

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

1962

C L U J

În 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).

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

1962

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

S U M A R

L. ONICIU și R. HALAS, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XII). Cercetări asupra aluminoglicolaților	7
I. CADARIU și T. GOINA, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XIII). Contribuții la studiul fizico-chimic al aluminosalicilaților	15
A. SILBERG, Z. FRENKEL și L. CORMOȘ, Contribuția la studiul tiazolilor (III). Asupra 2-(para-nitro-ienil)-4-formil-tiazolului	23
Acad. R. RIPAN și N. CALU, Studiu polarografic asupra acidului silico-12 molibdenic	31
Acad. R. RIPAN și N. CALU, Studiu polarografic asupra acidului fosfo-12 molibdenic	39
C. LITEANU și M. COSMA, O nouă metodă pentru dozarea polarimetrică a ionilor optice inactivi (II). Dozarea Cd^{2+} și Zn^{2+}	47
A. SILBERG și Z. FRENKEL, Contribuții la elucidarea mecanismului reacției Lehmstedt—Tănăsescu	53
I. CADARIU și Z. ANDREI, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XIV). Cercetări potențiometrice asupra feritratraților	59
I. CADARIU, T. GOINA și L. ONICIU, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XV). Titrarea potențiometrică a aluminiului în prezența citratului de sodiu	81
Acad. R. RIPAN, CS. VARHELYI și E. KEKEDY, Derivații bis-dimetil glioximato-bis- β picolincobaltici	89
I. CADARIU și E. SCHÖNBERGER, Reacția metanului cu oxidul de carbon pe catalizator Ni—Si și Co—Si	99
I. KEKEDY și F. MAKKAY, Aplicații analitice noi ale xantogenaților (III). Titrarea coulometrică a xantogenaților	105
I. CADARIU, L. ONICIU și E. SCHMIDT, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XVII). Titrarea potențiometrică a sărurilor de aluminiu în prezența de β -rezoreilat alcalin	111
C. LITEANU și E. CORDOȘ, Metode iodometrice pentru dozarea cationilor (III). O nouă metodă pentru dozarea nichelului	117
C. LITEANU, E. CORDOȘ și M. POP, Metode rapide de analiza (IV). O nouă metodă pentru determinarea acidității libere în soluțiile ionilor metalelor grele	121
C. LITEANU și L. MARINESCU, Contribuții la dozarea complexometrică a amestecurilor de cationi (V). Titrarea nichelului respectiv a cobaltului și zincului în prezența murexidului ca indicator	127
L. KEKEDY și G. BALOGH, Dozarea fotolorimetrică a bismutului cu galeină. Determinarea rapidă a bismutului din plumb	131
C. LITEANU și G. BODA, Contribuțiuni la studiul reinecaterilor greu solubili (III). O nouă metodă colorimetrică pentru determinarea solubilității reinecaterilor greu solubili, bazată pe reacția cromului (VI) cu difenilcarbazona	139

СОДЕРЖАНИЕ

Л. ОНИЧУ и Р. ХАЛАС, Комплексы трехвалентных металлов с органическими гидрокси-кислотами (XII). Исследования над гликолятами алюминия	7
И. КЭДАРИУ и Т. ГОИНА, Комплексы трехвалентных-металлов с органическими гидрокси-кислотами (XIII). К физико-химическому изучению салцилатов алюминия	15
А. СИЛБЕРГ, З. ФРЕНКЕЛ и Л. КОРМОШ, К изучению тиазолов (III). Относительно 2-(паранитро-фенил)-4-формил-тиазола	23
Акад. Р. РИПАН и Н. КАЛУ, Полярнографическое изучение силико-12-молибденовой кислоты	31
Акад. Р. РИПАН и Н. КАЛУ, Полярнографическое изучение фосфорно-12 молибденовой кислоты	39
К. ЛИТЯНУ и М. КОСМА, Новый метод полярметрической дозировки оптически неактивных ионов (II). Дозировка Cd^{2+} и Zn^{2+}	47
А. СИЛБЕРГ и З. ФРЕНКЕЛ, Данные к выяснению механизма реакции Лемштедт-Тэнзеску	53
И. КЭДАРИУ и З. АНДРЕИ, Комплексы трехвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XIV). Потенциометрические исследования железистых виннокислотных солей	59
И. КЭДАРИУ, Т. ГОИНА и Л. ОНИЧУ, Потенциометрическое титрование алюминия в присутствии лимоннокислого натрия	81
Акад. Р. РИПАН, Ч. ВАРХЕЛЫ и Е. КЕКЕДИ, Кобальтовые вис-диметил-глиоксимато-бис- β -пиколониновые производные	89
И. КЭДАРИУ и Е. ШЕНБЕРГЕР, Реакция метана с углекислым газом на катализаторе Ni—Si и Co—Si	99
Л. КЕКЕДИ и Ф. МАККАИ, Новые аналитические применения ксантогенатов (III). Кудометрическое титрование ксантогенатов	105
И. КЭДАРИУ, Л. ОНИЧУ и Е. ШМИТ, Потенциометрическое титрование солей алюминия в присутствии щелочного β -резорцилата	111
К. ЛИТЯНУ и Е. КОРДОШ, Подометрические методы дозировки катионов (III). Новый метод дозировки никеля	117
К. ЛИТЯНУ, Е. КОРДОШ и М. ПОП, Скорые методы анализа новый метод определения свободной кислотности в ионных растворах тяжелых металлов	121
К. ЛИТЯНУ и Л. МАРИНЕСКУ, К вопросу комплексометрической дозировки смесей катионов (V). Титрование никеля, соответственно кобальта и цинка, в присутствии мурексида, как индикатора	127
Л. КЕКЕДИ и Г. БАЛОГ, Фотоколориметрическая дозировка висмута галленом скорое определение висмута из Свинца	131
К. ЛИТЯНУ и Г. БОДА, К изучению труднорастворимых рейнекеатов (III). Новый колориметрический метод определения растворимости трудно растворимых рейнекеатова, основанный на реакции хрома (VI) с дифенилкарбазидом	139

SOMMAIRE — CONTENTS

L. ONICIU et R. HALAS, Complexes des métaux trivalents avec les hydroxyacides organiques (XII). Recherches sur les aluminoglycolates	7
I. CADARIU et T. GOINA, Complexes des métaux trivalents avec les hydroxyacides organiques (XIII). Contributions à l'étude physico-chimique des aluminosalicylates	15
A. SILBERG, Z. FRENKEL et L. CORMOȘ, Contributions à l'étude des thiazols (III). Sur le 2-(paranitro-phenyl)-4-formyl-thiazol.	23
Acad. R. RIPAN et N. CALU, Etude polarographique de l'acide silico-12-molybdénique	31
Acad. R. RIPAN et N. CALU, Etude polarographique de l'acide phospho-12-molybdénique	39
C. LITEANU et M. COSMA, Une nouvelle méthode pour le dosage polarimétrique des ions optiquement inactifs (II.). Le dosage Cd^{2+} et Zn^{2+}	47
A. SILBERG et Z. FRENKEL, Contribution à l'élucidation du mécanisme de la réaction Lehmstedt—Tănăsescu	53
I. CADARIU et Z. ANDREI, Complexes de métaux trivalents avec les hydroxyacides organiques (XIV). Recherches potentiométriques sur les ferritartrates	59
I. GADARIU, T. GOINA et L. ONICIU, Titrage potentiométrique de l'aluminium en présence de citrate de sodium	81
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI et E. KÉKEDY, Les dérivés bis-diméthylglyoxymato-bis β -picoline cobaltiques	89
I. CADARIU et E. SCHÖNBERGER, La réaction du méthane avec l'oxyde de carbone sur catalyseur Ni—Si et Co—Si	99
L. KÉKEDY and F. MAKKAY, New Analytical Applications of the Xanthates (III). Coulometric Titration of the Xanthates	105
I. CADARIU, L. ONICIU et E. SCHMIDT, Titrage potentiométrique des sels d'aluminium en présence de β -résorcylate alcalin	111
C. LITEANU et E. CORDOȘ, Méthodes iodométriques pour le dosage des cations (III). Une nouvelle méthode pour le dosage du nickel	117
C. LITEANU, E. CORDOȘ et M. POP, Méthodes rapides d'analyse (VI). Une méthode nouvelle pour déterminer l'acidité libre dans les solutions des ions de métaux lourds	121
C. LITEANU et L. MARINESCU, Contributions au dosage complexométrique des mélanges de cations (V). Titrage du nickel respectif de cobalt et de zinc en présence de murexide comme indicateur	127
L. KÉKEDY and G. BALOGH, Photocolorimetric Determination of Bismuth with Galleine. Rapid Determination of Bismuth in Lead	131
C. LITEANU et G. BODA, Contributions à l'étude des reineckates peu solubles (III). Une nouvelle méthode colorimétrique pour la détermination de la solubilité des reineckates peu solubles, fondée sur la réaction du chrome (VI) avec la diphenylcarbazine	139

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZII ORGANICI (XII)

Cercetări asupra aluminoglicolaților

de

I. ONICIU și R. HALAS

1. INTERACȚIUNEA DINTRE IONUL Al^{3+} ȘI GLICOLAT

Cercetările asupra aluminoglicolaților reprezintă o continuare a cercetărilor fizico-chimice întreprinse la Catedra noastră asupra interacțiunii dintre ionul Al^{3+} și anionii hidroxiacizilor organici.

Interacțiunea dintre ionii menționați se soldează cu angajarea aluminului în compuși chelatici, prin stabilirea de legături la carboxil și oxigenul oxidrilic, cu dislocarea concomitentă a hidrogenului oxidrilic. Dislocarea hidrogenului oxidrilic se poate evidenția potențiomtric, prin sporul de aciditate (scădere de pH) ce se înregistrează în soluția sării de aluminiu, la adaos treptat de hidroxisare. Ionii H^+ puși în libertate transformă o cantitate echivalentă de hidroxianion în hidroxiacid și coborîrea de pH e cu atît mai pronunțată cu cît diferența dintre constanta de hidroliză a ionului Al^{3+} (în treapta întâi) și constanta de aciditate a hidroxiacidului (tot în primă treaptă, pentru hidroxiacizii polivalenti) este mai mare. Formarea de hidroxiacid a fost pusă în evidență atît în cazul interacțiunii cu anionul tartric, cît și în cel al anionilor salicilic și β -rezorcilic [1, 2, 3]. În cazul acestora sporul de aciditate este remarcabil (constante de aciditate apropiate de 10^{-3}), pe cînd în cazul anionului glicolic, el este destul de mic ($K_a = 1,95 \cdot 10^{-4}$ [4]). În figura 1 s-a reprezentat mersul pH-ului în funcție de raportul molar $C_2H_3O_3^-/Al^{3+}$. Se observă că scăderea de pH e mai evidentă în cazul cînd concentrația (glicolatului) este mai mare. (curba 2 din fig. 1). Mersul curbei se poate explica în felul următor. Pînă la minim, pH-ul este fixat de acidul glicolic eliberat în urma angajării

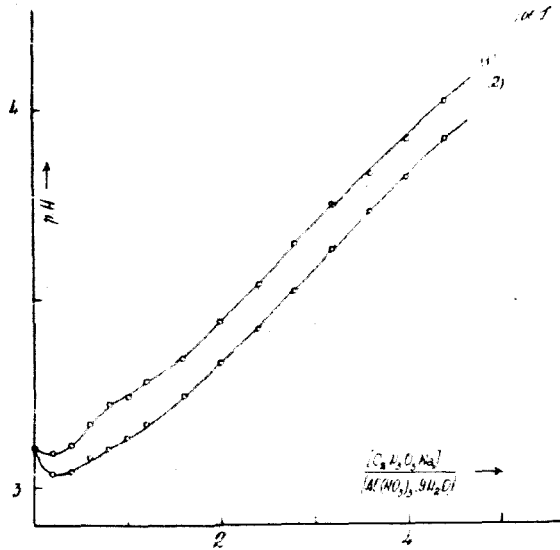


Fig. 1. Curba 1 : $[Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O] = [C_2H_3O_3Na] = 10^{-3} M$
 Curba 2 : $[Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O] = 10^{-3} M$; $[C_2H_3O_3Na] = 2,5 \cdot 10^{-3} M$.

ionilor H^+ de către anionii glicolici. Dincolo de minim, o dată cu creșterea excesului de glicolat, pH-ul va fi fixat de amestecul tampon glicolat alcalin — acid glicolic (eliberat).

2. TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ A AMESTECURILOR ALUMINOGLICOLICE

S-a efectuat titrarea potențiomtrică, cu NaOH, a amestecurilor aluminoglicolice. Aceste determinări au permis să se sesizeze următoarele fapte: acțiunea protectoare a glicolatului asupra ionilor Al^{3+} , la adaos de ioni OH^- , se manifestă numai la rece, pentru scurt timp și la adaos treptat de NaOH, de la o proporție minimă de 4 moli glicolat : 1 atom gram aluminiu. După ședere în timp, în soluții precipită $Al(OH)_3$. Pe curbele de titrare (fig. 2) se surprind două salturi de potențial : un prim salt, corespunzător unui consum de NaOH cuprins între 2 și 3 echivalenți și altul, mai net, corespunzător la 4 echivalenți NaOH. Curbele nu se suprapun decît în zona celui de-al doilea salt de pH. Salturile de pH s-ar putea explica prin formarea unor compuși de tipul $[Al(OR)_n]^-$, în care, e foarte probabil că, parțial $R = C_2H_2O_3^-$, iar în rest $R = H$ (n ar avea valoarea 3 pentru primul salt și 4 pentru cel de-al doilea). Formarea unor compuși de tipul $Al(OH)_x(OCH_2COO^-)_y$ (unde $x + y = 3$) ar explica menținerea pasageră a aluminiului în soluție, în prezența unui exces de glicolat alcalin, la adaos de hidroxid. Labilitatea acestor compuși ar fi cauza precipitării cu timpul,

În aceleași soluții, a hidroxidului de aluminiu, survenită în urma substituției integrale a radicalilor $-\text{OCH}_2 \cdot \text{COO}^-$ cu radicali OH^- . Substituția e posibilă întrucît tăria legăturii $>\text{Al} - \text{OCH}_2 \cdot \text{COO}^-$ este, probabil, comparabilă cu legătura $>\text{Al} - \text{OH}$. Trebuie să se menționeze că în cazul

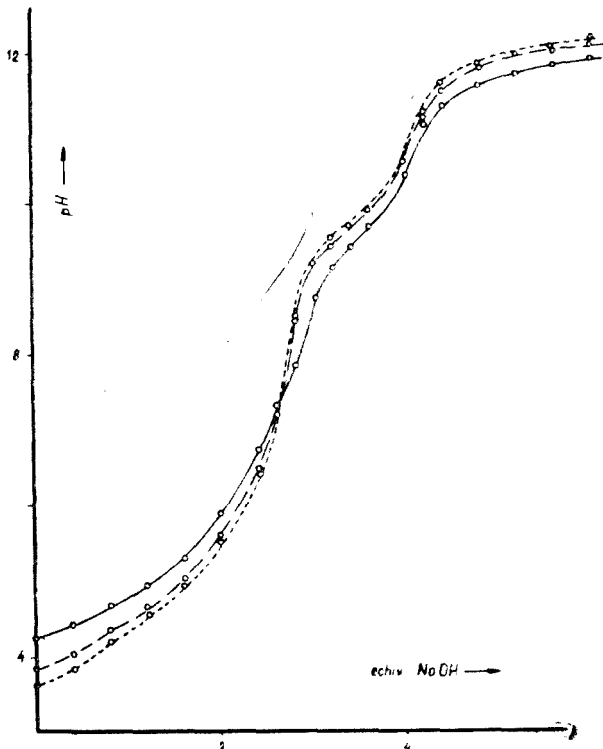


Fig. 2. $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}] : [\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 4 : 1$
 - - - - - " " " " = 5 : 1
 - - - - - " " " " = 10 : 1

hidroxiacizilor policarboxilați saturați (tartric, citric), sau al celor arilici (salicilic, β rezorcilic) acest lucru nu se constată: menținerea aluminiului în soluție are loc și în timp.

3. MECANISM DE REACȚIE

La stabilirea mecanismului de reacție s-a luat în considerare analogia de comportament ce o prezintă interacțiunea dintre ionii Al^{3+} și glicolat cu interacțiunea dintre Al^{3+} și ceilalți hidroxianioni studiați pînă acum. În acest sens s-a căutat determinarea stoechiometriei de reacție, precum și a numărului de moli de acid glicolic eliberați la angajarea în complex a unui atom gram de aluminiu.

Determinări spectrofotometrice, efectuate în ultraviolet, ne-au furnizat date referitoare la stoechiometria reacției. Amestecurile continue de glicolat alcalin și clorură de aluminiu prezintă un maxim net al extincției, la toate lungimile de undă luate în lucru, la raportul molar 4 Glicolat : 1 Aluminiu. Poziția maximului este aceeași, atât în cazul când comparația absorbției amestecurilor aluminoglicolice s-a făcut față de glicolat alcalin (avînd aceeași concentrație ca în amestecurile aluminoglicolice, (fig. 3) cît și în cazul comparației față de apă (fig. 4). În acest din urmă

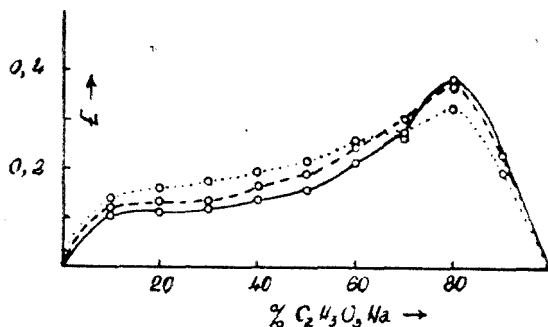


Fig. 3. 2330 Å $[AlCl_3] = [C_2H_3O_3Na] = 1M$
 --- 2300 Å " " "
 ——— 2280 Å " " "
 Grosimea cuvei 0,5 cm.

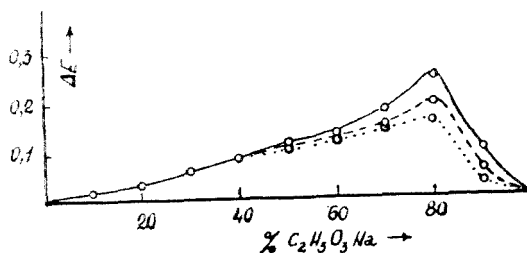
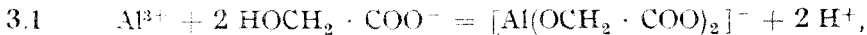


Fig. 4. 2330 Å $[AlCl_3] = [C_2H_3O_3Na] = 5 \cdot 10^{-1} M$
 --- 2300 Å " " "
 ——— 2280 Å " " "
 Grosimea cuvei 0,5 cm.

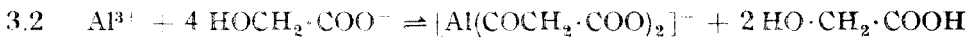
caz, pe grafic figurează abaterile de la aditivitate a extincțiilor datorate celor doi componenți aflați în amestec.

Pentru stabilirea numărului de moli de acid glicolic eliberat la angajarea în complex a unui atom gram de aluminiu s-a folosit, pentru prima dată următoarea metodă. Amestecului de glicolat alcalin, și sare de aluminiu — luate în diferite proporții — i s-a adăugat bicarbonat de potasiu în exces. Hidroxiacidul eliberat în urma interacțiunii dintre aluminiu și glicolat, trebuia să descompună o cantitate echivalentă de bicarbonat alcalin, bioxidul de carbon rezultat în urma descompunerii fiind absorbit într-o soluție de $Ba(OH)_2$, prealabil dozată. Rezultatele determinări-

lor indică faptul că, dacă glicolatul este într-o proporție de minimum 2 moli la 1 atom gram de aluminiu, în soluția de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se absorb, constant, 2 moli de CO_2 . Având în vedere echivalența dintre acidul glicolic și bicarbonat — pe de-o parte — și cea dintre CO_2 și $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — pe de altă parte — se poate conchide că, în amestecurile aluminoglicolice, interacțiunea dintre ionii Al^{3+} și glicolat se soldează cu eliberarea a 2 H^+ pentru 1 Al^{3+} . Reacția duce la formarea unui chelat solubil, în care raportul de combinare este 2 Glicolat : 1 Aluminiu. În prezența bicarbonatului, care angajează ionii H^+ eliberați, reacția are loc după schema :



pe cînd în amestecurile aluminoglicolice reacția are loc după următoarea schemă globală :



$b = 10^{-3}M$

Tabelul 1

b/a	pH	r	Atomi de aluminiu angajați în complex
6	4,12	3,2	0,58
10	4,41	6,0	0,62
15	4,64	10,5	0,61

$b = 5 \cdot 10^{-3}M$

Tabelul 2

b/a	pH	r	Atomi de aluminiu angajați în complex
6	4,19	3,75	0,52
10	4,49	7,2	0,54
15	4,70	12,0	0,64

4. ÎNCERCĂRI DE EVALUARE A GRADULUI DE ANGAJARE ÎN COMPLEX

Pornind de la ideea că în amestecurile aluminoglicolice pH-ul este fixat de amestecul tampon glicolat alcalin — acid glicolic eliberat, s-a încercat evaluarea gradului de angajare în complex a aluminiului. Pentru aceasta s-a utilizat o metodă întrebuințată deja în cazul aluminotartraților [1] și aluminosalicilaților [5]. Metoda constă în determinarea experimentală a raportului molar

$$\frac{[\text{glicolat alcalin}]}{[\text{acid glicolic}]} = r$$

din amestecurile aluminoglicolice (cu exces de glicolat), folosind ca soluții de referință amestecuri tampon de glicolat alcalin + acid glicolic (luați în diferite proporții) și pH-ul drept indicator. Practic, s-au determinat pH-urile amestecurilor aluminoglicolice, care s-au comparat cu pH-urile amestecurilor tampon, obținând valoarea lui r . (fig. 5). Pentru a evalua

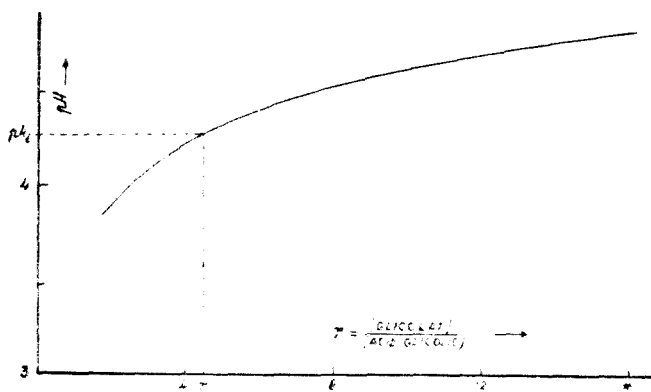


Fig. 5.

gradul de angajare în complex, s-au făcut următoarele presupuneri. În amestecurile aluminoglicolice, raportul molar glicolat/acid glicolic r este dat de ecuația :

$$r = \frac{b/a - 4x}{2x},$$

dacă se notează cu x concentrația complexului rezultat, iar cu a și b concentrațiile molare totale de nitrat de aluminiu și glicolat de sodiu. Egali-tatea de mai sus reiese din faptul că — în ipoteza reacției totale — 1 atom gram de aluminiu consumă, în urma interacțiunii sale cu ionul glicolat, 2 moli glicolat pentru formarea compusului $[Al(OCH_2 \cdot COO)_2]^-$ și alții 2 pentru eliberarea de acid glicolic. În amestecurile aluminoglicolice însă $x < 1$.

Determinările s-au făcut la două concentrații diferite și în prezența $NaNO_3$ în mare exces, pentru a păstra constantă forța ionică.

Pe baza calculului efectuate, reiese că, pentru $b = 10^{-3}M$, în amestecurile în care b/a variază între 6 și 15, gradul de angajare în complex este în jur de 60%, iar la $b = 5 \cdot 10^{-3}M$, pentru aceleași valori ale raportului b/a , gradul de angajare în complex este în jur de 55%. (Tabelul 1 și 2). Rezultatele sînt în concordanță și cu celelalte comportamente sesizate, dovedind o stabilitate relativ redusă a complexului.

CONCLUZII

Cercetările întreprinse pentru prima dată asupra interacțiunii dintre ionul Al^{3+} și glicolat permit să se tragă următoarele concluzii. În prezența unui exces de glicolat alcalin, aluminiul este angajat într-un complex chelatic, solubil, în care raportul de combinare este 2 Glicolat : 1 Aluminiu. Reacția de angajare în complex se caracterizează prin stoechiometria 4 Glicolat : 1 Aluminiu, pentru fiecare atom gram de aluminiu eliberându-se 2 moli de acid glicolic. În prezența unui exces minim de 4 moli glicolat : 1 atom gram de aluminiu, ultimul este menținut în soluție, la adaos treptat de hidroxid alcalin, numai temporar; după un anumit timp (cîteva ore) $Al(OH)_3$ precipită din aceste soluții. Gradul de angajare în complex variază între 50% și 60% în soluții de concentrație $5 \cdot 10^{-2}M$, respectiv $1 \cdot 10^{-1}M$. Aceste fapte dovedesc o stabilitate relativ redusă a complexului aluminoglicolic.

BIBLIOGRAFIE

1. Cădăriu I., Oniciu L., „Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia”, 1960, 39,
2. Cădăriu I., Oniciu L., „Studii și cercet. Chimie, (Cluj)” 10, 113, (1959).
3. Cădăriu I., Oniciu L., Schmidt E., „J. Neorg. Chimii”, VIII, 28 (1963).
4. Martell A. E., Calvin M., *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. Prentice Hall Inc., 1956, p. 542.
5. Cădăriu I., Oniciu L., „Studii și Cercet. Chimie, (Cluj)” 12, 77 (1961).

КОМПЛЕКСЫ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ
ГИДРОКСИ-КИСЛОТАМИ (XII)

Исследования над гликолятами алюминия

(Резюме)

В работе приведены результаты исследования взаимодействия ионов Al^{3+} с гликолятом. Полученные результаты позволяют прийти к следующим выводам. В присутствии избытка 4-х молей гликолята (или больше) на один грамматом алюминия, последний временно задерживается в растворе при постепенном прибавлении $NaOH$. Такое защитное действие объясняется образованием хелатного комплекса, растворимого в воде, в котором соотношение составных молекул: 2 гликолята-1 алюминий. Реакция комплексообразования характеризуется соотношением 4 гликолята: 1 алюминий и выделением для каждого грамматомата 2-х молей гликолевой кислоты. Определена также степень всгущения в комплекс алюминия для ионной сулы 1 (избыток $NaNO_3$). Она оказалась равной 55% в алуминогликоловых смесях с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ м и 60% для концентраций $1 \cdot 10^{-1}$ м при молярном соотношении алюминий: гликолят от 6:1 до 15:1.

COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS AVEC LES HYDROXYACIDES ORGANIQUES (XII)

Recherches sur les alumino-glycolates

(Résumé)

Les auteurs présentent les résultats de leurs recherches sur l'interaction des ions Al^{3+} et du glycolate. Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

En présence d'au moins 4 mols de glycolate par atome-gramme d'aluminium, ce dernier reste provisoirement en solution, si l'on ajoute du NaOH d'une façon progressive. L'action protectrice s'explique par la formation d'un chélate soluble, de composition 2 Glycolates : 1 Aluminium, pendant que 2 autres ions glycoliques passent à l'état d'acide glycolique libre. La fraction du cation engagée à l'état de complexe dans les mélanges alumino-glycoliques atteint respectivement 55% et 60%, pour des concentrations $5 \cdot 10^{-2}$ M et $1 \cdot 10^{-1}$ M en glycolate et des rapports Glycolate : Aluminium variant entre 6 : 1 et 15 : 1.

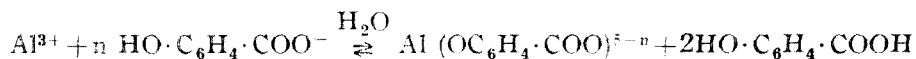
COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZI ORGANICI (XIII)

Contribuții la studiul fizico-chimic al aluminosalicilaților

de

I. CĂDĂRIU și T. GOINA

Reacția ionului Al^{3+} cu salicilatul de sodiu a fost cercetată de Pavlinova [1], care admite că s-ar forma trisalicilatul de aluminiu $(HO \cdot C_6H_4 \cdot COO)_3Al$. Participarea oxidrilului fenolic la formarea complexului aluminosalicilic a fost remarcată de Babko și Riškova [2]. Relativ recent, I. Cădăriu și L. Oniciu [3] precizează că din reacție se eliberează 2 moli acid salicilic, pentru fiecare atom gram de aluminiu, cu formarea unui complex aluminosalicilic solubil, după schema :

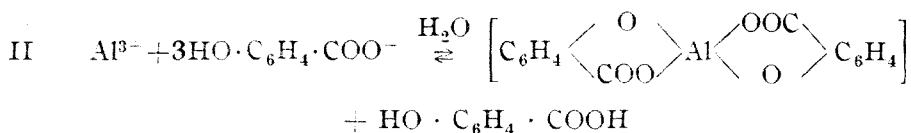
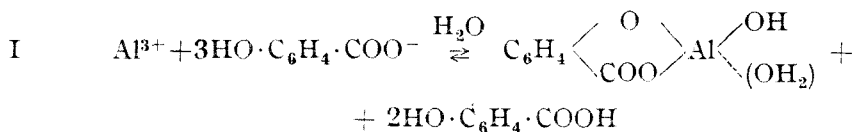


Acidul salicilic eliberat a fost determinat gravimetric după extracție cu eter, sau poate fi titrat cu NaOH, în amestecul inițial, în prezență de albastru de bromtimol ($pH \sim 6-7$).

Am reluat această problemă măsurind efectele termice la amestecuri echimoleculare de $AlCl_3$ și salicilat de sodiu. În soluții apoase, de concentrație totală 0,5 m, reacția este exotermă, datorită cristalizării acidului salicilic, al cărui produs de solubilitate este depășit, iar curba experimentală prezintă neregularități. Efectul caloric de reacție, redat prin variația de temperatură, ΔT °C, în funcție de fracția molară de volum X (fig. 1 a), prezintă un maxim pentru raportul molar 3 Sal : 1 Al. E posibil ca însuși complexul aluminosalicilic să precipite parțial, ceea ce ar putea fi un motiv în plus pentru aspectul neregulat al curbei experimentale.

Dacă se evită apariția produșilor solizi, lucrând în mediu de apă + alcool (= 60% etanol), efectele termice sînt endoterme (fig. 1 b) și mersul curbei nu este alterat, încît permite chiar o extrapolare liniară. Poziția

denivelării maxime de temperatură ΔT °C, corespunde la raportul molar 3 Sal: 1 Al. Acest raport molar s-ar explica prin schemele de reacție I sau II [4]:



din care rezultă, în primul caz compusul chelatic solubil, alături de 2 moli acid salicilic, iar în al doilea compusul greu solubil și doar un singur mol de acid salicilic. În ambele cazuri stoechiometria de reacție relevată de experiență nu coincide cu raportul de combinare.

În măsurători termice se reflectă mai curînd schema I, reacția fiind instantanee.

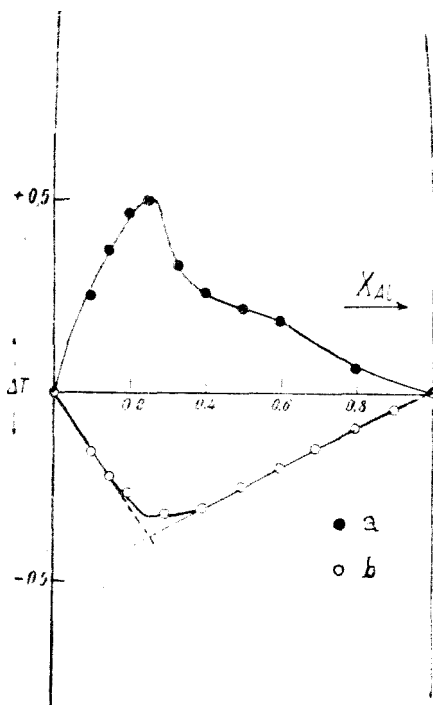


Fig. 1. a) și b)

Procedeul experimental folosit, cît și modul de lucru, sînt descrise într-o lucrare anterioară [5].

În paralel s-a cercetat aceeași problemă prin măsurări conductometrice, atît după metoda amestecurilor continue a lui Job, cît și după o variantă originală, urmărind variația de conductibilitate în amestecuri de soluții ce au inițial aceeași conductibilitate („izoconductibile”). Este o metodă ce poate fi extinsă în mod general la alte proprietăți fizice, făcînd amestecuri de soluții avînd identică (înainte de amestecare) nu molaritatea ci chiar proprietatea fizică a cărei variație o studiem.

În cazul de față se pot sesiza astfel chiar variații mici de conductibilitate pentru amestecuri la care — în concentrații echimolecu-

lare — conductibilitatea unuia din parteneri întrece mult pe a celuilalt și deci există riscul ca modificările survenite să fie șterse cu desăvîrșire.

Din cauză că în soluții concentrate apar produși solizi, măsurile de conductibilitate le-am efectuat pe soluții diluate. În fig. 2 se dă rezultatul pentru amestecuri echimolare de alaun și salicilat de sodiu, 0,0033 m, reprezentînd în ordonată conductibilitatea q , iar în abscisă fracția molară de volum X_{Al} . Pe același grafic se dă și curba diferențelor, Δq , ce exprimă abaterea de la aditivitate, reprezentată, în

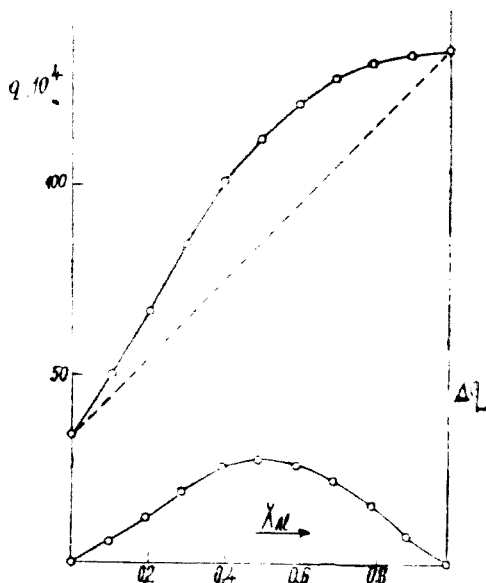


Fig. 2.

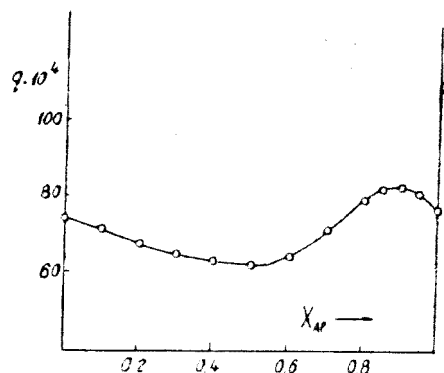
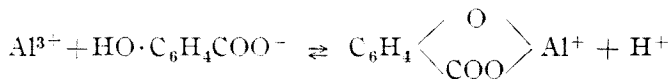


Fig. 3.

primă aproximație, de linia punctată. Abaterea este cea mai mare pentru soluția ce conține reactanții în proporția 1:1. În aceste condiții de lucru s-ar părea că raportul de combinare corespunde și cu stoechiometria de reacție, după schema :



O ușoară asimetrie ce apare în mersul curbei ne avertizează asupra faptului că în amestecurile cu exces de salicilat eliberarea ionilor H^{+} este atenuată de un alt proces, astfel încît conductibilitatea crește relativ încet în porțiunea inițială. În cazul amestecurilor de soluții izoconductibile (fig. 3) asistăm chiar la o scădere de conductibilitate în acest domeniu ; creșterea de conductibilitate se înregistrează doar la exces de aluminiu. Rezultatul din fig. 3 se referă la amestecuri continue în volume de AlCl_3 0,01 m — Salicilat de sodiu 0,04 m.

Procesul consumator de ioni H^{+} este desigur transformarea unei părți din salicilatul în exces în acid liber :



protonul fiind captat într-un proces de „acidifiere” a unei funcții carboxilice libere, echilibru ce este, firește, influențat de condițiile de lucru.

Faptul esențial, ce se desprinde din aceste măsurători, este eliberarea protonului de la funcția alcoolică, care are drept urmare un spor net de conductibilitate, ce se sesizează bine atîta timp cît salicilatul nu e în exces.

Titrarea potențiomtrică a amestecurilor aluminosalicilice cu NaOH arată că există un salt net de pH, în jurul punctului neutral [3], cînd se titrează exact 2 echivalenți de acid pentru 1 aluminiu. Aceasta denotă că cea de a treia valență a aluminiului este blocată prin funcția carboxilică, astfel că formularea chelatică atribuită complexului obținut este îndepărtată. Abia la pH = 9 asistăm la desfacerea treptată a acestei legături, ceea ce se traduce în curba de titrare printr-un salt de pH mult mai șters. De altfel încercările de a utiliza cel de al doilea salt de pH pentru titrarea alcalimetrică a aluminiului în prezență de fenolftaleină, s-au dovedit nefructuoase.

Faptul că apariția precipitatului de $Al(OH)_3$ este împiedicată, la rece, în prezența unui exces de salicilat, este un indiciu că, în mediu alcalin aluminiul rămîne atașat la radicalul salicilic, prin intermediul funcției fenolice, de ex. sub forma complexului solubil $(HO)_2 \cdot Al - O - C_6H_4 \cdot COO^-$.

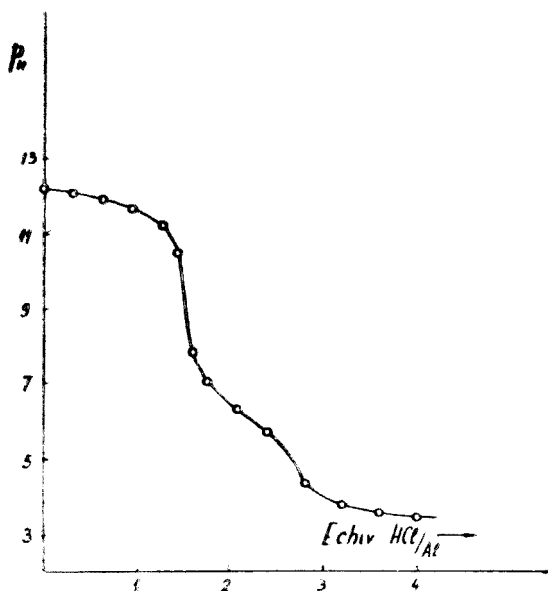
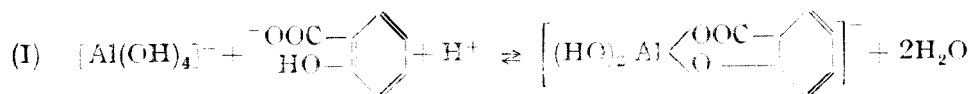


Fig. 4.

În continuare am urmărit mersul curbei și în titrarea inversă, plecîndu-se de la o soluție de aluminat alcalin adîționată de salicilat în exces și titrînd cu HCl. Rezultatul este cel din fig. 4, curba prezentînd un salt pregnant în jurul pH-ului 9,5, deci virajul fenolftaleinei se va produce net. Mai mult, o comparație între titrarea cu HCl, în prezența fenolftaleinei, a două probe identice de aluminat, una liberă iar cealaltă adîționată de salicilat în exces, arată că se consumă pînă la virajul fenolftaleinei aceeași

cantitate de HCl. În cea de a doua probă nu apare însă nici un precipitat. În jurul pH-ului 9,5 s-ar părea că are loc formarea chelatului aluminosalicilic, conform schemei de reacție :



în care se consumă într-adevăr un echivalent HCl, exact ca și în reacția :



cu deosebirea că produsul obținut în primul caz este solubil.

Următoarea inflexiune, la $pH = 5$, corespunde aproximativ la îndepărtarea unui OH^- din complexul anionic și reformarea chelatului neutru. Saltul de pH este însă mult mai șters decât la titrarea directă (indicator albastru de bromtimol).

Din punct de vedere analitic titrarea inversă a aluminatului (în prezență de salicilat) cu HCl ar putea prezenta deosebit interes practic. Primul salt de pH — deci virajul fenolftaleinei — dă conținutul de sodiu, iar al doilea ar repera conținutul în aluminiu.

La prima vedere, legarea aluminiului prin carboxil la valori atât de ridicate ale pH -ului, prezumată anterior, pare surprinzătoare. Ea este însă dovedită și de următoarea probă experimentală : o soluție de aluminat alcalin, cu $pH = 11$, care conține vizibil $Al(OH)_3$ în suspensie, se clarifică și își crește pH -ul cu aproape o unitate, atunci când se tratează cu salicilat de sodiu, al cărui pH este inferior lui 7 (fig. 5). S-au tratat 10 cc aluminat de sodiu 0,25 m în Al, cu salicilat de sodiu 0,5 m. În prealabil pH -ul

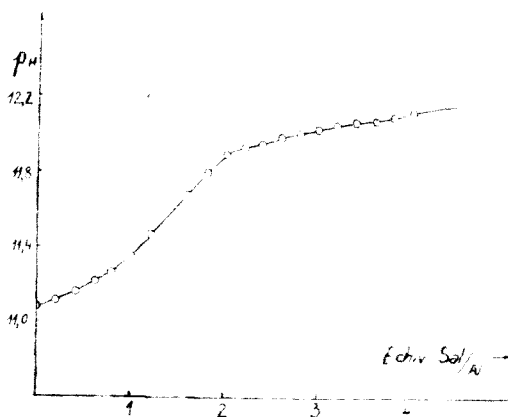


Fig. 5.

soluției de aluminat a fost ajustat cu HCl la valoarea 11,10. Ridicarea de pH se atenuează după adausul de cca 2 moli salicilat la 1 Al, dar ea continuă chiar și după un adaus de 4 moli salicilat.

Ca efect, fenomenul este similar cu cel semnalat în „penetrația anionică” [6], dar el nu a putut fi surprins în acest domeniu de pH , cu anionii simpli, nehidroxilați, cum ar fi cel oxalic sau succinic, deși ei sînt cunoscuți

ca avînd capacitate penetrantă remarcabilă [7]. În fig. 6 se dă variația pH-ului la soluții de aluminat de sodiu tratate cu oxalat sau succinat alcalin.

În cele ce urmează se aduc dovezi suplimentare pentru substituția ce are loc în sfera de coordinare a ionului $[Al(OH)_4]^-$ între grupările OH

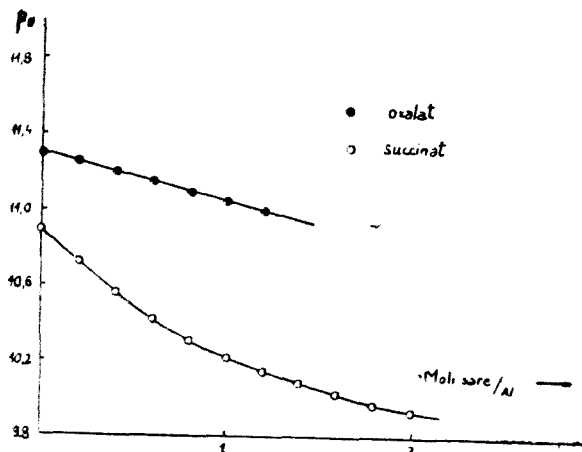


Fig. 6.

și cea fenolică OR, în domeniu puternic alcalin. S-a lucrat cu soluții de aluminat alcalin de $pH > 13$, în care nu s-a înregistrat vreo ridicare a pH-ului prin adaos de salicilat. Problema a fost studiată urmărind pe de o parte căldura de reacție, iar pe de altă parte spectrul de absorbție în U.V., la amestecuri continue de reactanți.

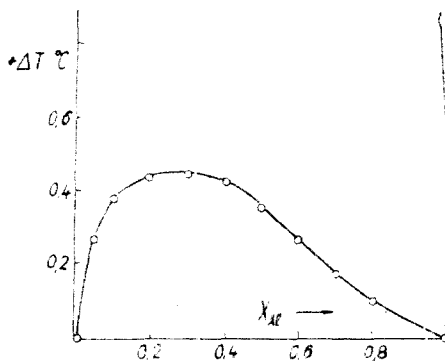


Fig. 7.

Din punct de vedere termic reacția aluminatului cu salicilat de sodiu este exotermă, ca și cu tartratul de sodiu [5]. Denivelarea de temperatură (fig. 7) pentru amestecuri echimoleculare = 0,30 m arată un maxim plat, în preajma raportului 2 Sal : 1 Al, ceea ce nu concordă cu înregistrarea

spectrofotometrică. Într-adevăr, mersul extincției pentru amestecurile aceluiași soluții, de concentrație 0,5 m, la lungimea de undă $\lambda = 3600\text{\AA}$, reprezentat în fig. 8, arată o diferență maximă pentru raportul 1 Sal: 1 Al (curba *b*). Neconcordanța este doar aparentă și provine din faptul că salici-

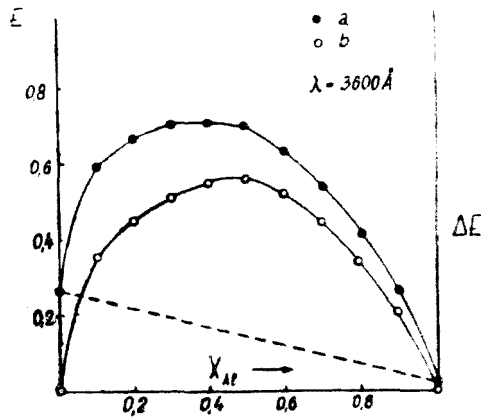


Fig. 8.

latul de sodiu utilizat produce în plus un efect caloric exoterm, probabil pe seama neutralizării parțiale a funcției fenolice. Un oxidril fenolic s-ar lega de Al, iar celălalt ar trece în fenolat, astfel că raportul molar decelat termic devine 2 Sal: 1 Al. Însăși aspectul plat al curbei termice poate fi cauzat de ultima reacție, vădit incompletă.

