmată de determinarea fotocolorimetrică.

Interpretarea fotometrică a fișiiilor de hîrtie dezvoltate, bazată fie pe măsurarea continuă, concomitent cu înregistrarea automată, fie pe măsurări la intervale regulate (fără înregistrare automată), se utilizează astăzi pe scară largă, în special în electroforeza pe hîrtie. În unele țări se utilizează în acest scop fotometre fabricate pe scară industrială. În literatură se găsesc numeroase descrieri ale aparatelor de acest fel: V. F. Bogoiavlenskii [15], H. B. Bull și colab. [16], L. S. Fosdick și colab. [17], R. H. Müller și colab. [18], L. B. Rockland și colab. [19], A. A. Sokolov și colab. [20], L. P. Suvatov [21], A. P. Vișniakov și colab. [22], însă majoritatea lor sînt foarte compli-

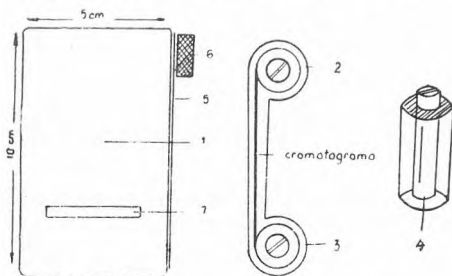
cate. N. M. Rudoi [23] a propus utilizarea electrofotocolorimetrului tip KFE-1, iar B. S. Kasavina și colab. [24] folosesc un aparat tip FEK-M. Aceste metode necesită demontarea aparatelor fotometrice în vederea adaptării unor dispozitive speciale la fotometrarea directă a electroforegramelor.

Noi, fotocolorimetrarea am efectuat-o cu un electrofotocolorimetru tip Dr. B. Lange (Berlin) Model VII, completat cu un dispozitiv care se poate confecționa din resurse locale în oricare atelier mecanic de precizie și care se adaptează la fotocolorimetru fără demontarea acestuia.

În acest dispozitiv auxiliar o fișe decupată din cromatogramă se deplasează în fața unei fante, mai lungă decât diametrul petelor înregistrate. Variațiile fluxului transmis prin hîrtie sînt măsurate prin valorile corespunzătoare ale extincției.

*Detalii privitoare la construcție.* Dispozitivul auxiliar de fotometrare (fig. 1) are ca piesă principală un mecanism de derulare cu mișcare întreruptă, permițînd măsurarea extincțiilor după fiecare deplasare cu 1 mm, a petei în dreptul fantei.

Mecanismul de derulare constă din doi cilindri (4) pe care fișia de hîrtie cu cromatogramele se prinde asemănător filmelor fotosensibile în aparatele fotografice. Totul se închide într-o carcasă metalică (1) de formă convenabilă, adaptabilă la fotometru prin intermediul pereților ei



laterali (5) și purtînd două lăcașe cilindrice (2, și 3) pentru fixarea mecanismului de derulare. În exterior, pe această carcasă se găsește discul de manevră (6) al mecanismului de derulare, solidar cu unul dintre cilindri, și fanta (7). Discul gradat la intervale potrivite, permite deplasarea cu 1 mm sau 2 mm a cromatogramei.

Fig. 1. Dispozitivul auxiliar de fotometrare.

Cu privire la fantă, menționăm că deoarece fantele prea înguste înregistrează prea sensibil neuniformitățile hîrtiei, în experiențele noastre am folosit o fantă cu lățimea de 5 mm, care s-a dovedit destul de nesensibilă față de detaliile hîrtiei.

*Fotocolorimetrarea.* După introducerea în carcasă a cromatogramei fixate pe cei doi cilindri, dispozitivul de explorare se adaptează la aparatul Lange. La cealaltă fereastră se adaptează o fantă cu aceleași dimensiuni (3,5 × 0,5 cm), avînd aplicată pe fantă o bucată de hîrtie cromatografică curată, îmbibată în ulei de vaselină, la fel ca și cromatograma.

Punctul zero se determină pe o porțiune necolorată a cromatogramei. Apoi se procedează la derularea cromatogramei măsurînd succesiv extincțiile la intervale alese, în lumina monocromatică din domeniul spectral vizibil (525 m $\mu$  sau 570 m $\mu$  la toți aminoacizii, cu excepția prolinei, pentru care extincțiile au fost măsurate în lumina cu lungimea de undă de 430 m $\mu$ ).

A. C. Paladini și L. F. Leloir [25] indică determinarea concentrației de pe spoturile substanțelor prin măsurarea absorbției în partea de mijloc a petei. În fig. 2 prezentăm valorile extincțiilor maxime găsite cu această metodă. Se poate vedea că peste o anumită valoare de saturație a extincției, nu mai există proporționalitate între extincție și între cantitatea de substanță din spot. Drept consecință determinările sînt limitate la un domeniu foarte restrîns.

*Dozarea aminoacizilor prin determinarea suprafețelor limitate de curba de extincție, utilizînd dispozitivul și metoda descrise mai sus, dă rezultate mai precise decît metoda lui A. C. Paladini și L. F. Leloir, fiindcă ia în considerare și răspîndirea substanței pe toată suprafața petei. (vezi fig. 3.)*

Determinările făcute la 525 m $\mu$  (VG9) și 570 m $\mu$  (OG2) lungime de undă, nu au dat diferențe însemnate în ceea ce privește proporționalitatea valorilor de extincție cu suprafața curbelor, la diferite cantități de aminoacid (fig. 3).

Pierderile relative în cursul cromatografiei nu sînt întotdeauna proporționale cu cantitatea de substanță din probă. Anume am constatat că pierderile cresc cu numărul aminoacizilor din amestec. Precizia metodei variază între  $\pm 6$  și  $\pm 15\%$ , iar în cazul concentrațiilor mai mari, eroarea este mai mare ca  $\pm 15\%$ .

*Dozarea aminoacizilor prin metoda eluției de pe hîrtie* dă rezultate mult mai exacte [26,27], dar este mult mai laborioasă.

Pentru stabilirea curbelor noi am folosit o soluție etalon de amestec de aminoacizi luați în concentrație de 1 mM, din care am aplicat pe hîrtie Whatman nr. 1 cantități diferite de aminoacizi, între  $10^{-2}$   $\mu$ M și  $8 \cdot 10^{-2}$   $\mu$ M.

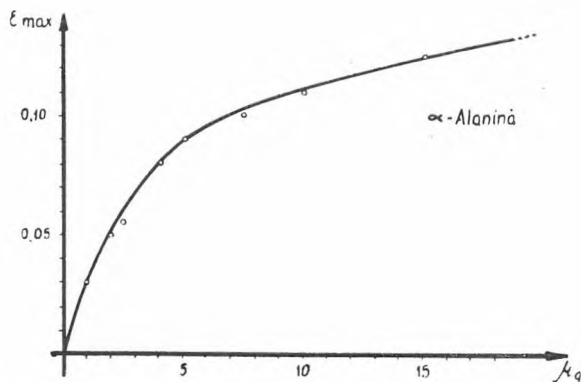


Fig. 2. Curba extincțiilor maxime găsite cu metoda lui A.C. Paladini și L. F. Leloir la  $\alpha$ -alanină.

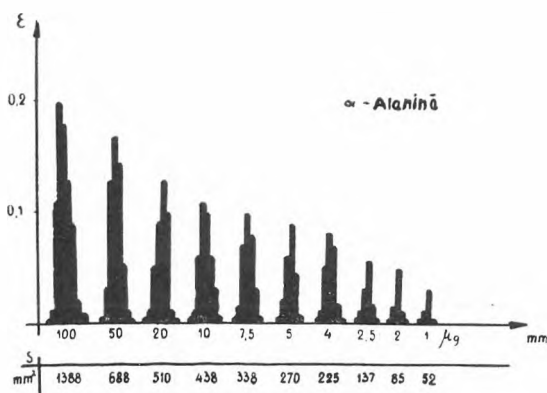


Fig. 3. Suprafețele limitate de valorile extincțiilor la diferite concentrații de  $\alpha$ -alanină.  $S$  — suprafața în milimetri pătrați.  $E$ -extincția: (deplasarea cromatogramei la fotocolorimetrare, câte un milimetru).

### Tehnica cromatografică :

1. Am aplicat procedeul lui A. Fischer [28] care utilizează simultan un număr mai mare de fișii de hîrtie realizînd o economie de spațiu, timp și solvent. Acest procedeu l-am combinat cu sistemul dezvoltării repetate, care permite separarea netă a spoturilor de aminoacizi [29]. Camera cromatografică are următoarele dimensiuni :  $20 \times 15 \times 30$  cm (fig. 4).

2. Solvent : alcool butilic normal, acid acetic și apă (4 : 1 : 5).

3. Timpul de irigare variază între 16—18 ore la temperatura camerei.

4. Pulverizarea cromatogramelor s-a făcut cu o soluție de ninhidrină (0,04% în acetonă).

5. Developarea a fost făcută la temp.  $70^\circ\text{C}$ , timp de 10 minute.

6. Pentru îndepărtarea amoniacului de pe hîrtie, am pulverizat peste hîrtia cromatografică o soluție alcoolică de KOH 1% și am ținut-o timp de 5 minute la  $50^\circ\text{C}$ . Această operație o considerăm necesară, deși ea este omisă de unii cercetători.