Determinările de extincție s-au făcut cu un spectrofotometru universal Zeiss VSU 1, prevăzut cu o fotocelulă MVSQ și cuve de cuarț de grosime 1 cm.

BIBLIOGRAFIE

1. Pavlinova, A. V., „J. prikl. Himii”, **10**, 732 (1937); „C.A.” **31**, 6577 (1937).
2. Babko A. G. și Rișkova T. N., „J. obșcei Himii”, **18**, 1617 (1948).
3. Cădăriu I. și Oniciu L., „Studii și cercetări de chimie (Cluj)”, **10**, 113 (1959).
4. Cădăriu I. și Oniciu L., „Studii și cercetări de chimie (Cluj)”, **12**, 69 (1961).
5. Cădăriu I. și Goina T., „Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chemia”, 1961, 25.
6. Thomas W. și Tai A. P., „J. Amer. Chem. Soc.” **54**, 841 (1953).
7. Thomas W. și Kremer „J. Amer. Chem. Soc.” **57**, 1821, 2538 (1935).

КОМПЛЕКСЫ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИ-КИСЛОТАМИ (XIII)

К физико-химическому изучению салицилатов алюминия

(Резюме)

Продолжая предыдущие работы [3, 4], исследуется реакция между ионами Al^{3+} и салицилатом целым рядом физико-химических методов, до сильно щелочной среды. Подтверждается образование растворимого хелата 1 Sal:1 Al, хотя стехиометрия реакции соответствует 3 Sal:1 Al. Связь металл-карбоксил из хелатного соединения сохраняется до $pH = 9,5$, затем прогрессивно распадается по мере возрастания щелочности до $pH : 11-12$.

Этим объясняется, почему лишь две валентности алюминия могут быть четко титрованы NaOH в салицилоалюминиевых смесях.

При обратном титровании растворов щелочного алюмината HCl в присутствии салицилата замечается резкий скачок потенциала при $pH \sim 9,5$ и менее ясный при $pH \sim 5$ после приблизительно одного эквивалента кислоты. Эти скачки могут применяться в принципе для титрования свободной щелочности (первый), соответственно для определения Al, находящегося в растворе (последний).

COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS AVEC LES HYDROXYACIDES ORGANQUES (XIII)

Contributions à l'étude physico-chimique des aluminosalicyles

(Résumé)

Poursuivant leurs recherches antérieures [3, 4], les auteurs étudient la réaction entre les ions Al^{3+} et salicylate en appliquant une série de méthodes physico-chimiques, jusqu'en domaine fortement alcalin. On confirme de nouveau la formation d'un chélate soluble 1 Sal : 1 Al, bien que la stoechiométrie de la réaction corresponde à 3 Sal : 1 Al. La liaison métal-carboxyle du composé chélatique se maintient jusqu'au $pH = 9,5$, mais elle se détache peu à peu à mesure que l'alcalinité augmente jusqu'au pH de 11-12.

On explique ainsi pourquoi deux valences de l'aluminium seules peuvent être titrées par NaOH dans les mélanges alumino-salicyliques.

Lors du titrage inverse des solutions d'aluminat alcalin par HCl en présence du salicylate, on observe un bond très net de potentiel autour de $pH \sim 9,5$ et un autre moins bien marqué vers le $pH \sim 5$, après addition d'un autre équivalent d'acide. Le premier point d'équivalence peut être utilisé en principe pour titrer l'alcalinité libre et l'autre pour déterminer l'Al présent dans la solution.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL TIAZOLILOR (III)

Asupra 2-(para-nitro-fenil)-4-formil-tiazolului

de

ALEXANDRU SILBERG, ZOLTÁN FRENKEL și LIVIU CORMOȘ

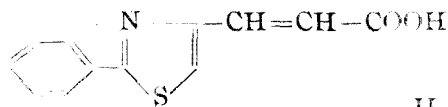
Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 2 martie 1962

În lucrări anterioare [1,2] s-au studiat unele proprietăți ale 2-Aril-4-formil-tiazolilor (I), cât și comportarea acestor aldehide în reacțiile de sinteză ale amino-acizilor după Erlenmeyer junior. În lucrarea de față s-au continuat cercetările anterioare făcute asupra acestor aldehide, cu alte condensări de tip Perkin.



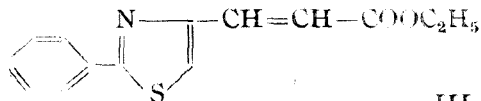
I. Ar = fenil, o-, m-, p-tolil.

Prin condensarea 2-fenil-4-formil-tiazolului (I) cu anhidridă acetică, în prezența acetatului de sodiu sau potasiu și piridină, am obținut acidul 2-fenil-tiazolil-4-acrilic (II), care are P. T. 193—194°. Acidul a fost caracte-



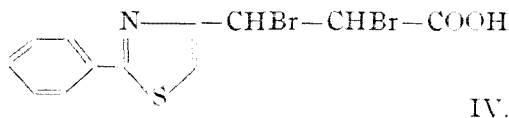
II.

rizat și prin esterul său etilic, care are P. T. 126° (III). În continuare a fost

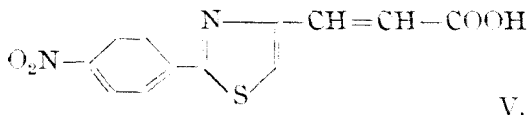


III.

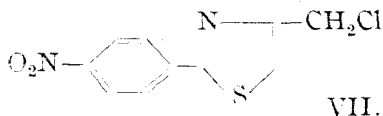
studiată acțiunea bromului asupra acidului (II) obținându-se dibrom-derivatul corespunzător (IV), care are P. T. 236–238°C.



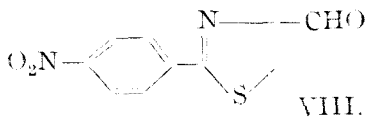
Sub acțiunea amestecului nitrant, acidul (II) trece în acidul 2-(para-nitro-fenil) -tiazolil-4-acrilic (V), cu P. T. 250 – 251°. Pentru a dovedi



constituția acestui acid (V) el a fost sintetizat și pe o altă cale. S-a pornit de la faptul cunoscut în literatură [3], că 2-fenil-4-clormetil-tiazolul (VI), prin nitrare trece în 2-(para-nitro-fenil)-4-clormetil-tiazol (VII).

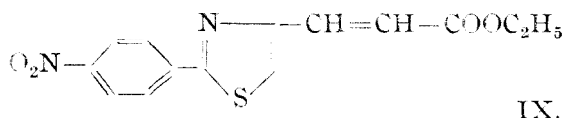


Supunând substanța (VII) reacției Sommelet, s-a obținut aldehida (VIII).



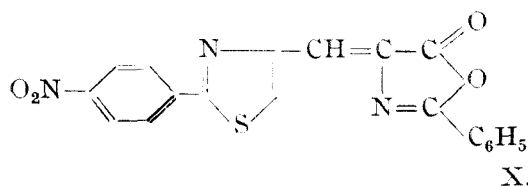
Menționăm că cele mai bune randamente în aldehydă (VIII), cca. 70%, se obțin când se aplică o variantă modificată a reacției Sommelet. Aceasta constă în obținerea într-o singură etapă a aldehydei, din soluția acetică apoasă, operația încheindu-se cu o scurtă fierbere a amestecului de reacție cu acid clorhidric diluat, în scopul de a scăpa de produșii secundari solubili în acest mediu. Această aldehydă (VIII) după repetate recristalizări din acid acetic apos 50% și ulterior din apă, se prezintă sub forma unor cristale de culoare crem cu P. T. 165°. Caracterizarea aldehydei a fost făcută prin dinitro-fenil-hidrazona corespunzătoare, cu P. T. 240°. În continuarea dovedirii constituției acidului (V) s-a condensat în condițiile sintezei Perkin aldehydă (VIII), obținându-se un acid cu proprietăți identice cu acidul (V), obținut prin nitrare. După repetate purificări din acid acetic glacial, acest acid are P. T. 250–251°. Proba amestecurilor celor doi acizi obținuți pe căi diferite, nu dă nici o depresiune. Cele două sinteze pe căi

diferite descrise anterior, au dovedit în mod incontestabil structura acidului (V). Acidul 2-(para-nitro-fenil)-tiazolil-4-acrilic (V) a mai fost caracterizat prin esterul său etilic (IX), cu P. T. 121°.

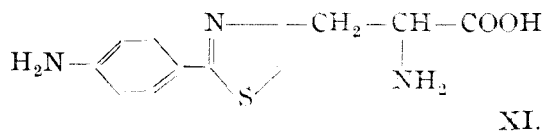


Având ca punct de plecare 2-(para-nitro-fenil)-4-formil-tiazolul (VIII), am considerat interesant să încercăm sinteza 2-(para-amino-fenil)-tiazolil-4-alaninei (XI). Condensând aldehida (VIII) cu acidul hipuric, după metoda Erlenmeyer junior, am obținut cu randamente bune azlactona corespunzătoare (X), care are P. T. 240°.

Prin reducerea azlactonei (X) cu acid iodhidric în mediu de anhidridă acetică se formează tri-iodhidratul 2-(para-amino-fenil)-tiazolil-4-alaninei,

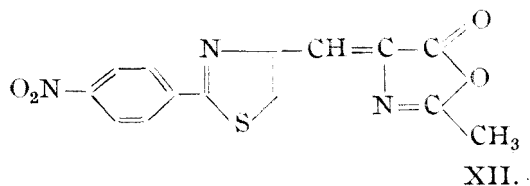


cu P. T. 220°, din care cu ajutorul carbonatului de plumb poate fi pus în libertate amino-acidul (XI). Purificarea acestui amino-acid întimpină multe

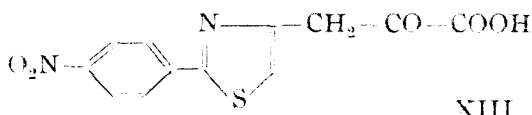


dificultăți. În stare pură amino-acidul dă reacția cu ninhidrină, caracteristică aminoacizilor. El se prezintă sub forma unor cristale albe cu P. T. 253-354°.

Prin condensarea aldehidei (VIII) cu acetyl-glicina în condiții asemănătoare cu cele descrise în cazul precedent se obține azlactona corespunzătoare (XII), cu P. T. 235-236°.



Prin hidroliza azlactonei (XII) cu acid sulfuric 50%, se obține acidul pîruvic corespunzător, cu P. T. 211—213° (XIII).



Bazați pe faptul că o serie de substanțe asemănătoare, publicate în lucrări anterioare au o acțiune citostatică, presupunem că și unele din substanțele noastre din lucrarea de față, au un efect asemănător. Cercetările în acest sens sînt în curs.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Acidul 2-fenil-tiazolil-4-acrilic (II)

Un amestec de 2 g. 2-fenil-4-formil tiazol (I), 1,6 cc. anhidridă acetică și 0,8 g. acetat de sodiu anhidru (sau acetat de potasiu și piridină) se fierbe 8 ore pe baie de ulei la 175—180°. Produsul brut după o extracție cu puțină apă (cca. 20-30 cc) se solvă în hidroxid de potasiu 2n și se precipită cu acid clorhidric conc. Se recristalizează din acid acetic glacial sau benzen. Acidul (II) are un aspect cristalin acicular alb și se topește la 192—194°. Este solubil în alcool, eter, ester acetic și multă apă. Este greu solubil în clorform și eter de petrol. Randament : 80%.

Analiza elementară. $C_{12}H_9O_2NS$. Calculat $N\%$ = 6,06 ; găsit = 6,39.

Esterul etilic al acidului 2-fenil-tiazolil-4-acrilic (III)

Se fierbe 5 ore un amestec de 0,2 g. acid (II), 5 cc alcool etilic absolut și 0,1 cc acid sulfuric concentrat. Cristalele de ester (III) se spală cu puțin carbonat de sodiu apos. Cristalele aciculare albe au P. T. 126°. Randament : 90%.

Analiza elementară $C_{14}H_{11}O_2NS$. Calculat $N\%$ = 5,40 ; găsit = 5,51

Acidul 2-fenil-tiazolil-4- α , β -dibrom-propionic (IV)

0,5 g acid (II) se solvă la fierbere în 20—25 cc cloroform și soluției i se adaugă treptat sub agitare 0,11 cc (0,35 g) brom. Soluția cloroformică se lasă în repaos cca. o oră, după care se filtrează. Filtratul se evaporă la sec și rezidiul se solvă într-un amestec de eter de petrol și alcool și se evaporă la jumătate soluția eterică. Depune astfel dibromderivatul (IV) care se purifică prin recristalizări repetate din acid acetic. Se prezintă sub forma unor cristale mici aciculare, albe, cu P. T. 236—237°. Dibromderivatul se solvă în majoritatea solvenților organici, precum și în alcalii diluate. Acelaș dibromderivat se poate sintetiza și prin bromurare a acidului (II) în soluție acetică. În acest caz randamentul scade sub 20%. Randamentul reacției în soluție cloroformică 20%.

Analiza elementară $C_{12}H_9O_2NSBr_2$. Calculat $N\%$ = 3,60 ; găsit = 4,25

Acidul 2-(para-nitro-fenil)-tiazolil-4-acrilic (V)

A. Prin nitrarea acidului 2-fenil-tiazolil-4-acrilic.

0,25 g acid (II) se solvă în 1 cc acid sulfuric conc. și la soluția acidă i se adaugă treptat amestecul nitrant format din 0,4 cc acid azotic fumans și 0,6 cc acid sulfuric conc. După terminarea nitrării, soluția acidă se toarnă peste 20 g de gheață. Acidul brut (V) se solvă la rece în hidroxid de potasiu 2 n. și se reprecipită cu acid clorhidric conc. După recristalizări repetate din acid acetic glacial, se obține un produs cristalin alb-gălbui cu P.T. 250°, acidul 2-(para-nitro-fenil)-tiazolil-4-acrilic (V).

B. Sinteza Perkin.

Un amestec de 2-(para-nitro-fenil)-4-formil-tiazol (VIII) 0,8 cc anhidridă acetică, 0,4 g. acetat de potasiu anhidru și o picătură de piridină se încălzește 8 ore pe baie de ulei la 175–180°. Produsul brut se extrage cu hidroxid de potasiu 2n., după răcirea soluției alcaline depune sarea de potasiu a acidului (V). Această sare se solvă în apă fierbinte și, se acidulează cu acid clorhidric 2n. Depune astfel acidul (V) care după recristalizări repetate din acid acetic glacial devine un produs cristalin alb-gălbui cu P.T. 250–251°. Proba amestecului nu dă nici o depresiune cu acidul (V) obținut după metoda anterioară. Randament: 80%.

Analiza elementară $C_{12}H_8O_4N_2S$. Calculat $N\% = 10,14$; găsit = 10,16

Esterul etilic al acidului 2-(para-nitro-fenil)-tiazolil-4-acrilic

A fost obținut în mod analog cu esterul (III). Cristalizează cu o moleculă de alcool etilic. Are P.T. 121°.

Analiza elementară $C_{14}H_{13}O_4N_2S + C_2H_5O$. Calculat $N\% = 8,02$; găsit = 8,06.

2-(para-nitro-fenil)-4-formil-tiazolul (VIII)

1,25 g 2-(para-nitro-fenil)-4-clorometil-tiazol (VII), 2 g urotropină și 15 cc acid acetic 50% se fierb 2 ore, după care i se adaugă un amestec de 6 cc acid clorhidric conc. și 25 cc apă și se continuă fierberea încă 10 minute. După răcirea soluției se filtrează aldehida (VIII) care prin recristalizări repetate din acid acetic 50% și ulterior din apă, devine un produs alb cristalin cu P.T. 165°. Cu dinitrofenil-hidrazina formează o hidrazonă galbenă cu P.T. 240°. Randamentul: 70%.

Analiza elementară $C_{10}H_6O_3N_2S$. Calculat $N\% = 11,96$; găsit = 12,06

Azlactona acidului α -benzoil-amino- β [tiazolil-2(para-nitro-fenil)]-acrilic

0,9 g. aldehidă (VIII), 0,8 g acid hipuric, 0,32 g acetat de sodiu anhidru și 2 cc anhidridă acetică se încălzește treptat pe o baie de glicerină pînă la 170–175°, încălzirea fiind însoțită de o intensă colorare în galben a ames-

cului, fără o topire prealabilă. Ulterior amestecul se mai încălzește cca. o oră pe baie de apă. Precipitatul galben după ce se spală cu puțin alcool și apă caldă se recrystalizează din benzen, are P.T. 240°. Randamentul : 82%.

Analiza elementară $C_{19}H_{11}O_4N_3S$. Calculat N% = 11,13 ; găsit = 11,12

2-(para-amino-fenil)-4-tiazolil-alanina (XI)

0,5g azlactonă (X) se fierbe cu 5 cc anhidridă acetică și soluției fierbinți i se adaugă 0,6 g fosfor roșu și treptat (în timp de 15 minute) sub continuă agitare, 3,3 cc acid iodhidric 56%, continuând fierberea încă 3—4 ore. După filtrare precipitatul rămas pe filtru se spală cu 20 cc alcool și puțină apă și filtratul reunit cu aceste soluții de spălare se concentrează la vid. Rezi-diul se reia de 4-5 ori cu alcool și se duce din nou la sec de fiecare dată, în vid. Ulterior rezidiul se solvă în 10 cc apă fierbinte și după răcirea soluției apoase se extrage cu 10 cc eter etilic. După extracție la soluția apoasă fierbinte, care conține tri-iodhidratul amino-acidului, se adaugă în porțiuni mici carbonat de plumb pulbere pînă la neutralizarea soluției (indicator universal). După filtrarea iodurii de plumb excesul de plumb se îndepăr-tează prin barbotare de hidrogen sulfurat. Soluția se decolorează apoi cu cărbune animal, iar apoi soluția apoasă se concentrează pînă aproape de sec și se tratează cu puțin alcool etilic. Din soluția alcoolică tulbure după cca. 24 ore depune amino-acidul (XI) sub formă de cristale albe, care după filtrare și spălare cu puțin alcool cald are P. T. 253—254°. Amino-acidul (XI) cristalizează cu o moleculă de apă. El dă reacția pozitivă cu ninhi-drină. Este foarte solubil în apă, acizi și alcalii ; este insolubil în solvenți organici.

Tri-iodhidratul care cristalizează și el cu o moleculă de apă este un produs cristalin galben cu P. T. 220°. Randament : 20%.

Analiza elementară la tri-iodhidrat $C_{12}H_{16}O_2N_2SI_3 + H_2O$. Calculat N% = 6,31 ; găsit = 5,86.

Analiza elementară la amino-acid $C_{12}H_{13}O_2N_2S + H_2O$. Calculat N% = 14,94 ; găsit = 15,04.

Azalactona acidului α -acetil-amino- β -[tiazolil-2-(para-nitro-fenil)]-acrilic (XII)

1,17 g aldehydă (VIII), 0,2 g acetat de sodiu, 0,4 g acetil-glicină și 1 g anhidridă acetică se încălzește treptat pe o baie de glicerină pînă cînd după o prealabilă topire începe să se solidifice din nou. Azlactona (XII) se spală cu puțin alcool și apă. Se obține astfel un produs galben cristalin, insolubil în apă și în majoritatea solvenților organici, cu P. T. 235—236°. Randa-ment : 70%.

Acidul 2-(para-nitro-fenil)-tiazolil-4-acrilic (XIII)

1 g azlactonă (XII) se fierbe cu 20 cc acid sulfuric 50% timp de 2-3 ore. Din soluția acidă prin diluare cu apă depune un precipitat închis la culoare. Produsul brut se solvă în hidroxid de potasiu 2n. cu o colorație

roșie; din soluția alcalină după purificare cu cărbune animal și neutralizare cu acid clorhidric conc, depune acidul piruvic (XIII). După recristalizări repetate din acid acetic apos, acidul (XIII) apare ca un produs cristalin de culoare crem, cu P. T. 211—213°. Randament; 60%.

Analiza elementară $C_{12}H_8O_5N_2S$. Calculat N% = 9,58; găsit = 9,27

BIBLIOGRAFIE

1. A. Silberg, I. Simiti, H. Mantsch, „Chem. Ber.” **94**, 2887 (1961).
2. A. Silberg, I. Simiti, H. Mantsch, „Studii și cerc. Chimie (Cluj)” **2** 315, (1961)
3. B. S. Friedeman, H. Sparks, B. Adams, „J. Amer. chem. Soc.” **59**, 2262 (1937).

К ИЗУЧЕНИЮ ТИАЗОЛОВ (III)

Относительно 2-(пара-нитро-фенил)-4-формил-тиазола

(Резюме)

В предыдущих работах [1, 2] изучались определенные свойства некоторых 2-арил-4-формил-тиазола. В настоящей работе продолжается изучение конденсации подобных альдегидов с уксусным ангидридом, с гиппуровой кислотой и с ацетил-глицином.

Таким образом, исходя из 2-фенил-4-формил-тиазола (I), конденсацией Перкина получается 2-фенил-тиазолил-4-акриловая кислота (II), которая была определена своим этиловым эфиром. Бромированием кислоты (II) получается соответствующий дибромдериват (IV), а нитрованием 2-(пара-нитро-фенил)-тиазолил-4-акриловая кислота (V). Кислоту (V) можно получить и другим путем, исходя из 2-(пара-нитро-фенил)-4-хлорометил-тиазола (VII), который вариантом реакции Соммеле переходит с хорошими результатами в 2-(пара-нитро-фенил)-4-формил-тиазол (VIII). Из этого альдегида (VIII) в условиях синтеза Перкина образуется с хорошими результатами кислота (V). Кислота (V) была определена своим этиловым эфиром (IX).

Альдегид (VIII) с гиппуровой кислотой образует азлактон (X), который восстановлением III приводит к тригидрату 2-(пара-амино-фенил)-тиазолил-4-аланина, из которого при помощи углекислого свинца может быть выделена аминокислота (IX). Альдегид (VIII) с ацетил-глицином приводит к азлактону (XII), который после кислого гидролиза образует 2-(пара-нитро-фенил)-тиазолил-4-пировиноградную кислоту.

Некоторые из новых веществ класса тиазолов, описанных выше, представляют, по всей вероятности, и биологический интерес, исследования в этом направлении продолжаются.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES THIAZOLS (III)

Sur l' 2-(para-nitro-phényl)-4-formyl-thiazol

(Résumé)

Dans les notes antérieures 1 et 2 les auteurs ont étudié certaines propriétés des 2-aryl-4-formyl-thiazols. Dans la note présente, suite des précédentes, ils étudient la condensation de tels aldéhydes par l'anhydride acétique, l'acide hippurique et l'acétylglycine.

Partant ainsi du 2-phényl-4-formyl-thiazol (I), on obtient par la condensation Perkin l'acide 2-phényl-thiazolyl-4-acrylique (II), qui a été caractérisé aussi par son ester éthylique (III). Par la bromuration de l'acide (II) on obtient le dibromdérivé correspondant (VI), et par nitration l'acide 2-(para-nitro-phényl)-thiazolyl-4-acrylique (V). L'acide (V) peut être obtenu aussi par une autre voie, en partant du 2-(para-nitro-phényl)-4-chlorméthyl-thiazol (VII), lequel, par une variante de la réaction Soumelet, passe avec de très bons rendements à 2-(para-nitro-phényl)-4-formyl-thiazol (VIII). A partir de cet aldéhyde (VIII) et dans les conditions de la synthèse Perkin, on forme avec de bons rendements l'acide (V). L'acide (V) a été caractérisé par son ester éthylique (IX).

L'aldéhyde (VIII) forme avec l'acide hippurique l'azlactone (X) qui, par réduction avec III mène au tri-iodhydrate de 2-(para-amino-phényl)-thiazolyl-4-alanine, lequel peut, à l'aide du carbonate de plomb, libérer de l'amino-acide (XI). L'aldéhyde (VIII), par l'acétyl-glycine, mène à une azlactone (XII), qui par hydrolise acide forme l'acide 2-(para-nitro-phényl)-thiazolyl-4-piruvique (XIII).

Certaines des nouvelles substances de la classe des thiazols décrits ci-dessus, présentent aussi, selon toute probabilité, un intérêt biologique; des recherches en ce sens sont en cours.

STUDIUL POLAROGRAFIC ASUPRA ACIDULUI SILICO-12 MOLIBDENIC

de

Acad. R. RÎPAN și N. CALU

Continuând studiul nostru polarografic — prin metoda derivată — asupra complexilor din clasa izo- și heteropoliacizilor cu molibden și wolfram [1—5], în această lucrare prezentăm unele rezultate obținute în legătură cu stabilitatea acidului silico-12 molibdenic, în soluții apoase, în funcție de pH și de concentrație.

Acidul silico-12 molibdenic se formează prin acidularea unei soluții de molibdat de sodiu (între pH 1—2) în prezența acidului silicic, iar viteza de formare este cu atât mai mică cu cât este mai mare gradul de condensare al acidului silicic [6—8].

Structura cristalină a acidului silico-12 molibdenic a fost determinată prin studii cu raze X [9, 10], formula moleculară fiind $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$.

Cu toate că structura acidului silico-12 molibdenic — în stare solidă — a fost determinată, studiile pe soluțiile apoase ale acestui heteropoliacid indică fenomene complexe, obținându-se rezultate controversate. Acidul silico-12 molibdenic poate exista, în soluții apoase, în două forme izomere [11] — formele α și β care diferă între ele prin aranjarea diferită a celor 12 octaedre MoO_6 în jurul tetraedrului SiO_4 . Forma α este cea obișnuită, comună, iar forma β trece ireversibil în forma obișnuită, după o perioadă de mai multe ore.

Stabilitatea acidului silico-12 molibdenic în soluții apoase este influențată, în special, de pH-ul și de concentrația soluției. Astfel, la creșterea pH-ului soluției — după o anumită valoare — acidul silico-12 molibdenic începe să se descompună, când se obțin produși intermediari de descompunere (cu un raport mai mic decât 12 Mo : 1 Si), iar final anionii silicat și molibdat.

Determinările noastre polarografice s-au făcut pe soluții de acid silico-12 molibdenic, forma obișnuită (forma α).

A. COMPORTAREA POLAROGRAFICĂ A ACIDULUI SILICO-12 MOLIBDENIC

În fig. 1 se prezintă o polarogramă înregistrată, prin metoda derivată, pe o soluție de acid silico-12 molibdenic cu concentrația 10^{-1} M în MoO_3 — polarograma s-a înregistrat pînă la potențialele la care predomină descărcarea ionilor H^+ .¹

În tabelul 1 sînt trecute datele caracteristice undelor polarografice prezentate de acidul silico-12 molibdenic (fig. 1). Potențialele sînt date în raport cu electrodul saturat de calomel.

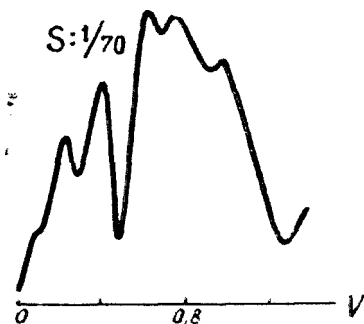


Fig. 1. Polarograma înregistrată pe o soluție de acid silico-12 molibdenic, cu conc. 10^{-1} M în MoO_3 , folosind ca soluție de bază $\text{NaNO}_3 \sim \text{N}$.

Tabelul 1

Datele caracteristice undelor polarografice prezentate de acidul silico-12 molibdenic. Concentrația 10^{-1} M în MoO_3 .

Heteropoliacidul	$E_{1/2}$ (V)	H (mm)
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ aq	-0,09	16
	-0,22	28
	-0,38	18
	-0,60	54
	-0,74	6
	-0,91	5

Caracteristicile undelor polarografice prezentate de acidul silico-12 molibdenic ($E_{1/2}$ și înălțimea) au fost examinate în funcție de concentrația soluției. Astfel, în fig. 2, se arată variația înălțimilor undelor polarografice în funcție de concentrația soluției în acid silico-12 molibdenic — între concentrațiile $0,5 - 1,5 \cdot 10^{-2}$ g MoO_3/ml .

Din cele prezentate mai sus se trage concluzia că primele două unde polarografice ale acidului silico-12 molibdenic (la conc. 10^{-1} M în MoO_3), în bună parte suprapuse, cu $E_{1/2} = 0,09$ V și $-0,22$ V, sînt caracteristice acestui compus — intensitatea curenților lor de difuziune fiind proporțională cu concentrația.

Pe baza rezultatelor experimentale și în acord cu datele din literatură [12-14], considerăm că undele polarografice caracteristice acidului silico-12 molibdenic (cu $E_{1/2} = 0,09$ V și $-0,22$ V) corespund unui proces de reducere al molibdenului hexavalent, din anionul respectiv, la molibden pentavalent. La potențiale mai negative (ex. $-0,60$ V) reducerea depășește treapta molibden pentavalent ajungînd pînă la molibden trivalent, iar la $\sim -0,95$ V predomină descărcarea ionilor H^+ .

¹ Modul de lucru a fost expus în lucrarea „Studiul izopoliwolframților prin metoda polarografică derivată” [1].

Menționăm că la electrolyza unei soluții de acid silico-12 molibdenic (conc. 10^{-1} M în MoO_3), cu un catod staționar de mercur, de mărimea unei picături, se observă la $E_c \sim -0,95$ V (față de electrodul saturat de calomel) degajarea bulelor de gaz (H_2).

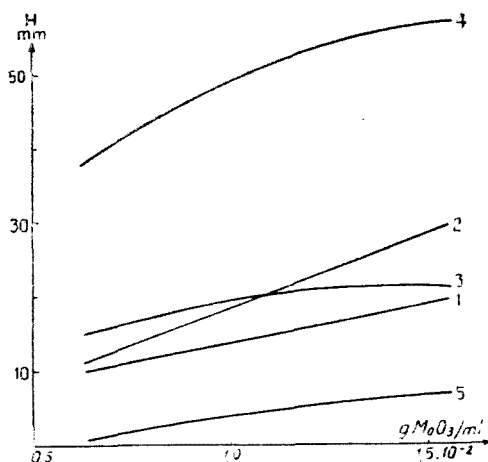


Fig. 2. Variația înălțimilor undelor polarografice prezentate de acidul silico-12 molibdenic, în funcție de concentrația soluției ($0,5 - 1,5 \cdot 10^{-2}$ g MoO_3 /ml).

1.	pentru unda polarografică cu	$E_{1/2} = 0,09$ V
2.	" "	" - 0,22 V
3.	" "	" - 0,38 V
4.	" "	" - 0,60 V
5.	" "	" - 0,74 V

B. MODIFICAREA STRUCTURII ANIONULUI ACIDULUI SILICO-12 MOLIBDENIC ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI

În fig. 3 sînt prezentate polarogramele înregistrate pe soluții de acid silico-12 molibdenic de concentrațiile : 10^{-1} , 10^{-2} și 10^{-3} M în MoO_3 , iar în tabelul 2 sînt trecute datele caracteristice undelor polarografice respective.

Se constată că pe soluțiile de acid silico-12 molibdenic de concentrații mult diferite ($10^{-1} - 10^{-3}$ M în MoO_3) se înregistrează polarograme diferite — cu unde polarografice a căror potențial de semiundă și înălțime variază considerabil. Nici chiar undele polarografice caracteristice acidului silico-12 molibdenic (cu $E_{1/2} = 0,09$ și $-0,22$ V), obținute la concentrații $\sim 10^{-1}$ M în MoO_3 , nu se reproduc în mod corespunzător la celelalte concentrații (10^{-2} și 10^{-3} M în MoO_3).

Considerăm că aceste modificări survenite în procesul de reducere al acidului silico-12 molibdenic, în soluții de concentrații mult diferite, se datoresc în special variației structurii interne a anionului acestui heteropoliacid — variații ce au loc o dată cu scăderea concentrației soluției.

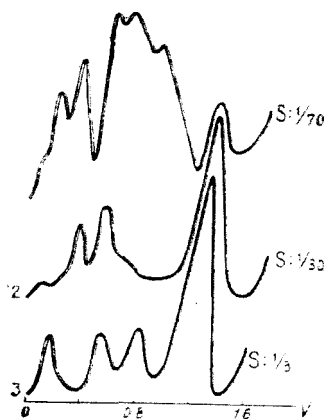


Fig. 3. Polarograme obținute cu soluții de acid silico-12 molibdenic de diferite concentrații:

1. 10^{-1} M în MoO_3
2. 10^{-2} M „ „
3. 10^{-3} M „ „

Tabelu 2

Datele caracteristice undelor polarografice înregistrate pe soluții de acid silico-12 molibdenic de diferite concentrații. Înălțimea undelor polarografice s-a calculat pentru $S = 1/3$

Heteropoliacidul	Conc. (MoO_3)	$E_{1/2}$ (V)	H (mm)
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ aq	10^{-1} M	-0,09	372,8
		-0,22	652,4
		-0,38	419,4
		-0,60	1258,2
		-0,74	139,8
		-0,91	116,5
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ aq	10^{-2} M	-0,10	50
		-0,38	240
		-0,54	180
		-1,38	670
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ aq	10^{-3} M	-0,14	23
		-0,54	23
		-0,83	17
		-1,24	94

C. MODIFICAREA STRUCTURII ANIONULUI ACIDULUI SILICO-12 MOLIBDENIC ÎN FUNCȚIE DE pH-UL SOLUȚIEI

În fig. 4 sînt prezentate curbele potențimetrice obținute la titrarea acidului silico-12 molibdenic cu hidroxid de sodiu, în absența și în prezența $\text{NaNO}_3 \sim \text{N}$ (folosit ca soluție de bază în determinările polarografice).

Pe curbele de titrare potențimetrică, trecute în fig. 4, se înregistrează un salt de pH la raportul 4,4 $\text{NaOH} : \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ aq.

În fig. 5 și 6 sînt prezentate polarogramele înregistrate în procesul de neutralizare și descompunere a acidului silico-12 molibdenic sub acțiunea hidroxidului de sodiu, la concentrația 10^{-1} M în MoO_3 .

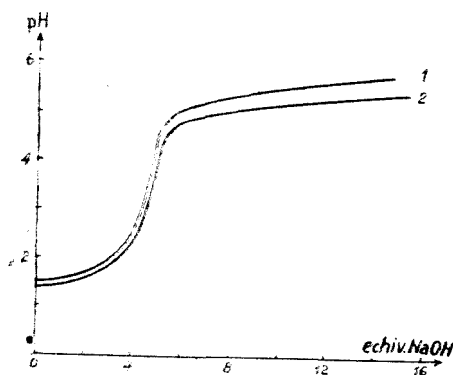


Fig. 4. Curbele potențimetrice obținute la titrarea acidului silico-12 molibdenic (conc. 10^{-1} M în MoO_3) cu hidroxid de sodiu:

1. în absența $\text{NaNO}_3 \sim \text{N}$
2. în prezența $\text{NaNO}_3 \sim \text{N}$

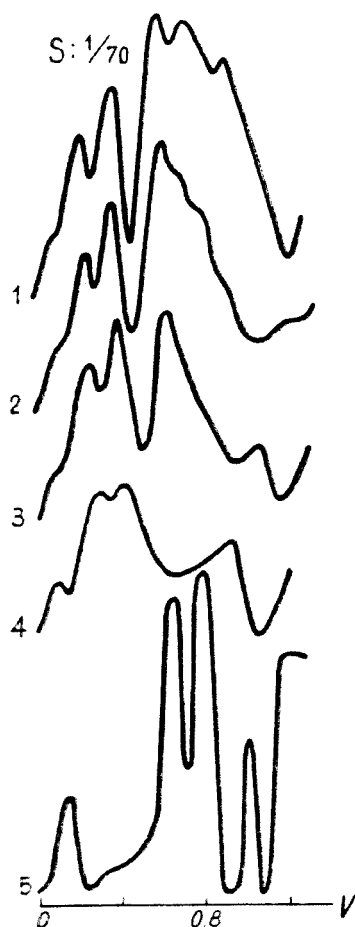


Fig. 5. Polarograme înregistrate în procesul de neutralizare și descompunere al acidului silico-12 molibdenic (conc. $10^{-1} M$ în MoO_3) cu hidroxid de sodiu :

1. $H_4SiMo_{12}O_{46}aq$ (pH 1,27)
2. „ + NaOH (pH 1,41)
3. „ + 2NaOH (pH 1,58)
4. „ + 3NaOH (pH 1,84)
5. „ + 4NaOH (pH 2,48)

Din analiza polarogramelor trecute în fig. 5 și 6 și în special a undelor polarografice caracteristice acidului silico-12 molibdenic (cu $E_{1,2} = 0,09$ și $-0,22 V$), se desprind următoarele :

— Undele polarografice caracteristice acidului silico-12 molibdenic rămân constante, în procesul neutralizării, pînă la adăugarea celui de al patrulea echivalent de hidroxid de sodiu, după care se modifică și se micșorează considerabil. Aceasta arată că după neutralizarea acidului silico-12 molibdenic (pH=2,5), la concentrația $10^{-1} M$ în MoO_3 , în anionul

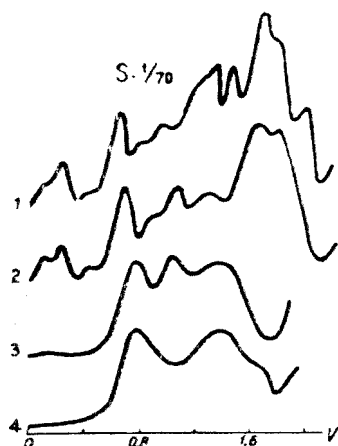


Fig. 6. Polarograme înregistrate în procesul de neutralizare și descompunere al acidului silico-12 molibdenic (conc. $10^{-1} M$ în MoO_3) cu hidroxid de sodiu :

1. $H_4SiMo_{12}O_{46}aq$ + 6NaOH (pH 4,64)
2. „ + 8NaOH (pH 4,90)
3. „ + 12NaOH (pH 5,17)
4. $Mo_7O_{24}^{4-}aq$ sau $HMo_6O_{21}^{5-}aq$ (pH $\sim 5,0$): (ionul paramolibdenic)

complex respectiv încep modificările structurale. În continuare, la creșterea pH-ului soluției, echilibrele se deplasează către produși intermediari de descompunere, cu un raport mai mic decît 12 Mo : 1 Si.

— Pe polarograma înregistrată între zece și doisprezece echivalenți de hidroxid de sodiu (pH 5,0 – 5,2) apare unda polarografică caracteris-

tică ionului paramolibdenic (cu $E_{1,2} - 0,76$ V), ceea ce arată că în aceste condiții echilibrele se deplasează către produșii intermediari asemănători paramolibdaților. La o nouă creștere a pH-ului soluției are loc o degradare progresivă a acestor compuși intermediari, iar final se obțin anionii silicat și molibdat.

CONCLUZII

S-a studiat prin metoda polarografică derivată acidul silico-12 molibdenic, stabilindu-se că primele sale două unde polarografice îi sînt caracteristice — în care intensitatea curentului de difuziune este proporțională cu concentrația. Aceste două unde polarografice caracteristice, cu $E_{1,2} - 0,09$ V și $-0,22$ V la conc. 10^{-1} M în MoO_3 , corespund reducerii molibdenului hexavalent, din anionul acidului silico-12 molibdenic, la molibden penta-valent.

Pe baza determinărilor polarografice s-a stabilit că o dată cu scăderea concentrației soluției în acid silico-12 molibdenic, între concentrațiile $10^{-1} - 10^{-3}$ M în MoO_3 , în anionul complex respectiv au loc modificări structurale.

Pe baza comportării undelor polarografice caracteristice, în procesul de neutralizare și descompunere al acidului silico-12 molibdenic (conc. 10^{-1} M în MoO_3) cu hidroxid de sodiu, s-a tras concluzia că după neutralizarea acidului silico-12 molibdenic (pH $\sim 2,5$) în anionul complex respectiv au loc modificări structurale. Astfel, după cel de-al patrulea echivalent de hidroxid de sodiu, echilibrele se deplasează către compușii intermediari (cu un raport mai mic decît $12\text{Mo} : 1\text{Si}$), printre care la pH $\sim 4 - 5$, predomină compușii asemănători paramolibdaților.

În continuare, la creșterea pH-ului soluției are loc o degradare progresivă a acestor compuși intermediari, iar final se obțin anionii silicat și molibdat.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie” (Cluj), **11**, 7 (1960).
2. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie” (Cluj), **11**, 21 (1960).
3. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie” (Cluj), **11**, 207 (1960).
4. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie” (Cluj), **11**, 221 (1960).
5. R. Ripan și N. Calu, „Studia Univ. Babeș-Bolyai”, *Chemia*, **1961**, 45.
6. G. B. Alexander, „J. Amer. Chem. Soc.”, **75**, 2887 (1953).
7. M. Jean, „Chim. anal.”, **37**, 125 (1955).
8. M. M. Pirotko și A. Schmidt, „Izvest. Akad. Nauk SSSR” **4**, 607 (1953).
9. J. W. Illingworth și J. F. Kegg, „J. Chem. Soc.”, **1**, 575 (1935).
10. A. A. Babah-Zahreapin, „Uspehi himii”, **25**, 1373 (1956).
11. I. D. H. Strickland, „J. Amer. Chem. Soc.” **74**, 862 (1952).
12. R. Holtje și R. Geyer, „Z. anorg. allg. Chem.”, **246**, 258 (1941); C. 1941, II, 725.
13. I. P. Gohstein, „Trudî Komisii po analiticeskoi himii, Izvest. Ak. Nauk SSSR”, 1949, vol II. (V), p. 54.
14. L. Guibe și P. Souchay, „J. Chim. Physique et Physico-chim. Biol.”, **54**, 684. (1957).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИЛИКО-12 МОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Силико-12 молибденовая кислота восстанавливается на капающем ртутном катоде, представляя несколько полярмографических волн, из которых первые две волны, с $E_{1/2} = -0,09$ В и $-0,22$ В при конц. 10^{-1} м в MoO_3 , характерны для нее и в которых сила диффузионного тока пропорциональна концентрации.

Полярмографические волны, присущие силико-12 молибденовой кислоте, большей частью совмещенные, соответствуют восстановлению шестивалентного молибдена из соответствующего аниона в пятивалентный молибден. При более отрицательных потенциалах (напр. $-0,60$ В) восстановление превышает ступень пятивалентного молибдена, доходя до трехвалентного молибдена, а при $\sim -0,95$ В преобладает разряжение ионов H^+ .

На основе изменений, возникших в процессе восстановления силико-12 молибденовой кислоты (изменения, отмеченные записью различных полярмограмм) в растворах очень различных концентраций (между конц. 10^{-1} — 10^{-3} М в MoO_3), выводится заключение, что одновременно с понижением концентрации раствора в соответствующем комплексном анионе имеют место структурные изменения.

На основе поведения характерных полярмографических волн в процессе нейтрализации и разложения силико-12 молибденовой кислоты (конц. 10^{-1} М в MoO_3) водной окисью натрия выводится заключение, что после нейтрализации силико-12 молибденовой кислоты ($\text{pH} \sim 2,5$) в соответствующем комплексном анионе имеют место структурные изменения. Таким образом, после четвертого эквивалента водной окиси натрия равновесия перемещаются к промежуточным составам (с соотношением меньше, чем $12 \text{ Mo} : \text{Si}$), из которых при $\text{pH} \sim 5$ преобладают вещества, схожие с парамолибдатами.

В дальнейшем, при возрастании pH раствора имеет место прогрессивная деградация этих промежуточных составов, а в конце получаются анионы силикат и молибдат.

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE L'ACIDE SILICO-12 MOLYBDÉNIQUE

(Résumé)

L'acide silico-12 molybdénique se réduit sur la cathode égottoir de mercure en présentant plusieurs ondes polarographiques, dont les deux premières, avec $E_{1/2} = 0,09$ V et $-0,22$ V à la concentration 10^{-1} M dans MoO_3 , lui sont caractéristiques. L'intensité du courant de diffusion y est proportionnelle à la concentration.

Les ondes polarographiques caractéristiques de l'acide silico-12 molybdénique, en grande partie superposées, correspondent à la réduction du molybdène hexavalent, de l'anion respectif, au molybdène pentavalent. Aux potentiels plus négatifs (par ex. $-0,60$ V) la réduction dépasse le niveau molybdène pentavalent, parvenant jusqu'au molybdène trivalent, et à $\sim -0,95$ V la décharge des ions H^+ prédomine.

Sur la base des modifications survenues dans le processus de réduction de l'acide silico-12 molybdénique (modifications reflétées par l'enregistrement de polarogrammes différents) dans des solutions de concentrations très différentes (entre 10^{-1} et 10^{-3} M dans MoO_3), on dégage la conclusion que, simultanément à la baisse de concentrations de la solution dans l'anion complexe respectif, il se produit des modifications structurales.

Du comportement des ondes polarographiques caractéristiques dans le processus de neutralisations et de décomposition de l'acide silico-12-molybdénique (concentr. 10^{-1} M dans MoO_3) par l'hydroxyde de sodium, on tire la conclusion que, après la neutralisation de l'acide silico-12 molybdénique ($\text{pH} \sim 2,5$) dans l'anion complexe respectif, il se produit des modifications structurales. Ainsi, après le quatrième équivalent d'hydroxyde de sodium, les équilibres se déplacent vers les composés intermédiaires (avec un rapport inférieur à $12 \text{ Mo} : 1 \text{ Si}$), parmi lesquels, à $\text{pH} \sim 5$, prédominent les composés analogues aux paramoлибдаты.

Il se produit ensuite pour l'accroissement de pH de la solution, une dégradation progressive de ces composés intermédiaires, et finalement on obtient les anions silicate et molybdate.

STUDIU POLAROGRAFIC ASUPRA ACIDULUI FOSFO-12 MOLIBDENIC

de

Acad. R. RIPAN și V. CALU

În această lucrare se prezintă unele rezultate obținute, prin metoda polarografică derivată [1—5], asupra stabilității acidului fosfo-12 molibdenic (în soluții apoase) în funcție de pH-ul și de concentrația soluției.

Acidul fosfo-12 molibdenic se formează prin acidularea unei soluții de molibdat de sodiu (între pH 1—2) în prezența anionului fosfat — de exemplu în prezența unui fosfat alcalin.

Structura cristalină a acidului fosfo-12 molibdenic a fost determinată prin studii cu raze X [6, 7], formula moleculară fiind $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$.

Stabilitatea acidului fosfo-12 molibdenic în soluții apoase este influențată, în special, de pH-ul și concentrația soluției. Astfel la creșterea pH-ului soluției — după o anumită valoare — acidul fosfo-12 molibdenic începe să se degradeze, obținându-se produși intermediari din seria 11 și $2^{1/2}$, iar final anionii fosfat și molibdat [8, 9].

A. COMPORTAREA POLAROGRAFICĂ A ACIDULUI FOSFO-12 MOLIBDENIC

În fig. 1 se prezintă o polarogramă înregistrată, prin metoda derivată, pe o soluție de acid fosfo-12 molibdenic cu concentrația 10^{-4} M în MoO_3 —

Tabelul 1

Datele caracteristice undelor polarografice prezentate de acidul
fosfo-12 molibdenic. Concentrația 10^{-4} M în MoO_3 .

Heteropoliacidul	$E_{1/2}$ (V)	H (mm)
$H_3PMo_{12}O_{40}$ aq.	-0,12	38
	-0,29	19
	-0,58	42
	-0,76	8
	-1,06	31

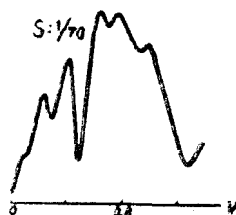


Fig. 1. Polarograma înregistrată pe o soluție de acid fosfo-12 molibdenic, cu conc. 10^{-4} M în MoO_3 , folosind ca soluție de bază $NaNO_3 \sim N$.

polarograma s-a înregistrat pînă la potențialele la care predomină descărcarea ionilor H^+ .¹

În tabelul 1 sînt trecute datele caracteristice undelor polarografice prezentate de acidul fosfo-12 molibdenic (fig. 1). Potențialele sînt date în raport cu electrodul saturat de calomel.

În fig. 2 se arată variația înălțimilor undelor polarografice în funcție de concentrația soluției în acid fosfo-12 molibdenic — între concentrațiile $0,5 - 1,5 \cdot 10^{-2}$ g MoO_3 /ml.

Din curbele prezentate în fig. 2 se constată că pentru prima undă polarografică (cît și pentru a cincea, care corespunde descărcării ionilor H^+)

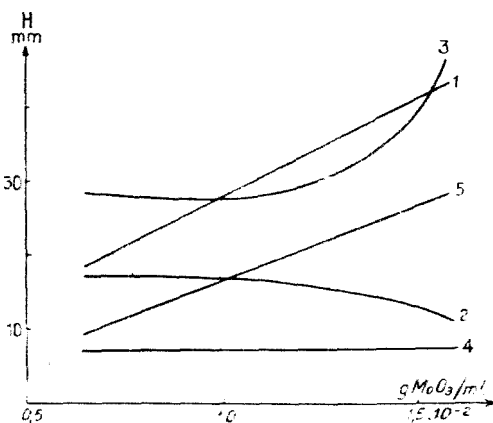


Fig. 2. Variația înălțimilor undelor polarografice prezentate de acidul fosfo-12 molibdenic, în funcție de concentrația soluției ($0,5 - 1,5 \cdot 10^{-2}$ g MoO_3 /ml).

- | | |
|----|---|
| 1. | pentru unda polarografică cu $E_{1/2} = 0,12$ V |
| 2. | „ „ „ „ „ „ - 0,29 V |
| 3. | „ „ „ „ „ „ - 0,58 V |
| 4. | „ „ „ „ „ „ - 0,76 V |
| 5. | „ „ „ „ „ „ - 1,06 V |

intensitatea curentului de difuziune este proporțională cu concentrația soluției în acid fosfo-12 molibdenic. Astfel, se trage concluzia că prima undă polarografică, cu $E_{1/2} = 0,12$ V, este caracteristică anionului acidului fosfo-12 molibdenic (conc. 10^{-1} M în MoO_3).

Ca și în cazul acidului silico-12 molibdenic, unda polarografică caracteristică acidului fosfo-12 molibdenic (cu $E_{1/2} = -0,12$ V) corespunde unui proces de reducere al molibdenului hexavalent, din anionul respectiv, la molibden pentavalent. La potențiale mai negative (de exemplu $-0,60$ V) reducerea depășește treapta molibden pentavalent ajungînd pînă la molibden trivalent, iar la $\sim -0,95$ V predomină descărcarea ionilor H^+ .

Menționăm că la electroliza unei soluții de acid fosfo-12 molibdenic (conc. $\sim 10^{-1}$ M în MoO_3), cu un catod staționar de mercur, de mărimea unei picături, se observă la $E_c \sim 0,95$ V (față de electrodul saturat de calomel) degajarea bulilor de gaz (H_2).

B. MODIFICAREA STRUCTURII ANIONULUI ACIDULUI FOSFO-12 MOLIBDENIC ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI

În fig. 3 sînt prezentate cîteva polarograme înregistrate pe soluții de acid fosfo-12 molibdenic de diferite concentrații (între concentrațiile $10^{-1} - 10^{-3}$ M în MoO_3).

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

În tabelul 2 sînt trecute datele caracteristice undelor polarografice obținute pe soluțiile de acid fosfo-12 molibdenic de diferite concentrații (fig. 3).

Se constată că pe soluțiile de acid fosfo-12 molibdenic de concentrații

Tabelul 2

Datele caracteristice undelor polarografice înregistrate pe soluții de acid fosfo-12 molibdenic de diferite concentrații. Înălțimea undelor polarografice s-a calculat pentru $S = 1/2$

Heteropoliacidul	Conc. (MoO ₃)	E _{1/2} (V)	H (mm)
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ aq	10 ⁻¹ M	-0,12	1330
		-0,29	665
		-0,58	1470
		-0,76	280
		-1,06	1085
	10 ⁻² M	-0,08	30
		-0,36	290
		-0,49	100
		-0,65	150
		-1,08	140
		-1,26	160
	10 ⁻³ M	-0,15	27
		-0,54	35
		-0,83	9
		-1,10	15

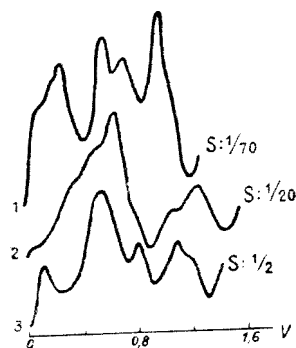


Fig. 3. Polarograme obținute cu soluții de acid fosfo-12 molibdenic de diferite concentrații:

1. 10⁻¹M în MoO₃
2. 10⁻²M „ „
3. 10⁻³M „ „

mult diferite (10⁻¹ – 10⁻³M în MoO₃), se înregistrează polarograme diferite — cu unde polarografice a căror potențial de semiundă și înălțime prezintă variații importante.

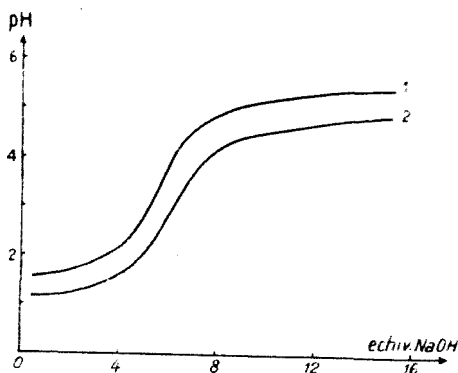


Fig. 4. Curbele potențiometrice obținute la titrarea acidului fosfo-12 molibdenic (conc. 10⁻¹M în MoO₃) cu hidroxid de sodiu:

1. în absența NaNO₃ ~ N
2. în prezența NaNO₃ ~ N

Considerăm că aceste modificări survenite în procesul de reducere al acidului fosfo-12 molibdenic, în soluții de concentrații mult diferite, se datoresc în special variației structurii interne a anionului acestui heteropoliacid — variații ce au loc o dată cu scăderea concentrației soluției.

C. MODIFICAREA STRUCTURII ANIONULUI ACIDULUI FOSFO-12 MOLIBDENIC ÎN FUNCȚIE DE pH-UL SOLUȚIEI

În fig. 4 sînt prezentate curbele potențiometrice obținute la titrarea acidului fosfo-12 molibdenic cu hidroxid de sodiu, în absența și

în prezența $\text{NaNO}_3 \sim \text{N}$ (folosit ca soluție de bază în determinările polarografice).

Pe curbele de titrare potențiometrică, trecute în fig. 4, se înregistrează un salt de pH la raportul 5 $\text{NaOH} : \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{aq}$. În același timp se constată că în prezența $\text{NaNO}_3 \sim \text{N}$, pH-ul soluției se micșorează și punctul

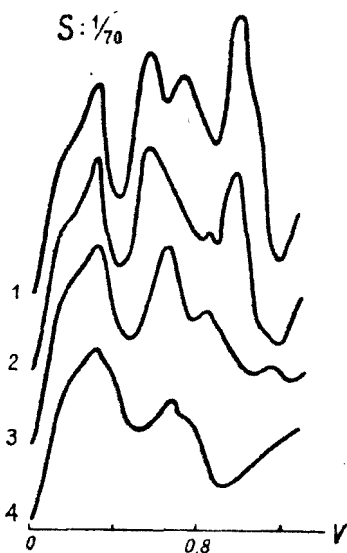


Fig. 5. Polarogramme înregistrate în procesul de neutralizare și descompunere al acidului fosfo-12 molibdenic (conc. 10^{-1}M în MoO_3) cu hidroxid de sodiu.

1. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \text{ aq.}$
2. „ — NaOH
3. „ — 2 NaOH
4. „ — 3 NaOH

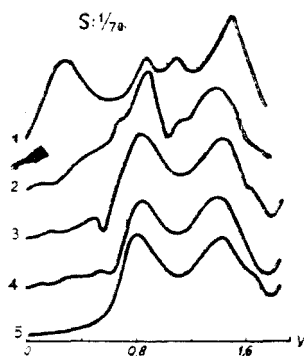


Fig. 6. Polarogramme înregistrate în procesul de neutralizare și descompunere al acidului fosfo-12 molibdenic (conc. 10^{-1}M în MoO_3) cu hidroxid de sodiu.

1. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \text{ aq.} + 4 \text{ NaOH}$
2. „ „ + 6 NaOH
3. „ „ + 8 NaOH
4. „ „ + 12 NaOH
5. $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \text{ aq.}$ sau $\text{HMo}_6\text{O}_{21}^{5-} \text{ aq.}$ (ionul paramolibdenic)

de echivalență este puțin deplasat către valori mai mari de hidroxid de sodiu.

În fig. 5 și 6 sînt prezentate polarogrammele înregistrate în procesul de neutralizare și descompunere al acidului fosfo-12 molibdenic (conc. 10^{-1}M în MoO_3) sub acțiunea hidroxidului de sodiu.

Din analiza polarogramelor trecute în fig. 5 și 6 și în special a uneia polarografică caracteristică acidului fosfo-12 molibdenic (cu $E_{1/2} = 0,12 \text{ V}$), se desprind următoarele :

— Unda polarografică caracteristică acidului fosfo-12 molibdenic, se micșorează puțin pînă la adăugarea a trei echivalenți de hidroxid de sodiu după care se modifică și se micșorează rapid. Aceasta arată că acidul fosfo-12 molibdenic începe să se descompună rapid în special după neutralizare

(pH \sim 1,9) — cînd se obțin produșii intermediari cu un raport mai mic decît 12 Mo : 1P. În urma acestor modificări structurale se eliberează ioni H^+ , fenomen ce explică de ce saltul de pH de pe curba de titrare potențiometrică a acidului fosfo-12 molibdenic este situat la o valoare mai mare de hidroxid de sodiu, decît cea corespunzătoare bazicității heteropoliacidului.

— Pe polarogramele înregistrate între opt și doisprezece echivalenți de hidroxid de sodiu (pH 4—5), apare undă polarografică caracteristică ionului paramolibdenic (cu $E_{1/2} = 0,76$ V), ceea ce arată că în aceste condiții echilibrele se deplasează către produșii intermediari asemănători paramolibdaților.

În continuare, la creșterea pH-ului soluției are loc o degradare progresivă a acestor compuși intermediari, iar final se obțin anionii fosfat și molibdat.

CONCLUZII

S-a studiat prin metoda polarografică derivată acidul fosfo-12 molibdenic, stabilindu-se că prima sa undă polarografică, cu $E_{1/2} = 0,12$ V la conc. 10^{-4} M în MoO_3 , îi este caracteristică — în care intensitatea curentului de difuziune este proporțională cu concentrația.

Pe baza determinărilor polarografice s-a stabilit că o dată cu scăderea concentrației soluției în acid fosfo-12 molibdenic ($10^{-1} - 10^{-3}$ în MoO_3) în anionul complex respectiv au loc modificări structurale.

Pe baza comportării undei polarografice caracteristice, în procesul de neutralizare și descompunere al acidului fosfo-12 molibdenic (conc. 10^{-4} M în MoO_3) cu hidroxid de sodiu, s-a stabilit că după aproximativ trei echivalenți de hidroxid de sodiu (pH \sim 1,9) acidul fosfo-12 molibdenic se descompune rapid — în urma acestor modificări structurale eliberîndu-se ioni H^+ .

De asemenea s-a stabilit că printre compușii intermediari de descompunere ai acidului fosfo-12 molibdenic, la pH 4—5, predomină compușii asemănători paramolibdaților. În continuare, la creșterea pH-ului soluției are loc o degradare progresivă a acestor compuși intermediari, iar final se obțin anionii fosfat și molibdat.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie” (Cluj) **11**, 7 (1960).
2. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie” (Cluj) **11**, 21 (1960).
3. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie” (Cluj) **11**, 207 (1960).
4. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, „Studii și cercet. chimie” (Cluj) **11**, 221 (1960).
5. R. Ripan și N. Calu, „Studia Univ. Babeș-Bolyai” Chemia, **1961**, 45.
6. J. W. Illingworth și J. P. Keggan, „J. Chem. Soc.”, **1**, 575 (1935).
7. A. A. Babah-Zahrapin, „Uspehi himii”, **25**, 1373 (1956).
8. P. Souchay și J. Faucherre, „Bull. Soc. Chim. France (M)”, **355** (1951).
9. M. Jean, „Chim. anal.”, **37**, 125 (1955).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОСФОРНО-12 МОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Фосфорно-12 молибденовая кислота восстанавливается на катодном ртутном катоде, представляя несколько полярмографических волн, из которых первая волна (с $E_{1/2} = -0,12$ В при концентрации 10^{-1} м в MoO_3) ей характерна, и где сила диффузионного тока пропорциональна концентрации раствора в фосфорно-12 молибденовой кислоте.

Полярмографическая волна, присущая фосфорно-12 молибденовой кислоте, соответствует восстановлению шестивалентного молибдена из соответствующего аниона в пятивалентный молибден. При более отрицательных потенциалах (напр. $-0,60$ В) восстановление имеет место до трехвалентного молибдена, а при $\sim -0,95$ В преобладает разряжение ионов H^+ .

На основе изменений, возникших в процессе восстановления фосфорно-12 молибденовой кислоты в растворах очень различных концентраций (между конц. $10^{-1} - 10^{-3}$ м в MoO_3), выводится заключение, что одновременно с понижением концентрации раствора в соответствующем комплексном анионе имеют место структурные изменения.

На основе поведения характерной полярмографической волны в процессе нейтрализации и разложения фосфорно-12 молибденовой кислоты (конц. 10^{-1} м в MoO_3) водной окисью натрия выводится заключение, что после приблизительно трех эквивалентов водной окиси натрия (рН $\sim 1,9$) фосфорно-12 молибденовая кислота быстро разлагается. Вследствие этих структурных изменений выделяются ионы H^+ : явление, объясняющее, почему скачок рН на потенциометрической кривой титрования фосфорно-12 молибденовой кислоты расположен при более высоком значении водной окиси натрия, чем соответствующее значение основности гетерополикислоты.

На записанных полярмограммах между 8 и 12 эквивалентами водной окиси натрия (рН $\sim 4-5$) появляется полярмографическая волна, присущая парамолибденовому иону (с $E_{1/2} = -0,76$ В), что показывает, что в этих условиях равновесия перемещаются к промежуточным составам, схожим с парамолибдатам.

В дальнейшем, при возрастании рН раствора имеет место прогрессивная деградация этих промежуточных составов, а в конце получаются анионы фосфат и молибдат.

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE L'ACIDE PHOSPHO-12 MOLYBDÉNIQUE

(Résumé)

L'acide phospho-12 molybdénique se réduit sur la cathode égottoir de mercure en présentant plusieurs ondes polarographiques, dont la première (avec $E_{1/2} = -0,12$ V à la concentration de 10^{-1} M dans MoO_3) lui est caractéristique et où l'intensité du courant de diffusion est proportionnelle à la concentration de la solution en acide phospho-12 molybdénique.

L'onde polarographique caractéristique de l'acide phospho-12 molybdénique correspond à la réduction du molybdène hexavalent, de l'anion respectif au molybdène pentavalent. Aux potentiels plus négatifs (par ex. $-0,60$ V) la réduction s'effectue jusqu'au molybdène trivalent, et à $\sim -0,95$ V prédomine la décharge des ions H^+ .

Sur la base des modifications survenues dans le processus de réduction de l'acide phospho-12 molybdénique dans des solutions de concentrations très différentes (entre 10^{-1} et 10^{-3} M dans MoO_3), les auteurs tirent la conclusion qu'en même temps que diminue la concentration de la solution dans l'anion complexe respectif, se produisent des modifications structurales.

Sur la base du comportement de l'onde polarographique caractéristique dans le processus de neutralisation et de décomposition de l'acide phospho-12 molybdénique (conc. 10^{-1} M dans MoO_3) par l'hydroxyde de sodium, on tire la conclusion qu'après environ trois équivalents d'hydroxyde de sodium (рН $\sim 1,9$) l'acide phospho-12 molybdénique se décompose rapidement. A la suite de ces modifications structurales, des ions H^+ sont libérés, phénomène qui explique pourquoi la brusque dénivellation de рН sur la courbe de titrage potentiométrique de l'acide

phospho-12 molybdénique est située à une valeur plus grande d'hydroxyde de sodium que celle qui correspond à la basicité de l'hétéropolyacide.

Sur les polarogrammes enregistrés, entre huit et douze équivalents d'hydroxyde de sodium ($\text{pH} \sim 4-5$) apparaît l'onde polarographique caractéristique de l'ion paramolybdénique (avec $E_{1/2} = 0,76 \text{ V}$), ce qui montre que dans ces conditions les équilibres se déplacent vers les produits intermédiaires analogues aux paramolybdates.

En outre, avec l'augmentation du pH de la solution, se produit une dégradation progressive de ces composés intermédiaires, et, finalement, on obtient les anions phosphate et molybdate

O NOUĂ METODĂ PENRU DOZAREA POLARIMETRICĂ A IONILOR OPTIC INACTIVI (II)

Dozarea Cd^{2+} și Zn^{2+}

de

C. LITEANU și M. COSMA

Într-o lucrare anterioară [1] am descris o nouă metodă pentru dozarea ionilor optic inactivi. La baza acestei metode pot sta următoarele reacții generale :



A = substanța de analizat ; R_a = reactivul optic activ (cation, anion, sau un agent complexogen — chelatizant sau nu) ; C_a = compus optic activ, solubil sau greu solubil, deci o sare ori un complex chelatic sau nu ; R_i = anion optic inactiv simplu sau ce poate funcționa și ca agent chelatizant ; C_i = anion sau cation optic inactiv ; R'_a = cation sau anion optic activ ; D_a = compus greu solubil optic activ.

În cazul în care se obține un precipitat (D_a și C_a), acesta se filtrează, se spală de excesul de R_a sau de R'_a , apoi se dizolvă și, după aducerea la balon cotat, se polarimetrează. Precipitatul se poate izola și prin extracție, evident cu condiția să nu se extragă și din excesul de reactiv optic activ (R_a , respectiv R'_a).

În cazul în care se obține un compus solubil optic activ (reacția 1), acesta trebuie izolat prin extracție și după aducerea la balon cotat se polarimetrează. Solventul se alege astfel încît să nu aibă nici o influență asupra puterii rotatorii a compusului optic activ obținut.

Metoda are evident un caracter de mare generalitate. Este de o execuție simplă și prezintă față de metoda colorimetrică unele avantaje. Dintre acestea lipsa unui factor de limitare ce ar corespunde unei legi de tip Lambert-Beer numai pentru soluții mai concentrate, poate fi considerat ca destul de important.

Este comodă în special dozarea anionilor după prealabila lor precipitare cu baze organice cu activitate optică. De asemenea cationii se trec

în prealabil în acido-complecși negativi, respectiv se anionizează și apoi se precipită cu baze organice cu activitate optică.

Drept cationi precipitanți pot fi utilizați : chinina, codeina, morfina, cinconidina, cinconina, conchinina, nicotina, thebaina, pilocarpina, stricnina, etc., sau săruri de oniu optic active : tetraalchilamoniu, fosfoniu, arsoniu, sulfoniu, etc.

Cationii se pot determina și după prealabila lor trecere în complecși cu adenzi optic activi sau în chelați cu reactivi optic activi.

Pentru dozarea Hg^{2+} [1] am precipitat iodocomplexul $[\text{HgI}_4]^{2-}$ cu clorhidrat de chinină.

Pentru dozarea atât a cadmiului cât și a zincului se folosesc reacțiile (2) și (2'), respectiv ambii cationi se trec în acido-complecși (anionizare). Pentru obținerea acidocomplexului de cadmiu s-a folosit I^- , iar pentru cel de zinc s-a folosit SCN^- .

Complexul $[\text{CdI}_4]^{2-}$ se precipită cu clorhidrat de chinină, iar complexul $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ se precipită cu clorhidrat de codeină.

MODUL DE LUCRU

În cazul dozării polarimetrice a cationului Cd^{2+} (soluție ~ m/10) s-a lucrat în mediu de HCl la pH ~ 1, pH' la care nu precipită I^- cu baza organică folosită, urmînd să se treacă Cd^{2+} cu KI în exces, în iodocomplexul $[\text{CdI}_4]^{2-}$. La rece, se precipită compusul solubil obținut cu o soluție de clorhidrat de chinină aproximativ 5%. Precipitatul obținut, $[\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2][\text{CdI}_4]$, se filtrează și se spală de 5—6 ori cu apă rece de excesul de bază organică. Se dizolvă în acetonă, iar soluția astfel obținută (după aducerea cu apă la balon cotat), se polarimetrează.

În cazul dozării polarimetrice a cationului Zn^{2+} s-a lucrat tot la pH ~ 1, anionizarea Zn^{2+} efectuîndu-se cu KSCN (soluție saturată). Tiocianato-complexul $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ astfel obținut, se precipită la rece cu o soluție de clorhidrat de codeină aprox. 1%. Și în acest caz, precipitatul obținut $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}][\text{Zn}(\text{SCN})_4]$ se filtrează, se spală de 5—6 ori cu apă rece de excesul de codeină, se solvă în acetonă și după prealabila ducere cu apă la semn, în balon cotat, soluția se polarimetrează.

În ambele cazuri s-a folosit drept solvent pentru solubilizarea precipitatului D_n , acetona, deoarece aceasta nu prezintă putere rotatorie proprie și nici nu are vreo influență asupra puterii rotatorii a soluției de determinat, în intervalul de temperatură de la $10^\circ - 50^\circ\text{C}$.

Durata unei determinări nu întrece 30 min.

S-a lucrat cu un polarimetru Lippich cu penumbră, cu o precizie de $0,01^\circ$, în lumina lămpii de sodiu. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1 și fig. 1 pentru Cd^{2+} , iar cele pentru Zn^{2+} sînt trecute în tabelul 1 și fig. 2.

Prelucrînd prin metoda celor mai mici pătrate cele 7 perechi de valori în cazul Cd^{2+} și cele 6 perechi de valori în cazul Zn^{2+} , se obțin coeficienții A_0 și A_1 din ecuația $y = A_0 + A_1x$, cu ajutorul căreia se calculează apoi concentrația de metal (y) în mg, din unghiul de rotire (x) exprimat în $1^\circ/100$. (Valorile unghiului de rotire reprezintă media a 3 determinări.)

$$y = 0,88 + 35,276 x = \text{mg Cd}/50 \text{ ml.}$$

$$y = 2,48 + 47,65 x = \text{mg Zn}/100 \text{ ml.}$$

Tabelul 1

$$\alpha_0 = 180'$$

mg $Cd/50$ ml y	α	$\frac{\alpha_0 - \alpha}{x}$ în $1^\circ/100$	mg $Zn/100$ ml y	α	$\frac{\alpha_0 - \alpha}{x}$ în $1^\circ/100$
9,049	$179^\circ 43' 12''$	28	8,764	$179^\circ 48' 36''$	19
36,196	$178^\circ 57'$	105	17,528	$179^\circ 40' 12''$	33
45,245	$178^\circ 39'$	132	26,292	$179^\circ 33' 36''$	44
54,294	$178^\circ 25' 12''$	158	35,056	$179^\circ 21' 36''$	64
63,343	$178^\circ 1' 12''$	180	43,820	$179^\circ 9'$	85
72,392	$177^\circ 56' 24''$	206	52,584	$178^\circ 54'$	110
81,441	$177^\circ 39'$	235			

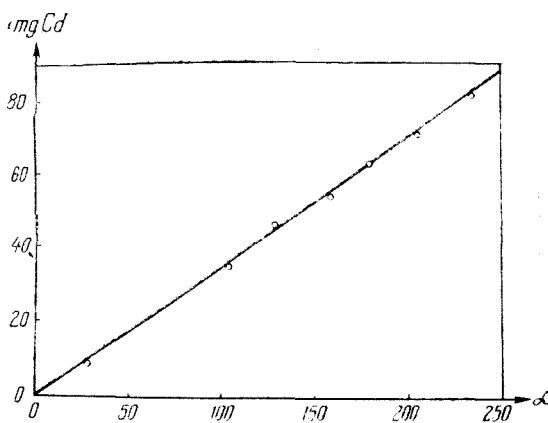


Fig. 1.

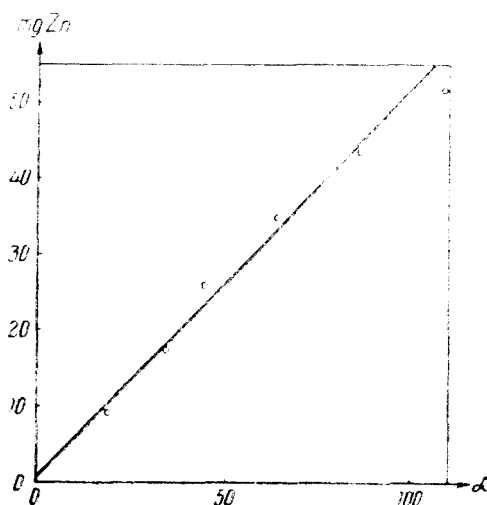


Fig. 2.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Litianu și M. Cosma, *Talanta* **8**, 313 (1961).

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКОЙ ДОЗИРОВКИ ОПТИЧЕСКИ НЕАКТИВНЫХ ИОНОВ (II)

Дозировка Cd^{2+} и Zn^{2+}

(Резюме)

Описывается новый метод поляриметрической дозировки Cd^{2+} и Zn^{2+} . С этой целью Cd^{2+} вводится в кислый комплекс $[CdI_4]^{2-}$, осаждающийся хлорным гидратом хирина, а Zn^{2+} вводится в кислый комплекс $[Zn(SCN)_4]^{2-}$, осаждающийся хлорным гидратом коденна.

Полученные осадки фильтруются и промываются 5—6 раз водой, затем растворяются в ацетоне, доводя до отметки в калиброванной колбе.

В обоих случаях как растворитель для растворения осадка был использован ацетон, который не обладает собственной вращательной способностью, а также не оказывает никакого влияния на вращательную способность определяемого раствора, в промежутке температуры между 10° — 50° .

Длительность одного определения не превышает 30 мин.

Определение производилось полутеневым поляриметром Липпиха с точностью до $0,01^\circ$, при свете натриевого пламени. Полученные результаты приведены в таблице I и рис. 1 для Cd^{2+} а для Zn^{2+} приведены в таблице I и рис. 2.

Применяя метод наименьших квадратов к 7 парам значений для Cd^{2+} и к 6 парам значений для Zn^{2+} получается коэффициенты A_0 и A_1 из уравнения

$y = A_0 + A_1 x$, при помощи которого вычисляется затем концентрация металла (y) в мг, из угла вращения (x), выраженного в 1°/100 (Значения угла вращения представляют среднее 3-х определений).

$$y = 0,88 + 35,276 x = \text{мг Cd}/50 \text{ мл}$$

$$y = 2,48 + 47,65 x = \text{мг Zn}/100 \text{ мл}$$

UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR LE DOSAGE POLARIMÉTRIQUE DES IONS OPTIQUEMENT INACTIFS (II)

Le dosage Cd²⁺ et Zn²⁺

(К э с н м е)

Pour effectuer le dosage Cd²⁺ et Zn²⁺, on fait passer Cd²⁺ dans l'acido-complexe [CdI₄]⁻² qui est précipité par le chlorhydrate de quinine, et Zn²⁺ dans l'acido-complexe [Zn(SCN)₄]⁻² qui est précipité par le chlorhydrate de codéine.

Les précipités obtenus sont filtrés et lavés 5 ou 6 fois à l'eau, puis dissous dans l'acétone et amenés au signe dans un ballon coté.

Dans les deux cas on a utilisé comme solvant pour la solubilisation du précipité l'acétone, car celle-ci ne présente pas de pouvoir rotatoire propre et n'a pas non plus d'influence sur le pouvoir rotatoire de la solution à déterminer, dans l'intervalle de température 10°–50°.

La durée d'une détermination ne dépasse pas 30 min.

On a travaillé avec un polarimètre Lippich à pénombre, avec une précision de 0,01°, à la lumière de la lampe de sodium. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 1 et la fig. 1 pour Cd²⁺, sur le tableau 1 et la fig. 2 pour Zn²⁺.

En appliquant la méthode des plus petits carrés aux 7 couples de valeurs relatives à Cd²⁺ et aux 6 couples de valeurs relatives à Zn²⁺, on obtient les coefficients A₀ et A₁ de l'équation $y = A_0 + A_1 x$, à l'aide de laquelle on calcule ensuite la concentration de métal (y) en mg, d'après l'angle de rotation (x) exprimé en 1°/100. (Les valeurs de l'angle de rotation représentent la moyenne de 3 déterminations.)

$$y = 0,88 + 35,276x = \text{mg Cd}/50 \text{ ml}$$

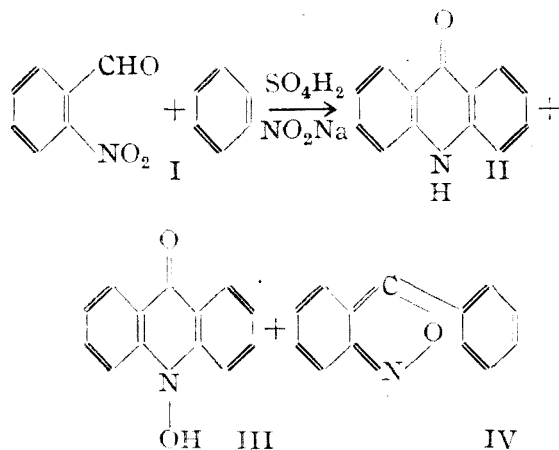
$$y = 2,48 + 47,65x = \text{mg Zn}/100 \text{ ml}$$

CONTRIBUȚII LA ELUCIDAREA MECANISMULUI REACȚIEI LEHMSTEDT-TĂNĂSESCU

de

ALEXANDRU SILBERG și ZOLTAN FRENKEL

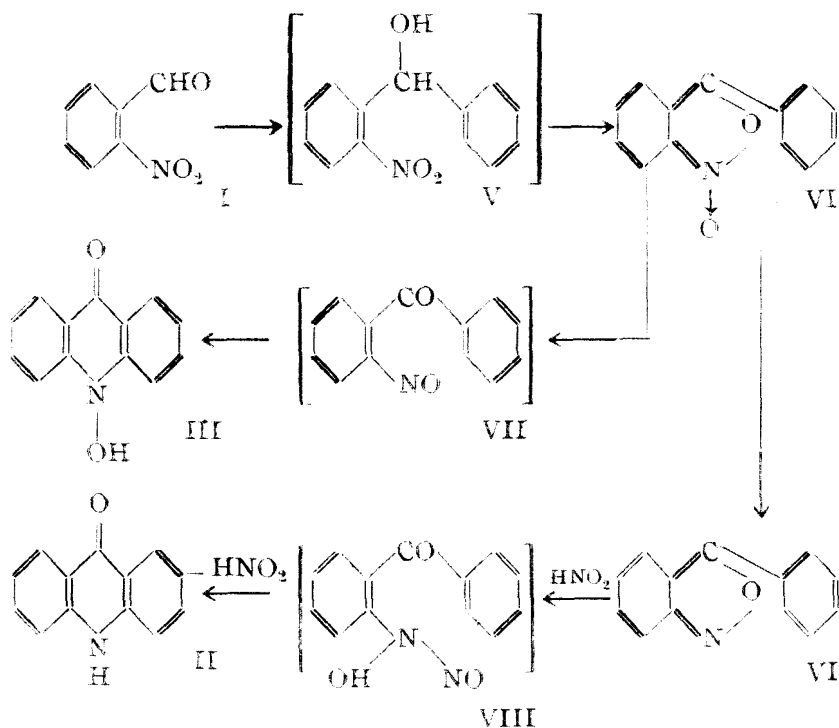
Reacția Lehmstedt-Tănăsescu [1] este una din metodele importante de sinteză a acridonelor (II) și N-oxiacridonelor (III), plecând de la o-nitrobenzaldehyde (I) și benzen sau benzeni substituiți. Între produși de reacție se găsesc de obicei și fenilantranilii (IV). Reacția are loc în mediu de acid sulfuric conc., ea fiind catalizată de vapori nitroși și decurge în cca. 24 ore.



Mecanismul acestei reacții [1] a fost studiat de o serie de cercetători ca: Kliegl [2], Bamberger [3], Lehmstedt [4], Tănăsescu [5] și alții.

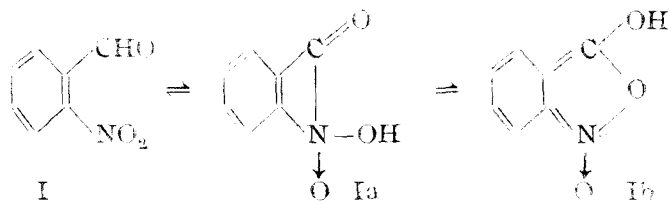
Dintre acestea în literatură [1, 6, 7] cel mai des se întâlnește mecanismul dat de Lehmstedt [4]. El [4] este de fapt o sinteză a mecanismului lui Kliegl [2] și Bamberger [3].

După acest mecanism [4] reacțiile de formare a acridonelor ar avea loc conform schemei următoare :

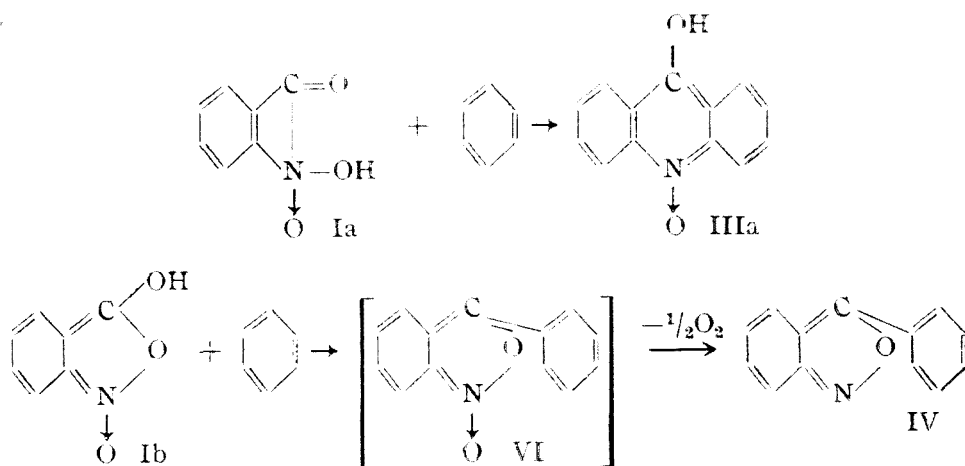


Lehmstedt include în mecanismul dat [4] o serie de substanțe intermediare pe care nu a reușit nici să le izoleze nici să le identifice.

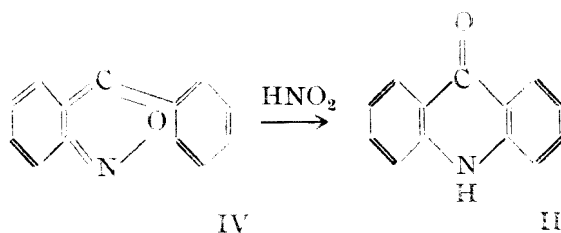
Tănăsescu [5] elaborează mecanismul acestei reacții bazându-se pe ipoteza că o-nitrobenzaldehydele (I) ar reacționa în mai multe forme tautomere.



El presupune că N-oxi acridonele (III), respectiv forma lor tautomeră N-oxo-Coxi acridinică (IIIa) ar lua naștere de la forma (Ia), pe când feuil-antranilii s-ar sintetiza de la forma (I b).



În ceea ce privește acridonele propriu zise (II) acestea s-ar forma din izomerizarea fenilantranililor (IV) formați inițial, reacția fiind catalizată de vapori nitroși.



După cum se poate remarca între cele două mecanisme există deosebiri esențiale dar și anumite puncte comune ca apariția în fază intermediară a N-oxo fenilantranilului (VI) sau formarea acridonelor propriu zise (II) din fenilantranili (IV) prin acțiunea catalitică a vaporilor nitroși.

Ambele mecanisme conțin o serie de elemente verosimile însă și unele fapte neverificate. Astfel Lehmstedt include în mecanismul său o serie de produși intermediari fără să încerce să-i izoleze sau să verifice pe altă cale prezența necesară a acestora în sinteza studiată.

Unele din formele tautomere ale o-nitrobenzalhidei admise de Tănăsescu nu mai corespund unei formulări moderne [12].

Faptele de mai sus ne-au făcut să reluăm studiul reacției Lehmstedt-Tănăsescu și să încercăm să elucidăm cel puțin primele faze a acestui mecanism.

Am pus problema elucidării rolului o-nitrobenzhidrolului (V) și legat de aceasta posibilitatea o-nitrobenzalhidei (I) de a reacționa în forme tautomere în sinteza studiată [1].

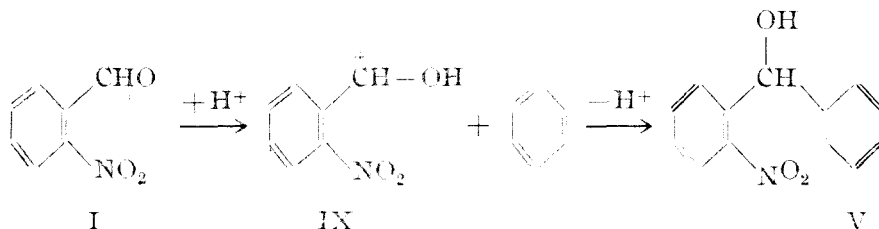
După datele din literatură o-nitrobenzhidrolul nu a fost pînă în prezent izolat în stare pură. Berlingozzi [8] plecînd de la o-nitrobenzalde-

hidă și bromură de fenil magneziu reușește să obțină o-nitrobenzhidrolul brut, care prin oxidare trece în o-nitro-benzofenonă. Conform schemei date de Lehmsstedt [4] o-nitrobenzhidrolul (V) în condițiile reacției Lehmsstedt-Tănăsescu trebuie să ducă la formarea acridonei (II).

Reproducind sinteza lui Berlingozzi [8], am obținut o-nitrobenzhidrolul (V) brut, pe care am introdus în acid sulfuric conc. și tratând din când în când cu mici cantități de nitrit de sodiu, soluția acidă am agitat cca. 24 ore. Ulterior produsul de reacție am turnat în multă apă, și am obținut astfel un produs brun viscos cu o puternică fluorescență în soluția alcoolică sau apoasă. Din produsul brut am reușit să izolăm o substanță galben-deschisă, foarte puternic fluorescentă în soluție apoasă, alcoolică sau acetică, cu toate proprietățile identice cu a acridonei (II). Cristalele obținute prin sublimarea substanței noastre sînt perfect identice la microscop cu cristalele de acridonă (II) sublimată, de asemenea proba amestecului nu dă nici o depresiuñe.

În concluzie o-nitrobenzhidrolul (V) în condițiile reacției Lehmsstedt-Tănăsescu dă naștere la acridonă. Deoarece într-o lucrare anterioară [9] am dovedit în mod incontestabil că în reacția Lehmsstedt-Tănăsescu acridonele (II) se formează totdeauna din fenilantranili (IV) rezultă că în condițiile reacției studiate, o-nitrobenzhidrolul în primul rînd va da naștere la fenilantranil (IV) care sub acțiunea vaporilor nitroși va trece parțial în acridone.

Prin studiul nostru am adus prima dovadă experimentală din literatură, că în mecanismul reacției Lehmsstedt-Tănăsescu, o-nitrobenzhidrolul intervine în prima fază intermediară a reacției, formarea lui avînd loc foarte probabil după mecanismul cunoscut de condensare în mediu acid a aldehi-



delor cu nuclee aromatice. Carbocationul (IX) format sub influența mediului acid, printr-un atac electrofil se condensează cu benzenul formînd o-nitrobenzhidrolul (V).

În cazul condensării o-nitrobenzaldehydelor cu nuclee aromatice substituïte acest mecanism explică în mod plauzibil orientarea substituïților în benzhidrolii formați. Atacul electrofil a carbocationilor are loc în pozițiile cu densitate electronică maximă a nucleelor aromatice, mai ales în poziția para față de substituent. În cazul cînd nucleul aromatic nu are un astfel de atom de carbon cu densitate electronică mare, condensarea nu mai are loc. Aceste fapte explică de ce în cazul condensării o-nitrobenzaldehydelor cu halogen-benzeni [9, 10] se formează acridone substituïte în poziția 6, de asemenea faptul că o-nitrobenzaldehydele în condițiile reacției

Lehmstedt — Tănăsescu nu se condensează cu nitrobenzen, acid benzoic [11], etc.

Dovezile aduse despre prezența o-nitrobenzhidrolului ca prima fază, intermediară a reacției Lehmstedt-Tănăsescu fac de prisos presupunerea unor forme tautomere a o-nitrobenzalhidei [5] în mecanismul studiat.

Considerăm că aceste constatări aduc o contribuție utilă la o eventuală reconsiderare în ansamblu a mecanismului studiat.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Krauch și W. Kunz, *Namenreaktionen der organischen Chemie*, Heidelberg 1961, p. 287.
2. A. Kliegl, „Ber. dtsh. Chem. Ges.” **47**, 1629 (1914).
3. E. Bamberger, „Ber. dtsh. Chem. Ges.” **42**, 1716 (1909).
4. Lehmstedt, „Ber. dtsh. Chem. Ges.” **65**, 834 (1932).
5. I. Tănăsescu și M. Macarovic, „Bull. Soc. Chim. France,” **53**, 372 (1933).
6. A. Albert, *The Acridines*, London, 1951, p. 101.
7. M. Acheson, *Acridines*, New-York, 1956, p. 166.
8. Berlingozzi, „Atti della R. Accad. dei Lincei,” **19**, 332 (1934).
9. I. Tănăsescu și Z. Frenkel, „Bull. Soc. Chim. France” **1960**, 696.
10. I. Tănăsescu și Z. Frenkel, „Studia Univ. Babeș-Bolyai” *Chemia* **1959** 145.
11. I. Tănăsescu, Bull. Soc. Chim. France,” **41**, 528 (1927).
12. C. P. Nenitescu și colab., „Comunic. Acad. RPR” **8**, 775 (1958)

ДАННЫЕ К ВЫЯСНЕНИЮ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ЛЕМШТЕДТ-ТЭНЭСЕСКУ

(Резюме)

При изучении реакции Лемштедт-Тэнэсеску [1] анализируется механизм реакции, данный Лемштедтом [4] и Тэнэсеску [5].

Изучая роль o-нитробензгидрола в реакции Лемштедт-Тэнэсеску, впервые экспериментально доказывается, что это вещество участвует как промежуточная фаза изучаемой реакции.

В этом отношении экспериментально доказывается, что o-нитробензгидрол в условиях реакции Лемштедт-Тэнэсеску может перейти в акридон.

В работе дается и теоретическое толкование реакции образования o-нитробензгидрола и приходят к заключению, что в ходе реакции Лемштедт-Тэнэсеску не участвуют таутомерные формы o-нитробензальдегида.

CONTRIBUTION A L'ELUCIDATION DU MÉCANISME DE LA RÉACTION LEHMSTEDT-TĂNĂSESCO

(Résumé)

Les auteurs, dans leur étude de la réaction Lehmstedt-Tănăsescu [1], analysent le mécanisme de la réaction donnée par Lehmstedt [4] et Tănăsescu [5].

En étudiant le rôle du o-nitrobenzhydrol dans la réaction Lehmstedt-Tănăsescu, ils prouvent pour la première fois expérimentalement que ce produit intervient comme phase intermédiaire dans la réaction étudiée.