7. S-au decupat spoturile obținute și li s-a adăugat 1 ml dintr-o soluție de ninhidrină [30] (2,5 g ninhidrină în 150 ml acetonă + 0,112 g  $\text{CdCl}_2$ ). Probele au fost păstrate timp de 24 ore la temperatura camerei, și apoi eluate cu 9 ml metanol. Înregistrarea intensității culorii s-a efectuat electrofotocolorimetric/aparat B. Lange cu galvanometru Multiflex; grosimea stratului 1 cm la  $525 \text{ m}\mu$ . Folosirea galvanometrului cu sensibilitatea  $10^{-9}$  amp. mărește mult precizia metodei.

Pentru determinarea preciziei metodelor am folosit cantități cunoscute de aminoacizi fără aplicarea lor pe hîrtie cromatografică.

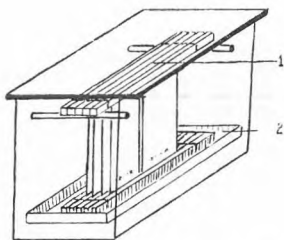


Fig. 4. Camera cromatografică. 1 — benzi din masă plastică  $1 \times 1 \times 22$  cm. 2 — vas pentru solventul de irigare.

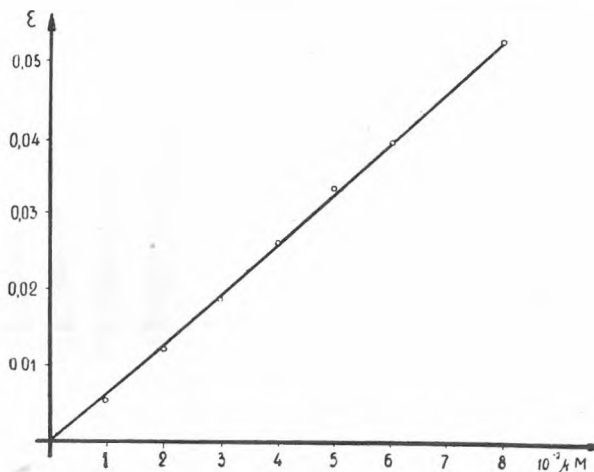


Fig. 5. Curba de extincție a leucinei.

Aceste probe au fost comparate cu cele obținute după eluția de pe cromatograme. Pe baza datelor am constatat că eroarea medie variază între  $\pm 4 - \pm 7\%$ . Factorul leucinic în cazul aminoacizilor cercetați, coincide cu rezulta-

Tablul 1

## Conținutul în aminoacizi liberi al unor materiale biologice

Aminoacizi liberi	Lizină	Arginină	Serină	Acid asparagic	Glicină	Acid glutamic	Alanină	Tirozină	Metionină	Fenilalanină	Leucină + izoleu.
Rf. (după prima dezvoltare)	0,14	0,17	0,18	0,20	0,24	0,26	0,30	0,47	0,61	0,82	0,83
Hidrolizat de cazeină g%	1,21	—	—	2,20	—	4,82	1,48	0,30	—	—	0,41
Ficat $\mu\text{M/g}^*$	a) 0,38	0,99	1,33	1,89	2,33	4,67	2,99	0,25	0,15	1,05	1,51
	b) 0,33 -0,45	0,56 -1,11	0,99 -1,44	1,50 -1,99	2,01 -2,39	4,40 -5,01	2,40 -3,66	0,21 -0,33	0,14 -0,16	0,88 -1,15	1,33 -1,65
Rinichi $\mu\text{M/g}^*$	a) —	—	—	0,22	0,38	1,28	0,51	0,29	0,22	0,24	0,15
	b) —	—	—	0,20 -0,32	0,35 -0,49	0,99 -1,40	0,43 -0,90	0,20 -0,32	0,18 -0,26	0,20 -0,34	0,11 -0,19
Splină $\mu\text{M/g}^*$	a) 0,54	0,94	0,60	4,96	2,20	5,65	4,63	0,73	0,67	0,46	0,98
	b) 0,40 -0,62	0,64 -0,99	0,47 -0,67	4,90 -5,02	2,10 -2,46	5,60 -5,85	4,62 -4,66	0,70 -0,76	0,47 -1,27	0,39 -1,18	0,92 -1,10
Timus $\mu\text{M/g}^*$	a) 0,37	0,82	0,47	2,36	2,37	5,26	3,52	0,60	0,14	0,91	1,29
	b) 0,13 -0,46	0,68 -0,92	0,27 -0,60	2,30 -2,47	2,33 -2,40	4,90 -5,40	2,45 -3,94	0,32 -0,80	0,25 -0,48	0,88 -0,97	0,85 -1,85
Testicoli $\mu\text{M/g}^*$	a) 0,16	0,58	0,70	1,20	0,88	1,31	0,65	0,64	—	—	—
	b) 0,10 -0,21	0,36 -0,68	0,67 -0,90	1,00 -1,34	0,79 -0,99	1,09 -1,47	0,54 -0,78	0,60 -0,67	—	—	—
Ser sangvin $\mu\text{M/ml}$	a) 0,43	0,76	0,12	0,11	0,14	0,28	0,33	0,16	0,06	0,12	0,19
	b) 0,40 -0,48	0,57 -0,78	0,05 -0,16	0,05 -0,13	0,08 -0,16	0,10 -0,35	0,29 -0,34	0,09 -0,18	0,05 -0,08	0,10 -0,16	0,11 -0,20

\* =  $\mu\text{M/g}$  țesut proaspăt a = medie aritmetică b = limite inferioară și superioară



tele găsite în literatură, [31--33]. În fig. 5 dăm curba de extincție la diferite concentrații de leucină.

Aceste metode cromatografice au fost utilizate în dozarea aminoacizilor din hidrolizatul de cazeină industrial și în determinarea aminoacizilor liberi din țesuturi și organe de șobolan. În unele cazuri (testicule, timus aminoacizii liberi au fost foarte puțin studiați de alți cercetători. Rezultatele sînt date în tabelul nr. 1.

Scopul cercetărilor noastre a fost verificarea metodelor cromatografice în vederea aplicabilității lor în industrie și în cercetarea științifică. Prelucrarea țesuturilor și organelor de șobolan a fost făcută după indicațiile din literatură [2, 30]. În această direcție continuăm cercetarea. Datele obținute de noi sînt comparabile cu cele indicate în literatură pentru aminoacizii liberi studiați și de alți autori. [2, 3, 4, 5, 30].

#### BIBLIOGRAFIE

1. I. Awapara, „J. Biol. Chem.” **170**, 113 (1949) și **170**, 691 (1949).
2. P. Boulanger, G. Biserte, „Bull. Soc. Chim. Biol.” **31**, 696-700 (1949).
3. L. Chao-Te, E. Roberts, „Science” **110**, 425 (1949).
4. A. Fedorova, S. A. Konikova, „Dokl. akad. nauk” SSSR, **120**, 737 (1950)
5. S. Kit, I. Awapara, „J. Biol. Chem.” **220**, 11 (1954).
6. C. I. Parhon, N. Apostol, „Bul. șt. Acad. R.P.R. Ser. Med.” vol. 6/3. 687 (1954).
7. I. Brachet, *Biochemical cytology*. Ed. Acad. Press N. Y. 1957.
8. R. B. Hesin, *Biochimia citoplasmei*. Ed. Med. Buc. 1961 (trad. din l. rusă).
9. A. Meister, *Biochimia aminokislot*. Izd. Inostr. Lit. Moscova, 1961.
10. P. E. Schurr, H. T. Thompson, L. M. Henderson, C. A. Elvehjem, „J. Biol. chem.” **182**, 29-37 (1950).
11. P. E. Schurr, și colab., J. Biol. chem. **182**, 39-45 (1950)
12. Tudor D., Ionescu, *Schimbători de ioni*. Ed. Tehn. Buc. 1961.
13. S. V. Samsonov, „Biochimia” **21**, 403 (1956).
14. B. Hagihara, „Nature” **181**, 1585 (1958).
15. V. P. Bogoiavlenski, M. I. Abdrahmanov, „Labor. Dielo” **2**, 57 (1959).
16. H. B. Bull, J. Hahn, V. H. Baptist, „J. Am. Chem. Soc.” **71**, 550 (1949).
17. L. S. Fosdick, R. Q. Blackwell, „Science”, **109**, 314 (1949).
18. E. H. Müller, D. L. Clegg, „Anal. Chem.” **21** 192 (1949).
19. L. B. Rockland, M. S. Dunn, „J. Am. Chem. Soc.” **11**, 4121 (1949).
20. A. A. Sokolov, V. J. Vlasenko, A. E. Gurevici, etc., „Voprosi medic. himii” **3**, 222 (1956).
21. L. P. Suvatov, „Labor. Dielo” **6**, 39, (1957).
22. A. P. Vișniakov, D. C. Dobrovolski, N. V. Ermakov, ect., „Dokladi Akad. Nauk SSSR”, **6**, 1035 (1952).
23. N. M. Rudoj, „Labor. Delo” **6**, 9 (1955).
24. B. S. Kasavina, V. S. Gorkin, „Biul. Exper. biol. i medic.” **12**, 38 (1954).
25. A. C. Paladini, L. F. Leloir, „Anal. Chem.” **24**, 1024 (1952).
26. I. M. Hais, K. Macek, *Cromatografia pe hirtie*. Ed. Tehn. Buc. 1960.
27. R. J. Block, E. L. Durrum, G. Zweig, *Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*. Acad. Press. N. R. 1955.
28. A. Fischer, „Planta” **43**, 288 (1954).
29. K. V. Gyri, „Analyst” **81**, 384 (1956).
30. S. Oeriu, I. Tănase, „Studii și cercet. biochimice” **3**, 299-307 (1961).
31. S. Kisfaludi, P. Braun, „A. Magy. Tud. Akad. Biol. és Orv. Közl.” **V. 1**, 770 (1949).
32. S. Moore, W. Stein, „Ann. Rev. Biochim.” **21** 521 (1952).
33. R. A. Boissonas, „Helv. Chim. Acta”, **33**, 1972 (1950).
34. S. Aronoff, *Radiobiochemistry*, Press Building Jowa, U.S.A. 1957.
35. V. V. Racinschi, *Probleme de biochimie*, „Bibl. Anal. Rom-Sov.” Nr. 75, 49-78 (1952)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ  
МЕТОДОВ НА БУМАГЕ, ПРИМЕНЕННЫХ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ

(Резюме)

На основе экспериментальных определений делается сравнение между двумя хроматографическими методами дозировки аминокислот: а) Метод прямой фотокolorиметрации хроматографических пучков света определением преданной интенсивностью света, выполненный на электрофотокolorиметре Др. В. Ланге (Берлин) модель VII, дополненный простым приспособлением для развертывания хроматограмм, дает точность, заключающуюся между  $\pm 6$  и  $\pm 15\%$  при не очень больших концентрациях. б) Метод элюции, примененный к пучкам света с методом повторного появления, а затем с электрофотокolorиметрацией (с аппаратом Ланге и гальванометром Мультифлекс при толщине слоя в 1 см и 525 м $\mu$  длины волны) дал ошибки, заключающиеся между  $\pm 4$  и  $\pm 7\%$ .

ÉTUDE COMPARATIVE DE QUELQUES MÉTHODES CHROMATOGRAPHIQUES  
SUR PAPIER, EMPLOYÉES DANS LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE DES  
AMINOACIDES

(Résumé)

Les auteurs ont procédé, à partir de déterminations expérimentales, à la comparaison entre deux méthodes chromatographiques pour le dosage des aminoacides: а) La méthode de photolorimétrie directe des spots chromatographiques, effectuée avec l'électrophotolorimètre du Dr. В. Lange (Berlin), modèle VII, complété par un dispositif simple de déroulement des chromatogrammes, donne une précision comprise entre  $\pm 6$  et  $\pm 15\%$  pour des concentrations pas trop fortes. б) La méthode d'éluition appliquée aux spots avec la méthode de développement répétée et suivie de mesures à l'électrophotolorimètre (avec l'appareil Lange et un galvanomètre Multiflex, avec une épaisseur de 1 cm de la couche et 525 m $\mu$  de longueur d'onde) a donné des erreurs comprises entre  $\pm 4$  et  $\pm 7\%$ .



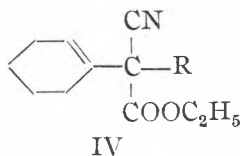
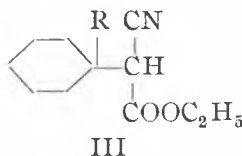
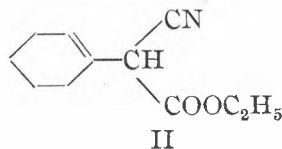
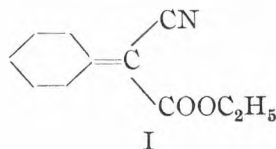
## CONTRIBUȚII LA STUDIUL STRUCTURII ȘI REACȚIILOR ESTERULUI CICLOHEXILIDEN-CIANACETIC

de

E. VARGHA și I. MESTER

*Lucrare prezentată în ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 21 decembrie 1962*

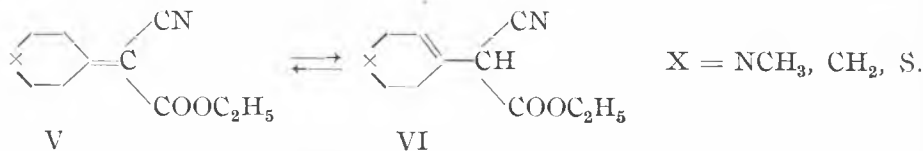
Prin condensarea ciclohexanonei cu esterul cianacetic — în prezența catalizatorilor bazici (condensare de tip Knoevenagel) — se formează esterul ciclohexiliden-cianacetic (I) [1—5]. Structura acestuia a fost stabilită prin degradarea oxidativă cu ajutorul permanganatului de potasiu [3], obținându-se ciclohexanona, și confirmată și prin faptul că produsul adăunează reactivii Grignard în poziția 1,4, formând derivați alchilați saturați de tipul formulei III [6,7].



Unii autori susțin însă în comunicările apărute în literatură [8—11] că în urma reacției de condensare mai sus arătată, se formează esterul ciclohexenil-cianacetic (II), izomer cu produsul I. Această pare să fie dovedită prin faptul că produsul de condensare dă prin reacția de alchilare, în prezența etoxidului de sodiu, derivați alchilați ai esterului ciclohexenil-cianacetic (IV) [8, 19].

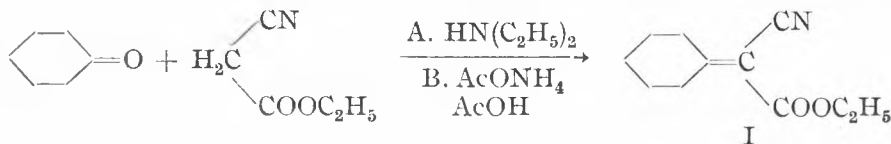
Pe baza datelor de mai sus — aparent contradictorii — s-a discutat un timp îndelungat problema structurii esterului ciclohexiliden-cianacetic [12—14, 6]. După I. N. Nazarov și colaboratorii [15], substanțele de

tipul formulei V, au o reactivitate dublă, în sensul că ele reacționează după două forme tautomere (V, VI):



Scopul cercetărilor noastre este adunarea de noi date experimentale, obținute prin metode fizice și chimice, pentru a contribui la elucidarea dublei reactivități a esterului ciclohexiliden-cianacetic.

Conform datelor experimentale obținute de noi, efectuând condensarea de mai sus fie în prezența dietilaminei la temperatura ambiantă (metoda A), fie sub acțiunea acetatului de amoniu și a acidului acetic glacial la 130–140° (metoda B), s-a obținut același produs unitar, cu punct de fierbere net, cu structura probabilă exprimată prin formula I.



Spectrul IR (fig. 1) al produsului obținut, confirmă această structură: maximul de absorbție apărut la 2219 cm<sup>-1</sup> corespunde grupării nitrilice cu o legătură dublă în poziția α, β, cel de la 1722 cm<sup>-1</sup> arată prezența grupării =C=O cu o legătură dublă în poziția α, β, iar cel apărut la 1600 cm<sup>-1</sup> corespunde legăturii duble C=C conjugate (în cazul nostru cu C≡N și C=O). Valorile de mai sus coincid cu datele din literatură [18]. În spectrul de mai sus nu au apărut maximele de absorbție caracteristice structurii II, cu legătură olefinică izolată.

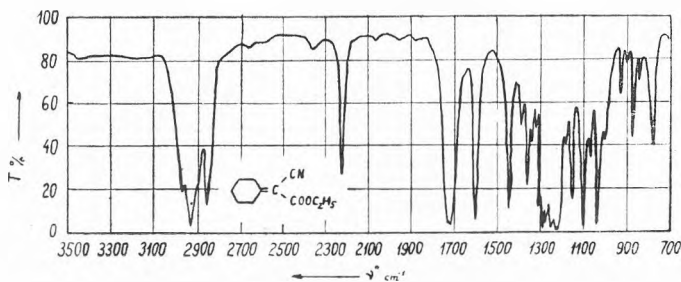
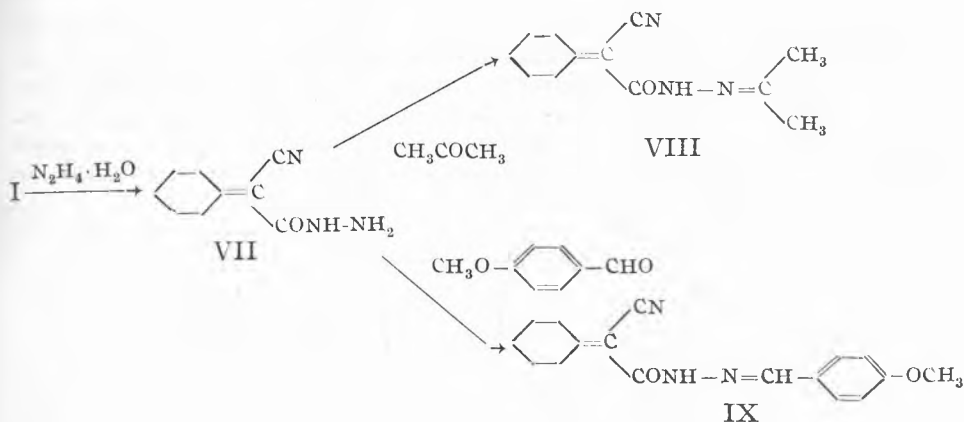


Fig. 1. Spectrul-IR al esterului ciclohexiliden-cianacetic<sup>1</sup> (I).