En ce sens, ils démontrent expérimentalement que le o-nitrobenzhydrol, dans les conditions de la réaction Lehmstedt-Tănăsescu, peut passer à l'acridone.

On trouve aussi dans cette étude une interprétation théorique de la réaction de formation du o-nitrobenzhydrol, ainsi que la conclusion que, dans le déroulement de la réaction Lehmstedt-Tănăsescu, il n'intervient pas de formes tautomères du o-nitrobenzaldéhyde.

COMPLECȘII AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXI- ACIZII ORGANICI (XIV)

Cercetări potențiometrice asupra feritartraților.

de

I. CĂDARIU și Z. ANDREI

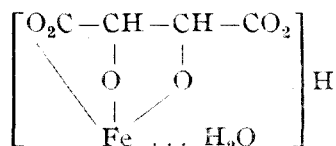
Comunicare prezentată la Sesiunea științifică de chimie a cadrelor didactice din învățământul superior, Cluj, 24-26 septembrie 1962

1. INTRODUCERE

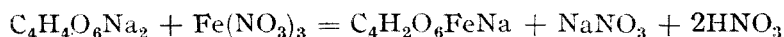
Este cunoscut încă de multă vreme, că hidroxiacizii organici maschează ionul Fe (III), în soluție apoasă, împiedicând precipitarea lui cu alcalii ca hidroxid sau reacția cu ferocianura de potasiu. Probabil că metalul e „sechestrat“ sub formă de complecși solubili, dar studiile întreprinse asupra acestora n-au dus la rezultate suficient de concludente.

Această comportare a Fe (III) în prezența tartratului, a fost urmărită între alții de L. R o s e n t h a l e r [1] în 1903. Ulterior același autor și colaboratorii [2] izolează o combinație feritartrică, greu solubilă în apă, pe care o formulează ca tartrat tribazic de Fe (III) cu raportul molar 6 T: 7 Fe.

A d. P a i r a [3] pe baza analizei elementare, atribuie compusului feritartric formula brută $(C_4H_2O_6Fe)H$, confirmată apoi și de alți autori. Astfel W. F r a n k e [4], cercetînd colorimetric sistemul tartrat neutru — azotat de fier (III) dă următoarea formulă de structură pentru acest compus hidratat



F r a n k e precizează că formarea complexului feritartric eliberează doi ioni de hidrogen pentru fiecare Fe (III), sub formă de acid mineral, conform schemei :

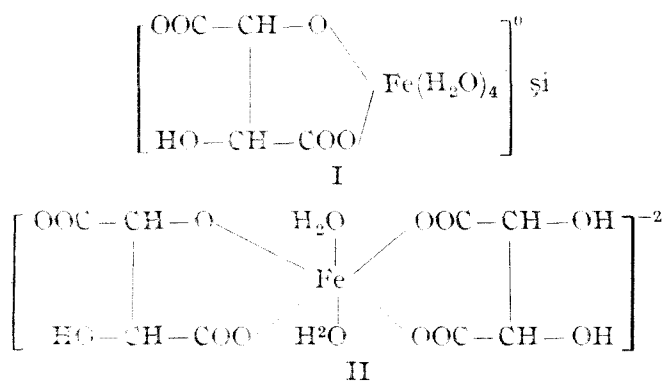


Măsurători pH-metrice se fac pentru prima oară în 1931 de către G. V. S m y t h e [5] utilizînd o electrodă de sticlă. El constată că prezența

clorurii de fier (III) modifică curbele de titrare ale acizilor lactic, glicolic, oxalic, malic, tartric și citric, provocând erori mai mari de 30%.

Alte cercetări întreprinse de diverși autori [6 — 10] relevă diferite raporturi de combinare tartrat : fier (III) ca 3 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 2 : 3.

Recent R. W. Green și G. M. Parkins [11], pe bază de măsurători de potențial redox, constată că la $\text{pH} < 4$ Fe (III) formează cu acidul d-tartric doi complecși :



avind constantele de echilibru :

$$K_1 = \frac{[\text{FeHT}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{T}^{2-}]} = 10^{5.89}$$

respectiv

$$K_{II} = \frac{[\text{Fe}(\text{HT})(\text{H}_2\text{T})^{2-}]}{[\text{FeHT}][\text{H}_2\text{T}^{2-}]} = 10^{8.1}$$

la forța ionică 0,10.

Deci se observă că, în ciuda abundenței de lucrări efectuate asupra sistemului feri-tartric, rezultatele sînt contradictorii. Acest fapt, precum și lipsa unui studiu pH-metric sistematic, ne-a determinat să efectuăm și noi unele cercetări în această direcție.

2. DESPRE INTERACȚIUNEA DINTRE IONII DE FIER (III) ȘI TARTRAT

Pentru determinarea pH-ului s-a utilizat un pH-metru electronic Tip MV 11 (Clamann und Grahnert—Dresda) avînd precizia de 0,02 unități pH. S-au folosit electrode indicatoare de sticlă, în parte din cele fabricate de Forschungsinstitut Meinsberg /SA, în parte confecționate după C. L i t e a n u și colaboratorii [12].

Alături de substanțe p.a. produse ale diferitelor firme s-a mai întrebuintat perclorat de fier (III) preparat de noi, prin dizolvarea hidroxidului de fier proaspăt precipitat în exces de acid percloric p. a. 70% la cald [13]. Excesul de acid percloric a fost determinat separat, iar conținutul în fier al soluției a fost stabilit iodometric.

S-a urmărit, la început, interacțiunea ionului Fe(III) cu cel tartric prin efectul asupra pH-ului. Pentru aceasta s-au adăugat unui volum de soluție 0,1 M sare de fier (III) cantități crescînde de sare Seignette de aceeași concentrație, măsurînd de fiecare dată pH-ul. Variația pH-ului este redată în fig. 1 pentru Fe(NO₃)₃, FeCl₃ și alaun de fier (III).

Se observă că adaosul de tartrat, nu are ca efect creșterea pH-ului, cum ar fi de așteptat (tartratul avînd pH-ul aproape de 8), ci duce la o

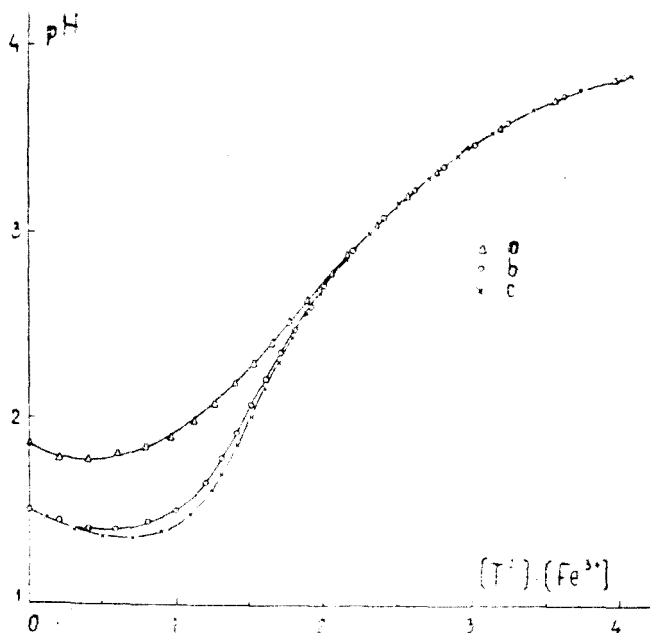


Fig. 1. a) alaun de fier (III) $1 \cdot 10^{-1}$ M
b) azotat de fier (III) $1 \cdot 10^{-1}$ M
c) clorură de fier (III) $1 \cdot 10^{-1}$ M

scădere de pH pînă la un minim, care este mai coborît în cazul clorurii de fier (III). După minim pH-ul crește regulat, curbele ajungînd să se suprapună în ultima porțiune. Scoborîrea pH-ului arată că între ionul Fe (III) și cel tartric are loc o reacție ce eliberează ionul H⁺ al grupei alcoolice de la anionul tartric. În domeniul unde curbele se suprapun această reacție este terminată iar pH-ul rezultat e stabilit de formarea complexului pe de o parte și de sistemul tampon tartrat/acid tartric pe de altă parte. Deoarece aceste echilibre nu depind de anionul sării de Fe (III) folosite se explică de ce nici pH-ul nu variază.

Același rezultat îl dă și tratarea perchloratului de Fe (III) cu tartrat de sodiu, ambii componenți fiind luați în aceeași concentrație 0,1 M respectiv 0,05 M (fig. 2, curbele a și b).

În primul rînd se constată că cele două curbe nu se mai suprapun, pH-ul amestecurilor diluate rămînd mereu mai ridicat. Se mai observă

că valorile de pe curba amestecurilor, 0,1 M se suprapun aproape perfect peste cele ale curbei azotatului de Fe(III) din fig. 1; deci anionii ClO_4^- și NO_3^- au o influență comparabilă.

Atât în cazul percloratului cât și în cel al azotatului de fier (III), în timpul determinărilor amestecul se tulbură, cu precipitare de acid feritartric

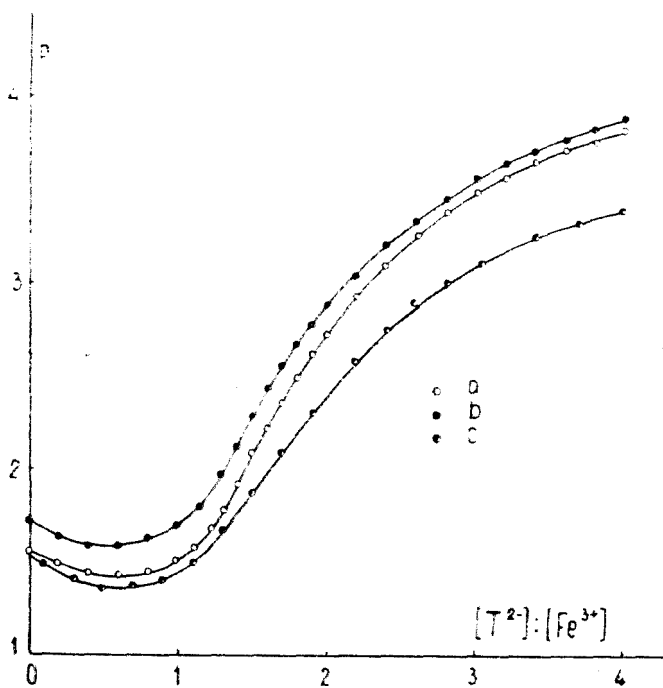


Fig. 2. a) perclorat de fier (III) $1 \cdot 10^{-1}$ M
b) perclorat de fier (III) $0,5 \cdot 10^{-1}$ M
c) perclorat de fier (III) $0,5 \cdot 10^{-1}$ M + perclorat de sodiu 1 M.

FeTH. În soluțiile de clorură și alaun de Fe(III) precipitarea se produce mai încet, iar dacă determinarea este condusă suficient de rapid nici nu mai are loc. Probabil în aceste soluții fierul e deja angajat în complecși slabi cu ionii Cl^- și SO_4^{2-} , care reacționează mai încet cu tartratul și în consecință e necesar un timp mai lung pentru a precipita FeTH. În toate cazurile apare o opalescență netă în momentul când amestecul are pH-ul minim. Apoi soluția se tulbură puternic și precipitatul se depune. În jurul pH-ului 2,75 precipitatul începe să dispară, soluția devenind clară și colorată în roșu-portocaliu când pH-ul atinge valoarea 3,5 – 3,6.

Din analiza curbelor trebuie reținut faptul că pH-ul 2,8 se reproduce în jurul raportului molar $2\text{T} : 1 \text{Fe}$, iar cel de 3,5 – 3,6 la raportul de $3\text{T} : 1 \text{Fe}$.

Poziția minimumului de pH nu reflectă raportul de combinare pentru că peste reacția de formare a complexului se suprapune acțiunea tamponului acid feritartric/acid tartric rezultat.

În fig. 2 este arătată și influența adaosului de NaClO_4 1 M. Acest exces de perclorat de sodiu a avut scopul de a păstra oarecum constantă forța ionică. Curba este asemănătoare cu celelalte două, determinate în lipsa per-

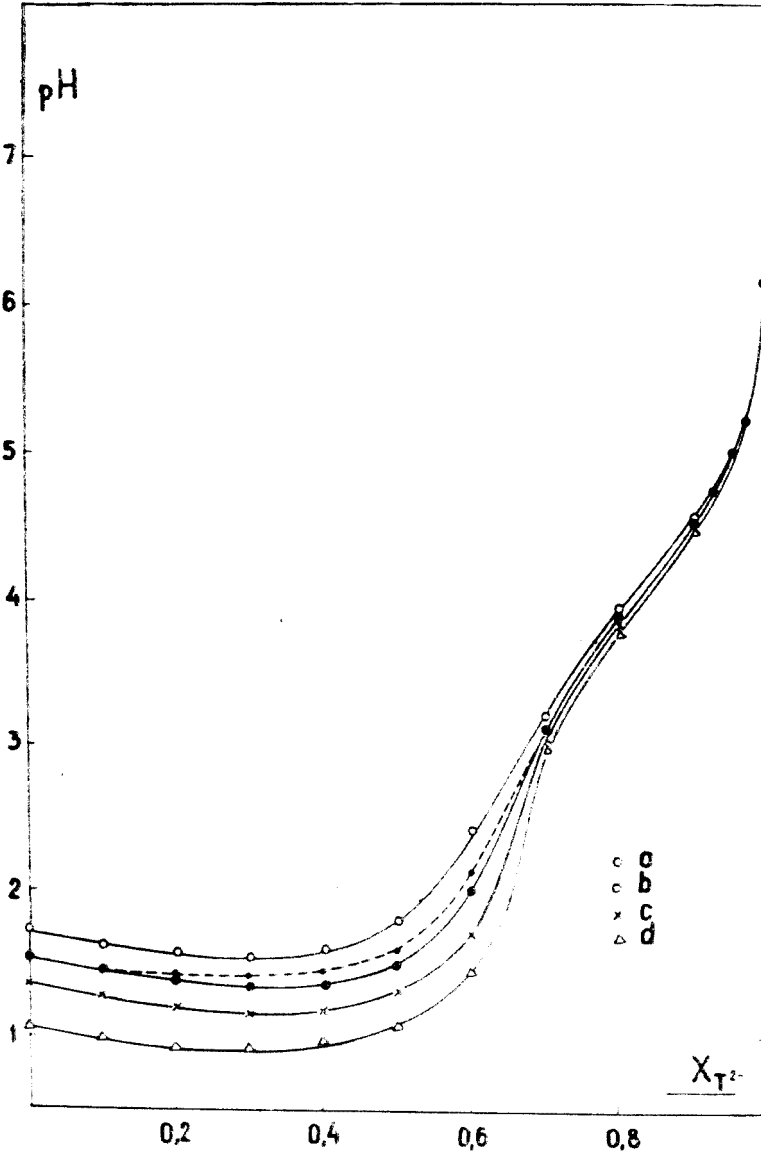


Fig. 3. a) perclorat de fier (III) 0,05 M – tartrat de sodiu 0,05 M.
 b) perclorat de fier (III) 0,10 M – tartrat de sodiu 0,10 M
 c) perclorat de fier (III) 0,25 M – tartrat de sodiu 0,25 M
 d) perclorat de fier (III) 0,50 M – tartrat de sodiu 0,50 M.

cloratului de sodiu, cu deosebirea că este situată pe tot parcursul la un pH mai scăzut, din cauza efectului salin.

Pentru a urmări întreaga gamă de raporturi molare tartrat : Fe (III) s-a recurs la metoda amestecurilor continue, plecând de la soluții inițiale de concentrații egale. S-a folosit perclorat de Fe (III) și tartrat de sodiu, concentrațiile soluțiilor fiind 0,5, 0,25, 0,10 și 0,05 M. PH-ul soluțiilor s-a măsurat atât imediat după amestecare, cât și după 48 de ore, permițând astfel ca reacția să decurgă complet. În fig. 3 se redă variația pH-ului în funcție de compoziția amestecurilor, exprimată prin fracția molară $X_{T^{2-}}$, pentru cele 4 concentrații. Valorile pH-ului sînt măsurate după 48 de ore. Alura curbelor este aceeași la toate. Se observă că pînă la raportul 7 T : 3 Fe poziția curbelor este determinată mai ales de pH-ul soluției inițiale de sare de Fe(III). La raporturi mai mari pH-ul e fixat de sistemul tampon realizat.

Curba punctată reprezintă pH-urile amestecurilor de concentrație 0,1 M, măsurate imediat după prepararea lor. Se constată că valorile pH-ului, ca și poziția minimului său, se modifică cu timpul. Măsurători efectuate după trecerea celor 48 de ore au arătat că pH-ul nu a mai variat și că deci reacția este terminată.

Subliniem că și în acest caz pH-ul 2,8 se reproduce la raportul 2 T : 1 Fe, iar cel de 3,56 la 3 T : 1 Fe. Domeniul de precipitare a $Fe(OH)_3$, după 48 de ore, a fost cuprins între raporturile 1 T : 9 Fe și 3 T : 2 Fe, inclusiv. Soluțiile limpezi, corespunzătoare la raporturi mai mari decît 3 T : 2 Fe, se colorează cu timpul în nuanțe de roșu-portocaliu. Prin măsurători fotometrice — efectuate cu ajutorul unui colorimetru fotoelectric sovietic tip IK-M — folosind filtrul cu $\lambda = 530 \text{ m}\mu$, s-a constatat că maximum colorației se găsește la amestecul cu raportul 2 T : 1 Fe și că timpul necesar ca extincția soluției să ajungă la o valoare constantă este de aproximativ 2 ore. Adăugînd alcool etilic în această soluție, se formează un precipitat gălbui-ocru, solubil în apă, iar soluția mămă se decolorează complet. Deoarece nu precipită hidroxid feric, colorația soluției nu poate fi provocată de hidroliza fierului, ci de complexul feritartric. Dacă alcoolul se adaugă imediat după amestecarea soluțiilor de sare ferică și tartrat de sodiu, precipitatul este de culoare galbenă ca lămîia. Se pare deci că în soluție se formează la început această combinație, ușor solubilă, care apoi suferă un proces în timp ce duce la intensificarea culorii.

Pe de altă parte pH-ul acestui amestec, după cum am subliniat mai sus, nu se modifică cu timpul, iar potențialul redox, măsurat cu o electrodă de platină lucioasă, se stabilește la o valoare constantă după aproximativ 15 minute. Deoarece însă intensificarea colorației durează mai mult timp, însemnează că inițial are loc formarea unei combinații feritartrice, care eventual suferă apoi un proces de dimerizare fără modificarea concentrației ionilor de H^+ sau Fe (III), dar care duce la intensificarea colorației. Această ipoteză rămîne să fie verificată ulterior.

Deoarece determinarea constantei de echilibru s-a făcut folosind amestecuri de tartrat de sodiu și perclorat de fier (III) în prezența unui exces de perclorat de sodiu 1 M (cu scopul de a păstra oarecum constantă

forța ionică), am urmărit și acțiunea percloratului de sodiu asupra pH-ului acestor amestecuri. În fig. 4 sînt reprezentate curbele pH — compoziție pentru amestecuri cu și fără adaos de percloraț de sodiu. Reiese că adaosul

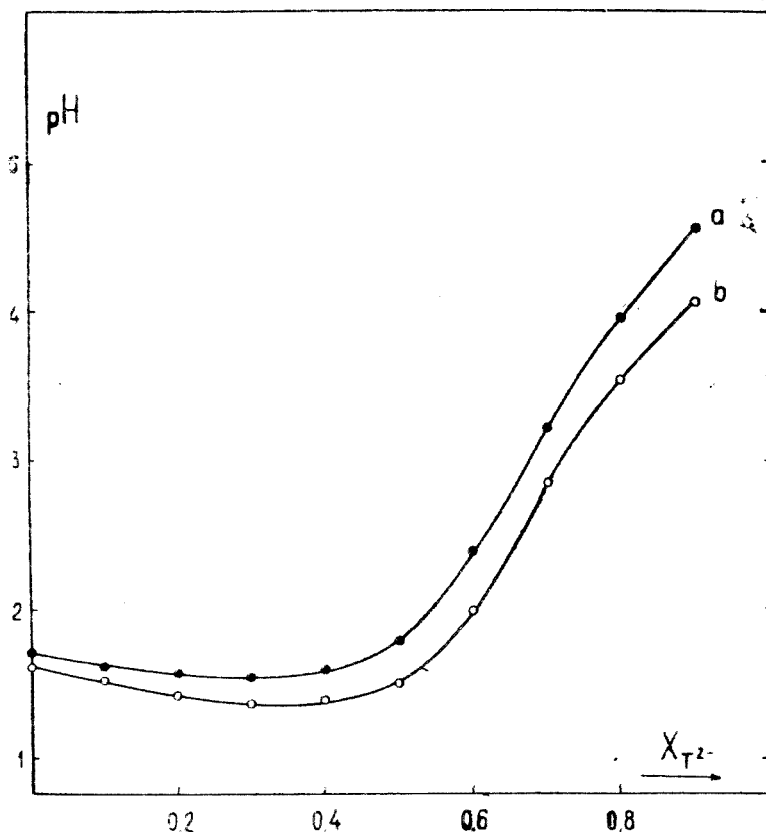


Fig. 4. a) percloraț de fier 0,05 M — tartraț de sodiu 0,05 M
b) (percloraț de fier (III) 0,05 M + percloraț de sodiu 1 M)
— (tartraț de sodiu 0,05 M + percloraț de sodiu 1 M).

de NaClO_4 coboară pH-ul soluțiilor fără a modifica alura curbei. Precipitarea FeTH este însă accelerată de prezența excesului de NaClO_4 .

Efectele de tamponare a pH-ului, care apar în sistemul tartraț — sare de fier (III) sînt complet eliminate în sistemul acid tartric — percloraț de fier (III), reprezentat în fig. 5. Curba redă variația pH-ului în funcție de compoziția amestecurilor, exprimată prin fracția molară X_{TH_2} . Soluțiile inițiale au aceeași concentrație 0,1 M. De asemenea au fost aduse la același pH (1,55) acidulînd soluția de TH_2 cu acid clorhidric. Amestecurile astfel

obținute sînt perfect limpezi tot timpul. La adaos de alcool etilic apare un precipitat gălbui, solubil în apă.

Curba prezintă un minim la raportul 1 TH_2 : 1 Fe, unde pH-ul are valoarea 1,20, pledînd pentru o combinație cu raportul molar 1 T : 1 Fe.

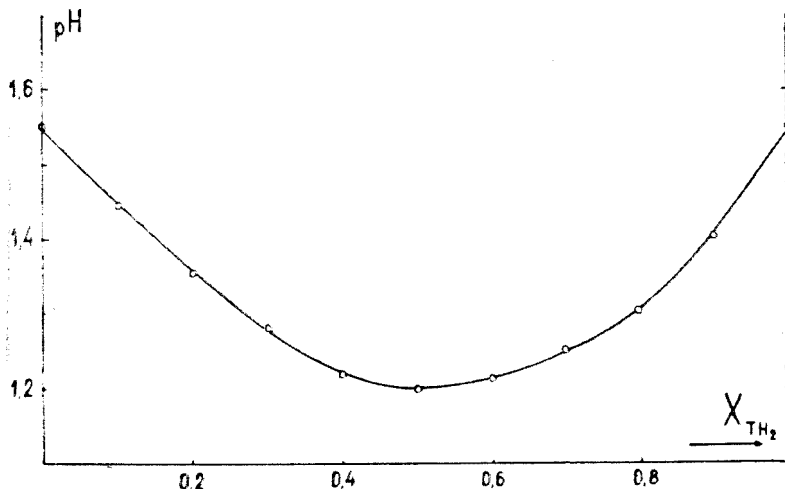


Fig. 5. perclorat de fier (III) 0,1 M — acid tartric 0,1 M.

3. ACȚIUNEA NaOH ASUPRA COMPUȘILOR FERITARTRICI

În literatură a fost semnalat deja faptul că prezența ionului tartric împiedică precipitarea ionului Fe (III) cu hidroxid de sodiu. Încercările sistematice, pentru a stabili proporția minimă de tartrat alcalin care oprește precipitarea, ne-au dus însă la concluzia că mascarea Fe (III) în aceste condiții nu este completă nici la raportul 9 T : 1 Fe. Modul de lucru a fost următorul: s-au preparat serii de amestecuri continue de la raportul 9 T : 1 Fe pînă la cel de 1 T : 9 Fe în care s-au adăugat diferite cantități de NaOH 1 M, în așa fel ca pentru aceeași serie raportul NaOH : Fe să fie constant. Soluțiile inițiale de tartrat de sodiu și perclorat de fier (III), folosite la prepararea amestecurilor, aveau aceeași concentrație 0,1 M. Rezultatele sînt date în tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

T : Fe	Timp necesar pt. precipitarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$				NaOH la 1 Fe suficient pt. precipitare
	3NaOH : 1Fe	6NaOH : 1Fe	15NaOH : 1Fe	30NaOH : 1Fe	
1 : 9	imediat	—	—	—	3
2 : 8	1 zi	—	—	—	3
3 : 7	1 zi	2 ore	—	—	3
4 : 6	nu precipită	5 ore	—	—	6
5 : 5	nu precipită	1 zi	—	—	6
6 : 4	nu precipită	1 zi	5 ore	—	6
7 : 3	nu precipită	10 zile	1 zi	—	15
8 : 2	nu precipită	nu precipită	2 zile	1 zi	15
9 : 1	nu precipită	nu precipită	nu precipită	2 zile	30

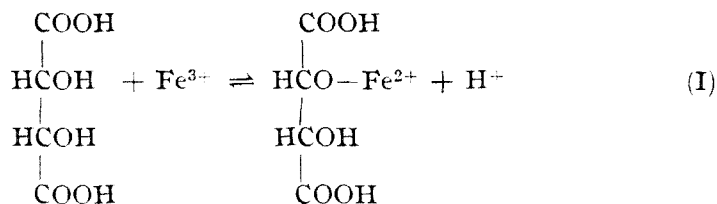
Se constată din tabel că, dacă se adaugă o cantitate suficientă de NaOH (30 echivalenți NaOH pentru 1 Fe) și se lasă să acționeze cel puțin 2 zile asupra complexului feritartric, tartratul nu mai reține ionul Fe(III) în soluție și acesta precipită ca Fe(OH)₃. Pînă în prezent nu am găsit menționat în literatură acest fapt.

Se mai observă că precipitarea hidroxidului de fier are loc cu atît mai repede cu cît raportul T: Fe este mai mic, iar concentrația NaOH este mai mare.

Ar reieși, deci, că stabilitatea complexului este destul de mică pentru ca ionul Fe(III) să poată fi deplasat de către NaOH, însă precipitarea Fe(OH)₃ este totuși întîrziată prin acțiunea protectoare a ionului tartric. Trebuie luată în seamă și formarea sistemelor coloidale de Fe(OH)₃, cu stabilitate mărită. Nu se poate vorbi însă de o proporție minimă de tartrat care să oprească precipitarea decît dacă se consideră un anumit raport NaOH: Fe și un anumit timp de interacțiune.

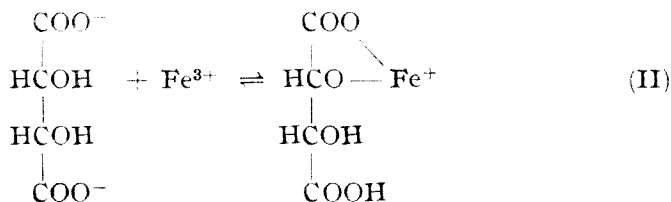
4. DESPRE MECANISMUL DE REACȚIE

Rezultatele expuse pînă aici, arată că interacțiunea dintre ionul tartric și Fe(III) duce la eliberarea de ioni H⁺. Curba pH-compoziție, pentru amestecurile continue de acid tartric — perclorat de fier (III) indică raportul de combinare 1T : 1 Fe. Reacția între acidul tartric și Fe (III) se poate reprezenta prin schema :



(În schema aceasta — și în cele următoare — vom face abstracție de eventualele molecule de apă care completează coordinața ferului la 4 sau 6). Reacția (I) este puțin deplasată spre dreapta din cauza acidității soluției.

În amestecurile tartrat-Fe (III) — pînă la minimul de pH, cînd ultimul component e în exces — are loc probabil procesul :



ionii H⁺ consumîndu-se pentru autoacidifierea complexului. Echilibrul e acum mai puternic deplasat spre dreapta, astfel că poate precipita cu timpul acid feritartric. Este evident că din reacție nu poate rezulta, în aceste condiții, acid mineral (HClO₄) cum afirmă Frank e [4] și alți autori.

Raportul de combinare $1T : 1Fe$ reiese și din titrări amperometrice efectuate de noi, cu $Fe(III)$ și tartrat de sodiu, utilizând o electrodă rotitoare de platină.

Determinările fotocolorimetrice, asupra amestecurilor continue tartrat — perclorat de $Fe(III)$, au arătat o extincție maximă la raportul $2T : 1Fe$. Aparenta discordanță dintre determinările fotocolorimetrice și potențiometrice va fi explicată mai jos.

Alte indicii despre raportul de combinare s-au obținut folosind precipitarea tartratului acid de potasiu ce se formează în reacția dintre tartratul neutru și $Fe(III)$, în prezența ionilor de potasiu, metodă aplicată anterior în studiul complexilor aluminotartrici [14].

S-a lucrat în modul următor: la aceeași cantitate de sare de $Fe(III)$, 2 milimoli de azotat, s-a adăugat, în mai multe probe, atîta soluție 0,8 M de tartrat de sodiu încît ionii tartrici să se găsească într-un exces de cel puțin 2 : 1 față de cantitatea de $Fe(III)$. În aceste amestecuri s-a introdus acetat de potasiu cristalin și apoi cu acid acetic s-a adus pH-ul soluțiilor la 3,56 (aici solubilitatea tartratului acid de potasiu este minimă și egală cu 0,60% la 25°C). În aceste condiții tartratul nefixat în complex precipită sub formă de tartrat acid de potasiu THK. Final soluțiile au fost aduse toate la același volum prin diluare, concentrația în $Fe(III)$ devenind 0,04 M.

Pentru a compensa pierderea cantității de tartrat acid de potasiu necesară la saturarea soluției, s-a utilizat — aici ca și în toate încercările de mai jos bazate pe insolubilizarea KHT — atît la prepararea soluțiilor de azotat de $Fe(III)$ și tartrat de sodiu, cît și pentru aducerea la același volum, apă distilată saturată în prealabil cu KHT, la temperatura de lucru (22°C), în loc de apă distilată pură.

Amestecurile s-au lăsat 48 de ore ca să precipite complet, după care s-a filtrat tartratul acid de potasiu și s-a recristalizat de 2 ori din apă saturată cu KHT, pentru a-l elibera de diferitele incluziuni. S-a spălat apoi cu apă saturată cu KHT și cu alcool. După uscare în etuvă (105°C) s-a cîntărit. Diferența dintre numărul de moli de tartrat de sodiu puși în reacție și numărul de moli de tartrat acid de potasiu cîntăriți dă tocmai numărul de moli de tartrat reținut de $Fe(III)$.

Rezultatele obținute sînt redată în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

T : Fe	Moli tartrat fixați de 1 atomgram Fe			
	în 3 probe			Media
2 : 1	1,03	0,97	1,05	1,02
4 : 1	0,88	0,89	0,95	0,91
6 : 1	0,94	1,05	1,19	1,06
8 : 1	1,07	0,96	1,10	1,04
10 : 1	0,99	1,05	1,02	1,02

Se constată că și la pH-ul 3,56, indiferent de excesul de tartrat adăugat, 1 $Fe(III)$ fixează complex 1 ion tartric.

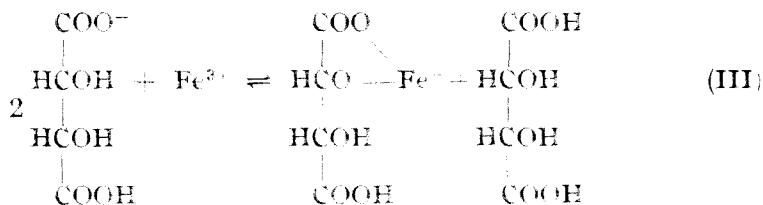
Date asupra schemei de reacție s-au mai căpătat tratând soluția de sare ferică cu tartrat acid de potasiu solid. Formarea complexului chelatic provoacă solubilizarea unei părți din ultima sare.

Pentru aceasta la o cantitate cunoscută de KHT s-a adăugat o anumită cantitate (2 milimoli) de azotat de Fe (III) sub formă de soluție 0,4 M. Amestecurile s-au diluat la concentrațiile 0,2 ; 0,1 ; 0,05 ; 0,025 M cu apă saturată cu tartrat acid de potasiu. Apoi ele au fost lăsate 48 de ore, la temperatura de 22°C, după care s-au filtrat, s-au spălat și uscat la 105°C. Prin cîntărire se capătă tartratul acid de potasiu rămas nesolubilizat. Iarăși diferența dintre tartratul acid de potasiu inițial și cel final ne dă numărul de moli de tartrat solubilizat prin reacție cu sarea de Fe (III) adăugată. Rezultatele sînt date în tabelul nr. 3 (prima coloană).

Tabelul nr. 3

conc în Fe moli/l	NaOH adăugat							
	0 echivalenți		1 echivalent		2 echivalenți		2,7 echivalenți	
	moli KHT solviți/Fe	pH	moli KHT solviți/Fe	pH	moli KHT solviți/Fe	pH	moli KHT solviți/Fe	pH
0,025	2,10	2,10	—	—	—	—	1,14	3,56
0,050	2,06	1,73	1,88	2,32	1,45	2,88	1,20	3,56
0,100	2,08	1,37	—	—	—	—	1,06	3,56
0,200	1,93	1,05	—	—	—	—	1,09	3,56

Din tabel rezultă că pentru fiecare atom gram de Fe (III) se solvă constant, 2 moli de tartrat acid de potasiu. Probabil 1 mol e angajat în complex iar un mol e trecut în acid tartric liber de către ionii H⁺ eliberați la formarea complexului. Reacția poate fi scrisă astfel:



Este un exemplu care arată că stochiometria de reacție, 2T : 1Fe, nu coincide cu raportul de combinare 1T : 1Fe, celălalt ion de bitartrat intrînd în reacție pentru a consuma ionul H⁺ dislocat din primul.

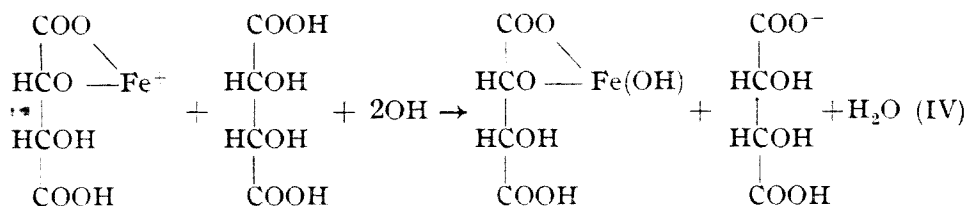
Subliniem că pH-ul acestor amestecuri este cuprins între 1 și 2, și că deci complexul trebuie să fie similar cu cel care intervine și în sistemele tartrat — sare de Fe (III) și acid tartric — sare de Fe (III).

Dacă în amestecurile de mai sus, se adaugă după 1 oră NaOH 1 M pînă la pH 3,56, restul operațiilor fiind identice cu cele expuse deja anterior, se solvă o cantitate mai mică de tartrat acid de potasiu și anume — după cum se vede în tabelul nr. 3 ultima coloană — se ținde iarăși spre un mol de tartrat acid de potasiu pentru un atom gram de Fe.

Cantitatea de hidroxid de sodiu necesară pentru a realiza pH-ul 3,56 în amestecuri este de 2,7 echivalenți pentru un atom gram de Fe. În tabelul nr. 3, în afară de numărul de moli de KHT solviți de fiecare atom gram de Fe, figurează și pH-urile amestecurilor, pentru diferite adaosuri de NaOH. Reține atenția pH-ul amestecului cu 2 echivalenți de NaOH, care are valoarea 2,88, foarte apropiată de aceea a soluției saturate de acid feritartric (2,90) [15].

Din aceste date experimentale se pot reprezenta schematic reacțiile care au loc la adaosul de 2 și 2,7 echivalenți de NaOH.

În amestecul de tartrat acid de potasiu cu sarea de Fe (III), fără adaos de NaOH, are loc reacția (III), care este total deplasată spre dreapta, datorită excesului de tartrat. Adaosul de NaOH se consumă pentru a hidroliza ultima valență ionică a Fe (III) din complex și în același timp pentru trecerea treptată, o dată cu creșterea pH-ului, a acidului tartaric în tartrat acid de potasiu. Când sînt adăugați deja 2 echivalenți de NaOH avem



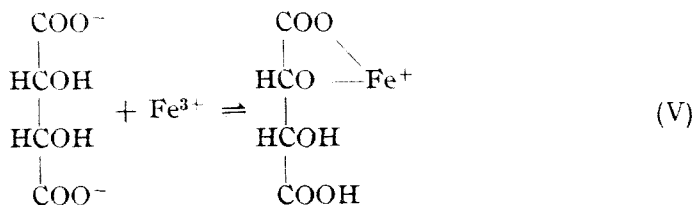
deci rezultă acid feritartric și tartrat acid de potasiu, soluția avînd pH-ul 2,88, ca și soluția saturată de FeTH. Dat fiind pH-ul, mai mic decît al soluției saturate de KHT, între acidul feritartric și tartratul acid de potasiu se stabilește un echilibru tampon. Astfel se explică de ce sînt solviți 1,4 moli de KHT pentru un atom gram de Fe (vezi tabelul 3) și nu unul singur, cum ar fi de așteptat din reacția (IV).

Pînă la pH-ul 3,56, cînd precipită întreaga cantitate de KHT neangajată în complex, sînt necesari încă 0,7 echivalenți de NaOH ce se consumă atît la formarea KHT cît și pentru neutralizarea unei părți din FeTH.

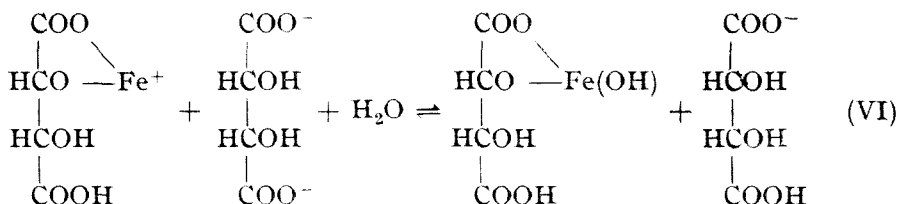
Din aceste soluții nu precipită acidul feritartric, deoarece acesta avînd la dispoziție o cantitate suficientă de tartrat acid de potasiu (corp de fund), trece sub formă de sare solubilă în apă. Totuși, dacă adaosul de NaOH se face imediat după amestecarea soluției de Fe (III) cu KHT, se constată că acidul feritartric precipită, cu atît mai intens cu cît concentrația soluției în Fe (III) este mai mare. El nu se redizolvă ulterior, chiar lăsat să stea în prezența KHT mai multe zile, pe cînd tartratul neutru îl solvă destul de ușor.

Pe baza acestor rezultate se poate reprezenta mersul reacției dintre ionii Fe (III) și tartrat neutru prin următoarele etape :

Până la un adaos de 1 mol de tartrat (și pH = 1,7) decurge procesul :

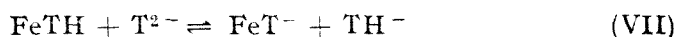


Adăugînd încă 1 mol tartrat (pH final 2,88) se hidrolizează ultima valență ionică a fierului, formîndu-se FeTH și eliberîndu-se încă un carboxil acid :



Neutralizarea ambilor carboxili necesită firește 2 echivalenți de bază.

Un exces și mai mare de tartrat duce la un echilibru tampon între acidul feritartric și ionii tartrat :



astfel că la raportul 3 T : 1 Fe soluția are pH-ul 3,56 și evidențiază 2,7 echivalenți de acid titrabili cu NaOH. Se pare că FeTH e un acid ceva mai tare decît bitartratul TH⁻, astfel că echilibrul este deplasat, dar nu complet, spre dreapta.

Această prezumție a fost verificată experimental, folosind iarăși insolubilitatea tartratului acid de potasiu, în modul următor : s-au făcut amestecuri de sare Seignette și azotat de Fe (III) în raport molar de 3T : 1Fe, concentrația Fe (III) fiind respectiv 0,05 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,40 ; 0,60 și 1,00 M. Amestecurile au avut pH-ul cuprins între 3,5 și 3,9 atît imediat după preparare cît și după 48 de ore, cînd a precipitat cantitativ KHT rezultat din reacție. După recristalizare, spălare și uscare s-a cîntărit precipitatul. În tabelul 4 s-a trecut numărul de moli de KHT precipitați pentru 1 Fe (III) pus în reacție. Se observă că acest număr tinde spre valoarea 2 fără ca s-o poată atinge.

Tabelul nr. 4

conc. în Fe (III)	0,05 M	0,10 M	0,20 M	0,40 M	0,60 M	1,00 M
moli TH ⁻ precipitați/atom gram Fe	0,96	1,27	1,43	1,54	1,60	1,65

Menționăm că încercând aceeași metodă pentru amestecul cu raportul 2 sare Seignette : 1 Fe (III), la concentrația de 0,1 M în Fe (III), precipită după câteva ore un amestec de acid feritartric și tartrat acid de potasiu, corespunzător schemei (VI).

Dovezi în sprijinul acestui mecanism de reacție s-au obținut și din titrările potențiometrice cu NaOH ale amestecurilor de tartrat de sodiu 0,1 M și perclorat de Fe (III) de aceeași concentrație, în raporturile de T : Fe 2 : 1, 3 : 1, 5 : 1, 10 : 1. Curbele de titrare sînt redată în figura 6. Curbele prezintă în general trei salturi de pH ce corespund la numărul de echivalenți și valorile de pH din tabelul 5.

Tabelul nr. 5

Saltul de pH	2T : 1 Fe		3 T : 1 Fe		5 T : 1 Fe		10 T : 1 Fe	
	echiv. NaOH	pH	echiv. NaOH	pH	echiv. NaOH	pH	echiv. NaOH	pH
I	1,97	6,27	1,90	6,03	1,99	6,45	—	—
II	2,50	8,96	2,46	9,00	2,50	9,01	2,50	8,00
III	2,93	10,45	2,90	10,80	3,16	10,65	2,99	10,40

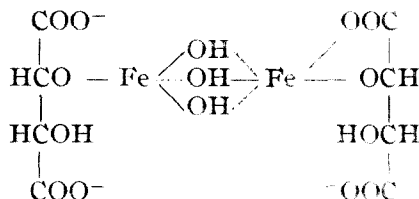
Primul salt revine la aproximativ 2 echivalenți, al doilea la 2,5 și ultimul la aproximativ 3 echivalenți de NaOH.

În cazul amestecului cu raportul 10 : 1 primul salt de pH nu mai apare în evidență, iar pH-ul celui de-al doilea salt este mult coborît față de cel al amestecurilor cu raport T : Fe mai mic.

În figură este trasată și curba de titrare a percloratului de Fe(III) cu NaOH în lipsa tartratului. Cantitatea de sare de Fe (III) este egală cu cea din probele titrate de tartrat.

Curbele de titrare ale amestecurilor de acid tartric și perclorat de Fe (III) au aceeași formă. Singura deosebire constă în consumul de NaOH mărit cu atîția echivalenți cîți sînt necesari pentru a neutraliza acidul tartric introdus inițial în amestec.