Prin metoda Ciugaiev-Zerevitinov s-a constatat că produsul nici proaspăt distilat, și nici după o ședere de trei luni nu conține hidrogen activ, caracteristic formulei II. De aici rezultă că în produsul de reacție sau nu există de loc esterul ciclohexenil-cianacetic (II), sau că există numai în urme, dar prin metodele folosite de noi, nu s-a putut pune în evidență.

Cu toate acestea dubla reactivitate a esterului ciclohexiliden-cianacetic a fost observată cu certitudine și la reacțiile studiate de noi. Astfel prin reacțiile care afectau doar gruparea carboxilică am obținut numai derivați ai izomerului cu structura I. În urma reacției esterului ciclohexiliden-cianacetic cu hidrat de hidrazină, se formează hidrazida VII, cu un randament bun (73,5%) și cu un punct de topire net. Hidrazida VII, s-a dovedit a fi o substanță unitară. Pentru identificarea acestui produs am preparat hidrazonele VIII și IX, care s-au dovedit a fi la rîndul lor și ele substanțe unitare, cu puncte de topire nete.



Structura hidrazidei VII a fost confirmată și cu ajutorul spectrului-IR (fig. 2) care arată maxime de absorbție la următoarele numere de undă:  $1715\text{ cm}^{-1}$ ,  $2230\text{ cm}^{-1}$  și  $1605\text{ cm}^{-1}$ , corespunzînd grupării  $=C=O$  cu o legătură dublă în poziția  $\alpha$ ,  $\beta$ , grupării nitrilice cu o legătură dublă în poziția  $\alpha$ ,  $\beta$  și legăturii duble  $C=C$  conjugată.

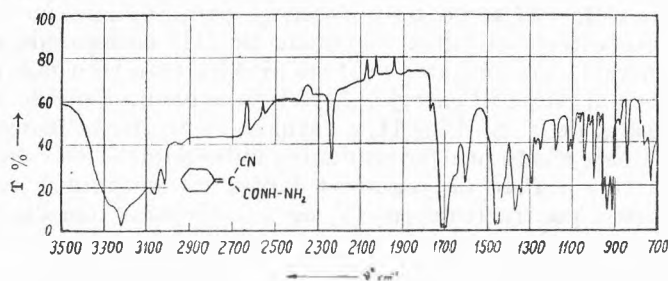
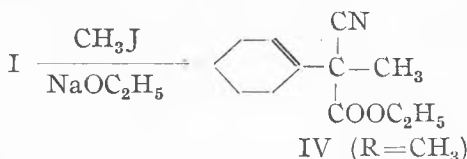


Fig. 2. Spectrul-IR al hidrazidei acidului ciclohexiliden-cianacetic (VII) în mujol.

În schimb, la reacțiile esterului ciclohexiliden-cianacetic, efectuate în mediu bazic, se obțin derivați ai izomerului II. Astfel prin alchilarea cu iodură de metil în prezența etoxidului de sodiu, se obține, după cum s-a arătat și mai înainte, esterul  $\alpha$ -metil-1-ciclohexenil-1-cianacetic (IV,  $R=CH_3$ ). În acest caz, după părerea noastră, are loc o migrare a legăturii duble din

poziția  $\alpha$ ,  $\beta$  în poziția  $\beta$ ,  $\gamma$ , sub influența catalizatorului bazic. Izomerizarea de acest tip a acizilor  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați sub influența bazelor este cunoscută și descrisă de mai mulți autori [16,17].



Structura esterului IV ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) am verificat-o prin spectrul-IR (fig. 3). Maximul de absorbție caracteristic grupării  $=\text{C}=\text{O}$  din combinații saturate apare la numărul de undă  $1745\text{ cm}^{-1}$ , a grupării nitrice din combinații saturate apare la  $2240\text{ cm}^{-1}$  și a dublei legături de  $\text{C}=\text{C}$  izolate la  $1670\text{ cm}^{-1}$ , care corespunde unei deplasări de  $70\text{ cm}^{-1}$  în plus, față de valoarea găsită pentru produsul I. Valorile acestea corespund datelor din literatură [18].

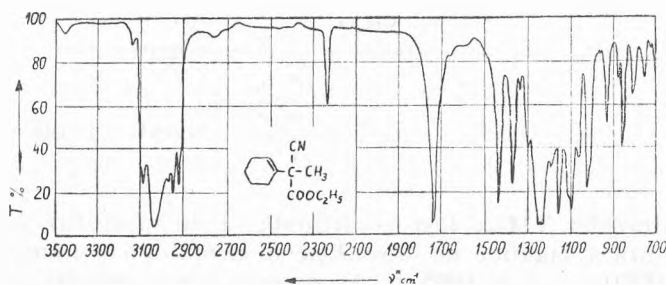


Fig. 3. Spectrul-IR al esterului  $\alpha$ -metil-1-ciclohexenil-1-cianacetic (IV,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ).

Izomerizarea  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  se poate provoca și prin iradiere cu raze ultraviolete, deoarece esterul ciclohexenil-cianacetic (II) corespunde izomerului mai bogat în energie, deci formarea poate să aibă loc prin transmitere de energie izomerului mai sărac în energie. Astfel, printr-o iradiere de 12 ore s-a obținut un amestec de izomeri I și II, a cărui concentrație în izomerul II este de cca. 10%, valoare găsită prin determinarea hidrogenului activ după metoda Ciugaiev-Zerevitinov. Este de remarcat faptul că conținutul de hidrogen activ, caracteristic pentru izomerul II, nu s-a micșorat nici după o ședere de trei săptămâni.

#### CONCLUZII

Reacția de condensare a esterului cianacetic cu ciclohexanonă în prezența catalizatorilor bazici duce la formarea esterului ciclohexiliden-cianacetic(I).

Această substanță are o reactivitate dublă, datorită faptului că ea poate reacționa sub două forme izomere: I și II. Nu este probabil însă că în acest caz avem de a face cu izomeri de echilibru, fiindcă pe de o parte

izomerul II nu s-a putut identifica în produsul de reacție nici cu ajutorul spectrului în infraroșu și nici prin determinarea hidrogenului activ. Pe de altă parte, esterul ciclohexenil-cianacetic (II) obținut prin iradierea produsului de reacție cu raze ultraviolete își păstrează concentrația inițială în amestecul iradiat și după o ședere de câteva săptămîni.

Analizele spectroscopice, cit și cele elementare au fost efectuate în laboratorul Institutului de chimie al filialei Academiei R.P.R. din Cluj, pentru care autorii își exprimă mulțumirile pe această cale. Pentru interpretarea spectrelor-IR mulțumim tov.-lui cercetător Horst Mantsch.

#### PARTEA EXPERIMENTALĂ

*Esterul etilic al acidului ciclohexiliden-cianacetic (I).* Metoda A: Se picură, la temperatura ambiantă în timp de 25 min. 4,1 ml (0,08 moli) de dietilamină într-un amestec format din 49,77 g (0,44 moli) ester cianacetic și 78,52 g (0,80 moli) ciclohexanonă. După 48 ore, reacția este terminată și se formează esterul ciclohexiliden-cianacetic. Se adaugă amestecului de reacție 150 ml benzen, se separă stratul de jos, care conține apa formată în timpul reacției și o mare parte din agentul de condensare. Se spală stratul benzenic încă de două ori cu câte 25 ml apă pentru îndepărtarea completă a dietilaminei, se usucă cu  $\text{CaCl}_2$ , apoi după îndepărtarea benzenului, se fracționează în vid. Pf<sub>3</sub>: 129 — 130°C. Randament: 69,07 g (81,34%);  $n_D^{20,5}$ : 1,4949;  $d_4^{20,5}$ : 1,03053;  $R_M$ : 54,68 (calculat  $R_M$ : 53,97). Metoda B. După metoda generală dată de Cope [2], condensarea are loc în prezența acetatului de amoniu și acidului acetic glacial prin distilarea azeotropă continuă a apei formate. Randament: 89%. Pf.,  $n_D$ ,  $d_4$  identic cu cel care s-a determinat la cel preparat după metoda A.

*Acțiunea iodurii de metilmagneziu asupra esterului ciclohexiliden-cianacetic (I).* A fost determinat conținutul în hidrogen activ în esterul I, după metoda Ciugaiev-Zerevitinov, în soluție de eter diizoamilic.

a) *Produsul proaspăt preparat:* 0,4376 g subst.: 0,28 ml metan (23,15°, 734 mm), 0,3725 g subst.: 0,18 ml metan (24,30°, 734 mm). Găsit: %H-activ  $0,0025 \pm 0,0030$ ,  $0,0016 \pm 0,0030$ .

b) *Produsul iradiat cu raze ultraviolete timp de 12 ore:* 0,4141 g subst.: 5,65 ml metan (18,32°, 737 mm), 0,3302 g subst.: 4,35 ml metan (18,40°, 737 mm). Găsit: %H-activ  $0,0557 \pm 0,0030$ ,  $0,0538 \pm 0,0030$ .

c) *Produsul iradiat după o ședere de trei săptămîni:* 0,2227 g subst.: 2,92 ml metan (18,32°, 734 mm), 0,3915 g subst.: 4,95 ml metan (18,72°, 734 mm). Găsit: %H-activ  $0,0533 \pm 0,0030$ ,  $0,0514 \pm 0,0030$ .

Calculat, după formula II: %H-activ 0,5216.

*Hidrazida acidului ciclohexiliden-cianacetic (VII).* Se picură 15 g (0,30 moli) hidrat de hidrazină 100% la 57,9 g (0,30 moli) de ester ciclohexiliden-cianacetic (I), agitînd energic tot timpul amestecul, care se încălzește și se transformă într-o masă siropoasă. Lăsat câteva zile în repaus într-un exicator de vid peste  $\text{P}_2\text{O}_5$ , se cristalizează. Recristalizat din alcool etilic 96%, precipită 37,50 g cristale galbene deschise (73,5%), cu Pt: 139—140°C.



Prin recristalizare repetată din etanol 96%, se obține produsul pur sub formă de ace albe. Pt : 145 — 146°C. A n a l i z ă : Calculat pentru  $C_9H_{13}N_3O$  C : 60,31%, H : 7,31%, N : 23,44%. Găsit C : 60,68%, H : 7,61%, N : 23,56%.

*Derivatul izopropilidenic (VIII)*. Pt : 148 — 149°C (din etanol 96%)  
A n a l i z ă : Calculat pentru  $C_{12}H_{17}N_3O$  N : 19,16%, găsit N : 19,05%, 19,34%

*Derivatul p-metoxi-benzilidenic (IX)*. Pt : 175,5 — 176,5°C (din etanol 50%). A n a l i z ă : Calculat pentru  $C_{17}H_{17}N_3O_2$  C : 68,66%, H : 6,44%, N : 14,13%. Găsit C : 68,30%, H : 6,47%, N : 14,05%.

*Esterul etilic al acidului  $\alpha$ -metil-1-ciclohexenil-1-cianacetic (IV, R=CH<sub>3</sub>)*. Într-un balon de 250 ml, cu trei gături, prevăzut cu pîlnie picurătoare, agitator cu ventil de mercur și refrigerent ascendent, se dizolvă 2,3 g (0,10 moli) sodiu în 50 ml etanol absolut. Se adaugă 19,3 g (0,10 moli) ester ciclohexiliden-cianacetic și se fierbe soluția timp de 10 min. După răcirea amestecului, se picură — agitînd mereu — 28,4 g (0,20 moli) iodură de metil în timp de 45 min. Are loc o reacție exotermă, amestecul începe să fiarbă. După terminarea picurării de iodură de metil, amestecul se agită la temperatura ambiantă timp de 2 ore, pe urmă se încălzește la temperatura de 80°C timp de 4 ore, în sfîrșit se lasă în repaus 62 ore. Alcoolul se îndepărtează în vid, reziduul se tratează cu 70 ml eter și 35 ml apă. Separînd cele două straturi, cel eteric se spală de trei ori cu cîte 20 ml apă, și se usucă cu sulfat de sodiu anhidru. Se îndepărtează eterul, apoi reziduul se fracționează în vid. Frațiunea principală se colectează între 125 — 145°C/11 mm col.Hg. Fraționînd încă odată aceeași fracțiune, randamentul este 15 g produs pur (75,5%) cu  $Pf_{11}$  : 138°C ;  $n_D^{24}$  ; 1,47097 ;  $d_4^{24}$  : 1,0196 ;  $R_M$  : 56,81 (calculat  $R_M$  : 56,84).

## BIBLIOGRAFIE

1. A. C. Cope, „J. Amer. chem. Soc.“, **59**, 2327—2330 (1937).
2. A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wyckoff, E. Hardenbergh, „J. Amer. chem. Soc.“ **63**, 3452—3456 (1941).
3. Minoru Igarashi, Hiroshi Midorikawa, Shinichi Aoyama, „J. Sci. Research Inst. (Tokyo)“, **52**, 151—156 (1958) ; C. A., **53**, 15961d (1959).
4. G. Vogel, „J. chem. Soc.“ (London), **1928**, 2010.
5. „Brev. am.“ 2153729—2153732 ; C., **1939**, II, 169.
6. A. J. Birch, R. Robinson, „J. chem. Soc. (London)“ **1943**, 502.
7. J. A. Barltrop, J. S. Nicolson, „J. chem. Soc. (London)“, **1955**, 2526.
8. P. Rajzmann, „Bull. Soc. chim. France“, **1948**, 754.
9. H. Lund, „Ber. dtsh. chem. Ges.“, **69**, 1621 (1936).
10. Ch. Weizmann, M. Sulzbacher, E. Bergmann, „J. chem. Soc. (London)“, **1947**, 772.
11. Ch. Weizmann, E. Bergmann, M. Sulzbacher, „J. Org. Chemistry“, **15**, 918 (1950)
12. V. J. Harding, W. N. Haworth, W. H. Perkin, „J. chem. Soc. (London)“, **93**, 1943 (1908).
13. A. Lapworth, J. A. McRae, „J. chem. Soc. (London)“, **1922**, 2741.

14. A. J. Birch, I. Kon, „J. chem. Soc. (London)“, 1923, 2440.
15. I. N. Nazarov, A. I. Kuznetsova, „Jurnal Obşcei Himii“, 22, 835 (1952).
16. W. H. Perkin, W. J. Pope, O. Wallach, „J. chem. Soc. (London)“, 95, 1802 (1909).
17. R. M. Beesly, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, „J. chem. Soc. (London)“, 107 1099 (1915).
18. A. D. Cross, *Practical infra-red spectroscopy*. London. Butterworths Scientific Publications, 1960.
19. „BIOS“ 1404.

## К ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИИ ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕНЦИАНУКСУСНОГО ЭФИРА

(Резюме)

Были исследованы причины двойной реактивности циклогексиденциануксусного эфира [I]. Установлено, что эфир I, полученный конденсацией циклогексанона с циануксусным эфиром или в присутствии диэтиламина при комнатной температуре (метод А) [19], или под действием уксуснокислого аммония и ледяной уксусной кислоты при 130—140° (метод В) [2], является унитарным веществом с точной точкой кипения. Инфракрасный спектр продукта конденсаций вещества (Рис. 1) подтверждает соответствующую структуру формулы I. Присутствие таутомерной формы с активным водородом в положении  $\alpha$  нельзя было выявить путем определения активного водорода по методу Чугаева-Церевитинова, даже после трехмесячного стояния.

Предполагается, что в продукте реакции (по А и В), или вовсе не существует циклогексенлициануксусный эфир или существуют лишь следы, которые не могут быть выявлены вышеизложенными методами.

Двойная реактивность эфира I была подтверждена следующими реакциями:

1. С гидратом гидразина получен гидразид циклогексиденциануксусной кислоты (VII). Структура гидразида подтверждена инфракрасным спектром (Рис. 2), а также и гидразонами VIII и IX.

2. Напротив, в реакциях эфира I, произведенных в основной среде, как в случае алкилирования в присутствии этилата натрия получаются алкиловые производные циклогексенлициануксусного эфира (IV). Структура эфира ( $R=CH_3$ ) проверена в инфракрасном спектре (Рис. 3).

Предполагается, что под влиянием основных агентов имеет место предварительная изомеризация, заключающаяся в миграции двойной связи положения  $\alpha\beta$ , в положение  $\beta\gamma$ , реакция, которая наблюдалась и в других случаях.

Изомеризация I  $\rightarrow$  II имеет место и при 12-часовом облучении ультрафиолетовыми лучами, когда получается смесь из I и II в соотношении 9:1. Количество активного водорода, присущее изомеру II, не уменьшается даже и после трехнедельного стояния.

## CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ET DES RÉACTIONS DE L'ESTER CYCLOHEXYLIDÈNE-CYANACÉTIQUE

(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié les causes de la double réactivité de cet ester (I). Ils constatent que l'ester I obtenu par condensation de la cyclohexanone à l'aide de l'ester cyanacétique, soit en présence de la diéthylamine, à la température ambiante (méthode A) [19], soit sous l'action de l'acétate d'ammonium et de l'acide acétique glacial à 130—140° (méthode B) [2], se présente comme un produit unitaire, à point d'ébullition net. Le spectre du produit de condensation dans l'infrarouge (fig. 1) confirme la structure correspondant à la formule I. La présence de la forme tautomère II, à l'hydrogène actif en position  $\alpha$ , n'a pu être mise en évidence par la détermi-

nation de l'hydrogène actif suivant la méthode Tchougaiev-Zerevitinov, même après une période de trois mois.

On suppose que, dans le produit de réaction (suivant A et B), ou bien il n'existe pas du tout d'ester cyclohexényl-cyanacétique (II), ou bien il n'en existe que des traces impossibles à déceler par les méthodes citées plus haut.

La double réactivité de l'ester I a été confirmée par les réactions suivantes :

1. Avec de l'hydrate d'hydrazine on a obtenu l'hydrazide de l'acide cyclohexylidène-cyanacétique (VII). La structure de l'hydrazide a été confirmée à l'aide du spectre dans l'infrarouge (fig. 2) ainsi que par les hydrazones VIII et IX.

2. En échange, dans les réactions de l'ester I effectuées en milieu basique, comme dans le cas d'alcoylation en présence de l'éthoxyde de sodium, on obtient des dérivés alcoylés de l'ester 1-cyclohexényl-1-cyanacétique (IV). La structure de l'ester IV ( $R = CH_3$ ) a été vérifiée par le spectre dans l'infrarouge (Fig. 3).

On suppose que, sous l'influence des agents basiques, il se produit une isomérisation préalable, qui consiste dans la migration de la double liaison de la position  $\alpha$ ,  $\beta$  à la position  $\beta$ ,  $\gamma$ , réaction observée aussi dans d'autres cas [16, 17].