Primul salt de pH corespunde la titrarea celor 2 echivalenți de acid eliberați de reacțiile (V) și (VI). Al doilea salt ar putea corespunde la formarea unui compus de olație binuclear, în care s-a desfăcut una din legăturile chelatice la carboxil :



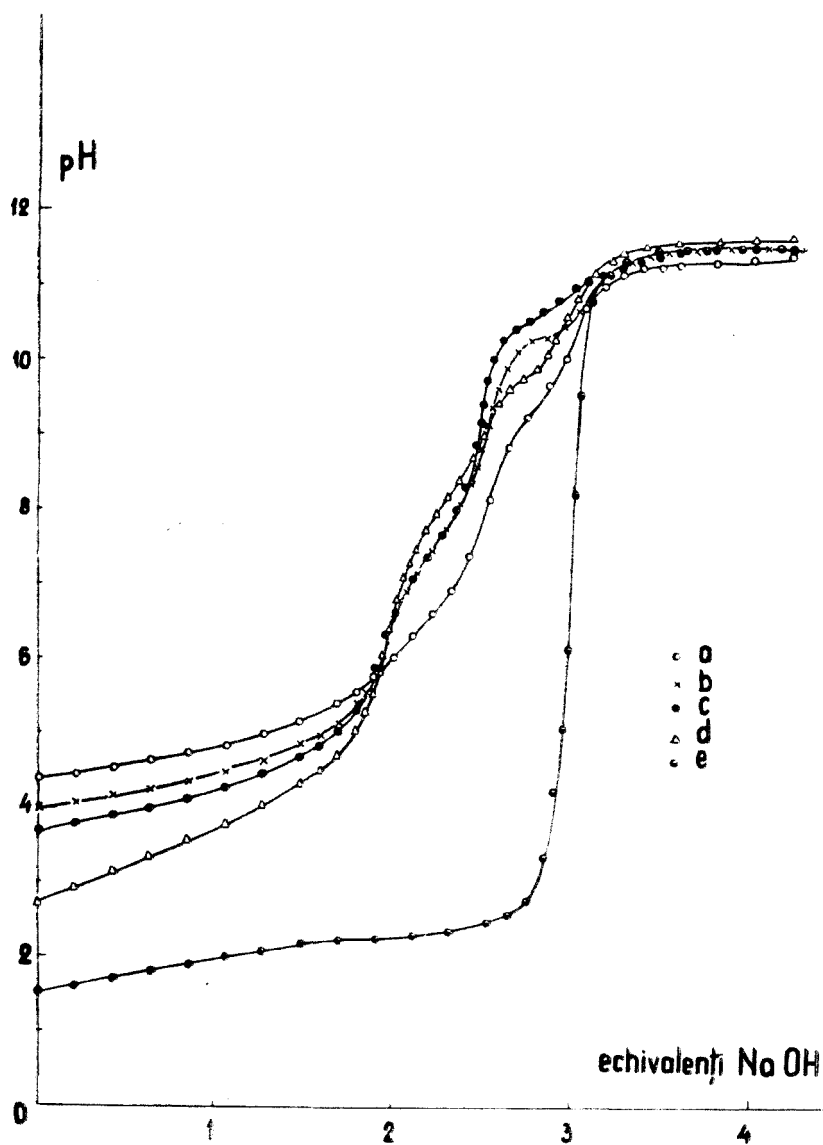
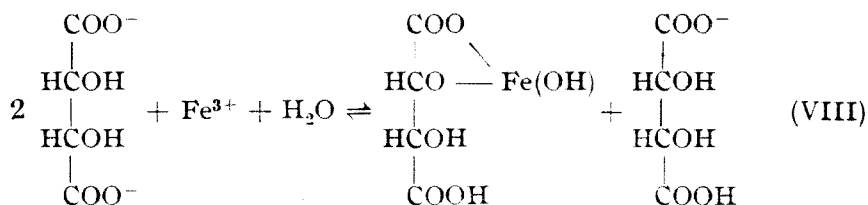


Fig. 6 a) amestec cu raport molar 10 Tartrat : 1 Fe(III)
 b) amestec cu raport molar 5 Tartrat : 1 Fe(III)
 c) amestec cu raport molar 3 Tartrat : 1 Fe(III)
 d) amestec cu raport molar 2 Tartrat : 1 Fe(III)
 e) amestec cu raport molar 0 Tartrat : 1 Fe(III)

Al treilea salt ar corespunde la desfacerea celeilalte legături chelatice și compusul rezultat — indiferent că e mono- sau binuclear- în prezența unui exces suficient de NaOH sfârșește prin a depune hidroxid de Fe (III). Dacă precipitarea nu e instantanee, aceasta se datorește probabil acțiunii protectoare a carboxililor ionizați care stânjenesc apropierea ionilor OH^- de aceeași sarcină. Deosebirea de comportare față de ionul Al (III) [14] se datorește faptului că acesta din urmă dă aluminați (simplici sau substituiți) tocmai în mediu puternic alcalin, astfel că precipitarea hidroxidului nu se mai produce.

5. CALCULUL CONSTANTEI DE ECHILIBRU PENTRU REACȚIA DE FORMARE A ACIDULUI FERITARTRIC

Pentru calcule cantitative am considerat că formarea complexului feritartric, în amestecurile cu exces de tartrat, are loc după reacția globală :



cu constanta de echilibru :

$$K = \frac{[\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Fe(OH)}][\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_5^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^-]^2}$$

Concentrațiile de echilibru au fost evaluate prin metoda folosită la studiul complecșilor alumino-tartrici [14]. În cele ce urmează redăm această metodă.

Dacă se notează cu x concentrația molară de echilibru a complexului, cu a concentrația molară a sării de fier inițiale și cu K_h prima sa constantă de hidroliză ($K_h = 1,65 \cdot 10^{-3}$) atunci

$$[\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Fe(OH)}] = x \simeq [\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_5^-]$$

și

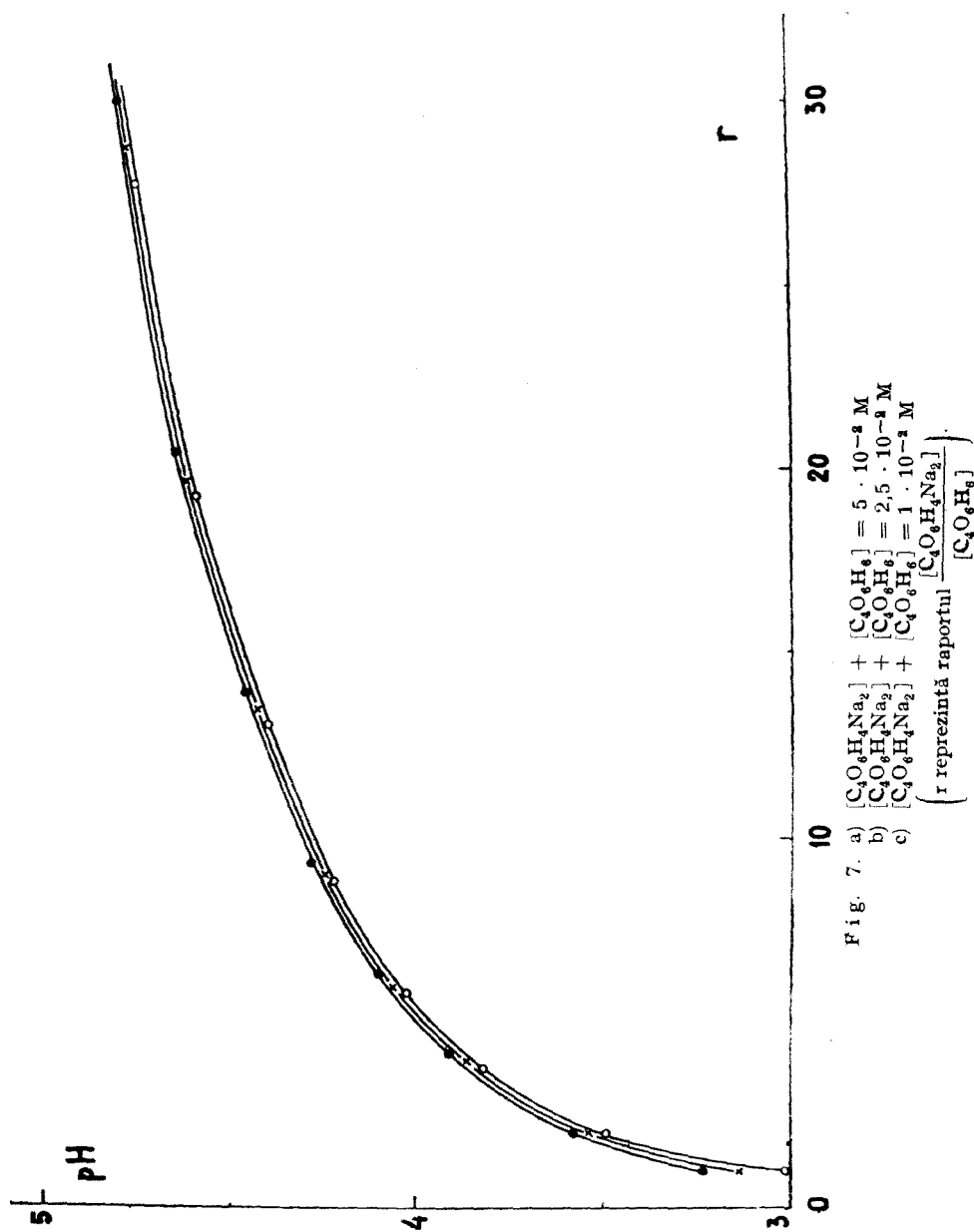
$$[\text{Fe}^{3+}] = [a - x] \frac{[\text{H}^+]}{K_h + [\text{H}^+]}$$

Introducînd a doua constantă de disociere a acidului tartric ($K_{a2} = 4,6 \cdot 10^{-5}$) și punînd $[\text{H}^+] = h$, se obține final :

$$K = \frac{h(K_h + h)}{[a - x]K_{a2}^2}$$

În această expresie valoarea lui a se cunoaște și cea a lui h se determină experimental, din pH-ul amestecului. Măsurătorile de pH s-au făcut în prezența NaClO_4 1 M pentru a păstra forța ionică aproximativ constantă.

Concentrația x a complexului format poate fi calculată din curbele pH — amestec tartrat disodic + acid tartric (fig. 7) în care concentrațiile



globale de compus tartric sînt aceleași cu concentrațiile de tartrat din amestecurile feritartrice. Aceasta pe considerentul că în amestecurile feritartrice cu tartrat în exces pH-ul este fixat aproape exclusiv de echilibrul tampon tartrat-tartrat acid. Din comoditate amestecurile tampon au fost preparate din tartrat neutru + acid tartric și nu tartrat + tartrat acid. Și aceste amestecuri tampon conțineau același exces de NaClO_4 .

După schema (VIII) se presupune că pentru 1 complex format apare 1 tartrat acid, ultimul echivalînd cu $1/2 \text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6 + 1/2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^-$, iar complexul însuși echivalează cu $1/2 \text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$. Deci tartratul „dispărut” reprezintă $1,5 x$, iar acidul format $1 x$. Notînd cu r raportul molar tartrat disodic-acid tartric, în amestecurile feritartrice putem scrie

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

unde b este concentrația molară totală a tartratului disodic inițial. Din această egalitate se poate calcula x

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

valoarea lui r se determină comparînd pH-ul amestecului feritartric cu cel al amestecului tampon de aceeași concentrație (fig. 7).

Pentru calculul constantei de echilibru s-au folosit amestecuri feritartrice, cu tartrat în exces, la 3 concentrații diferite. În tabelele 6, 7 și 8 se găsesc datele experimentale și cele calculate, precum și valorile lui K determinate la 22°C .

Tabelul nr. 6

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

b/a	pH	r	$r \cdot 10^3 \text{ M}$	$a \cdot 10^3 \text{ M}$	$K \cdot 10^{-5}$
5	3,83	3,75	9,53	10,00	2,68
7	4,03	5,72	6,90	7,14	3,18
10	4,22	8,70	4,90	5,00	4,85
14	4,41	12,90	3,47	3,57	3,06
20	4,60	19,00	2,44	2,50	3,28
28	4,78	27,40	1,73	1,78	2,95

Tabelul nr. 7

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

b/a	pH	r	$r \cdot 10^3 \text{ M}$	$a \cdot 10^3 \text{ M}$	$K \cdot 10^{-5}$
5	3,86	3,90	4,03	5,00	3,12
7	4,06	5,95	3,30	3,57	3,38
10	4,24	8,90	2,60	2,50	4,60
14	4,43	13,30	1,69	1,79	1,69
20	4,62	19,40	1,20	1,25	3,78
28	4,80	28,30	0,84	0,89	2,48

Tabelul nr. 8

$$b = 1,0 \cdot 10^{-2}$$

b/a	pH	ϵ	$a \cdot 10^3$ M	$a \cdot 10^3$ M	$K \cdot 10^{-5}$
5	3,90	4,20	1,75	2,00	4,20
7	4,09	6,25	1,29	1,43	4,70
10	4,27	9,20	0,93	1,00	6,12
14	4,45	13,75	0,66	0,72	4,75
20	4,65	20,20	0,46	0,50	4,40
28	4,83	29,60	0,32	0,36	3,30

Constantele de echilibru găsite sînt mai mari cu un ordin de mărime decît cele calculate prin aceeași metodă pentru compușii aluminotartrici corespunzători [14].

Dacă totuși fierul precipită în mediu puternic alcalin, aceasta se datorește pe de o parte produsului de solubilitate mai mic al $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($3,8 \cdot 10^{-38}$) față de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($1,9 \cdot 10^{-33}$), pe de altă parte facultății aluminiului de a forma alumiinați solubili $[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ în aceste condiții.

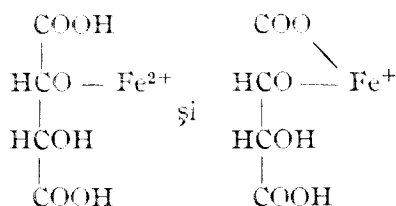
Vom mai observa apoi că valorile constantelor de complexitate calculate prin metoda de lucru susindicată [14], aici ca și la Al, au doar un caracter informativ și reflectă însăși limitele acestei metode, ca și a altora similare, care încearcă să evalueze prin *diferență* concentrația ionilor metalici rămași neangajați în complex. Cînd nesiguranța în ce privește aflarea acestei diferențe este prea mare, concentrația ionului metalic poate fi în realitate cu cîteva ordine de mărime mai mică decît cea calculată, iar stabilitatea complexului mult mai mare de cît o redă formal valoarea lui K aflată prin acest procedeu. Cu procedeul indicat se găsesc adesea concentrații de ioni Fe (III) și Al (III) neverosimili de mari, la care metalul ar trebui să precipite deja ca hidroxid, chiar dacă ținem seama de încetineala cu care se formează ultimul.

Că stabilitatea complexilor de hidroxiacizi organici cu Fe(III) și Al (III) e mult mai mare de cît ar rezulta aparent din valorile lui K reiese și din faptul că acești hidroxiacizi distrug complecși colorați de Al (III) sau Fe (III) cu o constantă de stabilitate *cunoscută* mult mai mare. Pentru a afla valori absolute sigure ale lui K la primii complecși e nevoie de o metodă directă și absolut sigură de a determina concentrațiile de echilibru ale ionilor Al (III) și Fe (III). Căutarea ei va forma obiectul altor cercetări.

6 CONCLUZII

Rezultatele obținute permit să se stabilească următoarele:

În domeniul de pH: 1—7 tartratul formează, în timp, cu ionul Fe (III) un complex în care raportul de combinare este 1T : 1Fe, a cărui structură însă se modifică cu pH-ul. În mediu net acid (pH: 1—2) există în echilibru compușii de forma



iar de la pH-ul 2 la 7 acidul feritartric împreună cu sarea sa. Toți acești compuși, cu excepția acidului feritartric, sînt ușor solubili în apă și greu solubili în alcool etilic.

Constanta de formare a acidului feritartric calculată din măsurători potențimetrice, la forța ionică 1, are ordinul de mărime egal cu 10^5 .

Ionul tartrat nu împiedică precipitarea Fe (III) cu NaOH, nici în proporție de 9T : 1 Fe. În prezența unui exces suficient de NaOH și după cîtva timp, fierul precipită complet ca hidroxid, chiar la rece.

Titările potențimetrice, cu NaOH, ale amestecurilor feritartrice relevă 3 salturi nete de pH, fapt ce ar permite eventuale aplicații analitice.

BIBLIOGRAFIE

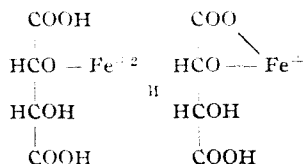
1. Rosenthaler, L., „Arch. Pharm.” **241**, 479–80 (1903); C. 1903, II 1025.
2. Rosenthaler, L. și Siebeck, A., „Arch. Pharm.” **246**, 51–7 (1908); C. 1908, I, 1261.
3. Paira, A. d., „Ber. dtsh. chem. Ges.” **47**, 1773–6 (1914).
4. Franke, W., „Liebigs Ann. Chem.” **486**, 242–84 (1931).
5. Smythe, C. V., „J. Biological Chem.” **92**, 233–44 (1931).
6. Pariselle, M. și Delsal, I., „C. R. hebdom. Seances Acad. Sci.” **198**, 83–5 (1934).
7. Toropova, V. F., „Jurn. obșcei. him. SSSR” **15**, 603–7 (1945); C.A. **40**, 5656 (1946).
8. Bobtelsky, M. și Jordan, J., „J. Amer. Chem. Soc.” **69**, 2286–90 (1947).
9. Piatnițki, I. V. și Gorbataia, A. I., „Ukrain. Him. jurn.” **21**, 182–94 (1955).
10. Cădăriu, I. și Bednar, H., „Studia Univ. Babeș-Bolyai Ser. I Chemia” **7**–16 (1959).
11. Green, R. W. și Parkins, G. M., „Journ. Phys. Chem.” **65**, 1658–9 (1961).
12. Lîteanu, C., Rusu, G. h. și Pașcalău, M., „Studii cercetări științ. Ser. I (Cluj)” **6**, 111–19 (1955).
13. Lindstrand, F., „Z. anorg. allg. Chem.” **230**, 187–208 (1936).
14. Cădăriu, I. și Oniciu, L., „Studia Univ. Babeș-Bolyai Ser. I Chemia” **39**–51 (1960).
15. Cădăriu, I., Andrei, Z. și Oniciu, L., „Studia Univ. Babeș-Bolyai Series Chemia” fasc. 1, 71–75 (1962).

КОМПЛЕКСЫ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XIV)

Потенциометрические исследования железистых виннокислых солей

(Резюме)

В настоящей работе приведены результаты потенциометрических исследований, произведенных над взаимодействием между ионами Fe (III) и виннокислыми солями в кислой среде (pH: 1—7). В этой области pH установлено, что виннокислая соль образует со временем с ионом Fe (III) комплекс с соотношением соединения 1T: 1Fe. Однако, структура комплекса изменяется вместе с pH. В сильно кислой среде (pH: 1—2) существуют в равновесии соединения вида:



а начиная с pH 2 до 7 железисто виннокаменная кислота вместе со своей солью. Все эти соединения, за исключением железисто виннокаменной кислоты, легко растворимы в воде. Из измерений pH вычислили постоянную образования железисто виннокаменной кислоты при ионной силе, равной 1, найдя для нее порядок величины 10^5 .

Установлено, что ион виннокислой соли не препятствует осаждению Fe (III) вместе с NaOH даже в соотношении 9T: 1Fe. В присутствии достаточного избытка NaOH и по прошествии некоторого времени железо полностью осаждается гидратом окиси, даже на холоде.

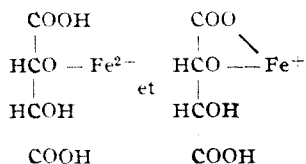
Потенциометрические титрования, с NaOH, смесей железисто виннокислых солей обнаруживают три явных скачка pH, что позволило бы возможные аналитические применения.

COMPLEXES DE MÉTAUX TRIVALENTS AVEC LES HYDROXYACIDES ORGANIQUES (XIV)

Recherches potentiométriques sur les ferritartrates

(Résumé)

Les auteurs présentent les résultats des recherches potentiométriques sur l'interaction des ions Fe(III) et tartrate en milieu acide (pH: 1—7). Dans ce domaine de pH il se forme avec une certaine lenteur un complexe caractérisé par le rapport de combinaison de 1 T: 1 Fe. La structure du complexe se modifie cependant avec le pH. En milieu nettement acide (pH: 1—2) il se formerait des composés de la forme:



qui passeraient ensuite à l'état d'acide ferritartrique ou de son sel (pH:2-7). Tous ces composés, à l'exception de l'acide ferritartrique, sont facilement solubles dans l'eau. À partir des mesures de pH on a calculé la constante de formation de l'acide ferritartrique pour une force ionique égale à 1 et l'on a trouvé qu'elle était de l'ordre de 10^5 .

On constate que l'ion tartrate n'empêche pas la précipitation de Fe(III) avec NaOH, fût-ce dans la proportion de 9 T : 1 Fe. En présence d'un excès suffisant de NaOH tout le fer précipite à la longue à l'état d'hydroxyde, même à froid.

Dans les titrages potentiométriques avec NaOH des mélanges ferritartriques on relève trois sautes nettes de pH, ce qui permettrait d'éventuelles applications analytiques.

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXI- ACIZI ORGANICI (XV)

Titrare potențiomtrică a aluminiului în prezența citratului
de sodiu

de

I. CĂDĂRIU, T. GOINA și L. ONICIU

Compușii aluminocitrici au stîrnit interesul cercetătorilor pentru eventualele posibilități de dozare alcalimetrică a aluminiului, în prezență de citrat ca agent de sechestrare. Primele încercări de acest fel sînt cele ale lui White [1], reluate apoi de către Pavliova [2,3]. Aceștia utilizează timolftaleina ca indicator și titrează la rece 2 H⁺ pentru 1 Al³⁺ în amestecurile aluminocitricice în care proporția de citrat : aluminiu este de cel puțin 1 : 1. Titus și Cannon [4], efectuînd titrarea în prezență de fenolftaleină + timolftaleină, constată că numărul echivalenților de acid titrabil depinde de raportul molar citrat : Al³⁺.

Într-un studiu anterior [5] am constatat că la titrarea termică a amestecurilor aluminocitricice cu raportul 1 citrat : 1 Al³⁺, respectiv 2 citrat : 1 Al³⁺, se obțin curbe diferite de titrare, iar aciditatea titrabilă variază de la o probă la alta. Ne-am propus să cercetăm sistematic această problemă, pe cale potențiomtrică, variînd raportul citrat : Al³⁺ în limite cît mai largi.

În cele ce urmează se prezintă rezultatele titrărilor potențiomtrice, cu NaOH, ale amestecurilor de săruri de aluminiu și citrat alcalin, ultimul fiind prezent în diferite proporții : de la minimumul necesar spre a împiedica precipitarea Al(OH)₃ (0,4 – 0,5 moli/Al³⁺) pînă la un exces de 30 moli/Al³⁺. Titrările au fost efectuate la temperatura camerei, utilizînd electroda de hidrogen. Măsurătorile s-au făcut în soluții apoase, în care concentrația sării de aluminiu (azotat sau clorură) a variat între limitele 0,017 – 0,25 M.

Examinînd curbele de titrare potențiomtrică, se constată în probele cu deficit de citrat (0,4 – 0,5 moli : Al³⁺) trei salturi de potențial (fig. 1) : primul situat în mediu acid la 0,7–0,8 echivalenți, al doilea în jurul pH-ului 7, la cca 1,6–1,8 echivalenți, iar ultimul în mediu net alcalin (pH = 11–12) la aproximativ 4 echivalenți de bază, indicînd formarea probabilă a aluminatului.

Cu începere de la raportul $Ci : Al = 1$, saltul de pH din mediu acid dispare, menținându-se cel de la $pH = 7$ și cel din mediu alcalin. Ultimul salt se estompează o dată cu creșterea raportului citrat : Al^{3+} și dispare la mare exces de citrat, curba de titrare prezentînd în acest caz un singur

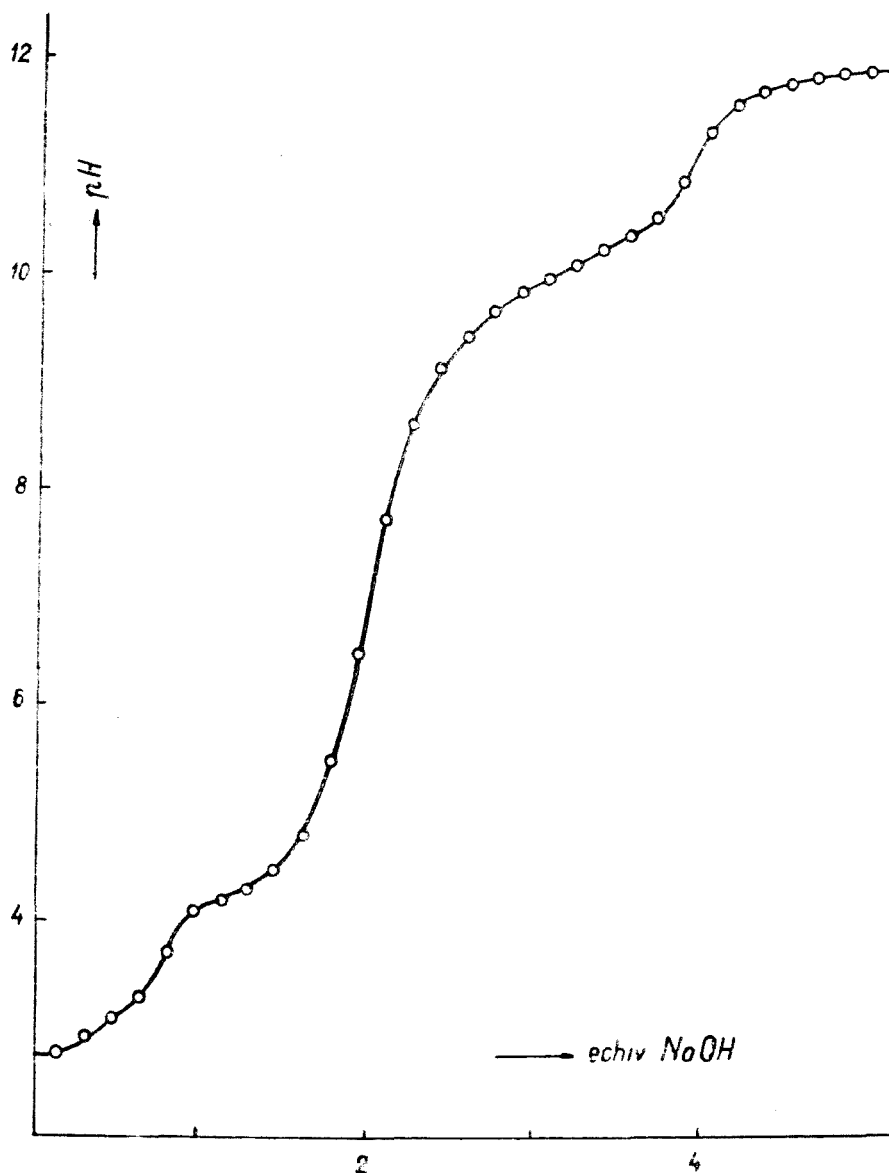


Fig. 1.

salt, foarte net, la pH ~ 9, pentru echivalența de $2\text{OH}^- : 1 \text{Al}^{3+}$. Fig. 2 redă titrarea cu NaOH 1 M a unui amestec aluminocitric în proporția 30 citrat : 1Al^{3+} , concentrația ultimului fiind 0,032 M.

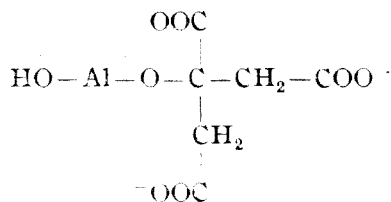
Tabelul de mai jos conține câteva din rezultatele obținute la titrarea potențiometrică a unor amestecuri aluminocitricice de diverse compoziții și concentrații.

Fig. 3 ilustrează grafic o parte din datele cuprinse în tabel. Se vede că de la un exces de cel puțin 10 moli citrat pentru 1 atom gram de aluminiu în amestecurile aluminocitricice se titrează net doi echivalenți de acid.

Tabelul nr. 1

Nr. crt.	Citrat Aluminiu	Concen- trația molară a sării de Aluminiu	Primul salt de potențial		Al doilea salt de potențial		Al treilea salt de potențial	
			la pH	pentru echivalența $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+}$	la pH	pentru echi- valența $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+}$	la pH	pentru echivalența $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+}$
1	0,4 : 1	0,071	3,50	0,7-0,8	7,45	1,8	11,10	4,04
2	0,5 : 1	0,250	3,15	0,6-0,7	7,50	1,62	11,90	3,48
3	1 : 1	0,336	—	—	6,50	1,31	11,95	3,93
4	1 : 1	0,500	—	—	6,50	1,33	12,00	3,96
5	1 : 1	0,050	—	—	7,00	1,4	11,50	4,00
6	2 : 1	0,200	—	—	8,50	1,84	12,00	3,80
7	2 : 1	0,033	—	—	8,04	1,69		șters
8	3 : 1	0,140	—	—	8,80	1,87		șters
9	3 : 1	0,025	—	—	8,40	1,88		șters
10	4 : 1	0,110	—	—	9,00	1,87	12,00	3,80
11	5 : 1	0,032	—	—	8,80	1,92		șters
12	5 : 1	0,017	—	—	8,50	1,90	—	—
13	10 : 1	0,032	—	—	9,00	1,95	—	—
14	10 : 1	0,045	—	—	8,90	2,0	—	—
15	20 : 1	0,032	—	—	9,00	1,95	—	—
16	30 : 1	0,032	—	—	9,00	2,01	—	—

Pe baza datelor experimentale prezentate mai sus și în acord cu cercetările noastre anterioare [5], rezultă că la pH ~ 9 compusul aluminocitric format este un chelat bidentat cu un ciclu stabil de 5 atomi, în care o valență a aluminiului este blocată prin legătura carboxilică :



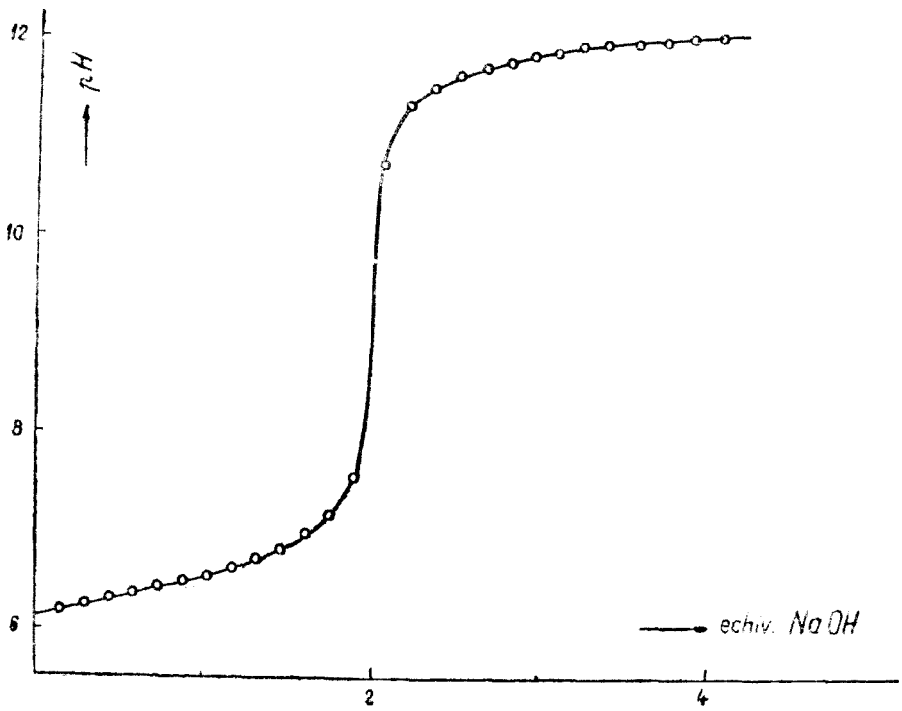


Fig. 2.

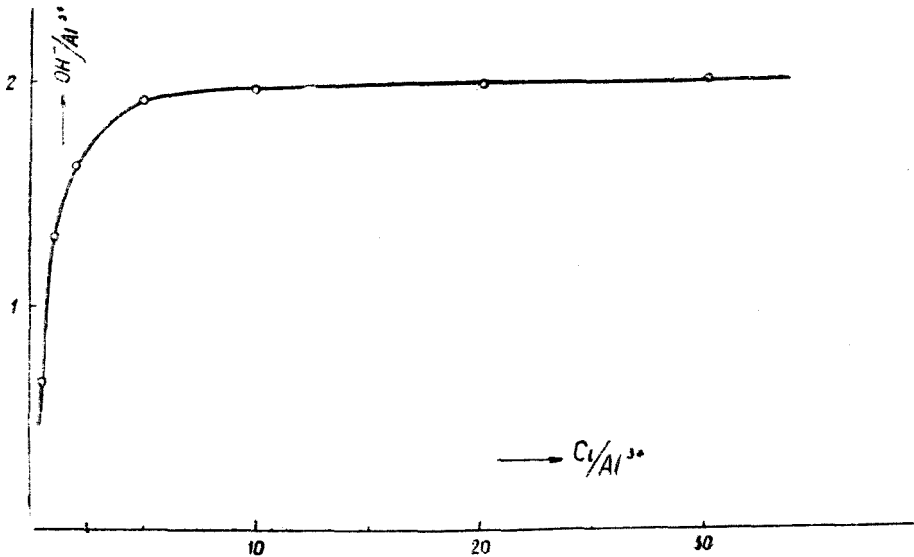


Fig. 3.

Cel de al doilea ciclu, ce se formează în mediu acid [5], în care și cea de a doua valență a aluminiului e legată la carboxil, este mai slab și se desface la $\text{pH} = 9$, astfel că două din cele trei valențe ale aluminiului devin hidrolizabile.

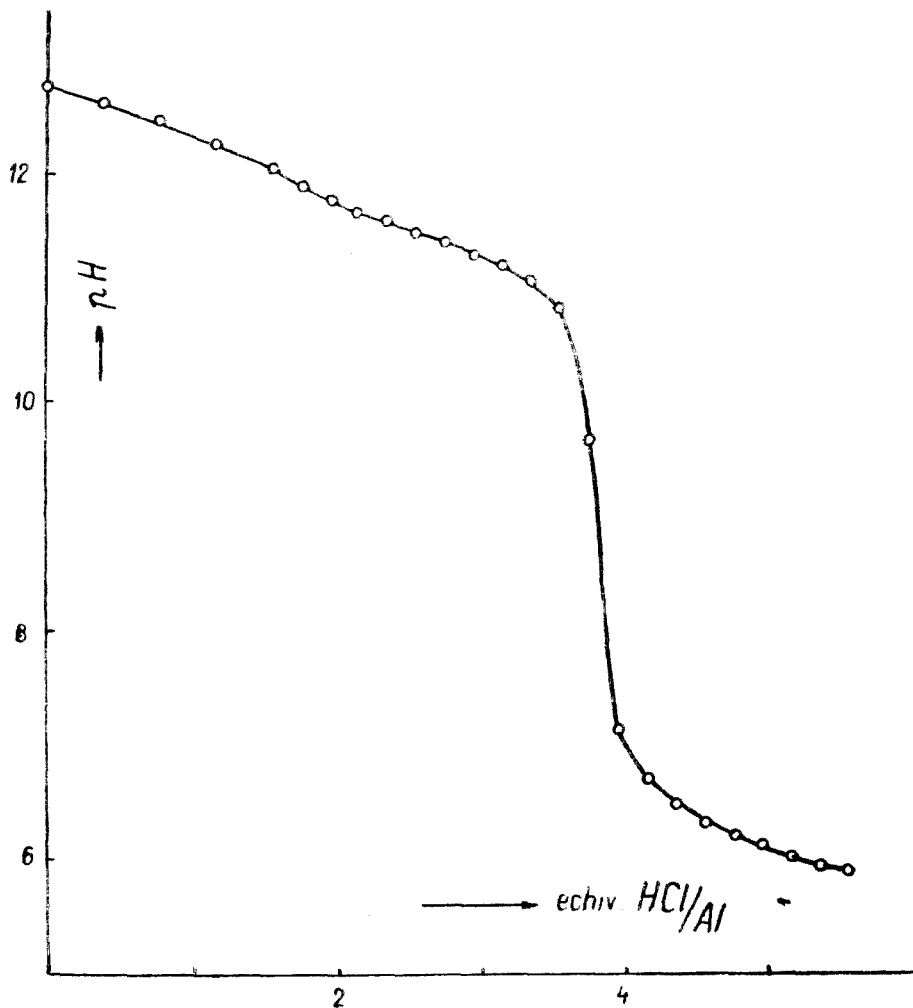
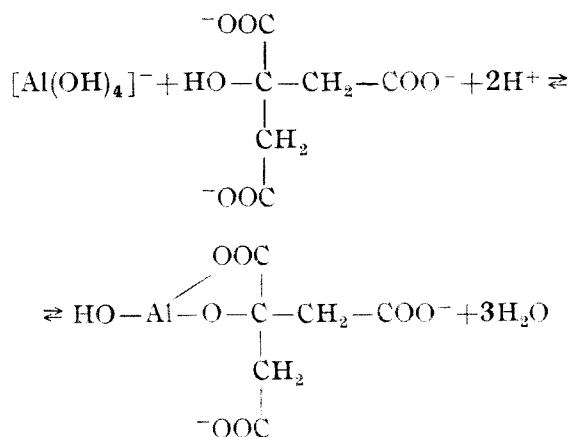


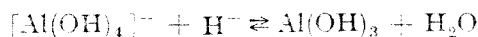
Fig. 4.

În titrarea inversă, cu HCl, a unei soluții de aluminat alcalin adăugată de un exces de cel puțin 10 moli citrat de sodiu, se obține aceeași curbă de titrare, cu un salt net de potențial la $\text{pH} = 9$ (fig. 4.). Titrarea cu HCl în prezența fenolftaleinei a două probe de aluminat, cu același conținut de aluminiu, una liberă iar cealaltă adăugată de 10 moli citrat, arată că în ultima probă se consumă în plus 1 echivalent $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$, ceea ce pledează

pentru formarea aceluiași compus aluminocitric, formulat mai sus, după schema de reacție :

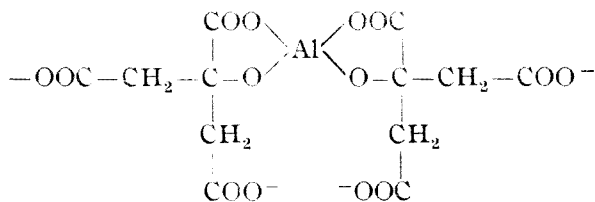


Reacția aceasta reclamă într-adevăr un surplus de 1 echivalent acid față de reacția :



De asemenea în titrarea inversă cu un adaos de numai 1 mol citrat :Al se surprind trei salturi de pH. Excesul de citrat pare să stabilizeze un singur complex aluminocitric, accentuând treapta de titrare unică de la 2 echivalenți.

Trebuie observat că formarea unui chelat bicitric de forma :



este echivalentă din punct de vedere titrimetric cu cea a chelatului monocitric indicată mai sus, la titrarea directă, cât și la cea inversă, astfel că nu poate fi exclusă a priori. Faptul că treapta de titrare unică de la 2 echivalenți reclamă un exces mare de citrat ar pleda chiar pentru formarea chelatului bicitric în aceste condiții. Rămîne ca alte cercetări să elucideze complet această problemă.

BIBLIOGRAFIE

- 1 White A. W., „J. Amer. Chem. Soc.” **24**, 457 (1902).
- 2 Pavlinova A. V., „J. prikl. Himii” **9**, 1682 (1936)
- 3 Pavlinova A. V., „Acta Univ. Voronegiensis (U.R.S.S.)” **11**, 7 (1939), C.A. **36**, 1258 (1942).
- 4 Titus A. C. și Cannon M. C., *Ind. Engng. Chem. Analyt.* Ed. **11**, 137 (1939); C. II 3607 (1939)
- 5 Cădăriu I. și Goina T., „Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. I, Fasc. 2, Chemia”, **1961**, 25.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЛИМОНОКИСЛОГО НАТРИЯ

(Резюме)

Потенциометрическое титрование алюминиево-лимонных смесей показывает, что при $\text{pH} = 9$ можно титровать в этих смесях, с хорошими результатами, 2 эквивалентности кислоты на 1 атом грам алюминия в случае присутствия избытка, по крайней мере, в 10 молей лимоннокислой соли на 1 моль алюминия.

При обратном титровании с HCl растворов щелочного алюмината в присутствии такого же избытка лимоннокислой соли получается такая же кривая титрования, что представляет резкий скачок потенциала при $\text{pH} = 9$.

В работе обсуждается природа алюминиево-лимонных соединений, которые образуются при $\text{pH} = 9$.

TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE DE L'ALUMINIUM EN PRÉSENCE DE CITRATE DE SODIUM

(Résumé)

Le titrage potentiométrique des mélanges aluminocitriques montre que pour $\text{pH} = 9$ on peut titrer dans ces mélanges, avec de bons résultats, 2 équivalents acide pour 1 atome-gramme d'aluminium si l'on a présent un excès d'au moins 10 mols citrate pour 1 mol aluminium.

Dans le titrage inverse par HCl des solutions d'aluminat alcalin en présence du même excès de citrate, on obtient une courbe de titrage identique qui présente une saute nette de potentiel pour $\text{pH} = 9$.

La contribution examine la nature des composés aluminocitriques qui se forment pour $\text{pH} = 9$.

DERIVAȚII BIS-DIMETILGLIOXIMATO-BIS- β -PICOLIN-COBALTICI

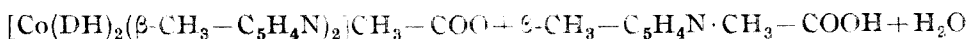
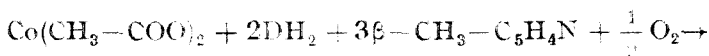
de

Acad. RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI și E. KÉKEDY

Introducerea diferitelor amine aromatice izomere de poziție în nucleul complexilor dimetilglioximato-cobaltici duce la formarea unei serii de combinații complexe izomere de poziție. Dacă amina introdusă este un metilderivat al piridinei, atunci se pot obține teoretic trei cationi complecși de tipul: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]^+$ și anume: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-picolină})_2]^+$; $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-picolină})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-picolină})_2]^+$. Acești izomeri nu se deosebesc între ei în ceea ce privește natura chimică (toți trei sînt cationi complecși monovalenți). Totuși trebuie să se observe anumite diferențe în ceea ce privește proprietățile fizico-chimice și cristalografice (solubilitate, stabilitate termică etc.) ale sărurilor lor.

Capacitatea de coordinare, și bazicitatea aminelor izomere depinde nu numai de proprietățile electronegative ale substituenților ci și de poziția substituentului față de grupa aminică. În cazul metil-piridinelor bazicitatea, respectiv capacitatea de coordinare cea mai redusă o are α -picolina. Ceilalți izomeri au proprietăți foarte asemănătoare. Fenomenul acesta este în concordanță cu observațiile noastre, întrucît nu am reușit să obținem pe cale preparativă nici un derivat al cationului $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{-}\alpha\text{-picolină})_2]^+$.

Am constatat că prin oxidarea sărurilor cobaltoase /1 mol/ în prezență de dimetilglioximă /2 moli/ și de β -picolină /2,5—3 moli/ se formează un cation complex foarte stabil $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-picolină})_2]^+$, probabil un complex interorbital.



Existența acestui cation complex s-a dovedit pe cale preparativă, obținînd 15 săruri complexe, noi, relativ greu solubile, prin reacții de dublu schimb, din soluția acetatilor solubili. Aceste săruri sînt izomere de poziție cu derivații corespunzători ai cationului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-picolină})_2]^+$ descriși

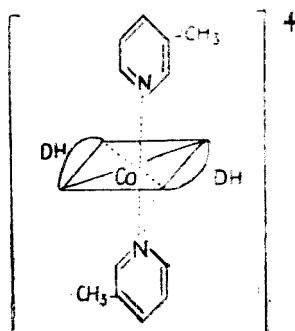


Fig. 1.

într-o lucrare anterioară [1]. S-a constatat că aceste săruri izomere au în general proprietăți foarte asemănătoare, însă în mai multe cazuri se observă și abateri în ceea ce privește stabilitatea termică, solubilitatea, forma cristalină etc.

Afară de sinteză și analiza chimică s-au efectuat și studii termogravimetrice, respectiv spectrofotometrice asupra acestor combinații.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea soluției de $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]\text{CH}_3\text{-COO}$.

Se disolvă 46 g (0,4 mol) dimetilglioximă în 2000 ml de etanol, apoi se adaugă 56 g (0,6 mol) β -picolină. În continuare se mai adaugă 49,8 g (0,2 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ în 500 ml de apă. Soluția brună astfel obținută se oxidează cu aer timp de 6–8 ore, se filtrează, se completează volumul soluției cu apă pînă la 3000 ml. Soluția aceasta (Soluția „A”) se întrebuițează pentru reacții de dublu schimb.

1. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 620,1$)

Se disolvă 16 g KJ în 100 ml de apă și se adaugă 150 ml din soluția „A” (0,01 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]\text{CH}_3\text{-COO}$). După 1/2 de oră se filtrează cristalele de culoare brună. Se spală cu puțină apă și se usucă la aer.

Randament : 4,1 g (67,7%)

Analiză : Calculat :	Co	9,50,	J	20,46,	H ₂ O	2,90
Găsit :	Co	9,46,	J	20,80,	H ₂ O	3,00

Substanța se prezintă sub formă de plăci hexagonale.

Termograma nr. 1. arată că substanța se deshidratează pînă la 140°. O descompunere mai lentă se observă între 200–250°. La 260° se descompune rapid în Co_3O_4 .

2. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2] \text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 551,3$)

Se disolvă 3,9 g KSCN (0,04 mol) în 100 ml de apă și se amestecă cu 150 ml din soluția „A”. După 3–4 ore se filtrează precipitatul cristalin, se spală cu puțină apă și se usucă la aer.

Randament : 3,85g (72,1%)

Analiză : Calculat :	Co	10,68,	S	5,81
Găsit :	Co	10,61,	S	5,90

Substanța se prezintă sub formă de plăci subțiri hexagonale de culoare galbenă. Termograma nr. 2. arată că rodanatul seriei este stabil pînă la 140°C, se descompune considerabil la 226° și se transformă treptat în oxid de cobalt.

3. $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2]_2Cr_2O_7$ ($M = 1166,4$)

Se dizolvă 6 g $K_2Cr_2O_7$ (0,02 mol) în 200 ml de apă, se adaugă 150 ml din soluția „A”. După 12 ore se filtrează cristalele lamelare, hexagonale de culoare galbenă-aurie.

Randament : 5,15 g (92%)

Analiză : Calculat :	$Co_3O_4 + Cr_2O_3$	26,7	N	14,41
Găsit :	$Co_3O_4 + Cr_2O_3$	26,5	N	14,60

După cum se vede din termograma nr. 3, substanța este stabilă pînă la 140° și se transformă treptat într-un amestec de $Co_3O_4 + Cr_2O_3$.

4. $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2]_2CrO_4$ ($M = 1066,45$)

Cromatul seriei de combinații s-a preparat din 6 g K_2CrO_4 (0,03 mol) în 250 ml de apă și din 150 ml de soluție „A”.

După 12 ore se filtrează și se usucă la aer.

Randament : 2,9 g (54,4%)

Analiză : Calculat :	$Co_3O_4 + Cr_2O_3$	22,17,	N	15,76
Găsit :	$Co_3O_4 + Cr_2O_3$	22,30,	N	15,85

Plăci romboedrice, de culoare galbenă-brună. Termograma nr. 4 arată absența apei de cristalizare. Substanța se descompune brusc la 170° .

Observație : Solubilitatea acestui derivat este mai mare comparativ cu rodanura, perchloratul, tetrafluoroboratul seriei.

5. $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2]ClO_4$ /574,6/

Sinteza acestei combinații este analogă cu cea a substanței nr. 4. Din 150 ml de soluție „A”, și din 100 ml soluție de $HClO_4$ 4% /0,04 mol/se obține 5 g /87% / substanță cristalină, lamelară, de culoare brună deschisă.

Analiză : Calculat :	Co	10,25,	N	14,62
Găsit :	Co	10,15,	N	14,40

Termograma nr. 5 arată că substanța este stabilă pînă la 250° . La această temperatură se descompune prin explozie.

6. $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2]BF_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ /571,04/

Se dizolvă 2,2 g $NaBF_4$ (0,02 mol) în 100 ml de apă și se amestecă cu 150 ml din soluția „A”.

După 12 ore se filtrează o substanță cristalină de culoare portocalie.

Randament : 4,35 g /76% /

Analiză : Calculat :	Co	10,32	N	14,71
Găsit :	Co	10,35	N	14,50

Analiza termogravimetrică arată, că substanța se deshidratează pînă la 130° , este stabilă pînă la 230° și se descompune repede peste 264° . S-a constatat că cationul complex susmenționat formează o serie de săruri greu solubile cu anionii : JO_4^- , MnO_4^- etc. care au factori energetici asemănători cu cei ai ClO_4^- -lui și BF_4^- -lui.

Ionii : ClO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- , cu o rază termochimică mai redusă față de analogii perchloratului nu precipită $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2]$ din soluția

lui. Acest fenomen are o importanță și din punct de vedere analitic, deoarece ne oferă posibilități de a determina gravimetric ionul ClO_4^- în prezență de ClO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- , etc.

7. $\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /1160,5/

Din 150 ml de soluție „A” și din 6 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ în 200 ml de apă se obține 3,65 g /60,8%/ substanță cristalină, lamelară, de culoare brună deschisă.

Analiză : Calculat : Co 10,10, S 5,52, H_2O 1,55
Găsit : Co 9,88, S 5,64, H_2O 1,50

Termograma nr. 7 ne arată, că substanța devine anhidră pînă la 140° și se descompune treptat peste $170\text{--}180^\circ$.

8. $\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2 \cdot \text{S}_3\text{O}_6$ /1142,6/

S-a constatat că solubilitatea politionaților respectivi scade cu mărirea conținutului în sulf al politionaților. Ditionatul seriei nici nu s-a putut separa din soluția complexului. Tritionatul se cristalizează dintr-o soluție relativ concentrată, iar tetracionatul dintr-o soluție mai diluată.

Se disolvă 9,6 g $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ /2/ /0,04 mol/ în 70 ml de apă și se amestecă cu 150 ml din soluția „A”. După 12 ore se filtrează și se usucă la aer.

Randament : 1,3 g /23,5%/

Analiză : Calculat : Co 10,20, S 8,41
Găsit : Co 9,95, S 8,43

Substanța se prezintă sub formă de plăci romboedrice de culoare galbenă. Termograma nr. 8 arată că substanța este stabilă pînă la 150° . La o temperatură de 185° are o pierdere considerabilă în greutate. Peste 300° se transformă treptat în Co_3O_4 .

9. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2\text{S}_4\text{O}_6$ /1174,7/

Din 150 ml de soluție „A” și din 6 g $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ /0,04 mol/ /3/ în 100 ml de apă se obțin 3,6 g /64,8%/ substanță cristalină, strălucitoare, de formă hexagonală, lamelară.

Analiză : Calculat : Co 10,00, S 10,92
Găsit : Co 9,85, S 10,72

Din termograma nr. 9 reiese clar, că substanța este stabilă pînă la 178° și se transformă treptat în Co_3O_4 .

10. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ /752,2/

Se disolvă 6 g $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ /0,02 mol/ în 1500 ml de apă și se adaugă în picături 150 ml din soluția „A”. În scurt timp precipită o substanță microcristalină de culoare galbenă-brună. Randament : 6,3 g /83,8%/

Analiză : Calculat : Co 15,67, N 22,38
Găsit : Co 15,58, N 22,25

Termograma nr. 10 arată absența apei de cristalizare. Substanța este stabilă pînă la 205° , și la 237° se descompune brusc degajînd NH_3 , N_2 și picolină.

11. $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ /793,6/

Se disolvă 6,7 g sare Reinecke /0,02 mol/ în 1500 ml de apă și se adaugă în picături 150 ml din soluția „A”. Se precipită imediat o masă microcristalină de culoare roză. Se filtrează și se spală de mai multe ori cu câte 50 ml de apă. Substanța este insolubilă în apă, se disolvă ușor în acetona.

Randament : 7,15 g /90%/

Analiză : Calculat :	$Co_3O_4 + Cr_2O_3$	19,70,	SCN	29,28
Găsit :	$Co_3O_4 + Cr_2O_3$	19,72,	SCN	29,40

Reineckeatul seriei este stabil pînă la 150°, la 279° are o descompunere considerabilă. Peste această temperatură se transformă treptat într-un amestec de Co_3O_4 și Cr_2O_3 .

12. $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2][Co(DH)_2(NO_2)_2]$ /856,3/

Se disolvă 7,65 g $H[Co(DH)_2(NO_2)_2]H_2O$ /4/ 0,02 mol/ într-un amestec de 200 ml de apă și 100 ml de etanol și se adaugă 150 ml din soluția „A”. După 12 ore se filtrează, se spală cu apă și se usucă la aer.

Randament : 6,25 g /72,9%/

Analiză: Calculat :	Co	13,76,	N	19,63
Găsit :	Co	13,64,	N	19,50

Substanța se prezintă sub formă de agregate de plăci subțiri de culoare galbenă brună. Termograma nr. 13 ne arată că substanța este stabilă pînă la 190° și la 207° se descompune brusc, transformîndu-se în Co_3O_4 pînă la 400°.

13. $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2][Co(DH)_2(SCN)_2]$ /880,5/

Se disolvă 4,7 g $H[Co(DH)_2(SCN)_2]H_2O$ [5] în 100 ml de etanol, se diluează cu 400 ml de apă și se adaugă 100 ml din soluția „A”. După 12 ore se filtrează masa cristalină.

Randament : 6 g /90%/

Analiză: Calculat :	Co	13,38,	S	7,24
Găsit :	Co	13,30,	S	7,40

Analiza termogravimetrică ne arată, că substanța este stabilă pînă la 200°; la 229° se observă o descompunere considerabilă. Peste 500° se transformă treptat în Co_3O_4 .

14. $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2][Co(DH)_2J_2]$ /1018,1/

Se disolvă 6 g $H[Co(DH)_2J_2]H_2O$ /6/ în 500 ml de etanol, se adaugă 1000 ml de apă și se amestecă cu 100 ml din soluția „A”. După 15 minute se filtrează o substanță microcristalină de culoare brună. Randament : 6,1 g /92%/

Analiză: Calculat :	Co	11,57,	J	24,93
Găsit :	Co	11,46,	J	24,85

Studiul pirolitic arată că substanța este stabilă pînă la 210° și se descompune la 259°. Reziduuul calcinării la 600° este Co_3O_4 .

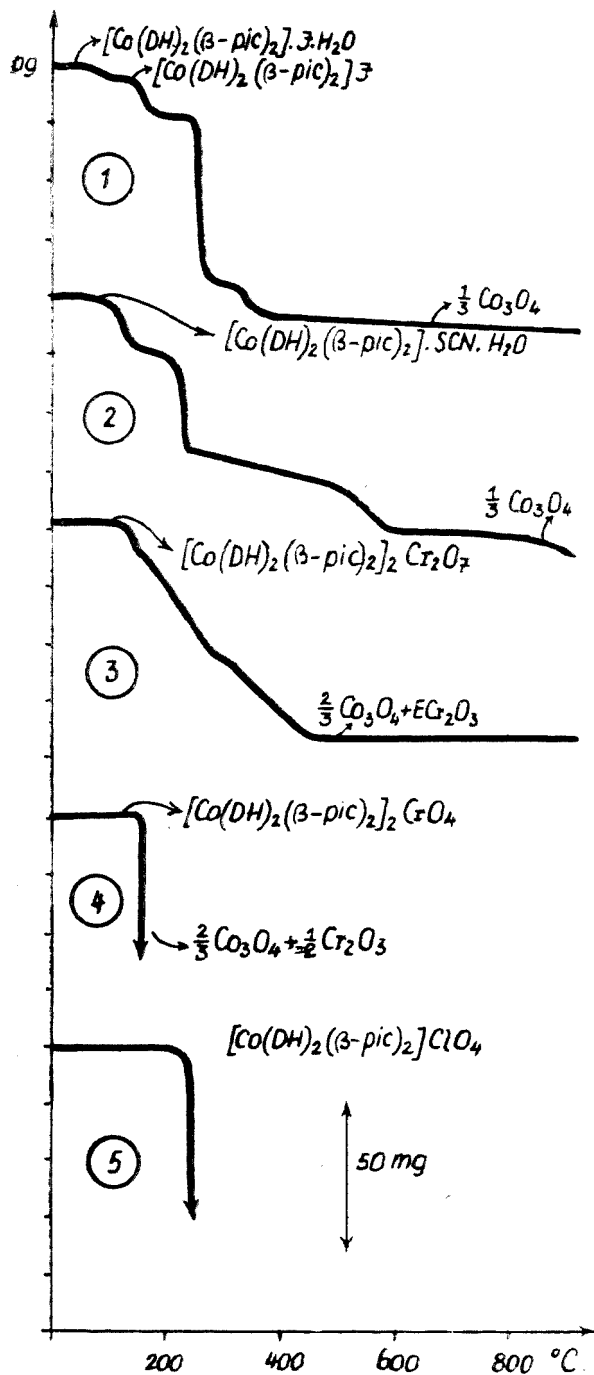


Fig. 2.

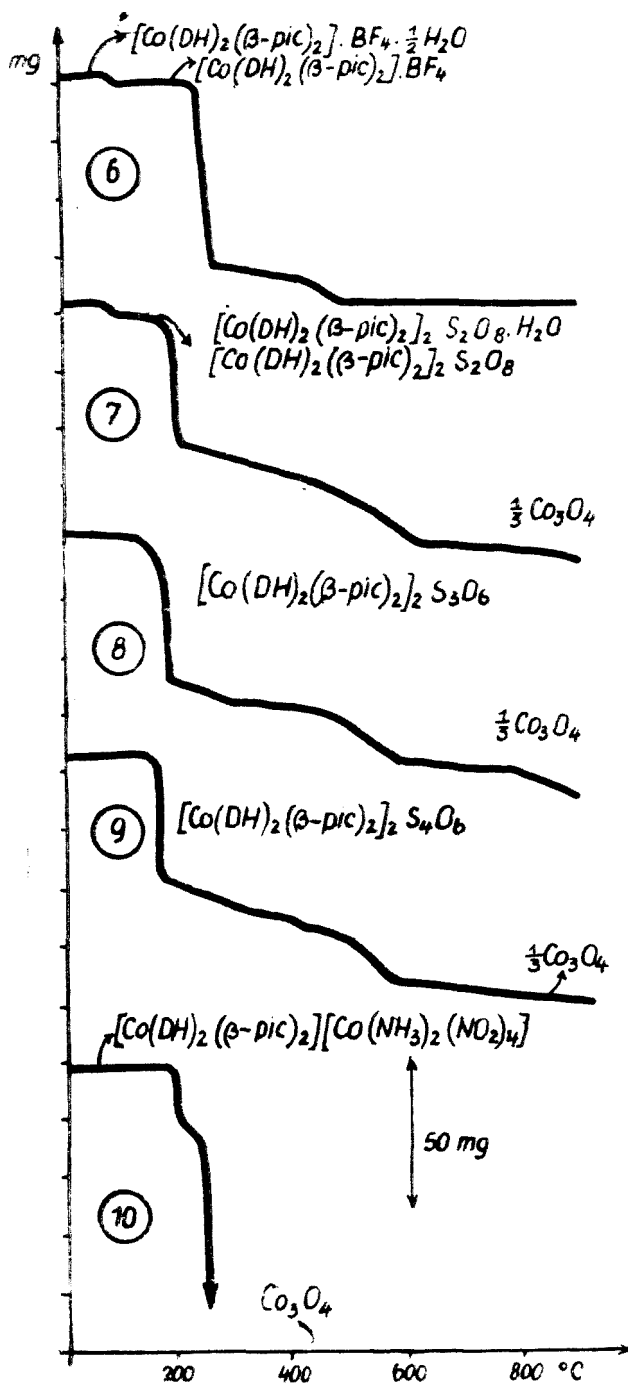


Fig. 3.

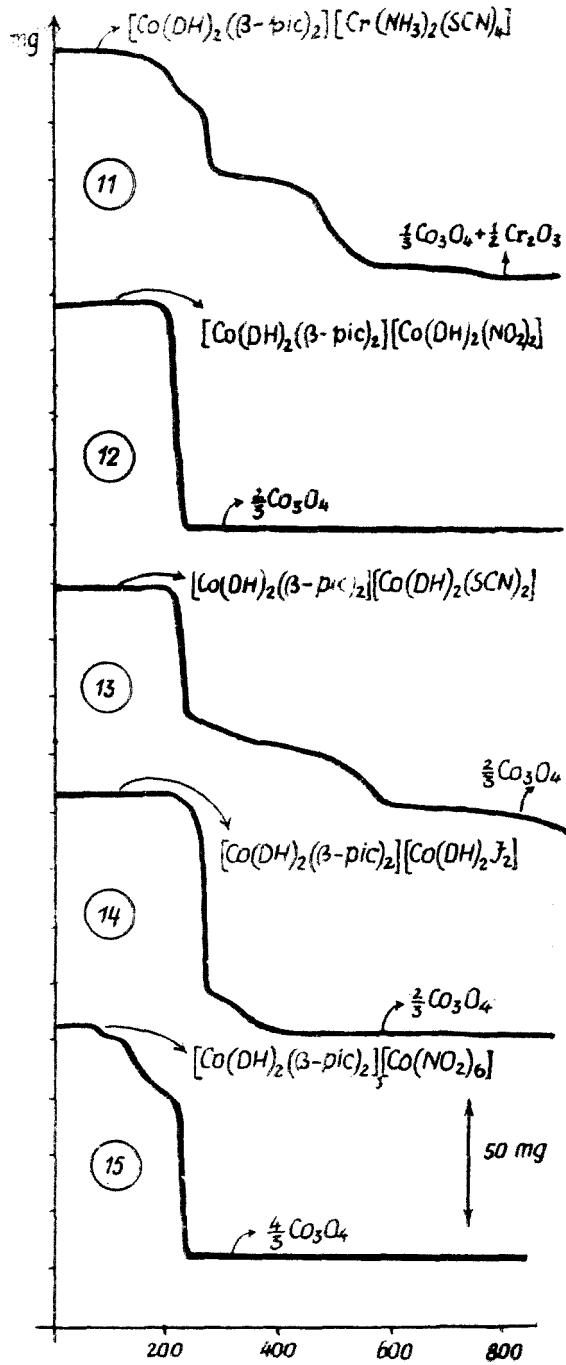


Fig. 4.

15. $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2]_3 [Co(NO_2)_6] / 1760,6 /$

Se disolvă 4,04 g $Na_3[Co(NO_2)_6]$ /0,01 mol/ în 100 ml de apă și se adaugă 150 ml din soluția „A”. Precipitatul format din plăci subțiri de culoare brună se filtrează după cinci minute și se spală cu apă

Randament : 3,9 g /67%/

Analiză : Calculat :	Co	13,30,	N	19,09
Găsit :	Co	13,20,	N	18,60

După cum se vede din termograma nr. 15 substanța este nestabilă. Descompunerea ei termică începe deja la 70° , între $224-230^\circ$ se transformă în Co_3O_4 .

Comparând rezultatele analizelor termogravimetrice ale sărurilor bis-dimetilglioximato-bis- β -picolin-cobaltici cu a celor bis-dimetilglioximato-bis- γ -picolin-cobaltici, descri-se într-o comunicare anterioară [1], putem constata, că stabilitatea termică a ionilor $[Co(DH)_2(\gamma-CH_3-C_5H_4N)_2]^+$ și $[Co(DH)_2(\beta-CH_3-C_5H_4N)_2]^+$ este aproximativ aceeași, fapt care dovedește că capacitatea de coordinare a γ -picolinei și a β -picolinei are aceiași valoare. Stabilitatea termică a sărurilor din ambele serii de combinații este determinată mai ales de natura chimică a anionilor legați în sfera exterioară de coordinare a complexilor respectivi.

Culoarea combinațiilor din această clasă nouă este galbenă închisă, caracteristică combinațiilor hexacoordinate cobaltice, în care toți cei șase atomi donori de electroni sînt atomi de azot.

După cum se vede din figura Nr. 5 soluția apoasă a $[Co(DH)_2(CH_3-C_5H_4N)_2]$ J absoarbă lumină în regiunea $400-250 m\mu$ al spectrului. Absorbția intensă în domeniul ultraviolet se datorește probabil configurației

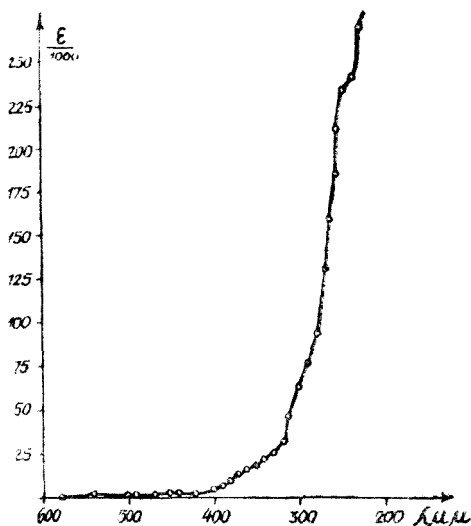
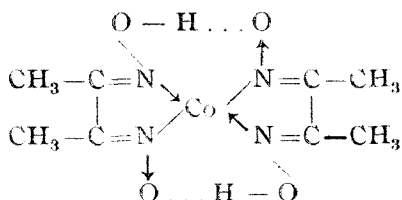


Fig. 5.



Absorbția în regiunea $400-350 m\mu$ este în legătură cu prezența β -picolinei în nucleul complex.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Bóhm, „Studii și Cercet. Chimie Cluj”, **12** (1962) sub tipar.
2. E. Riesenfeld, E. Josephy, „Z. anorg. Chem.” **126**, 281 (1923).
3. F. Martin, L. Metz, „Z. anorg. Chem.” **127**, 83 (1923).
4. A. Ciugaev, „Ber. dtsh. Chem. Ges.” **40**, 3498 (1907).
5. A. V. Ablov, H. Samush, „Jurn. neorg. Him.” **3**, 1818 (1958).
6. A. V. Ablov, G. P. Sîrzova, „Jurnal obščei Himii”, **25**, 1704 (1955).

КОБАЛЬТОВЫЕ БИС-ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТО-БИС β -ПИКОЛИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

(Резюме)

Окислением кобальтовых солей (1 моль) в присутствии диметилглиоксима (2 моля) и β -пиколина (3 моля) в водно-спиритовом растворе был получен новый класс диметилглиоксиматов, а именно производные бис-диметилглиоксимато-бис β -пиколинокобальты: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]$.

Существование этого комплексного катиона подтвердилось рядом реакций двойного обмена, причем получено 15 новых комплексных солей, а именно:

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2] \text{X}$, где $\text{X} = \text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), SCN (2), $\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_7$ (3), $\frac{1}{2} \text{CrO}_4$ (4), ClO_4 (5), $\text{BF}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (6), $\frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7), $\frac{1}{2} \text{S}_3\text{O}_6$ (8), $\frac{1}{2} \text{S}_4\text{O}_6$ (9), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ (10), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ (11), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ (12), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]$ (13), $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2]$ (14) и $\frac{1}{3} [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (15). Эти комплексные соли являются позиционными изомерами производных катиона $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^+$, описанных в предыдущей работе [1]. Термогравиметрический анализ вышеупомянутых солей показывает, что термическая устойчивость ионов $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^+$ и $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^+$ является примерно такой же.

Производные катиона $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^+$ не были получены подготовительным способом, описанным в работе.

LES DÉRIVÉS BIS-DIMÉTHYLGLYOXYMATE-BIS β PICOLINE COBALTIQUES

(Résumé)

Par oxydation des sels cobaltiques (1 mol) en présence de diméthylglyoxime (2 mols) et de β -picoline (3 mols) en solution alcoolique aqueuse, on a obtenu une nouvelle classe de diméthylglyoxymates cobaltiques, à savoir: les dérivés bis-diméthylglyoxymate-bis β -picoline cobaltiques, dérivés du cation: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^+$.

L'existence de ce cation complexe a été confirmée par une série de réactions de double échange, qui ont permis d'obtenir 15 nouveaux sels complexes: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2] \text{X}$, où $\text{X} = \text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.), SCN (2.), $\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_7$ (3.), $\frac{1}{2} \text{CrO}_4$ (4.), ClO_4 (5.), $\text{BF}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (6.), $\frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7.), $\frac{1}{2} \text{S}_3\text{O}_6$ (8.), $\frac{1}{2} \text{S}_4\text{O}_6$ (9.), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ (10.), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ (11.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ (12.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]$ (13.), $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2]$ (14.) et $\frac{1}{3} [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (15.).

Ces sels complexes sont isomères de position avec les dérivés du cation $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^+$ décrits dans une étude antérieure [1].

L'analyse thermogravimétrique des sels mentionnés plus haut montre que la stabilité thermique des ions $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^+$ et $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^+$ est approximativement la même.

Les dérivés du cation $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^+$ n'ont pas été obtenus par la voie préparative décrite dans notre étude.

REAȚIA METANULUI CU OXIDUL DE CARBON PE CATALIZATOR Ni-Si ȘI Co-Si

de

I. CĂDARIU și E. SCHÖNBERGER

Într-o altă lucrare [1] s-a studiat influența catalizatorului mixt de cobalt și nichel pe suport de silicagel asupra amestecului de metan și oxid de carbon. În prezenta notă se redau rezultatele unor cercetări efectuate cu catalizatorii de nichel și cobalt pe același suport. Determinările s-au efectuat ca și înainte în regim dinamic într-un cuptor tubular cu reglarea automată a temperaturii. Debitul gazelor s-a măsurat cu ajutorul a două reometre capilare, iar compoziția gazelor s-a determinat atât la intrare cât și la ieșire cu ajutorul aparatului Orsat.

Masa de contact s-a preparat după următoarea rețetă: 60 g $\text{NO}_3/2$ Ni se dizolvă în 150 g apă la care se adaugă 30 g silicagel. Se precipită pe baia de apă cu 55 g CO_3K_2 în 150 g apă, se filtrează, se spală pînă la liber de NO_3^- și se usucă la 110° . Masa uscată se reduce cu hidrogen la 300° timp de 24 ore.

Pentru controlul catalizatorului s-a trecut amestecul de metan și oxid de carbon peste silicagel la diferite debite în intervalul de temperatură cuprins între $200 - 500^\circ\text{C}$. În aceste condiții nu se înregistrează nici o schimbare în ceea ce privește compoziția reactantului.

Pe catalizatorul de nichel amestecul de CO și CH_4 s-a studiat între $200 - 500^\circ$, cu precădere între $200 - 300^\circ\text{C}$. CO se consumă integral sub 350° formindu-se totodată o oglindă de nichel pe porțiunea inițială a tubului de reacție. Este posibil prin urmare, că Ni fin divizat a produs carbonilul de nichel, care se descompune apoi.

Gradul de transformare al CO depinde de debitul gazelor. Acest lucru rezultă din fig. 1 și 2, în care se reprezintă raportul dintre presiunea parțială a bioxidului format și presiunea mijlocie a monoxidului de-a lungul tubului de reacție în funcție de timpul de contact, exprimat în secunde, la diferite temperaturi.

La temperatură joasă punctele se situează pe o paralelă cu abscisa, la temperatură mai ridicată ele se așează destul de bine pe o dreaptă înclinată care trece prin origine. La 280° nici la durata maximă de contact

punctele nu se așează pe un palier. În graficele 3 și 4 sînt prelucrate aceleași rezultate, însă pe ordonată se reprezintă raportul dintre bioxidul rezultat și monoxidul inițial.

Urmărind transformarea gazului CO în funcție de temperatură, am constatat că majoritatea lui se consumă cu iuteală foarte mare într-un

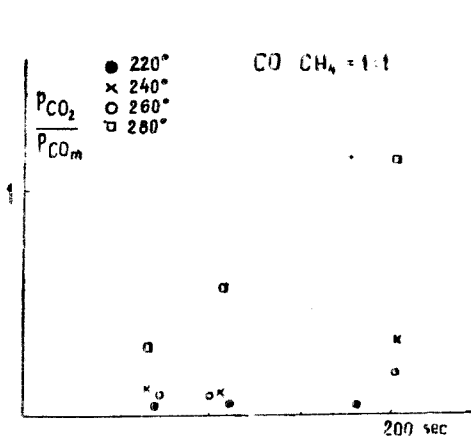


Fig. 1.

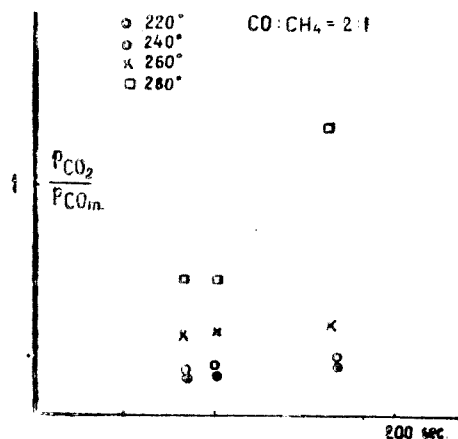


Fig. 2.

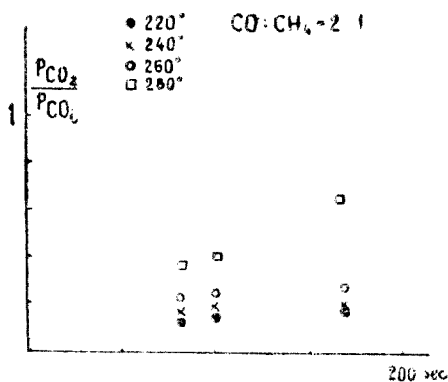


Fig. 3.

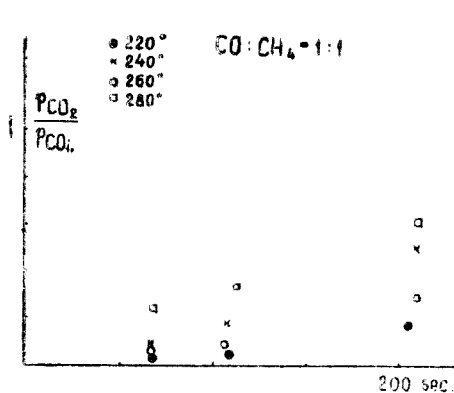


Fig. 4.

interval de temperatură relativ îngust. În fig. 5 pe ordonată sînt reprezentate procentele de CO transformat în funcție de temperatură. Acest interval se deplasează spre temperatură mai ridicată odată cu creșterea debitului, adică micșorarea timpului de contact. În intervalul menționat — de cca 20° — se consumă 70% din CO inițial, restul de 30% consumându-se într-un interval mai larg, de 40—70°.

Acest mod de a reacționa sugerează două domenii de temperatură distincte, unul de temperatură joasă, altul de temperatură ridicată. Re-

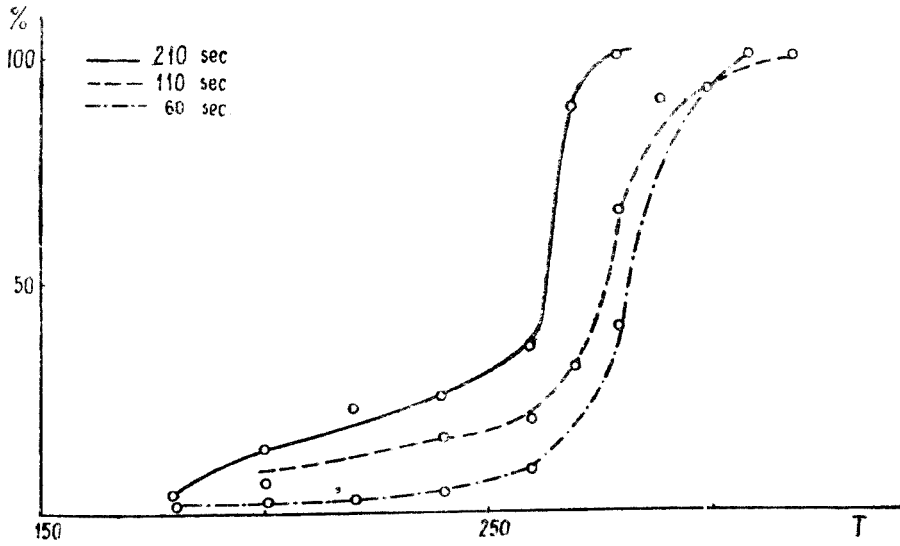


Fig. 5.

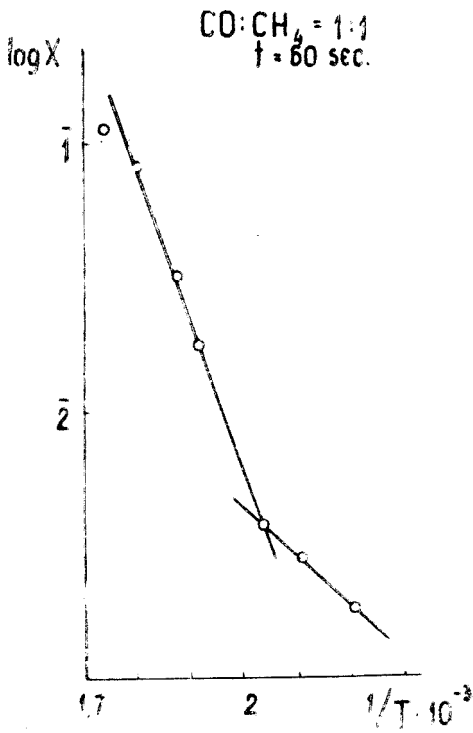


Fig. 6.

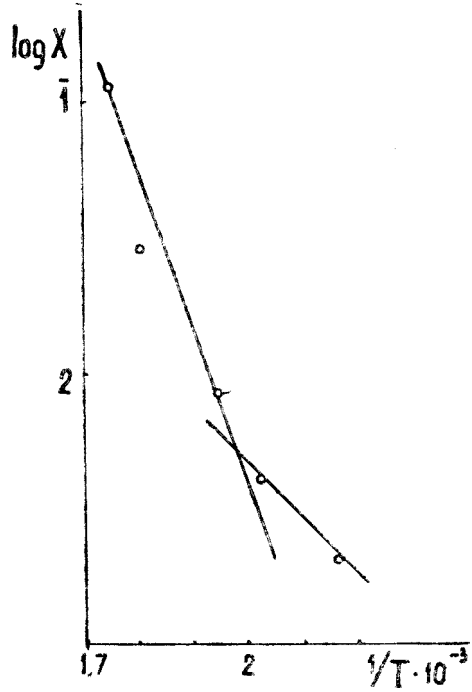


Fig. 7.

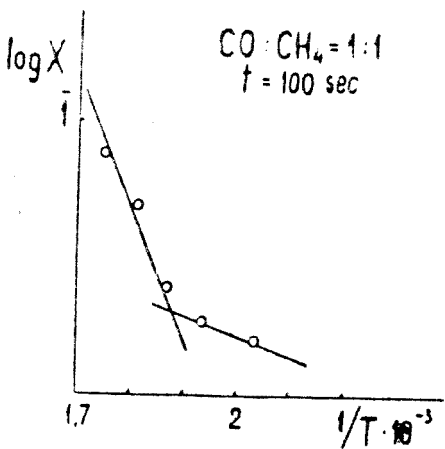


Fig. 8.

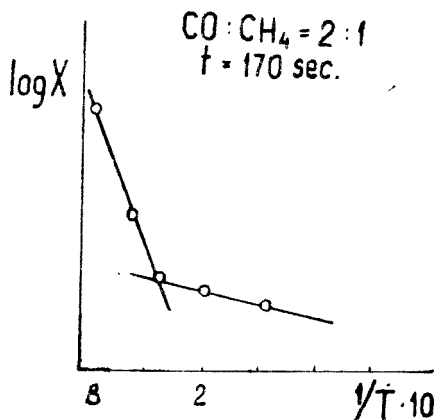


Fig. 9.

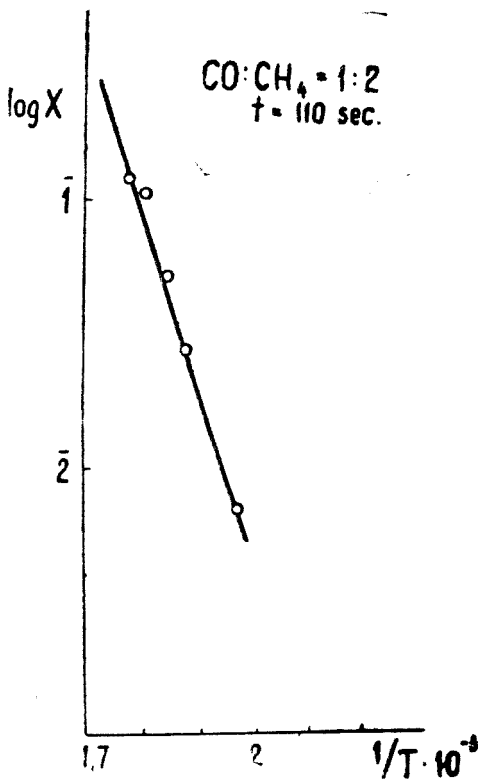


Fig. 10.

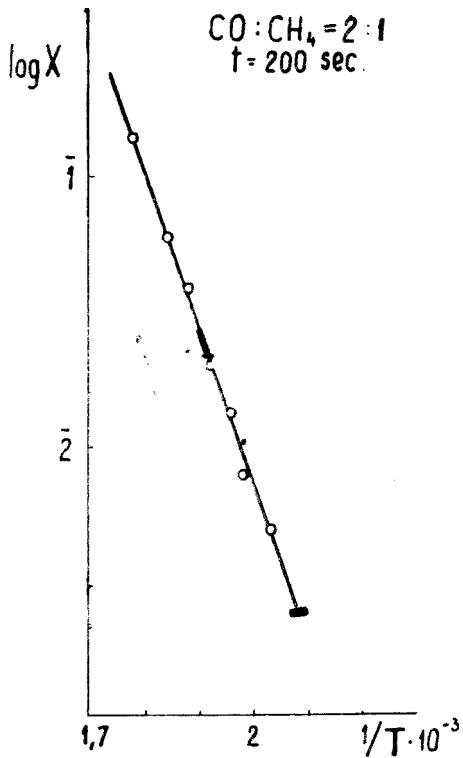


Fig. 11.

prezentînd grafic logaritmul vitezei de reacție exprimată prin X — raportul dintre CO transformat și concentrația mijlocie a gazului de-a lungul tubului de reacție — în funcție de $1/T$, punctele se dispun destul de bine pe două drepte cu pante diferite. Modificarea pantei survine în jurul temperaturii de 260° ca și de altfel în cazul amestecului de catalizatori de nichel și cobalt.

Observația făcută de noi concordă de altfel cu aceea a lui *B a h r* [2] și anume că pe catalizatorul de nichel pînă la 270° se desfășoară un proces de carburare și numai peste această limită începe dismutația oxidului de carbon. Energia de iactivare determinată de noi pentru primul proces este în jur de 5 kcal/mol, iar pentru cel de al doilea energia de activare revine cam la 20 kcal/mol.

CATALIZATOR Co-Si

Catalizatorul de cobalt s-a preparat conform unei rețete similare celui de Ni. În loc de $/NO_3/2Ni$ s-a utilizat cantitatea corespunzătoare de $/NO_3/2Co$.

Am urmărit gradul de transformare al oxidului de carbon în funcție de temperatură, debit și compoziția inițială a amestecului de reacție. Rezultatele sînt similare cu cele înregistrate în cazul catalizatorului de nichel.

Din punct de vedere al influenței pe care o exercită temperatura, am constatat însă că graficele $\log X = f(1/T)$ nu conțin acel cot caracteristic

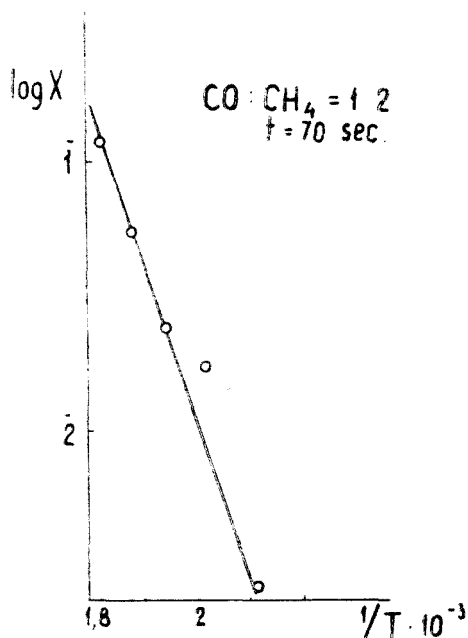


Fig. 12.

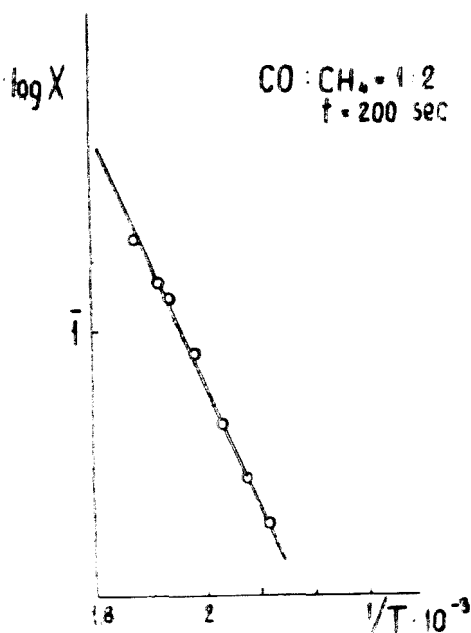


Fig. 13.

la 260°, și toate punctele se așează pe o singură dreaptă, în tot intervalul de temperatură dintre 200 și 300°. Prin urmare în domeniul cercetat avem de a face cu un proces unic.

Viteza de reacție este și de data aceasta o funcție exponențială de temperatură, care permite determinarea energiei de activare pe cale grafică. În tabelul I sînt trecute unele din aceste valori.

Tabelul 1

CO%	Timp de contact sec.	E kcal/mol	E mediu kcal/mol
30	110	29,04	
40	200	20,90	
40	70	25,79	25,22
60	200	24,17	

BIBLIOGRAFIE

- I. I. Cădăriu și Schönberger, „Studia Univ. Babeș-Bolyai, Seria I, Fasc. 2” 135, 1961
 L. H. A. Bahr și V. Jessen, „Ber. dtsch. chem. Ges.” 63, 226 (1930)

РЕАКЦИЯ МЕТАНА С УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Ni-Si И Co-Si

(Резюме)

Исследовалось поведение смесей углекислого газа и метана в присутствии никелевого и кобальтового катализатора на силикагеле. Замечено, что в промежутке температуры между 200—300°C углекислый газ реагирует с переменной скоростью в зависимости от скорости течения газов. В следствие зависимости скорости реакции от температуры на кобальтовом катализаторе в указанный промежуток температуры происходит всего один процесс, тогда как на никелевом катализаторе различаются два процесса, разделяющихся температурой в 260°C.

LA RÉACTION DU MÉTHANE AVEC L'OXYDE DE CARBONE SUR CATALYSEUR Ni-Si ET Co-Si

(Résumé)

Les auteurs ont étudié le comportement des mélanges d'oxyde de carbone et de méthane sur catalyseur de nickel et cobalt avec support de silicagel. Ils ont constaté que dans l'intervalle de température 200—300°C, l'oxyde de carbone est consommé à une vitesse variant en fonction de la vitesse d'écoulement des gaz. De la façon dont la vitesse de réaction dépend de la température il résulte que, sur les catalyseurs de cobalt et dans l'intervalle de température mentionnée, un processus unique se déroule, alors que sur le catalyseur de nickel on distingue deux processus séparés par une température de 260°C.

APLICAȚII ANALITICE NOI ALE XANTOGENAȚILOR (III)

Titrare coulometrică a xantogenaților

de

L. KÉKEDY și F. MAKKAY

Comunicare prezentată la Sesiunea științifică de chimie a cadrelor didactice din învățământul superior, Cluj, 24—26 septembrie 1962

Grupa -SH din molecula xantogenaților este ușor oxidabilă și pe această proprietate se bazează metodele oxidimetrice de dozare. În cursul oxidării se formează dixantogen. Ca oxidant la determinări volumetrice s-a folosit iod, cloramina T, respectiv ioni Ce(IV).

În cadrul studiilor noastre privind automatizarea procesului de titrare ne-am propus să aplicăm titrarea iodometrică bine cunoscută a xantogenaților sub o formă mult mai accesibilă automatizării decât titrarea obișnuită. Pentru acest scop s-a ales titrarea coulometrică (cu intensitate constantă) prin generare de iod dintr-o soluție de KJ. Iodul se poate genera ușor cu un randament de curent de 100% prin oxidarea ionilor de iod pe un electrod de platină [1]. pH-ul electrolitului de bază poate varia de la acid puternic pînă la pH 8—8,5. Soluții mai alcaline nu se pot întrebuița pentru că disproportionarea iodului în iodură și hipoiodit devine apreciabilă peste pH=9. Concentrația iodurii poate varia între limite mari cu condiția ca să fie suficient de mare pentru ca densitatea de curent limită a oxidării iodurii să nu fie depășită de curentul generator folosit în condițiile date [2]. Aceste condiții de generare fiind favorabile și unei reacții cantitative între iod și xantogenat, era de așteptat ca randamentul de titrare să fie 100%. Indicarea punctului de echivalență se poate face pe cale vizuală cu amidon, fotometric sau electrometric. Tot în vederea unei automatizări viitoare totale a determinării, s-a ales calea din urmă, și anume indicarea amperometrică cu doi electrozi (metoda dead-stop).

APARATURA ȘI MODUL DE LUCRU

Aparatura în principiu a fost identică cu aceea folosită de Meyers și Swift la dozări cu brom generat [3].

Într-un pahar de cca. 100 ml cu ajutorul unui capac din plexiglas au fost scufundați 4 electrozi de platină cu suprafața de cca 1 cm², precum și un agitator de sticlă. Doi electrozi au servit drept electrozi generatori iar ceilalți doi ca electrozi indicatori. Unul din electrozii generatori (catodul) și unul din cei indicatori au fost înconjurați cu câte un mic cilindru de sticlă pentru a elimina acțiunea curentului generator asupra electrodului indicator, îmbunătățind astfel indicarea sfârșitului titrării. Între electrozii indicatori s-a aplicat o tensiune constantă de 150 mV prin care aceștia s-au polarizat pînă la sfârșitul titrării, oprind curentul în circuitul indicator. După punctul de echivalență electrozii sînt depolarizați de excesul de iod iar galvanometrul indică trecerea unui curent. În acest moment se oprește curentul generator.

Drept coulometru s-a folosit un coulometru de hidrazină [4], iar la determinarea unor cantități mici de electricitate, sub 5 coulombi, volumul amestecului de H₂ și N₂ fiind mic, s-a folosit un coulometru de argint sub forma unei plăci de platină argintată avînd o suprafață de cca. 2 cm².

Soluția neutră de xantogenat se pipetează în celula de electroliză, i se adaugă max. 5 g KJ și 5 ml de tampon acetic (acetat de NH₄ + acid acetic, pH = 6,1) apoi se completează cu apă pînă 35–40 ml. Curentul constant de electroliză a fost între 2–100 mA după cantitatea xantogenatului astfel, ca timpul de electroliză să nu depășească 5–6 minute.

Datele obținute la dozarea etilxantogenatului de K pur, sînt redată în tabelele 1 și 2.