L'isomérisation I  $\rightarrow$  II s'effectue aussi par une irradiation de 12 heures aux rayons ultraviolets et le mélange de I et II ainsi obtenu est dans le rapport de 9 à 1. Le contenu en hydrogène actif, caractéristique dans l'isomère II, n'a pas diminué, même après une période de trois semaines.

## APLICAȚII ANALITICE NOI ALE XANTOGENAȚILOR (I)

### Dozarea gravimetrică a nichelului ca etilxantogenat de nichel

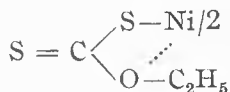
de

L. KÉKEDY și F. MAKKAY

*Lucrare prezentată la Sesiunea științifică de chimie a cadrelor didactice din învățământul superior, Cluj, 24—26 sept. 1962*

Etilxantogenatul de potasiu dă reacții de precipitare cu mulți cationi și aceste reacții au găsit aplicații analitice multiple datorită solubității mici a precipitatelor obținute, și datorită faptului că reactivul se poate sintetiza foarte ușor [1,2]. În chimia analitică calitativă s-a elaborat o schemă de separare a cationilor înlocuind hidrogenul sulfurat cu etilxantogenat de K [3]. Xantogenații metalici în analiza cantitativă au fost folosiți la separarea metalelor respective, dozarea propriu zisă efectuându-se prin metode diferite după descompunerea xantogenatului [2]. Recent s-a determinat și produsul de solubilitate a mai multor xantogenați metalici [4,5,6]. Solubilitatea în general descrește cu creșterea greutateii moleculare a reactivului (homologii metilxantogenatului).

Etilxantogenatul de K în mediu acid cu sărurile de Ni dă un precipitat brun, avînd compoziția :



Precipitatul nu se dizolvă în exces de reactiv, se dizolvă ușor în amoniac, respectiv în solvenți organici.

Produsul de solubilitate al etilxantogenatului de Ni este  $1,32 \cdot 10^{-12}$  [5]. Etilxantogenatul de Ni a fost folosit pentru identificarea nichelului, respectiv la separarea lui, efectuînd dozarea sub formă de oxid sau de dimețilglioximat, după dezagregarea xantogenatului [2]. Dat fiind că xantogenatul de Co nu se dizolvă în amoniac, s-au elaborat metode de separare ale cobaltului și nichelului sub formă de xantogenați [2,7]. Este de remarcă că xantogenații de Ni sînt solubili în solvenți organici și pe această proprietate s-au elaborat metode de separare a nichelului prin extracția, de ex.

cu cloroform a etilxantogenatului [8], sau cu toluen a butilxantogenatului de Ni [9].

În lucrarea de față noi am elaborat o metodă de dozare directă gravimetrică a nichelului sub formă de etilxantogenat de Ni. În mediu acid ( $\text{pH}=3-4$ ) precipitatul se formează rapid, se filtrează ușor și avînd o greutate moleculară 301,076, factorul gravimetric este 0,1949, mai mic decî decît cel al dimetildioximatului ( $F = 0,2032$ ). În vederea stabilirii tratamentului termic al precipitatului, am determinat și termograma acestei combinații (fig. 1).

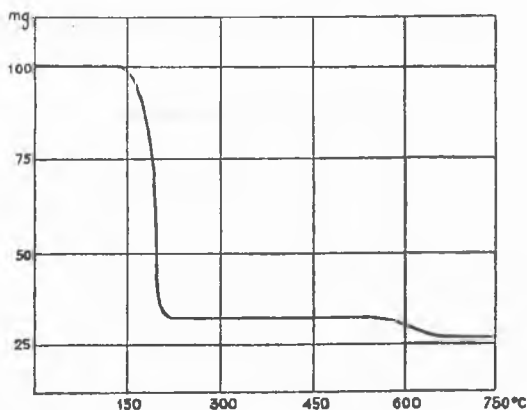


Fig. 1. Termograma etilxantogenatului de Ni.

Din termogramă se poate constata că precipitatul se poate încălzi pînă la  $150^\circ$  fără să sufere vre-o descompunere și că pînă la această temperatură are compoziția constantă de  $\text{NiX}_2$  ( $X = \text{etilxantogenat}$ ). În cursul dozărilor precipitatul poate fi deci uscat la  $105^\circ$ . Bazat pe aceste considerente dozarea nichelului se poate efectua în felul următor: cca 50 ml din soluția de analizat se acidulează cu HCl la  $\text{pH } 3-4$  (metiloranj) apoi i se adaugă în porțiuni mici o soluție de etilxantogenat de potasiu 0,2% în mic exces. Aglomerarea precipitatului se favorizează prin agitare ușoară. După 15 min. precipitatul se filtrează pe un creuzet filtrant (G4), se spală cu o soluție diluată de xantogenat, apoi cu puțină apă rece. Se usucă la  $105^\circ$  timp de 30 de minute. Rezultatele unor dozări sînt redată în tabelul 1.

Pe baza rezultatelor obținute putem conchide că metoda permite dozarea foarte exactă a cantităților de Ni peste 1 mg, datorită solubilității mici a precipitatului, respectiv a factorului gravimetric mic. Metoda este rapidă, într-o oră se pot executa trei dozări paralele. Metoda se recomandă pentru dozarea nichelului din soluții care nu conțin alte metale grele, de ex. la stabilirea titrului soluțiilor de nichel folosite în complexometrie. În prezent se studiază posibilitatea utilizării și eventualele avantaje ale homologilor etilxantogenatului de K.

Tabelul 1

luat	găsit	Ni mg		
		media	diferența	diferența %
44,07	44,03	44,06	-0,01	-0,02
	44,07			
	44,06			
	44,10			
	44,05			
36,72	36,74	36,73	+0,01	+0,03
	36,72			
	36,73			
	36,74			
	36,72			
29,38	29,35	29,37	-0,01	-0,03
	29,38			
	29,40			
	29,41			
	29,34			
22,03	22,04	22,03	0,00	0,00
	22,03			
	22,03			
	22,04			
	22,03			
14,69	14,72	14,68	-0,01	-0,07
	14,70			
	14,68			
	14,66			
	14,65			
7,35	7,36	7,35	0,00	0,00
	7,34			
	7,39			
	7,35			
	7,33			
2,96	2,96	2,96	0,00	0,00
	2,96			
	2,97			
	2,95			
	2,98			
1,48	1,48	1,49	+0,01	+0,68
	1,50			
	1,50			
	1,47			
	1,49			

## BIBLIOGRAFIE

1. I. M. Kulberg, *Sintezi organiceskikh reaktivov*. Moskva-Leningrad. Goshimizdat, 1947 pag. 150.
2. F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*. D. van Nostrand and Co. Inc. New-York, 1947, vol. IV. pag. 97.
3. Wenger-Duckert-Rusconi, *Traité de chimie analytique qualitative minérale*. Genève, 1947.
4. Carl Du Rietz, „IVA” 24, 257, (1953); „C”. 1954. 10806
5. A. T. Pilipenko, T. P. Borcenko, E. S. Kudelia, A. P. Kostişina, „Jurnal analiticeskoi himii”, 12, 457, (1957).

6. *Organiceskie reagenti v analiceskoi himii*. Moskva, 1960, p. 188.
7. A. T. Pilipenko, W. A. Bogoliubski, „Ukrainski himiceski jurnal, ” **22**, 97, (1956); C. 1957. 224.
8. R. Bicovsky, P. Bicovska, „Collection Czech. Chem. Comm.” **24**, 3099, (1959)
9. Iu. Iu. Lurie, S. V. Nikolaieva, „Zavodskaja Laboratoria,” **22**, 30, (1956).

## НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КСАНТОГЕНАТОВ (I)

*Весовое определение никеля в виде этилксантогенат никеля*

(Резюме)

Этилксантогенат калия дает реакции осаждения с многими катионами, и эти реакции нашли многочисленные применения как в качественной аналитической химии, так и в количественной (1, 2, 3,) благодаря малой растворимости полученных осадков. Недавно определили и произведение растворимости ксантогенатов нескольких металлов (4, 5, 6). Этилксантогенат калия в кислой среде (pH 3—4) с солями Ni дает коричневый осадок с произведением растворимости  $L = 1,32 \cdot 10^{-12}$  (5), который не растворяется в избытке реактива, легко растворяется в аммиаке и в органических растворителях. Этот осадок был использован для весового определения никеля.

Из термограммы (см. рис. 1) можно установить, что осадок до 150°C не претерпевает никакого изменения и имеет постоянный состав NiX, (X = этилксантогенат). Приблизительно 50 мл раствора подкисляется HCl до pH 3—4 (метилоранж), потом прибавляется небольшими порциями небольшой избыток 0,2%-ого раствора этилксантогената калия. Скопление осадка облегчается легким взбалтыванием. Через 15 минут осадок фильтруется фильтровальным тиглем (G4), промывается разбавленным раствором реактива, затем холодной водой и просушивается при 105°C в продолжение 30 минут.

Результаты некоторых определений приведены в таблице №1. Гравиметрический фактор осадка небольшой (0,1949) и допускает определение никеля даже в количествах в 1 мг. Метод рекомендуется для определения никеля в чистых растворах, например в растворах, применяемых в комплексометрии.