Tabelul nr. 1

Rezultatele obținute cu coulometru de hidrazină

Etilxantogenat de K luat, mg	H ₂ - N ₂ ml		Coulombi	Etilxantogenat de K găsit, mg	Media mg	Eroarea	
	V	V ₀				mg	%
80,62	9,70	8,404	48,353	80,32	80,74	+0,12	+0,15
	9,75	8,447	48,602	80,74			
	9,79	8,482	48,802	81,07			
	9,74	8,439	48,553	80,66			
	9,77	8,464	48,702	80,91			
60,91	7,36	6,350	36,538	60,70	60,85	-0,06	-0,10
	7,39	6,376	36,687	60,95			
	7,35	6,342	36,489	60,62			
	7,39	6,376	36,687	60,95			
	7,40	6,385	36,737	61,03			
44,12	5,28	4,617	26,564	44,13	44,13	+0,01	+0,02
	5,30	4,634	26,665	44,30			
	5,27	4,608	26,514	44,05			
	5,28	4,617	26,564	44,13			
	5,27	4,608	26,514	44,05			
40,61	4,90	4,228	24,326	40,41	40,63	+0,02	+0,05
	4,95	4,271	24,574	40,82			
	4,92	4,245	24,425	40,58			
	4,95	4,271	24,574	40,82			
	4,91	4,237	24,376	40,50			
21,42	2,58	2,244	12,914	21,45			

(Continuarea tabelului nr. 1)

Etilxantogenat de K luat, mg	H ₂ + N ₂ ml		Coulombi	Etilxantogenat de K găsit, mg	Media mg	Eroarea	
	V	V ₀				mg	%
21,22	2,57	2,236	12,862	21,37	21,42	±0,00	±0,00
	2,58	2,244	12,914	21,45			
	2,56	2,227	12,812	21,29			
	2,59	2,253	12,962	21,53			
	2,56	2,225	12,800	21,26			
	2,55	2,215	12,747	21,18			
	2,57	2,233	12,850	21,35			
18,89	2,56	2,225	12,800	21,26	21,25	+0,03	+0,14
	2,55	2,215	12,747	21,18			
	2,27	1,968	11,321	18,81			
	2,28	1,976	11,371	18,89			
18,08	2,26	1,959	11,272	18,72	18,79	-0,10	-0,53
	2,27	1,968	11,321	18,81			
	2,26	1,976	11,272	18,72			
	2,15	1,894	10,897	18,10			
	2,14	1,885	10,847	18,02			
	2,16	1,903	10,948	18,19			
	2,12	1,868	10,746	17,85			
10,61	2,16	1,903	10,948	18,19	18,07	-0,01	-0,05
	1,26	1,095	6,300	10,47			
	1,28	1,112	6,400	10,63			
	1,29	1,121	6,450	10,71			
7,75	1,28	1,112	6,400	10,63	10,60	-0,01	-0,09
	1,27	1,104	6,350	10,55			
	0,93	0,809	4,658	7,74			
	0,92	0,801	4,608	7,65			
	0,93	0,809	4,658	7,74			
	0,94	0,818	4,708	7,82			
	0,92	0,801	4,608	7,65	7,72	-0,03	-0,40

Tabelul nr. 2

Rezultatele obținute cu coulometru de argint

Etilxantogenat de K luat, mg	Ag cântărit mg	Coulombi	Etilxantogenat de K găsit, mg	Media mg	Eroarea	
					mg	%
6,63	4,47	3,998	6,64	6,63	±0,00	±0,00
	4,46	3,989	6,63			
	4,46	3,989	6,63			
5,07	4,45	3,980	6,61	5,06	-0,01	-0,02
	3,40	3,041	5,05			
	3,40	3,041	5,05			
	3,40	3,041	5,05			
3,31	3,42	3,059	5,08	3,32	+0,01	+0,30
	2,24	2,004	3,33			
	2,23	1,995	3,31			
	2,24	2,004	3,33			
	2,23	1,995	3,31			

(Continuarea tabelului nr. 2)

Etilxantogenat de K luat mg	Ag cîntărit mg	Coulumbi	Etilxantogenat de K găsit mg	Media mg	Eroarea	
					mg	%
2,210	1,49	1,333	2,214	2,208	-0,002	-0,09
	1,48	1,324	2,199			
	1,49	1,333	2,214			
	1,48	1,324	2,199			
2,172	1,462	1,308	2,172	2,178	+0,006	+0,28
	1,457	1,303	2,165			
	1,470	1,315	2,184			
	1,474	1,318	2,196			
1,680	0,729	0,652	1,083	1,089	+0,003	+0,28
	0,734	0,656	1,091			
	0,733	0,656	1,089			
	0,735	0,657	1,092			

Din datele tabelelor reiese că s-a reușit să se dozeze prin titrare coulometrică cu iod generat cantități de etilxantogenat între 1-80 mg cu rezultate bune.

BIBLIOGRAFIE

1. W. J. Ramsey, P. S. Farrington, E. H. Swift, „Anal. Chem.” **22**, 332 (1950)
2. J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, ed. a 2-a, New York, Interscience Publ. Inc. 1958, p. 551.
3. R. J. Meyers, E. H. Swift, „J. Am. Chem. Soc.” **70**, 1047 (1948). Vezi și în [2], p. 497.
4. J. A. Page, J. J. Lingane, „Anal. Chim. Acta” **16**, 175 (1957).

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КСАНТОГЕНАТОВ (III)

Кулометрическое титрование ксантогенатов

(Резюме)

Известное йодометрическое титрование ксантогенатов было осуществлено при помощи электролитического полученного йода. Титровальная ячейка была сделана по Мейерсу и Свифту [3,2], и для указания точки эквивалентности был использован метод дед-стоп. К нейтральному раствору ксантогената прибавлялись 5 г KI, 5 мл уксусного буфера (pH = 6,1) и вода до приблизительно 35—40 мл конечного объема. Генераторный ток был в 2—100 мА, а количество использованного электричества для электролиза было определено с помощью гидразинового кулометра, соответственно серебряного. Дозировались количества этилксантогената к среде 1—80 мг с хорошими результатами.

NEW ANALYTICAL APPLICATIONS OF THE XANTHATES (III)

Coulometric titration of the xanthates

(S u m m a r y)

The known iodimetric titration of the xanthates was carried out with electrogenerated iodine. The titration cell was constructed according to Meyers and Swift [3,2] and dead-stop end point detection was used. To the neutral xanthate solution approx. 5 g KJ 5 ml acetate buffer (pH = 6,1) and water up to 35-40 ml total volume was added. The generator current was 2-100 mA and the quantity of electricity passed was determined by means of a hydrazine coulometer or in the case of small electricity quantities with a silver coulometer respectively. According to the experimental data 1-80 mg ethylxanthate was determined with good results



COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDRONIACIZII
ORGANICI (XVII)

Titrarea potențimetrică a sărurilor de aluminiu în prezența
de β -rezorcilat alcalin

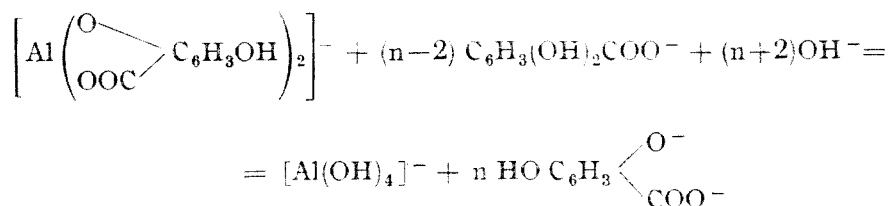
de

I. CĂDARIU, L. ONICIU și E. SCHMIDT

Într-o lucrare precedentă [1] s-a arătat că la titrarea potențimetrică cu NaOH a nitratului de aluminiu — căruia i s-au adăugat cel puțin 4 moli de β -rezorcilat alcalin — se surprind două salturi nete de potențial. Primul corespunde la consumul a 2 echivalenți de bază, după reacția :



iar al doilea la încă $(n + 2)$ echivalenți bază, după reacția :



Prin urmare cele două salturi sînt separate printr-un număr de $(n+2)$ echivalenți NaOH, dacă n este numărul molilor de β -rezorcilat adăugat.

Pe baza acestui fapt se poate institui o metodă de dozare a ionului Al^{3+} prin titrare potențimetrică, în prezența unui adaos cunoscut de β -rezorcilat alcalin, după cum ne-au arătat cercetările ulterioare. S-au luat în lucru atît săruri pure de aluminiu (clorură, nitrat și alaun), cît și o sare tehnică (sulfat).

Sărurile pure au fost titrate fie ca atare, fie după adaos de acid mineral liber, în proporție variabilă (0,5--2 echivalenți), cu scopul de a demonstra că indiferent de prezența sau absența acidului mineral, diferența dintre

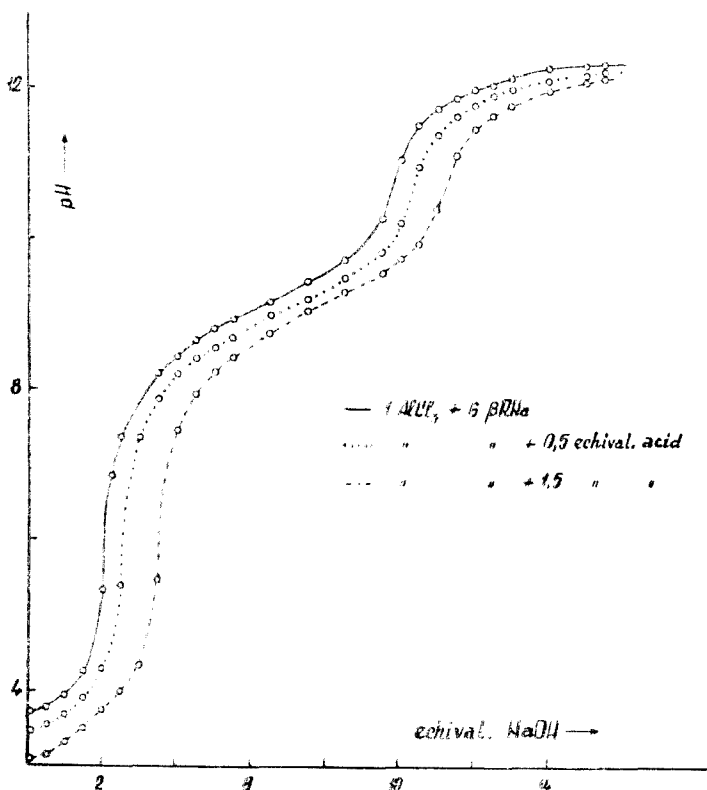


Fig. 1.

cele două salturi de potențial rămâne constant egală cu $n+2$ echivalenți de bază. Pozițiile celor două salturi se deplasează desigur, dar intervalul dintre ele rămâne neschimbat atâta vreme cît se păstrează constantă cantitatea de sare de aluminiu și cea de β -rezorcilat.

Acest lucru iese în evidență analizînd curbele experimentale din fig. 1, 2 și 3. Concentrația reactanților este peste tot 10^{-1} M, iar β -RNA reprezintă β -rezorcilatul de sodiu.

În figura 4 s-a redat curba de titrare potențiometrică a 2 ml dintr-o soluție de sulfat de aluminiu tehnic, în prezență de 12 (1), respectiv 20 ml de β -rezorcilat (2), echimolar cu soluția de NaOH. Pentru verificare

s-a făcut și o dozare gravimetrică a aluminiului din soluție, prin precipitarea cu oxină (tabelul nr. 1)

Tabelul nr. 1

Titlul soluției de $Al_2(SO_4)_3$, stabilit	
cu oxină	potențiomtric
$2,700 \cdot 10^{-3}$ g Al/ml	$2,720 \cdot 10^{-3}$ g Al/ml (1)
	$2,698 \cdot 10^{-3}$ g Al/ml (2)

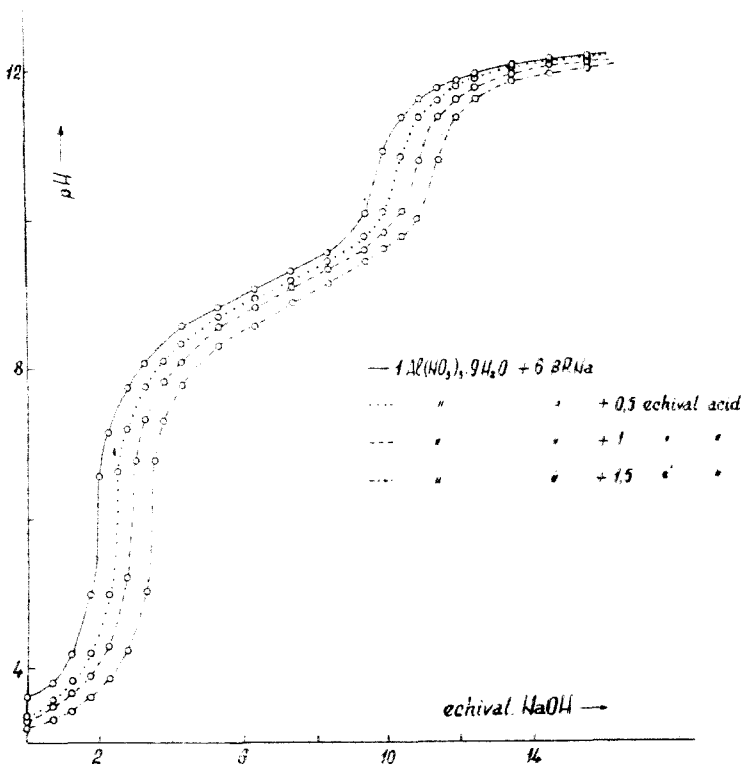


Fig. 2.

După cum se vede, concordanța este foarte bună. Ca punct de echivalență în titrarea potențiomtrică s-a luat peste tot jumătatea saltului de potențial, determinată cu metoda tangentelor.

Pentru simplificarea calculelor se recomandă ca soluțiile de β rezorcilat și hidroxid de sodiu să fie echimolare, de ex. 10^{-1} M (și eventual ca titrul bazei să fie stabilit chiar cu acid β -rezorcilic). În acest caz dacă a e

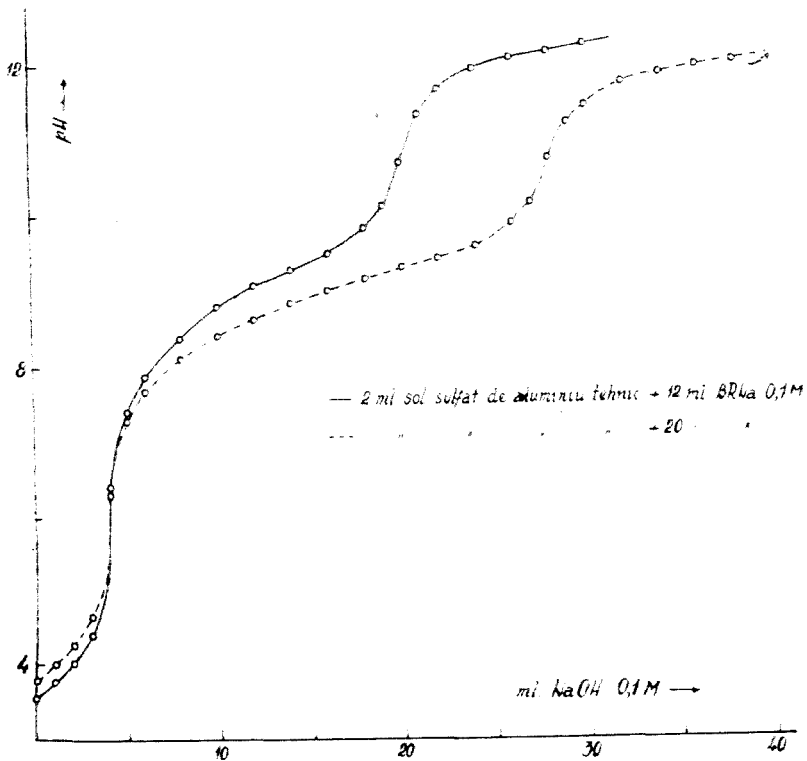


Fig. 3.

volumul soluției de sare de aluminiu luat în lucru, b cel de rezorcilat iar x cel de bază consumat între cele două salturi de pH și ținând seama că $(x-b)$ corespunde la 2 echivalenți de aluminiu, titrul soluției va fi calculat după formula :

$$T_{Al} = \frac{26,98}{39,997} \cdot \frac{x-b}{2a} \cdot T_{NaOH}$$

Soluția de determinat trebuie în prealabil adusă la concentrația de aproximativ $10^{-4}M$, iar adaosul de β -rezorcilat trebuie să fie de cel puțin 4 moli pentru 1 atom gram de aluminiu.

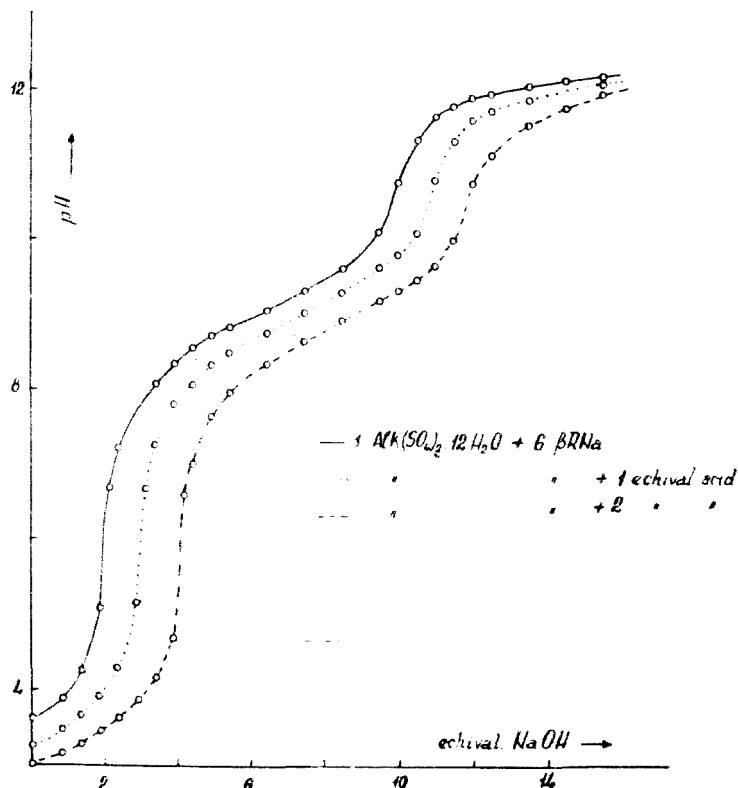


Fig. 4.

Concluzii: Cercetările făcute demonstrează că e posibil să se determine, cu o bună precizie, aluminiul din sărurile sale prin titrare potențio-metrică cu NaOH în prezența unui adaos suficient de β -rezorcilat alcalin. Diferența dintre cele două salturi de potențial înregistrate corespunde exact la 2 echivalenți Al.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădăriu, L. Oniciu și E. Schmidt, „J. neorg. chimic”, VIII, 28, (1963).

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНОГО β -РЕЗОРЦИЛАТА

(Резюме)

В работе представлен метод дозирования алюминия из своих солей потенциометрическим титрованием с NaOH солей алюминия в присутствии избытка щелочного β -резорцилата.

Быстрый и точный метод включает одно из аналитических применений комплексов алюминия с органическими гидроксислотами, изучаемыми при нашей кафедре.

TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE DES SELS D'ALUMINIUM EN PRÉSENCE DE
 β -RÉSORCYLATE ALCALIN

(Résumé)

On présente une méthode de dosage de l'aluminium dans les sels de ce métal par le titrage de ces sels à l'aide de NaOH, en présence d'un excès de β -résorcyrate alcalin.

La méthode, rapide et précise, constitue l'une des applications analytiques des complexes d'aluminium et d'hydroxyacides organiques étudiés par notre laboratoire.

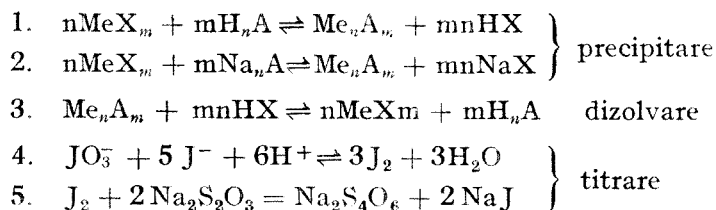
METODE IODOMETRICE PENTRU DOZAREA CATIONILOR (III)

O nouă metodă pentru dozarea nichelului

de

CANDIN LITEANU și EMIL CORDOȘ

Așa după cum s-a mai arătat [1] metoda iodometrică indirectă pentru dozarea cationilor se bazează pe următoarele reacții :



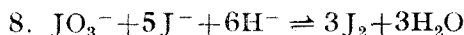
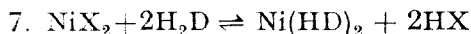
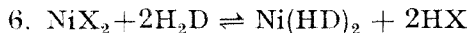
Conform acestei metode cationul de dozat se precipită cu un acid slab H_nA sau cu sarea de sodiu Na_nA , iar precipitatul format Me_nA_m se separă și se dizolvă într-o cantitate cunoscută, dar în exces, dintr-un acid tare HX ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}/2, \text{ClO}_4^-$). Excesul de acid se determină apoi iodometric conform reacțiilor 4 și 5.

Acidul slab H_nA poate fi anorganic sau organic și în acest din urmă caz poate forma cu cationul de determinat o sare simplă sau un chelat. Poate fi însă și apa, în acest caz precipitatul va fi un simplu hidroxid $\text{Me}(\text{OH})_m$.

Pentru obținerea unor rezultate corecte este esențial ca atât acidul H_nA să fie suficient de slab încât să nu declanșeze reacția 4, cât și ca precipitatul Me_nA_m să aibă o compoziție bine definită și reproducibilă. În sfârșit, mai este necesar ca după consumarea excesului de acid tare HX în reacția 4, reacțiile 1 și 2 să nu se petreacă de la stînga la dreapta.

În cele ce urmează se descrie o nouă metodă pentru dozarea nichelului bazată pe considerațiile expuse mai sus, folosind ca acid H_nA , dimetilglioxima (H_2D).

Reacțiile care vor sta la baza metodei sînt deci următoarele :



Precipitatul $\text{Ni}(\text{HD})_2$ se dizolvă într-un exces de HCl (reacția 7) și se titrează iodometric (reacțiile 8 și 9). Dimetilglioxima este un acid foarte slab ($K_1 = 8 \cdot 10^{-12}$ [2]) astfel încît nu declanșează reacția 8.

Pentru a împiedica reprecipitarea nichelului, conform reacției 6, de la stînga la dreapta, după ce excesul de HCl a fost angajat în reacția cu iodat și iodură (reacția 8), ionul Ni^{2+} se complexează cu polifosfat.

S-a ales ca agent complexant polifosfatul, deoarece formează cu ionii Ni^{2+} un complex suficient de stabil încît cu dimetilglioxima rezultată după dizolvarea precipitatului, din reacția 7, nu se poate realiza produsul de solubilitate al precipitatului $\text{Ni}(\text{HD})_2$, deci reacția 6 nu poate avea loc de la stînga la dreapta. Complexul format trebuie să fie deosebit de stabil deoarece precipitatul de $\text{Ni}(\text{HD})_2$ este foarte greu solubil, avînd $S = 8 \cdot 10^{-25}$ [3]. Totodată acest complexant (care se află în exces) nu consumă ioni de hidrogen și nici nu declanșează reacția 8 în intervalul de timp necesar titrării (2—3 minute).

Polifosfatul utilizat s-a preparat prin topirea unui amestec de $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ și Na_2HPO_4 (20 : 1, vezi mai departe). În aceste condiții se obține o substanță care în soluție are o reacție neutră adică nu consumă nici ioni H^+ și nici nu declanșează reacția 8, adică nu pune iod în libertate cu excesul de iodat și iodură.

Partea experimentală. Soluția care conține nichel se acidulează ușor cu HCl , se încălzește (nu mai mult de 75°C) și i se adaugă soluție alcoolică de dimetilglioximă 1% în exces (de cinci ori mai mult decît e necesar după stochiometria reacției). Se adaugă apoi amoniac diluat (2 N) picătură cu picătură pînă cînd nu se mai formează precipitat roșu de nicheldimetilglioximă. Precipitatul se filtrează pe o hîrtie de filtru cît mai mică posibil și după spălare cu apă se trece împreună cu hîrtia într-un flacon conic. Se adaugă apoi cu biureta 5—50 ml HCl 0,1 N (după conținutul presupus de metal). Se diluează la circa 100 ml. și se încălzește ușor pînă la solvirea completă a precipitatului. După dizolvare se răcește flaconul, se adaugă un vîrf de spatulă de polimetafosfat, apoi 0,25 g iodat și 2 g iodură de potasiu. Iodul pus în libertate se titrează cu tiosulfat în prezență de amidon. O titrare se consideră bună dacă decolorarea persistă 1—2 minute.

Cantitatea de nichel se calculează după formula

$$g \text{ Ni} = \frac{(n_1F_1 - n_2F_2) 58,69}{10.000}$$

unde :

n_1 = mililitri acid clorhidric 0,1 N adăugați pentru dizolvarea nicheldimetilgloximei.

F_1 = factorul acidului clorhidric

n_2 = mililitri tiosulfat 0,1 N folosiți pentru titrarea iodului

F_2 = factorul tiosulfatului.

Polimetafosfatul a fost preparat din fosfat de sodiu și amoniu și fosfat disodic în proporție de 20 : 1. Amestecul a fost încălzit timp de trei ore

Tabelul nr. 1

Nr. probei	Nichel		Eroarea %
	luat mg	găsit mg	
1	5,42	5,34	-1,55
2		5,42	0,00
3		5,42	0,00
4		5,28	-2,55
5	10,85	10,98	+1,25
6		10,71	+1,28
7		10,98	+1,25
8		10,85	0,00
9		10,85	0,00
10	16,27	16,09	-1,13
11		16,23	-0,28
12		16,23	-0,28
13		16,40	+0,80
14		16,40	+0,80
15		16,09	-1,13
16		16,19	-0,53
17		16,23	-0,33
18	26,13	26,39	+0,90
19		26,38	+0,90
20		25,87	-0,90
21		26,11	+0,05
22		26,14	-0,05
23	43,40	43,20	-0,46
24		43,20	-0,46
25		43,20	-0,46

la 650—700 °C în capsulă de porțelan și răcit brusc prin turnarea pe placă de porțelan. Masa sticloasă care rezultă se mojarază, pulberea obținută putând fi folosită ca atare. În caz că polimetafosfatul declanșează reacția între iodat și iodură (acest lucru se face de obicei încet) se recomandă să se lucreze cu soluții 5% polimetafosfat, 10% iodat și 10% iodură. Se amestecă înainte de întrebuițare 5 ml iodat, 15 ml iodură și 30 ml polimetafosfat. După un timp iodul care apare se reduce cu câteva picături de tiosulfat. Amestecul astfel „neutralizat“ se adaugă în flaconul unde s-a efectuat dizolvarea precipitatului de nicheldimetilgloximă și apoi se titrează iodul apărut.

Rezultatele sînt date în tabelul nr. 1. Pentru comparație nichelul a fost dozat și pe cale gravimetrică.

După cum reiese din tabelul nr. 1 rezultatele sînt suficiente de exacte iar o determinare se poate efectua în aproximativ 20 minute. Așa după cum s-a arătat metoda are un caracter general putînd fi folosită și în cazul altor metale, evident utilizînd reactivi organici potriviți.

Concluzii. Se descrie o nouă metodă iodometrică, indirectă, pentru dozarea nichelului bazată pe precipitarea ca nicheldimetilglioximă urmată de dizolvarea precipitatului într-un exces de acid clorhidric titrat. Acidul neangajat în reacția de dizolvare se dozează iodometric, adăugînd iodată, iodură și titrînd iodul rezultat cu tiosulfat. Pentru ca, în urma titrării excesului de acid, să nu se reformeze precipitatul de nicheldimetilglioximă se complexează ionul Ni^{2+} cu un polifosfat preparat prin topirea unui amestec de fosfat de sodiu și amoniu și fosfat disodic (20 : 1).

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

1. C. Liteanu, I. Pirvu, „Studia Universitatis Babeș-Bolyai. Ser. 1, Fasc. 2,” p. 79 (1959).
2. A. K. Babko, J. B. Michelson, „J. anal. himii” 6, 270 (1951).
3. A. K. Babko, J. B. Michelson, „Trudî Komissii po Analiticeskoi Himii” V(VIII), 61 (1954).

ИОДОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДОЗИРОВКИ КАТИОНОВ (III)

Новый метод дозировки никеля

(Резюме)

Описывается новый йодометрический метод дозировки никеля, основанный на осаждении никелевым диметилглиоксимом, а затем на растворении осадка в избытке титрованной соляной кислоты. Кислота, не вошедшая в реакцию растворения, дозируется йодометрически, причем добавляется йодноватокислый йодид, и титруется йод, полученный с тиюкупоросом. Чтобы после титрования избытка кислоты не образовывался бы осадок никелевого диметилглиоксима, ион Ni^{2+} пополняется полифосфатом, получаемым расплавлением смеси фосфорнокислого натрия и аммония с двухфосфорнокислым натрием (20 : 1).

MÉTHODES IODOMÉTRIQUES POUR LE DOSAGE DES CATIONS (III)

Une nouvelle méthode pour le dosage du nickel

(Résumé)

Les auteurs décrivent une nouvelle méthode iodométrique pour le dosage du nickel fondée sur sa précipitation comme nickeldiméthylglyoxime suivie de la dissolution du précipité dans un excès d'acide chlorhydrique titré. L'acide non engagé dans la réaction de dissolution est dosé iodométriquement, en ajoutant du iodate et iodure, et en titrant l'iode obtenu. Pour qu'à la suite du titrage de l'excès d'acide il ne se reforme pas de précipité de nickeldiméthylglyoxime, on complexe l'ion Ni^{2+} à l'aide d'un polyphosphate préparé par fusion d'un mélange de phosphate de sodium et ammonium avec du phosphate disodique (20 : 1).

METODE RAPIDE DE ANALIZĂ (VI)

O nouă metodă pentru determinarea acidității libere în soluțiile ionilor metalelor grele

de

CANDIN LITEANU, EMIL CORDOȘ ȘI MARIA POP

Determinarea acidității libere în prezența sărurilor metalelor grele are o mare importanță în multe industrii, începînd de la primele faze ale prelucrării materiei prime pînă la obținerea produselor finite. O serie de procese tehnologice, în special de natură electrochimică, cum ar fi separarea metalelor din băile de electroliză, acoperirile și polizările pe cale electrochimică depind de aciditatea liberă a soluției. Problema determinării acidității libere apare în cursul procesului de fabricare a îngrășămintelor, produselor alimentare, medicamentelor, reactivilor chimici, la prelucrarea combustibililor nucleari, etc.

Aciditatea liberă se definește ca fiind acidul ce rămîne în soluție după îndepărtarea sau mascarea ionului metalic. Această definiție permite evaluarea acidului independent de concentrația ionului metalic prezent.

Posibilitățile titrării simple, acido-bazice, sînt limitate în cazul prezenței în soluție a cationilor metalelor grele. Titrarea cu hidroxizi alcalini va avea drept consecință precipitarea hidroxizilor metalelor și a sărurilor bazice înainte de neutralizarea completă a acidului.

Din teoria generală a neutralizării acizilor tari cu baze tari se știe că oprirea titrării la $\text{pH} = 5$, corespunde unei bune exactități. Totuși și în acest caz, destui cationi trec deja în hidroxizi. Chiar și metalele a căror hidroxizi precipită la $\text{pH} > 7$ vor deranja titrarea directă, întrucît în locul de cădere a picăturii de NaOH concentrația locală în ioni OH^- va fi mare ceea ce va duce la formarea de hidroxid metalic care, mai ales în preajma punctului de echivalență, cînd concentrația în ioni H^+ este mică se solvă greu [1].

Determinarea cantității de acid liber cunoscînd pH-ul este greoaie și nu duce la rezultatele așteptate. Prin diferite metode se poate determina doar activitatea ionilor de hidrogen nu și concentrația. Pentru a determina concentrația trebuie cunoscut coeficientul de activitate, mărime care depinde de natura și concentrația ionilor prezenți în soluție [2]. Determinarea cantității de acid liber cunoscînd valoarea pH-ului devine deosebit de dificilă cînd avem de-a face cu acizi slabi.

Din aceste motive s-a recurs la metode care îndepărtează sau maschează ionii metalici prezenți. Pentru îndepărtarea ionilor deranjatori s-au elaborat metode bazate pe precipitare, extracție și schimb ionic.

În cazul precipitării există neajunsul că se adsoarbe acid pe precipitat, iar în cazul mai multor cationi e foarte greu de găsit un reactiv potrivit [3], [4], [5].

Metodele bazate pe extracție sînt limitate atît din cauza trecerii în faza organică a unor cantități mari de săruri, în special de fier [2], cît și din cauza variației coeficientului de repartiție în funcție de concentrația acizilor și sărurilor cu ioni asemănători.

Utilizarea schimbărilor de ioni duce la rezultate mai precise însă necesită mult timp și uneori se obțin valori eronate din cauza hidrolizei. Aproape toate metodele bazate pe ionii necesită determinarea separată și a cantității de metal greu în soluție [6], [7], [8], [13].

Mult mai rapide sînt metodele bazate pe mascarea (complexarea) cationilor grei. Pentru obținerea unor rezultate corecte este necesar ca agentul complexogen să îndeplinească următoarele condiții [9].

1. Să formeze complecși suficient de stabili pentru ca la pH-ul de viraj al indicatorului să nu precipite hidroxidul sau sarea bazică a cationului prezent.

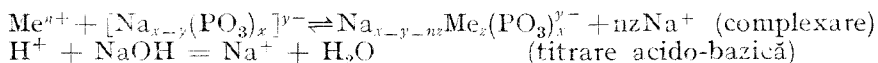
2. Să nu consume baza cu care se titrează la pH-ul de viraj al indicatorului, adică să nu aducă ioni de H^+ în soluție.

3. Să nu aducă în soluție ioni OH^- .

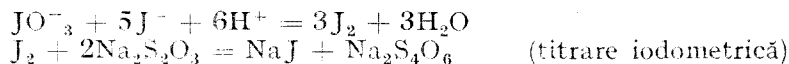
Complexanții cei mai des întîlniți care îndeplinesc aceste condiții sînt: oxalații [10], rodanurile, fluorurile [11], [12] clorurile și polifosfații condensati.

În lucrarea de față a fost folosit polifosfatul de sodiu ca agent complexant pentru determinarea acidității libere în soluțiile acide de $CuSO_4$, $BiCl_3$ și $AlNH_4(SO_4)_2$.

Metoda se bazează pe titrarea iodometrică sau acido-bazică a ionilor de H^+ din soluțiile cationilor grei după prealabila complexare a acestora cu polifosfat. Reacțiile care au loc sînt următoarele:



sau



Polifosfații sînt combinații polimere obținute prin autocondensarea intramoleculară a acidului fosforic cu eliminare de apă, în care fosforul are numărul de coordinare 4.

Partea experimentală. Polifosfatul de sodiu utilizat s-a preparat din fosfat de sodiu și amoniu și fosfat disodic în proporție de 20 : 1 prin încălzire la 650 — 700 °C în capsulă de porțelan. După trei ore topitura se răcește brusc prin turnare pe o placă de porțelan. Se obține o masă

sticloasă care se poate mojară. Produsul obținut are în soluție pH-ul apei distilate și nu declanșează reacția dintre iodată și iodură. În vederea titrărilor se poate utiliza atât în stare solidă (pulbere) cât și în soluție 10%.

Dozarea acidității în soluții de Cu^{2+} , Al^{3+} și Bi^{3+} . Soluția acidă care conține Cu^{2+} , Al^{3+} sau Bi^{3+} se diluează la un volum de circa 100 ml i-se

Tabelul nr. 1

Sistemul $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

	CuSO ₄ luat mg	H ₂ SO ₄ luat μg	H ₂ SO ₄ găsit		Eroarea %	
			cu NaOH	iodometric	cu NaOH	iodometric
Soluția nr. 1	71,90	49,00	48,45	48,42	-1,1	-1,1
	71,90	49,00	48,70	49,08	-0,6	+0,1
	71,90	49,00	49,46	48,64	+0,95	-0,7
Soluția nr. 2	136,00	98,00	98,42	98,16	+0,4	+0,2
	136,00	98,00	98,93	97,50	+0,9	-0,8
	136,00	98,00	99,19	97,70	+1,1	-0,3
Soluția nr. 3	151,00	26,40	26,00	26,85	-1,9	+1,7
	151,00	26,40	25,60	26,63	-2,7	+0,9
	151,00	26,40	26,20	26,72	-1,0	+1,2

Sistemul $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

	Alaun luat μg	H ₂ SO ₄ luat μg	H ₂ SO ₄ găsit		Eroare %	
			cu NaOH	iodometric	cu NaOH	iodometric
Soluția nr. 1	65,00	24,00	24,33	24,30	+1,3	+1,2
	65,00	24,00	24,18	24,10	+2,0	+0,4
	65,00	24,00	24,73	23,90	+3,0	-0,4
Soluția nr. 2	130,00	48,00	49,21	48,31	+2,5	+0,7
	130,00	48,00	48,48	47,53	+1,0	-1,0
	130,00	48,00	48,71	47,76	+1,4	-1,5
Soluția nr. 3	150,00	72,00	73,44	70,45	+2,0	-2,0
	150,00	72,00	73,19	70,87	+1,5	-1,5
	150,00	72,00	72,93	71,31	+1,2	-0,9

adaugă un vîrf de spatulă de polifosfat și după dizolvarea acestuia 0,25—0,50 g KJO_3 și 2 g KJ . Iodul rezultat se titrază cu tiosulfat în prezență de amidon.

În cazul dozării pe cale acido-bazică, la soluția care conține unul din metalele de mai sus se adaugă polifosfatul, 3-4 picături indicator (o parte soluție apoasă 0,1% roșu de metil și o parte soluție apoasă 0,1% indigo-carmin) și se titrează cu hidroxid de sodiu pînă la apariția culorii verzi. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1 pentru soluții de CuSO_4 și $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ acidulate cu acid sulfuric și în tabelul 2 pentru soluții de BiCl_3 acidulate cu acid clorhidric.

Metoda are avantajul unei execuții simple, rapide și nu necesită vreo aparatură specială.

Rezultatele obținute sînt suficient de precise ceea ce face ca metoda să poată fi aplicată cu succes la determinarea acidității libere în soluțiile

Tabelul nr. 2

Soluția nr.	HCl luat g	HCl găsit		Eroarea %	
		Cu NaOH	iodometric	cu NaOH	iodometric
1	1,0500	1,0490	1,0530	-0,1	+0,15
2	0,2640	0,2651	0,2644	+0,4	+0,28
3	0,1825	0,1827	0,1823	+0,1	+0,26

de Cu^{2+} , Al^{3+} și Bi^{3+} în procesul de elaborare a acestor metale precum și în controlul acidității diferitelor sorturi industriale de alaun.

Concluzii. S-a descris o nouă metodă de dozare a acidității libere în soluțiile ionilor metalelor grele. Acidul liber s-a dozat fie iodometric, fie acido-bazic (indicator un amestec de roșu de metil și indigocarmin) după prealabila complexare a cationului greu cu ajutorul unui polifosfat. Polifosfatul a fost preparat prin topirea unui amestec de $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ și Na_2HPO_4 în raport de 20 : 1. Rezultatele obținute pe soluții de $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ și $\text{BiCl}_3 + \text{HCl}$ sînt suficient de exacte.

BIBLIOGRAFIE

1. H. T. Britton. *Hydrogen Ions*, ed. IV, vol. II, Chapman and Hall Ltd. London (1956), p. 58.
2. M. M. Seniavin, A. M. Sorocian, „Trudî Komisii po analiticeskoi Himii” VII (X) p. 246 (1956).
3. F. Beilstein, Th. Crosset, „Z. analyt. Chem.” 29, 73 (1890).
4. A. W. Iwanov, H. Zschokke, L. Hönselmann, „Chem. Ztg.” 37, 814 (1913).
5. G. H. Pavlova, „J. analit. himii” 4, 46 (1949).
6. L. M. Orlova, „J. analit. himii” 5, 370 (1950).
7. B. Kurt, A. Krauss, „J. Amer. Chem. Soc.” 11, 2768 (1953).
8. R. Dizdar, „Anal. Chim. Acta” 21, 560 (1959).
9. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă*, ed. III, Edit. didactică și pedagogică, București, 1962, p. 138.
10. G. L. Borman, M. C. Elliott, „Anal. Chem.” 30 185 (1958).
11. T. Craig, „J. Soc. Chem. Ind.” 30 284 (1911).
12. A. Moskowitz, J. Dasher, H. W. Jamison, „Anal. Chem.” 32, 1362 (1960).
13. K. Erler, „Z. analyt. Chem.” 129, 209 (1949).

СКОРЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОЙ КИСЛОТНОСТИ В ИОННЫХ РАСТВОРАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

(Резюме)

Описан новый метод дозирования свободной кислотности в ионных растворах тяжелых металлов. Свободная кислота дозировалась либо иодометрически, либо кислото-основанием (индикатор смесь метилового красного с индигокармином) после предварительного комплексного пополнения тяжелого катиона при помощи полифосфата. Полифосфат был получен расплавлением смеси $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ и Na_2HPO_4 в соотношении 20 : 1. Результаты, полученные на растворах, $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{BiCl}_3 + \text{HCl}$ являются достаточно точными.

MÉTHODES RAPIDES D'ANALYSE (VI). UNE MÉTHODE NOUVELLE POUR DÉTERMINER L'ACIDITÉ LIBRE DANS LES SOLUTIONS DES IONS DE MÉTAUX LOURDS

(R é s u m é)

Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de dosage de l'acidité libre dans les solutions des ions de métaux lourds. L'acide libre a été dosé soit iodométriquement, soit acidobasiquement (indicateur : un mélange de rouge de méthyle et d'indigocarmin) après complexation préalable du cation lourd à l'aide d'un polyphosphate. Le polyphosphate a été préparé par fusion d'un mélange de $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ et de Na_2HPO_4 dans la proportion de 20 : 1. Les résultats obtenus sur des solutions de $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ et $\text{BiCl}_3 + \text{HCl}$ sont suffisamment exacts.

CONTRIBUȚII LA DOZAREA COMPLEXOMETRICĂ A AMESTECURILOR DE CATIONI (V)

Titrarea nichelului respectiv a cobaltului și zincului în prezența
murexidului ca indicator

de

CANDIN LITEANU și LUCIA MARINESCU

Posibilitatea titrării complexometrice directe a zincului în prezența murexidului în soluțiile care conțin cationi ce pot bloca eriocrom negrul T, prezintă o importanță apreciabilă pentru analiza aliajelor neferoase și a minereurilor complexe.

Această posibilitate există, deoarece, așa cum a arătat V. N. Tolmacev și T. Iu. Vestfrid [1]:

1. Zincul formează cu murexidul la pH=8 un chelat de compoziție $Zn(H_3J)_2^{2-}$, deci de forma ZnJ_2 , colorat diferit (portocaliu) de indicator (roșu-violet).

2. Stabilitatea chelatului ZnJ_2 este mai mică decât a complexonatului ZnY , deci $[Zn^{2+}]_{ZnJ_2} < [Zn^{2+}]_{ZnY}$, respectiv deoarece $K_{ZnJ_2} > 10^5$ și $\frac{K_{ZnY}}{K_{ZnJ_2}} > 10^4$, virajul indicatorului la punctul de echivalență va fi net [2].

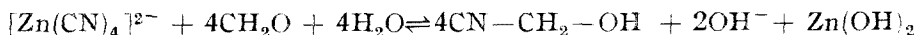
3. Viteza reacției $Zn^{2+} + 2J \rightleftharpoons ZnJ_2$ este mare în ambele sensuri și

4. Sensibilitatea reacției dintre zinc și murexid este suficient de ridicată, deoarece la $\lambda = 455 \text{ m}\mu$ pentru ZnJ_2 , $\epsilon_m = 4 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Într-o lucrare anterioară [3] s-au arătat condițiile titrării complexometrice directe în prezență de murexid a amestecului $Cu^{2+} + Zn^{2+}$.

Principiul metodei. Pe o probă a soluției de analizat ambii cationi, adică Co^{2+} și Zn^{2+} , respectiv Ni^{2+} și Zn^{2+} se trec în cianocomplecși, cu ajutorul KCN.

Cu ajutorul aldehidei formice se descompune apoi numai cianocomplexul de zinc.



Un exces prea mare de aldehydă formică este dăunător, deoarece poate descompune parțial și cianocomplexul de cobalt respectiv de nichel, de ex.:



Ni^{2+} , respectiv Co^{2+} ce poate apărea astfel alături de Zn^{2+} , în cazul folosirii, negrului eriocrom T, poate împiedeca titrarea Zn^{2+} , deoarece $K_{NiJ} > K_{NiY}$ respectiv $K_{CoJ} > K_{CoY}$ (blochează indicatorul).

Tocmai această posibilitate, destul de ușor de realizat, face ca folosirea indicatorului erio T să facă imposibilă titrarea.

În cazul folosirii murexidului la titrarea Zn^{2+} , indicatorul nu se poate bloca, deoarece $K_{NiJ} < K_{NiY}$, respectiv $K_{CoJ} < K_{CoY}$, de unde și avantajul folosirii acestui indicator [3] pentru titrarea complexometrică a amestecului $Cu^{2+} + Zn^{2+}$.

Pe o altă probă se determină direct suma $Ni^{2+} + Zn^{2+}$, respectiv $Co^{2+} + Zn^{2+}$, prin titrare cu complexon III în prezență de murexid la $pH = 8-9$. Se adaugă apoi amoniac, formându-se complexul $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ din care zincul este titrat cu complexon III.

Modul de lucru. Pe o probă se determină suma $Ni^{2+} + Zn^{2+}$, respectiv $Co^{2+} + Zn^{2+}$. În acest scop soluția care conține cel mult 35 mg din ambii cationi la 100 ml se aduce cu NaOH până la $pH \approx 5$, apoi se adaugă 10 ml soluție NH_4Cl 1 m. Se adaugă apoi indicatorul — 1 vîrf de spatulă (amestec de 1 parte murexid + 200 părți NaCl) și în continuare amoniac 1 m până cînd culoarea trece de la portocaliu la galben ($pH = 8-9$). Se titrează apoi cu o soluție de complexon III 0,01 m până la trecerea culorii de la galben la violet.

Dacă în timpul titrării culoarea revine la portocaliu (scăderea pH-ului din cauza slabei capacități tampon a soluției), se adaugă din nou amoniac până la trecerea culorii la galben.

Pe o altă probă se determină numai Zn^{2+} în modul următor: soluția se aduce cu NaOH la $pH \approx 5$, apoi se adaugă o soluție de KCN 5% până la dizolvarea precipitatului format și câteva picături în exces, deci până la trecerea ambilor cationi ($Ni^{2+} + Zn^{2+}$ respectiv $Co^{2+} + Zn^{2+}$) în cianocomplecși. Se adaugă apoi în picături o soluție de CH_2O 3%, așteptînd 3—4 sec. după fiecare picătură. În momentul apariției unei opalescențe ($Zn(OH)_2$) se mai adaugă încă 3—4 picături și se agită puternic 2—3 min. Se diluează la 100 ml, apoi se adaugă indicatorul (un vîrf de spatulă și soluție tampon $NH_4Cl + NH_3$ cu $pH \approx 10$ (70 g $NH_4Cl + 570$ ml NH_3 cu $d = 0,90$, apoi se aduce cu apă la 1 litru).