## NEW ANALYTICAL APPLICATIONS OF XANTHATES.(I)

*Gravimetric determination of nickel as nickel ethylxanthate*

(Summary)

Potassium ethylxanthate gives precipitation reactions with many metal ions and these reactions have found many analytical applications both in qualitative and quantitative analyses [1, 2, 3] owing to the low solubility of the precipitates obtained. Recently there has been determined the solubility product of several metal xanthates [4, 5, 6]. Potassium ethylxanthate in medium (pH ~3—4) gives with the nickel salts a brown precipitate with a solubility product  $L = 1,32 \cdot 10^{-12}$  [5], insoluble in excess, easily soluble in ammonia and in organic solvents respectively. We have used this precipitate for the gravimetric determination of Ni.

The thermogram shows (see. fig. 1) that the substance remains unchanged up to 150°C and has a constant composition of NiX<sub>2</sub> (X = ethylxanthate). 50 ml of solution was brought with HCl to pH 3—4 (methylorange) than an aqueous solution of K-ethylxanthate 0,2% was added in small portions in light excess. The coagulation of the precipitate was favored by shaking the beaker. After 15 minutes the precipitate was filtered on a filter crucible (G4) and washed with a diluted solution of the reagent, then with cold water and dried at 105° half an hour. The results of some determinations can be seen on table nr. 1. The precipitate has a low gravimetric factor (0,1949) and allows the exact determination of mg quantities of Ni too. The method is recommended for the determination of Ni in pure solutions, e.g. of those used in complexometry.

## APLICAȚII ANALITICE NOI ALE XANTOGENAȚILOR (II)

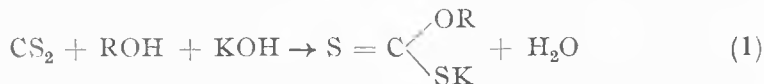
Dozarea complexometrică a xantogenaților, respectiv a sulfurii de carbon

de

L. KÉKELEY și F. MAKKAY

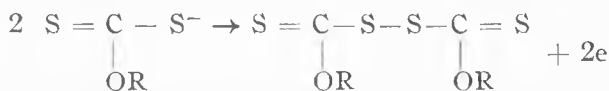
*Lucrare prezentată la Sesiunea științifică de chimie a cadrelor didactice din învățământul superior, Cluj, 24-26 sept. 1962*

Dozarea cantitativă a xantogenaților și a sulfurii de carbon sînt probleme analitice identice deoarece sulfura de carbon în prezența de hidroxid alcalin și alcool se transformă cantitativ în xantogenat după ecuația :



Pentru reacție se folosește o soluție proaspătă de KOH în alcool absolut și în acest caz reacția (1) are loc instantaneu [3]. În majoritatea cazurilor se folosește alcool etilic, astfel xantogenatul rezultat este etilxantogenat. Reacția (1) are întrebuințări atît la dozarea sulfurii de carbon [1], cît și a alcoolilor [4]. Recent s-a elaborat o metodă de separare cromatografică pe hîrtie a alcoolilor C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> transformîndu-i în prealabil în xantogenați, iar dezvoltarea cromatogramelor se face prin stropirea cu sare de Cu, Co, sau de Ni [5]. Dozarea xantogenaților devine deci necesară la determinarea sulfurii de carbon, dar este și o problemă independentă ei fiind întrebuințați în procesul de flotație.

Gruparea -SH din molecula xantogenaților se poate oxida ușor și pe această proprietate se bazează metodele oxidimetrice de dozare ale xantogenaților, prin formare de dixantogen conform ecuației :



Oxidarea se poate efectua cu iod [6,5], cu cloramina T [7], respectiv cerimetric în acetonitril [8]. Titrarea cerimetrică în mediu neapos poate fi indicată și pe cale potențiomtrică [9]. Oxidarea electrochimică a xantogenaților este la baza metodelor de dozare polarografică [10,13].



Xantogenații dau reacții de precipitare cu mulți cationi, unele din acestea sînt folosite la dozarea potențiometrică a xantogenaților. Astfel xantogenații pot fi dozați potențiometric cu azotat de argint [2, 11, 12, 13] respectiv cu acetat de cupru [14, 15, 16]. Unii xantogenați metalici au fost folosiți pentru dozarea turbidimetrică a xantogenaților [17].

Butilxantogenatul s-a dozat colorimetric prin extragerea cu cloroformă a sării de Ni [18]. Recent autorii au elaborat o metodă de dozare gravimetrică a xantogenaților sub formă de etilxantogenat de Ni [20].

Precipitatul greu solubil de etilxantogenat de Ni se dizolvă în amoniac iar în soluție nichelul se poate doza complexometric. Pe acest principiu s-a elaborat o metodă complexometrică de dozare a alcoolilor [4].

În lucrarea de față noi propunem o metodă complexometrică indirectă pentru dozarea xantogenaților, respectiv a vaporilor de sulfură de carbon. Soluția de xantogenat se tratează cu o sare de nichel în exces, iar după filtrarea precipitatului, în filtrat se retitreză excesul de Ni pe cale complexometrică.

Soluției neutre (cca. 50 ml) care conține 1—100 mg xantogenat i se adaugă 10—50 ml dintr-o soluție de  $\text{NiCl}_2$  0,01—0,005 molară (după cantitatea xantogenatului) în prealabil acidulată la pH 3—4 cu HCl. Paharul se agită cu mîna, iar după 10 minute se filtrează printr-o hîrtie de filtru de porozitate medie. Se spală paharul și filtrul cu apă rece, iar în filtrat se titrează excesul de Ni complexometric la pH 9—10 cu complexon III 0,01—0,005 molar, în prezența murexidului. Rezultatele unor dozări sînt redată în tabelul 1.

Cu ajutorul metodei propuse se pot obține deci rezultate exacte, și față de metodele existente ea prezintă unele avantaje. Față de procedeul de a doza nichelul din precipitat [4] are avantajul că după metoda noastră precipitatul de xantogenat de Ni nu trebuie colectat cantitativ, doar filtratul, ceea ce este o operație mult mai ușoară și afectată de mai puține surse de erori. Față de metoda iodometrică metoda propusă are avantajul de a permite dozarea exactă a xantogenatului și dintr-o soluție care conține xantogenat parțial descompus. Este cunoscut că soluțiile de xantogenați alcalini nu sînt stabile [4, 8, 10, 12, 19], se descompun mai ales aceștia fiind oxidați de aer, respectiv prin hidroliză.

Titrlul lor descrește deci în timp. Noi am constatat însă că variația titrului este diferită față de iod respectiv de ionii de nichel, cu metoda iodometrică am obținut totdeauna valori mai mari, ceea ce denotă că dintre compuşii de descompunere sînt unii care mai consumă iod, fără a mai da precipitat cu Ni. Combinarea acestor metode ne va folosi ca mijloc pentru urmărirea descompunerii soluțiilor de xantogenați cu scopul de a realiza eventual stabilizarea lor.

Metoda propusă am folosit-o la dozarea complexometrică a vaporilor de sulfură de carbon din gaze. Gazul de cercetat se trece printr-o soluție apoasă 25% de hidroxid de sodiu (pentru a reține  $\text{H}_2\text{S}$  și  $\text{CO}_2$ ), apoi printr-o coloană cu clorură de calciu pentru uscare. Gazul se barbotează prin două vase spălătoare fiecare conținînd cîte 5 ml de soluție alcoolică de KOH 20%. Este foarte important ca alcoolul folosit să fie lipsit de aldehydă.

Tabelul 1

Etilxantogenat de K mg				
luat	găsit	media	diferența	diferența %
108,70	108,70			
	108,20			
	108,30	108,40	-0,3	-0,28
96,94	97,78			
	96,66			
	96,82	97,09	+0,15	+0,15
95,55	95,23			
	95,54			
	95,38	95,38	-0,17	-0,18
47,75	47,61			
	47,45			
	46,97	47,34	-0,41	-0,86
28,65	28,69			
	28,53			
	28,69	28,64	-0,01	-0,03
20,18	20,15			
	20,18			
	20,20	20,18	±0,00	±0,00
17,18	17,16			
	17,20			
	17,23	17,19	+0,01	+0,06
15,13	15,14			
	15,12			
	15,12	15,13	±0,00	±0,00
12,88	12,87			
	12,88			
	12,85	12,87	-0,01	-0,08
11,68	11,67			
	11,68			
	11,66	11,67	-0,01	-0,09
10,09	10,09			
	10,11			
	10,06	10,09	±0,00	±0,00
8,76	8,74			
	8,75			
	8,75			
	8,76	8,75	-0,01	-0,12
8,59	8,56			
	8,60			
	8,53			
	8,53	8,56	-0,03	-0,35
5,84	5,82			
	5,84			
	5,83	5,83	-0,01	-0,17
5,04	5,03			
	5,04			
	5,01	5,03	-0,01	-0,20
4,29	4,29			
	4,26			
	4,27	4,27	-0,02	0,47
2,92	2,93			
	2,92			
	2,92	2,92	±0,00	±0,00

(Continuarea tabelului 1)

Etilxantogenat de K mg				
luat	găsit	media	diferența	diferența %
1,72	1,68	1,69	-0,03	-1,74
	1,69			
	1,69			
1,17	1,16	1,16	-0,01	-0,85
	1,16			
	1,16			
1,01	1,01	0,99	-0,02	-1,98
	0,97			
	0,99			

Soluțiile se spală cantitativ într-un pahar, li se adaugă 15 ml acid acetic 10% și apoi cît se poate de repede 15-40 ml de soluție de NiCl<sub>2</sub> 0,005 m de pH = 3 (HCl). După ușoară agitare se filtrează, iar în filtratul adunat cantitativ, se determină complexometric excesul de Ni. Rezultatele determinărilor noastre sînt redade în tabelul 2. Cantitățile cunoscute de CS<sub>2</sub> au fost luate prin evaporarea unor soluții apoase alcoolice (1:1) de sulfură de carbon de concentrație cunoscută și au fost determinate și pe cale iodo-metrică.

Tabelul 2

CS <sub>2</sub> mg				
luat	găsit	media	diferența	diferența %
23,46	23,47	23,45	-0,01	-0,04
	23,45			
	23,43			
	23,44			
	23,47			
17,59	17,57	17,56	-0,03	-0,17
	17,55			
	17,57			
	17,58			
	17,54			
11,73	11,71	11,72	-0,01	-0,09
	11,73			
	11,72			
	11,72			
	11,70			
5,86	5,85	5,84	-0,02	-0,34
	5,86			
	5,82			
	5,84			
	5,83			

După cum se poate observa din datele tabelului 2, am dozat cu rezultate bune cantități de CS<sub>2</sub> peste 6 mg. Cu cantități mai mici nu am reușit să obținem rezultate bune.

Metoda complexometrică de dozare a sulfurii de carbon este rapidă și precisă, iar față de metoda iodometrică are avantajul că nu necesită efectuarea unei probe oarbe.

## BIBLIOGRAFIE

1. A. N. Blajenova, A. A. Ilinskaia, F. M. Rapoport, *Analiza gazelor în industria chimică*. Editura Tehnică. București. 1957, p. 203.
2. Carl Du Rietz, „IVA“ **24**, 257 (1953), „C“ **1954**, 10806.
3. M. P. Matuszak, „Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.“ **4**, 98 (1932), „C. A.“ **26**, 1213 (1932).
4. Soshijivo Aukawa, Takio Kato, *Technolog. Reports Tohoku Univ.* **19** 104, (1954); „C. A.“ **49**, 13025 (1955).
5. R. Pohloudek-Fabini, T. Beyrich, „Pharmaz. Zentralhalle Deutschland,” **99**, 341 (1960); Ref. „Z. anal. Chem.” **182**, 228 (1961).
6. B. Delachamal, A. Mermet. „Ann. Chim. Phys.” **12**, 108 (1877).
7. V. R. Satyanarayana Rao, A. R. Vasudeva Murthy. „Talanta“ **4**, 206 (1960)
8. G. Prabhakar Rao, A. R. Vasudeva Murthy, „Z. anal. Chem.” **177**, 86 (1960).
9. G. Prabhakar Rao, A. R. Vasudeva Murthy, „Z. anal. Chem.” **182**, 358 (1961).
10. S. C. Sun, R. T. Holzmann, „Anal. Chem.” **29**, 1298 (1957).
11. I. N. Plaskin, N. A. Suvorovskaia, A. M. Okolovici, „Zavod. Lab.” **22**, 29 (1956).
12. Carl Du Rietz, „Svensk. Kem. Tidskr.” **69**, 310 (1957) după „Z. anal. Chem.” **163**, 39 (1958).
13. M. Cap, A. Dvorak, V. Henci, *Sbornik I. Celostatni Pracovni Konf. Anal. Chemiku* 1952, 174—9, „C. A.” **50**, 3160 (1956).
14. E. Gagliardo, M. Korner, „Atti Acad. naz. Lincei, Rend. ch.” **14**, 77 (1953); „C.” **1954**, 1317.
15. M. J. Maurice, „Anal. Chim. Acta” **14**, 583 (1956).
16. M. Oktawiec, *Prace Inst. Ministerstva Hutnic* **6**, 184 (1954); „C. A.” **49**, 5212 (1955).
17. D. N. Finkelstein, „Jurnal Analiticeskoi Himii” **12**, 754 (1957) după Z. anal. Chem. **164**, 1958.
18. Iu. Iu. Lurie, S. V. Nikolaieva, „Zavod. Lab.” **22**, 30 (1956).
19. A. C. Cranendok, „Recueil Trav. Chim. Pays Bas” **70**, 431, 1951. „C.” **1953**, 511
20. L. Kékedy, F. Makkay, vezi nota precedentă.

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КСАНТОГЕНАТОВ (II)  
(Комплексометрическое определение ксантогенатов, соответственно, сероуглерода)

(Резюме)

Предложенный метод состоит в обработке раствора ксантогената избытком никелевой соли и в повторном комплексометрическом титровании избытка Ni после фильтрования полученного осадка этилксантогената. В нейтральный раствор (около 50 мл), содержащий 1—100 мг ксантогената, прибавляется 10—50 мл 0,01—0,005 молярного раствора NiCl<sub>2</sub> (по количеству ксантогената), предварительно подкисленного HCl (pH 3—4). стакан взбалтывается рукой, и через 10 минут осадок фильтруется через фильтровальную бумагу средней пористости. стакан и фильтр промываются холодной водой, и в фильтрате титруется избыток Ni комплексометрическим методом при pH 9—10, в присутствии мурексида, как индикатора. Результаты некоторых определений этилксантогената K приведены в таблице № 1. Этот метод по сравнению с йодометрическим имеет то преимущество, что позволяет определение ксантогенатов и в присутствии некоторых продуктов разложения, также поглощающих йод.

Разработанный метод предлагается и для определения сероуглерода в газах. Газ очищенный от H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> и влажности, пропускается через две промывных склянки, каждая из них содержащая 5—5 мл 20%-го спиртного раствора КОН. Важно, чтобы спирт был очищен от альдегида. После окончания пропускания газа, растворы собираются количественно в стакан, и прибавляется 15 мл 10% уксусной кислоты

и быстро 15–40 мл 0,005 м раствора  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{pH} = 3$  ( $\text{HCl}$ ). В фильтрате повторно титруется, как и раньше, избыток никеля. Результаты нескольких определений даны в таблице № 2. Количества  $\text{CS}_2$  меньше, чем 6 мг не могли быть определены с удовлетворительными результатами. Метод является быстрым и точным, а по сравнению с йодометрическим методом имеет то преимущество, что не требуется выполнения слепой пробы.

## NEW ANALYTICAL APPLICATIONS OF THE XANTHATES (II)

### *Complexometric determination of xanthates and of carbon disulphide*

#### (S u m m a r y)

According to the new method proposed, to the solution containing xanthates a nickel salt is added in excess and after filtration of the Ni-xanthates formed, the excess of nickel is determined complexometrically. About 50 ml of neutral solution which contains 1–100 mg xanthate is treated with 10–50 ml  $\text{NiCl}_2$  solution 0,01–0,005 molar (depending on the xanthate quantity present) of  $\text{pH} 3-4$  ( $\text{HCl}$ ). The beaker is slowly shaken by hand, and after 10 minutes the precipitate is filtered through a filter paper of medium porosity. The beaker and filter paper with the precipitate are washed with some cold water and the excess of Ni in filtrate is titrated complexometrically with 0,01–0,005 molar EDTA in the presence of murexide as indicator. The results of some determinations can be seen on table nr. 1.

The same method can be used for the determination of carbon disulphide in gases. The dried gas which does not contain  $\text{H}_2\text{S}$  or  $\text{CO}_2$  is bubbled through two small wash-bottles each containing 5 ml of 20% alcoholic solution of  $\text{KOH}$ . Before use the alcohol must be freed of aldehyde. After bubbling the gas, the solutions are quantitatively collected in a beaker, 15 ml acetic acid 10% is added and rapidly 15–40 ml  $\text{NiCl}_2$  solution 0,005 molar ( $\text{pH} = 3$   $\text{HCl}$ ). After filtration the excess of Ni is determined complexometrically (see table nr. 2). The lowest  $\text{CS}_2$  quantity which we could determine was 6 mg.

# STUDIA

## UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

### ERATA — ОПЕЧАТКИ

Pag. Стр.	Rîndul Строка	În loc de: Напечатано:	Se va citi: Следует читать:	Greșeala s-a făcut din vina:
32	8 de sus	ОН—	H <sup>+</sup>	autorilor
34	10 сверху	нашй	нашей	редакции
41	15—12 de jos	și I. L. Bagbanli [6,7] au elaborat metode sensi- bile și precise de dozarea pentru mercur, cadmiu și cupru; I. L. Bagbanli [8] și A. A. Saukov pentru taliu, I. L. Bag- banli și colaboratorii [10] pentru argint și bis- mut.	A. A. Saukov [9] și I. L. Bagbanli [6,7] au elaborat metode sensi- bile și precise de dozare pentru mercur, cadmiu și cupru; I. L. Bagbanli și colaboratorii [8, 10] pentru taliu, argint și bis- mut.	autorilor
48	15 de jos	k <sub>e</sub>	k <sub>16</sub>	autorilor
51	1 de sus	1/pCO —Log pCO	1 pCO —Log pCO	"
89	tab. 4, col. III, rîndul 2	0,2 mm	> 0,2 mm	"
94	10 de sus	8,8	0,88	"
97	6 сверху	Обл.	Обл.	редакции
106	21 снизу	изопропиловам	изопропиловом	"
	14 снизу	промежду	промежутке между	"
133	22 сверху	оенаиоена	—	типографии

(Chemia I/1962)