În continuare se titrează la temperatura ordinară zincul — din $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, cu complexon III până la trecerea culorii de la galben la violet.

1 ml complexon III 0,01 m corespunde la 0,6538 mg Zn, la 0,5869 mg Ni și la 0,5894 mg Co.

Dacă se folosesc probe egale pentru ambele titrări, atunci volumul de complexon III consumat de Ni^{2+} , respectiv de Co^{2+} va fi: $V_{Me} = F_{Na,H,Y} (V_{Me+Zn} - V_{Zn})$, în care $F_{Na,H,Y}$ este factorul soluției de complexon III, V_{Me+Zn} este volumul soluției de complexon III folosit pentru titrarea sumei $Ni^{2+} + Zn^{2+}$, respectiv $Co^{2+} + Zn^{2+}$, într-una din probe, iar V_{Zn} este volumul soluției de complexon folosit pentru titrarea Zn^{2+} în cealaltă probă.

În tabelul 1 sînt trecute rezultatele obținute pentru suma amestecurilor $Ni^{2+} + Zn^{2+}$ și $Co^{2+} + Zn^{2+}$, iar în tabela 2 separat pentru fiecare cation.

Tabelul nr. 1

Amestec $Ni^{2+} + Zn^{2+}$			Amestec $Co^{2+} + Zn^{2+}$		
ml complexon III		eroarea %	ml complexon III		eroarea %
teoretic	găsit		teoretic	găsit	
9,72	9,70	-0,21	9,73	9,75	+0,52
8,64	8,60	-0,47	8,60	8,65	+0,58
8,40	8,45	+0,59	8,46	8,50	+0,47
8,10	8,15	+0,62	8,10	8,15	+0,62
7,74	7,70	-0,32	7,74	7,70	-0,32
7,56	7,60	-0,53	7,56	7,55	-0,13

Tabelul nr. 2

Amestec $Ni^{2+} + Zn^{2+}$						Amestec $Co^{2+} + Zn^{2+}$					
Ni		eroarea %	Zn		eroarea %	Co		eroa- rea %	Zn		eroa- rea %
luat mg	găsit mg		luat mg	găsit mg		luat mg	găsit mg		luat mg	găsit mg	
2,10	2,11	-0,48	29,30	29,15	-0,51	2,06	2,04	-0,97	29,30	29,10	-0,68
4,20	4,17	-0,71	23,40	23,55	-0,64	4,12	4,09	-0,73	23,40	23,60	+0,85
6,30	6,35	-0,78	20,50	20,35	-0,73	6,18	6,14	-0,65	20,50	20,30	-0,97
10,50	10,45	-0,48	14,65	14,68	-0,20	10,30	10,33	+0,29	14,65	14,60	-0,34
14,70	14,62	-0,55	8,79	8,85	-0,68	14,40	14,46	+0,42	8,79	8,81	+0,23
16,80	16,75	-0,30	5,56	5,88	-0,34	16,50	16,45	-0,30	5,86	5,87	+0,17
21,00	21,18	-0,86	2,93	2,91	-0,68	20,60	20,85	+1,02	2,93	2,92	-0,34

Din datele cuprinse în cele două tabele reiese că metoda permite obținerea unor rezultate satisfăcătoare.

Trebuie să se menționeze că cianocomplecșii se pot obține și prin adausul KCN în soluția amoniacală a celor doi cationi. Rezultate bune se obțin însă în acest caz numai atunci când Ni^{2+} respectiv Co^{2+} se găesc în cantități mici, iar Zn^{2+} în cantitate mai mare (de la raportul $5Zn^{2+} : 1Me^{2+}$).

Concluzii. Se descrie o nouă metodă pentru determinarea complexometrică a zincului și nichelului, respectiv a zincului și cobaltului, în prezența murexidului, bazată pe decomplexarea cu aldehydă formică numai a cianocomplexului de zinc. Zincul astfel rezultat se titreză la $pH = 8-9$ cu complexon III în prezență de murexid.

Față de metoda care folosește ca indicator erio T, metoda descrisă prezintă avantajul imposibilității blocării indicatorului (murexidului) de către ionii de Ni^{2+} respectiv de Co^{2+} ce pot rezulta din descompunerea unor urme a cianocomplecșilor respectivi cu aldehyda formică, deoarece $K_{MeJ} < K_{MeY}$.

Suma celor doi cationi se determină prin titrarea directă cu complexon III la $pH = 8-9$, în prezență de murexid.

BIBLIOGRAFIE

1. V. N. Tolmacev, T. In. Vestfrid, J. neorg. him. **2**, 60 (1957).
2. H. Flaschka, Talanta **1**, 60 (1958).
3. C. Liteanu, Gh. Murgu, L. Marinescu, Z. analyt. Chem. **175**, 1 (1960).
4. H. Flaschka, Z. analyt. Chem. **133**, 332 (1953).

К ВОПРОСУ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЙ ДОЗИРОВКИ СМЕСЕЙ
КАТИОНОВ (V)

*Титрование никеля, соответственно кобальта и цинка, в присутствии мурексида,
как индикатора*

(Резюме)

Описывается новый метод комплексометрического определения цинка и никеля, соответственно цинка и кобальта, в присутствии мурексида, основанный на декомплексации муравьиным альдегидом лишь цианокомплекса цинка. Полученный таким образом цинк титруется при $\text{pH} = 8-9$ комплексом III в присутствии мурексида.

По сравнению с методом, использующим как индикатор эрио Т, описанный метод представляет то преимущество, что невозможна задержка индикатора (мурексида) ионами Ni^{2+} , соответственно Co^{2+} , которые могут получиться от разложения следов соответственных цианокомплексов муравьиным альдегидом, потому что $K_{MeJ} < K_{MeI}$.

Сумма обоих катионов определяется прямым титрованием комплексом III при $\text{pH} = 8-9$ в присутствии мурексида.

CONTRIBUTIONS AU DOSAGE COMPLEXOMETRIQUE DES MELANGES
DE CATIONS (V)

Titrage du nickel respectif de cobalt et de zinc en présence de murexide comme indicateur

(Résumé)

Les auteurs décrivent une méthode nouvelle pour la détermination complexométrique soit du zinc et du nickel, soit du zinc et du cobalt, en présence de murexide, méthode fondée sur la seule décomplexation du cyanocomplexe de zinc par l'aldéhyde formique. Le zinc qui en résulte ainsi est titré au $\text{pH} = 8-9$ par le complexon III en présence de murexide.

La méthode décrite présente sur la méthode employant comme indicateur erio T, l'avantage de l'impossibilité pour l'indicateur (murexide) d'être bloqué par les ions respectifs de Ni^{2+} ou de Co^{2+} qui peuvent résulter de la décomposition de traces des cyanocomplexes respectifs par l'aldéhyde formique, car $K_{MeJ} < K_{MeI}$.

La somme des deux cations est déterminée par le titrage direct avec le complexon III au $\text{pH} = 8-9$, en présence de murexide.

DOZAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A BISMUTULUI CU GALEINĂ

Determinarea rapidă a bismutului din plumb

de

L. KÉKEDY ȘI G. BALOGH

Într-o lucrare anterioară [1] s-a trecut în revistă aplicațiile analitice ale galeinei (4,5 dioxifluoresceina, Mordant violet 25 C.I. 45445) și s-a arătat că reacția de culoare între galeină și bismut respectiv galeină și plumb poate fi valorificată la indicarea dozării complexometrice a bismutului respectiv a plumbului. Metoda elaborată permite dozarea rapidă și exactă a cantităților mici (miligrame) de bismut chiar și în prezența unui exces considerabil de plumb. În cursul acestor experiențe s-a constatat că reacția între galeină și ionii de Bi^{3+} poate fi folosită și la dozarea fotocolorimetrică unor cantități mici de bismut.

Reactivul și aparatura folosită. Galeina a fost sintetizată de noi [2], iar ca reactiv s-a folosit o soluție 10^{-4} molară în apă, care conține 4% alcool. Galeina a fost dizolvată în cca 40 ml alcool iar soluția a fost adusă cu apă la 1 000 ml.

Determinările fotometrice s-au efectuat cu ajutorul unui fotometru Pulfrich. Din spectrul de absorbție a galeinatului de bismut [1] am stabilit că determinările optice se pot efectua cu sensibilitate maximă folosind filtrul S 53, iar pH-ul optim este de $\text{pH} = 2,3$ în mediu de acid azotic.

Natura combinației formate. Soluția de galeină care în mediu de acid azotic $\text{pH} = 2,3$ are o culoare galben-deschisă, cu azotat de bismut dă o colorație violacee. Raportul galeină : Bi în această combinație s-a determinat prin diferite metode optice. Datele obținute după metoda variațiilor continue a lui Job [3] sînt reprezentate pe fig. 1.

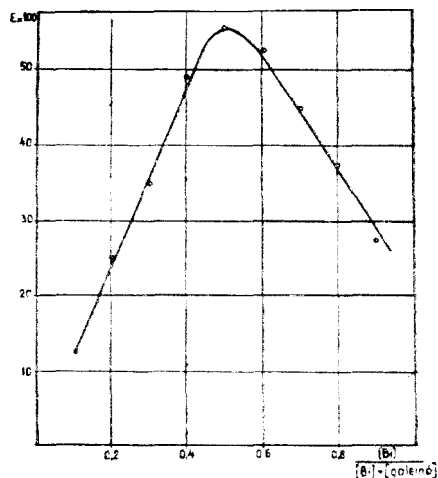


Fig. 1. Compoziția galeinatului de Bi după metoda Job. $\text{pH} = 2,3$; filtru S 53.

Se poate constata că în condițiile date în galeinatul de bismut raportul galeină-bismut este de 1 : 1. Acest raport a fost confirmat și de rezultatele obținute cu ajutorul altor metode. Metoda denumită a raporturilor molare (mol-ratio method) [4] se aplică la complecși foarte stabili și constă în determinarea densității optice a unei serii de soluții în care concentrația unui component este constantă și variază concentrația celuilalt. Reprezentând densitatea optică în funcție de raportul molar al celor doi componenți din seria de soluții, se obține o dreaptă care pleacă de la origine și devine brusc orizontală (densitate optică constantă) la raportul molar al componentilor din complex. Adăugând unor soluții de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10^{-4}$ m cantități variabile de reactiv, s-au obținut datele reprezentate pe fig. 2.

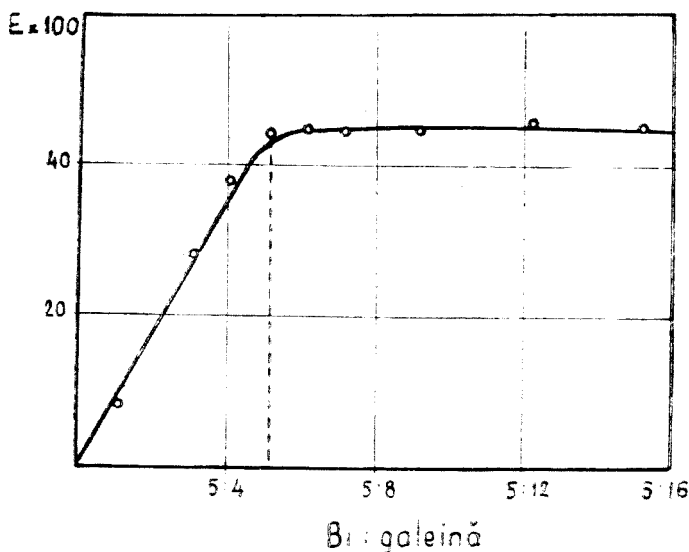


Fig. 2. Compoziția galeinatului de Bi după metoda raporturilor molare. Filtru S 53.

După grafic raportul galeină : bismut = 1 : 1,07 ; deci este în bună concordanță cu cel obținut după metoda lui J o b. Compoziția galeinatului de bismut am determinat-o și după metoda raportului pantelor (slope-ratio method) [5]. După cum se vede de pe fig. 3 cele două drepte sînt paralele, au deci pante identice, ceea ce corespunde tot unui raport galeină : bismut = 1 : 1.

Dacă complexul format are stabilitate mică atunci datele experimentale obținute după metoda raportului molar, nu se așează de-a lungul a două drepte care se întretaie, ci trecerea spre partea orizontală se face treptat, obținînd o curbă de forma unui S deformat. Intersecția părților drepte ale curbei în asemenea cazuri nu indică exact raportul stoichiometric a combinației obținute. Deși în cazul nostru metoda raportului molar a dat

rezultate bune, graficul obținut ne indică că galeinatul de bismut nu are o stabilitate prea mare. Compoziția combinațiilor complexe puțin stabile se poate determina cu mare precizie prin metoda dreptelor propusă de A s m u s [6]. Metoda are avantajul că se aplică la complecși slabi și că

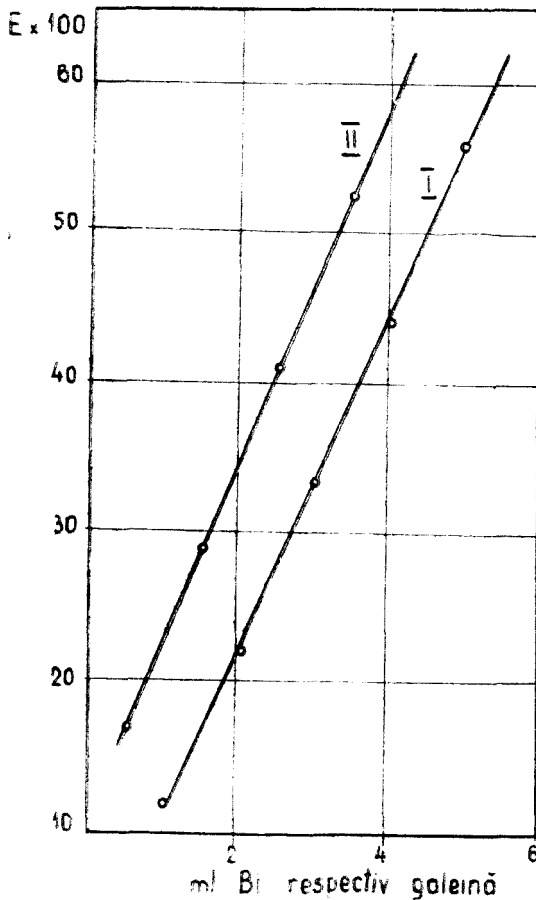


Fig. 3. Compoziția galeinatului de Bi după metoda raportului pantelor. I. Exces constant de Bi + cantități variabile de galeină. II. Exces constant de galeină + cantități variabile de Bi. Filtru S 53.

concentrația soluțiilor care se amestecă nici nu trebuie cunoscută. Experimental metoda este identică cu metoda raportului molar, iar compoziția complexului se calculează cu ajutorul ecuației deduse de A s m u s :

$$\frac{1}{v^n} = \frac{a_0 v_0 b_0^n \epsilon}{V^{n+1} K_c} \cdot \frac{1}{m} - \left(\frac{b_0}{V} \right)^n \frac{1}{K_c} \dots \dots \dots (1)$$

unde

n = raportul componentilor din complex

a_0, b_0 = concentrația soluțiilor care se amestecă

v_0 = volumul constant al unui component din amestec

v = volumul variabil al celuilalt component din amestec

V = volumul constant al balonului cotate

ε = coeficientul molecular de extincție a complexului format

m = modul de extincție (= densitate optică/grosime de strat)

Kc = constanta de disociere a complexului format.

Considerînd constantele, ecuația (1) are forma :

$$\frac{1}{v^n} = A \frac{1}{m} - B$$

Reprezentînd grafic reciprocul modului de extincție $\left(\frac{1}{m}\right)$ în funcție de $\frac{1}{v^n}$ a unei serii de soluții în care concentrația unui component este constantă, iar a celeilalte variază și luînd pentru n valori succesive 1, 2, ..., 3, etc. ; vom obține o dreaptă numai în cazul cînd n corespunde raportului real al componentilor din complexul format. Datele noastre experimentale pentru diferite valori ale lui n sînt reprezentate pe fig. 4.

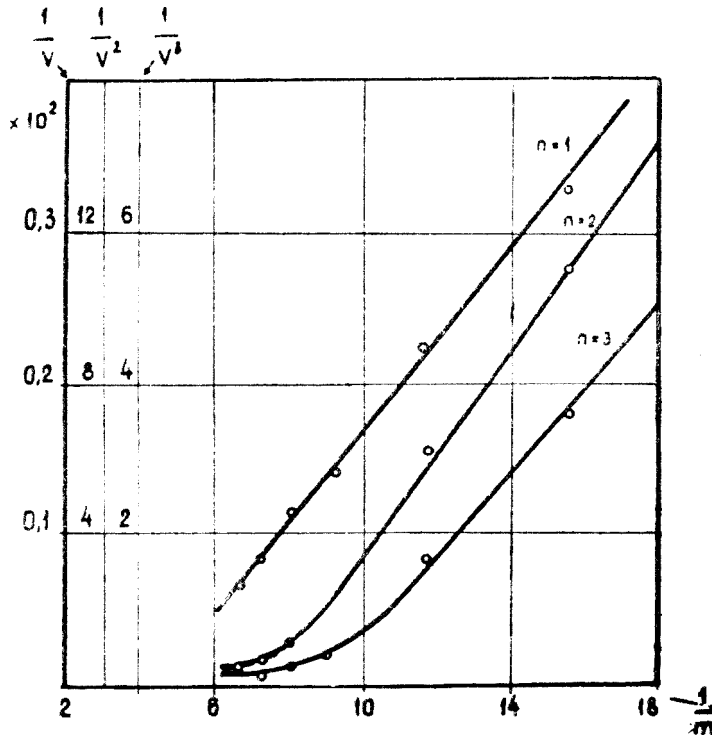


Fig. 4. Compoziția galeinatului de Bi după metoda dreptelor.

Din graficul nr. 4 se poate constata că numai în cazul $n = 1$ obținem o dreaptă, deci raportul galeină : bismut în complex este 1 : 1.

Pe baza rezultatelor identice obținute cu patru metode diferite, se poate trage concluzia că în galeinatul de bismut raportul componentelor este 1 : 1.

Constanta de formare a galeinatului de Bi s-a determinat tot pe cale fotocolorimetrică folosind diferite metode. Rezultatele obținute pentru constanta de instabilitate K' sînt următoarele ($K' \cdot 10^6$):

12,0	3,9
9,2	1,2
4,3	3,5
9,2	

În medie deci $K' = 6,2 \cdot 10^{-6}$, iar constanta de formare (de stabilitate) = $= K = 1/K' = 1,6 \cdot 10^5$ și $\log K = 5,2$.

Coeficientul molecular de extincție a galeinatului de Bi s-a calculat dintr-o serie de determinări, obținînd următoarele valori:

$\varepsilon \cdot 10^{-4} =$	1,31	$\varepsilon \cdot 10^{-4} =$	1,68
	1,50		1,93
	1,87		1,64
	1,11		1,52

În medie deci $\varepsilon = 1,57 \cdot 10^4$.

Sensibilitatea fotometrică a reacției de culoare dintre bismut și galeină, după S a n d e l l [8] este de $0,2 \mu\text{g Bi/cm}^2$ (calculat pentru o diferență de extincție de 0,01 E, cu filtrul S 53; observația vizuală cu fotometru Pulfrich).

Modul de lucru. Curba de etalonare s-a trasat cu ajutorul unei serii de soluții în felul următor: într-un balon cotat de 50 ml se adaugă 25 ml HNO_3 10^{-2} molar, apoi volume diferite dintr-o soluție de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 10^{-4} m (care era 10^{-2} n și pentru HNO_3), 5 ml reactiv, apoi apă distilată pînă la semn. Se agită și soluția este gata pentru determinări. Colorația se formează imediat și este stabilă pe durata măsurătorilor fotometrice. Densitatea optică a soluțiilor s-a determinat față de apă (fig. 5).

Legea lui Lambert este valabilă pînă la cantități de Bi cca 160 μg . Pe baza fig. 2 se poate constata că reactivul trebuie să fie doar în mic exces față de bismut și deci domeniul de valabilitate a legii Lambert-Beer depinde de cantitatea de reactiv folosit. Cantitatea de reactiv indicat mai sus corespunde unui domeniu de microdozări pînă la 100 $\mu\text{g Bi}$. Domeniul optim de concentrații din curba de etalonare se poate stabili din curba R i n g b o m [7] (absorbția procentuală în funcție de log concentrație) (fig. 6).

Porțiunea dreaptă a curbei ne arată că domeniul optim de concentrații de Bi cu cantitatea de reactiv folosit este între 20—150 μg .

Ionii alcalini și alcalino-terozii nu jenează determinările, precum nici Cd, Pb, Ag, Zn, Al, chiar în exces mare. Ionii Fe, Th, Zr, Sb, Sn, anionii halogeni și sulfat în exces mare jenează.

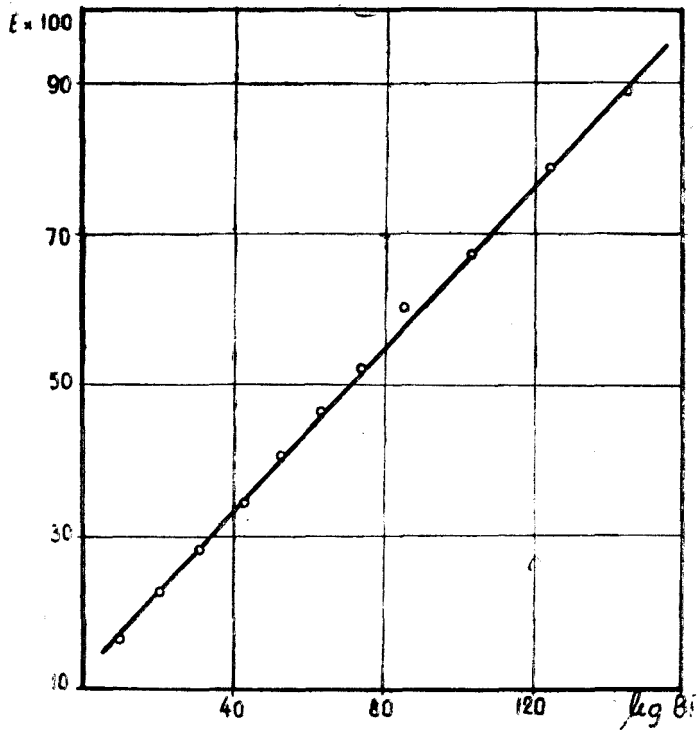


Fig. 5. Curba de etalonare.

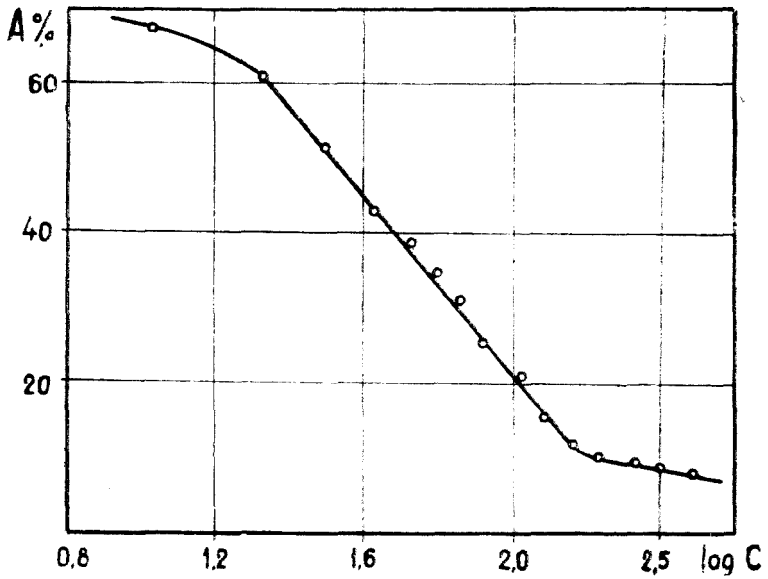


Fig. 6. Curba Ringbom pentru stabilirea intervalului optim de concentrații.

Metoda descrisă s-a aplicat la dozarea rapidă a bismutului din plumb, mostră provenită din Baia Mare. Cca 0,4 g plumb s-au dizolvat în 2 ml HNO_3 33%, apoi s-a adus aproape la sec pe baia de apă. Soluția s-a spălat cantitativ cu HNO_3 10^{-2} n într-un balon cotat de 50 ml. Din această soluție s-a folosit 5 ml pentru dozare, după metoda descrisă. S-a găsit în medie din 5 cântăriri separate și 3—3 dozări paralele 0,11% Bi. La control gravimetric (Bi_2O_3) s-a găsit 0,11% Bi.

CONCLUZII.

1. Galeina în mediu de acid azotic la $\text{pH} = 2,3$ formează cu bismutul o combinație în raport 1 : 1.
2. Constanta de formare a combinației este $K = 1,6 \cdot 10^5$.
3. Coeficientul molecular de extincție a galeinatului de Bi este $\epsilon = 1,57 \cdot 10^4$.
4. Sensibilitatea spectrofotometrică a reacției, după Sandell este $0,2 \mu\text{g Bi/cm}^2$; (pentru 0,01 diferență de extincție, observația vizuală cu fotometrul Pulfrich, filtrul S 53).
5. Domeniul optim de concentrații de dozare cu 10 ml reactiv pe un volum total de 50 ml, calculat după curba Ringbom este între 20—150 $\mu\text{g Bi}$.
6. Ionii alcalini, alcalino-teroși precum Cd, Ag, Zn, Al și plumbul nu jenează la pH-ul 2,3 la care se efectuează determinarea; deci bismutul se poate doza în plumb, direct după dizolvarea acestuia în acid azotic.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Kékedy și G. Balogh, „Studia Universitatis Babeş-Bolyai. Chemia”. I/1962 p. 100. In curs de apariție.
2. A. Bayer, „Ber.” 4, 457 (1871).
3. P. Job, „Ann. Chim.” 9 113 (1928) și 6, 97 (1936).
4. J. H. Yoe, A. L. Jones, „Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.” 16, 111, 1949, ref., Z. anal. Chem, 129, 181 (1949).
5. E. Harvey, D. L. Manning, „J. Amer. Chem. Soc.” 72, 4488 (1950).
6. E. Asmus, „Z. anal. Chem.” 178, 104 (1960).
7. A. Ringbom, „Z. anal. Chem.” 115, 332 (1938).
8. E. B. Sandell, *Colorometric Determination of Traces of Metals*. Interscience Publ. New York, 1959, pag. 80.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ ДОЗИРОВКА БИСМУТА ГАЛЛЕИНОМ.

Скорое определение висмута из свинца

(Резюме)

Галлеин (4,5-диоксифлуоресцеин, фиолетовая проставка 25, С.І. 45445) даёт фиолетово-голубую окраску с Bi в среде азотной кислоты при $\text{pH} \sim 2,3$, которую можно использовать при фотоколориметрической дозировке висмута. Галлеин был синтезирован авторами по [2], а 10^{-6} м реактив получается растворением

галлена в 40 мл спирта, затем раствор разбавляется водой до 1000 мл. Реакция производится в азотнокислой среде при $\text{pH} \sim 2,3$, а оптические плотности были определены фотометром Пульфриха с помощью фильтра S 53. Состав вещества определен методом Жоба [3] (рис. 1); методом молярного соотношения [4] (рис. 2); методом соотношения наклонов [5] (рис. 3); методом Асмуса [6] (рис. 4), и нашли, что отношение галлена: висмут = 1 : 1. Постоянная устойчивости $\log K = 5,2$, молярный коэффициент экстинкции $\epsilon = 1,57 \cdot 10^4$ и фотометрическая чувствительность реакции по Санделлю [8] $0,2 \mu\text{g Bi/cm}^2$, вычисленный для $E = 0,01$. Калибровочная кривая и определения: 25 мл 0,01 м HNO_3 раствор Bi и 5 мл реактива доводятся до знака дистиллированной водой к мерной колбе в 50 мл, и определяется оптическая плотность раствора. По калибровочной кривой (рис. 5), а также по кривой Рингбома (рис. 6) наилучшей областью концентрации является 20—150 $\mu\text{g Bi}$. При меньшем использовании реактива эта область перемещается к меньшим количествам Bi. Щелочные, щелочно-земельные ионы не мешают, также, как и Cd, Pb, Ag, Zn, Al, даже в избытке. Fe, Zr, Th, Sb, Sn мешают, а также и ионы галогенов и сульфата. Определение висмута в свинце: приближ. 0,4 г свинца растворяется в 2 мл HNO_3 33% и выпаривается почти досуха на водяной бане. Остаток доводится 0,02 мольной HNO_3 до 50 мл и определяется висмут.

PHOTOCOLORIMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH WITH GALLEINE

Rapid determination of bismuth in lead

(S u m m a r y)

Galleine (4,5-dioxi-fluoresceine, Mordant Violet 25, C. I. 45445) gives with bismuth at $\text{pH} \sim 2,3$ a violet-blue colour reaction which can be used for the photocolometric determination of bismuth. The galleine was synthesized by us [2] and the 10^{-4} molar reagent was prepared dissolving the galleine in 40 ml alcohol then diluting the solution with water to 1000 ml. The reaction was carried out at $\text{pH} \sim 2,3$ in azotic acid medium and the extinctions were determined with a Puifrich-photometer using the S 53 filter. The composition of the substance formed was determined by: Job's method [3] (fig. 1); the mol-ratio method [4], (fig. 2); the slope-ratio method [5], (fig. 3); and the method of Asmus [6], (fig. 4); and it was found that the ratio Bi: galleine is 1 : 1. The stability constant $\log K$ is 5,2, the molar extinction coefficient $\epsilon = 1,57 \cdot 10^4$ and the photometric sensitivity of the reaction according to Sandell [8] is $0,2 \mu\text{g Bi/cm}^2$ calculated for $E = 0,01$. Calibration curve and determination: 25 ml HNO_3 0,01 molar, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ solution (0,01 molar with respect to HNO_3), 5 ml reagent are brought to 50 ml with water, and the extinction of the solution is determined.

From the calibration curve (see Fig. 5) and Ringbom's curve (see Fig. 6) the optimal concentration range is 20-150 $\mu\text{g Bi}$. Using less reagent this concentration range is displaced towards smaller Bi quantities. Alkaline and alkaline earth ions do not interfere, neither Cd, Pb, Ag, Zn, Al, even in great excess. Fe, Th, Zr, Sb, Sn, interfere, as well the halogens and sulphate.

We determined Bi in lead: approx. 0,4 g lead is dissolved in 2 ml HNO_3 33% and evaporated nearly to dryness on water bath. The residue is brought to 50 ml with HNO_3 0,02 molar, and the Bi is estimated.

CONTRIBUȚIUNI LA STUDIUL REINECKAȚILOR GREU SOLUBILI (III)

O nouă metodă colorimetrică pentru determinarea solubilității reineckaților greu solubili, bazată pe reacția cromului (VI) cu difenilcarbazona

de

C. LITEANU ȘI G. BODA

I. INTRODUCERE

Rolul pe care îl are sarea Reinecke, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ pentru determinarea metalelor neferoase a crescut foarte mult în ultimele trei decenii. În acest sens se cunosc o serie de metode gravimetrice și volumetrice — precise și sensibile — în special pentru dozarea metalelor neferoase și rare. Ultimele metode se bazează pe prelucrarea volumetrică a precipitatelor, adică pe dozarea volumetrică a cromului, sau a grupei SCN cuprinse în reineckatul greu solubil.

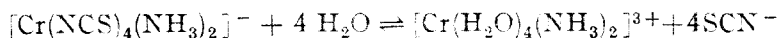
În felul acesta este perfect justificat interesul, de care se bucură sarea Reinecke, și în general combinațiile analoge. În mod special interesează combinațiile intens colorate și greu solubile, cu compoziție bine definită, care se obțin din soluțiile metalelor respective cu ajutorul sării Reinecke, prin reacții de dublu schimb.

Este ușor de înțeles, că din punct de vedere analitic, pentru metodele volumetrice este importantă, în primul rând, cunoașterea solubilității, iar pentru cele gravimetrice și a comportării termice a reineckaților greu solubili. Într-o lucrare anterioară [15] am comunicat rezultatele cercetărilor termogravimetrice, întreprinse asupra reineckaților de Ag^I , Tl^I , Cu^I , Hg^{II} , Cd^{II} și Bi^{III} .

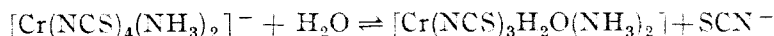
Solubilitatea unor reineckați greu solubili a fost determinată prin mai multe metode: gravimetric [1], radiochimic [2, 3, 4], analitic [3] și potențiometric [14].

Metoda gravimetrică, care a fost folosită pentru determinarea solubilității celor mai mulți reineckați, se bazează, în fond, pe cântărirea rezidului uscat, rezultat la evaporarea unui volum mai mare din soluția saturată a precipitatului.

Se știe însă, că ionul $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ se acvotizează în soluție apoasă [5], după următoarea reacție globală, care de fapt are loc în trepte :



Viteza procesului global este determinată de etapa întâia de acvotizare:



care se petrece cu viteza cea mai scăzută. Înlocuirea cu apă a celei de-a doua și treia grupe NCS se face mult mai rapid.

Acest mecanism, stabilit la 50°C, își menține valabilitatea, în aceste condițiuni, pentru o perioadă, în care se descompune cca 50% din cantitatea inițială a combinației.

Reacția este de ordinul întâi și are o constantă de viteză egală cu $k = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$ la 50°C, respectiv cu $k = 6,43 \cdot 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$ la 60,3°C. Deci timpul t , în care concentrația inițială a ionilor R^- scade cu z procente, se poate calcula utilizând ecuația integrată a vitezei de reacție :

$$\ln \frac{100}{100-z} = kt \quad (1)$$

Așa de exemplu, pentru descompunerea substanței într-o proporție de $z = 10\%$ sînt necesare

$$t = \frac{10^3 \log 10/9}{1,75 \cdot 0,4343} = 60,20 \text{ minute, la } 50^\circ\text{C,}$$

și numai

$$t = \frac{10^3 \log 10/9}{6,43 \cdot 0,4343} = 16,38 \text{ minute la } 60,3^\circ\text{C.}$$

Aflăm deci, că la aceste temperaturi descompunerea reinecților poate să fie însemnată, chiar într-un timp relativ scurt.

Dacă efectuăm acest calcul și pentru 100°C (temperatura băii de apă), constanta de viteză obținându-se prin extrapolare pe baza ecuației lui Arhenius, ne dăm seama, că substanțele, care conțin ionul R^- , suferă o descompunere de 10% în numai

$$t = \frac{10 \log 10/9}{4,93 \cdot 0,4343} = 0,21 \text{ minute.}$$

(Trebuie să menționăm, că o astfel de extrapolare, bazată numai pe două date, și la o temperatură destul de îndepărtată, nu este cu totul justificată; totuși valorile astfel obținute pot servi pentru calcule de orientare).

Trebuie deci să admitem, că în urma evaporării la sec a soluției apoase, saturate, la temperatura băii de apă, o mare parte din cantitatea reinek-

* $\text{R}^- = [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$

katului se descompune. Așadar prin evaporarea uscarea și cîntărirea reziduului nu se poate determina destul de precis solubilitatea reineckaților greu solubili susmenționați.

Rezultate mai sigure se pot obține folosind metoda izotopilor radioactivi [2, 3, 4], metodă care a căpătat o răspîndire largă în măsurătorile de solubilitate.

Cercetînd datele din literatură [1, 2, 3, 4, 14], se poate constata, că rezultatele obținute prin diferite metode, și de către diferiți autori sînt destul de neconcordante. Avînd în vedere această situație, precum și importanța analitică și teoretică pe care o au aceste combinații, ne-am propus o serie de cercetări asupra solubilității acestora, cu scopul de a completa datele existente, în acest sens, în literatura de specialitate.

În prezenta lucrare, care face parte dintr-un studiu mai amplu asupra proprietăților fizico-chimice ale reineckaților greu solubili, cu utilizare analitică, s-a urmărit elaborarea unei metode noi, care se poate utiliza cu succes la determinarea solubilității în apă a reineckaților de Ag^I , Tl^I , Cu^I , Hg^{II} , Cd^{II} , și Bi^{III} . Totodată ne-am propus să verificăm cu ajutorul ei rezultatele obținute de noi mai înainte, pe cale electrometrică, pentru solubilitatea sării de argint [14].

Metoda se bazează pe dozarea cantității de crom, cuprinsă într-un volum dat din soluția saturată a precipitatului. Pentru a evita operațiile cu volume mari de soluții este necesară folosirea unei metode analitice foarte sensibile, corespunzătoare pentru dozarea cu suficientă precizie a a cantităților mici de crom. În această privință metoda colorimetrică, bazată pe reacția de culoare dintre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și difenilcarbhidrazidă (1,5 difenilcarbhidrazida) este deosebit de adecvată. Am ajuns la această concluzie atît pe baza datelor din literatură, cît și în urma unor rezultate proprii, în legătură cu dozarea conținutului foarte scăzut de crom din fontă [13].

Deși mecanismul reacției dintre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și difenilcarbhidrazidă nici pînă astăzi nu este perfect elucidat din punct de vedere teoretic, totuși ea este utilizată analitic cu succes, pe scară largă și încă de multă vreme.

Sensibilitatea reacției după F. Fröhlich [6] este foarte mare, putîndu-se pune în evidență 10^{-3} μg Cr/l ml.

Oxidarea Cr^{3+} la $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ s-a efectuat în mediu de acid sulfuric, cu peroxidisulfat de amoniu, în prezență de ioni Ag^+ , drept catalizator, iar fotometrarea produsului colorat trebuie să se facă direct, fără îndepărtarea prealabilă a argintului sub formă de AgCl [7]. Dacă fotometrarea se efectuează imediat, prezența ionilor de argint nu afectează rezultatele [7,8]. La aceeași concluzie am ajuns și noi pe baza unor măsurători proprii (tabelul nr. 2, p. 145).

Am folosit și rezultatele cercetărilor noastre de mai înainte, întreprinse asupra reacției $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — difenilcarbhidrazidă, cu scopul de a stabili condițiile optime pentru desfășurarea ei [12], precum și acelea obținute la determinarea — pe cale colorimetrică — a conținutului de crom în fonte [13].

Afară de aceasta s-a mai încercat oxidarea ionului Cr^{3+} și în mediu alcalin, cu apă oxigenată [9]. Pentru condițiile noastre de lucru, aceste încercări n-au fost însă concludente.

II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

A. *Substanțe și aparatură.* În măsurătorile de solubilitate s-au utilizat, în cea mai mare parte, sărurile preparate cu ocazia studiului termogravimetric, întreprins asupra reineckaiților de Ag^I , Cu^I , Tl^I , Hg^{II} , Cd^{II} și Bi^{III} [15]. Din acest motiv modul de preparare, cât și rezultatele analizelor chimice lipsesc din prezenta notă. Dat fiind însă, că la prepararea acestora, reactivul (sarea Reinecke) s-a adăugat în mic exces, mostrele întrebuințate la măsurătorile de solubilitate au fost supuse unei spălări suplimentare (de 2 ori cu apă distilată, ușor acidulată cu H_2SO_4 , apoi de 4–5 ori cu apă distilată, în eprubetă de centrifugă). Cu deosebită grijă s-a efectuat spălarea precipitatelor foarte greu solubile, cum sînt AgR , TlR , CuR și HgR_2 , în cazul cărora impuritățile, chiar în cantități foarte mici — cantități care nici nu se resfrîng asupra rezultatelor de analiză chimică obișnuită — pot să modifice valorile obținute pentru solubilități.

Afară de acestea, pentru măsurători de verificare, am mai preparat unele mostre de AgR și TlR , tot prin reacții de dublu schimb, dar utilizînd de data aceasta sărurile metalice în mic exces.

Reactivi utilizați sînt :

— $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, substanță obținută prin recristalizare dintr-un produs p.a. (Biuro obrotu odczynnikami, Gliwice, R.F. Polonă); conține cel puțin 90% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

— Difenilcarbazidă, înainte de întrebuințare a fost recristalizată din alcool [11]; preparat chimic pur (Chemapol)

— H_2SO_4 , p. a. (E. Merck)

— AgNO_3 , pur.

— K_2CrO_4 , puriss. (Kahlbaum)

— $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, p.a.

Pentru menținerea temperaturii constante s-a folosit un termostat de laborator tip Wöbser US (0,01°C).

Măsurătorile fotometrice s-au efectuat cu un fotocolorimetru tip FEK-M, folosind filtrul verde. Pentru a evita erorile experimentale care provin din variațiile tensiunii rețelei, ca sursă de curent a servit un acumulator de plumb, de mare capacitate.

B. *Modul de lucru.*

Reactivi :

— AgNO_3 , soluție 1%

— $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, soluție 10%

— difenilcarbazidă, soluție 0, 25% în amestec 1 : 1 de acetonă și apă, proaspăt preparată înainte de întrebuințare

— H_2SO_4 , soluție 1M

— $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, soluție de concentrație 2,5912 $\mu\text{g Cr/ml}$.

Un volum dat din soluția saturată, obținută așa cum se arată la p. 145, și care nu trebuie să conțină particule solide, se evaporă la sec pe baie de apă, într-un flacon Erlenmeyer cu gît larg, de 200–250 ml. În vederea descompunerii substanței, reziduul se încălzește (pe baie de apă la fierbere), timp de 1–2 ore, cu 1–2 ml HNO_3 concentrat ($d=1,41$). După

ce s-a eliminat complet acidul azotic, se introduc în balon 2 ml AgNO_3 , 5 ml H_2SO_4 , 10 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ și se completează la 60 de ml cu apă distilată. Se acoperă balonul cu o sticlă de ceas, (altfel degajarea violentă de oxigen poate să provoace pierderi de crom) și se fierbe soluția timp de cca 5 minute. După ce s-a clătit sticla de ceas, fierberea se continuă încă 10–15 minute în vas deschis, pînă ce se evaporă cca 40 de ml apă. După răcire, conținutul balonului se trece cantitativ într-un balon cotat de 50 ml, i-se adăugă 5 ml soluție de difenilcarbazidă, se amestecă și volumul se completează cu apă distilată pînă la 50 de ml. Se omogenizează și se măsoară extincția soluției în timp de 2–3 minute. Lichidul de comparație poate să fie apa distilată. Întotdeauna s-au efectuat cîte două determinări paralele.

Conținutul de crom se obține cu ajutorul unei curbe de etalonare. Pentru trasarea acesteia din urmă s-a folosit o soluție de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, care conținea $2,5912 \mu\text{g Cr/ml}$. Conținutul de crom a fost determinat iodometric [10]. Din această soluție s-au luat, cu ajutorul biuretei de 25 ml, volume exact cunoscute, dela 3— la 20 ml. Oxidarea cromului, reacția de culoare și fotometrarea s-au efectuat în modul descris mai sus. Rezultatele obținute (media a 5–10 determinări) sînt trecute în tabelul nr. 1, precum și în fig. 1.

Tabelul nr. 1

Variația extincției-E cu concentrația cromului (III). Concentrația soluției de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ este de $2,5912 \mu\text{g Cr/ml}$. Reactiv : soluție de difenilcarbazidă 0,25% în amestec de acetonă-apă 1 : 1. Concentrația acidului sulfuric 0,1 M. Citirile fotometrice în 2–3 minute după amestecare. Volumul total 50 ml

Nr. crt.	ml soluție de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	$\mu\text{g Cr}$ (y)	ml reactiv	grosimea cuvei, d cm	extincția E	extincția raportată, la d = 1,000 cm	extincția măsurată la cuva de d = 2,0078 cm (x)
	1	2	3	4	5	6	7
1	3	7,77	5	3,0090	0,234	0,078	0,160
2	4	10,36	5	3,0090	0,296	0,098	0,200
3	5	12,96	5	2,0078	0,252	0,126	0,252
4	6	15,55	5	2,0078	0,288	0,144	0,288
5	8	20,73	5	1,0065	0,203	0,202	0,380
6	10	25,91	5	1,0065	0,249	0,247	0,465
7	12	—	10	1,0065	0,294	0,292	—
8	15	—	10	0,5070	0,187	0,369	—
9	18	—	10	0,5070	0,218	0,430	—
10	20	—	10	0,5070	0,249	0,491	—

La trasarea curbei de etalonare s-au folosit valorile cuprinse în coloana 2 și 7. Ecuația curbei de etalonare, ai cărei coeficienți A_0 și A_1 se calculează prin metoda celor mai mici pătrate, este de forma :

$$y = 59,165 x - 1,66 = \mu\text{g Cr}$$

În fig. 1 s-a reprezentat variația extincției în funcție de concentrația cromului, utilizînd datele din coloanele 1 și 6.

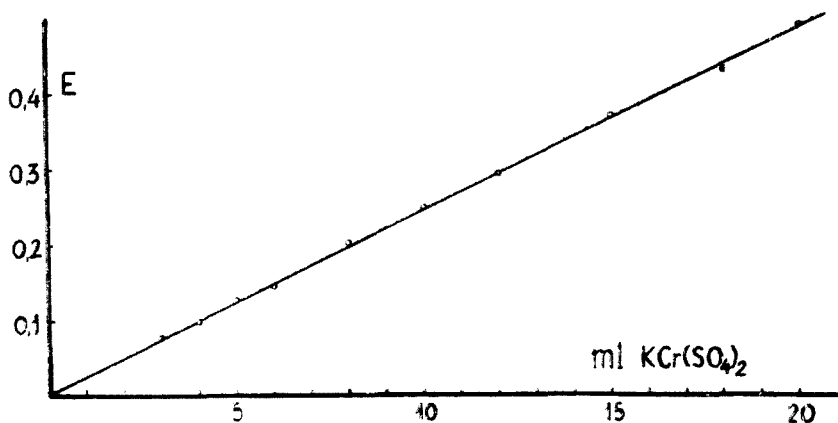


Fig. 1.

Din tabelul nr. 1, precum și din fig. 1 se pot trage două concluzii importante, și anume :

În primul rând, legea lui Lambert-Beer își menține valabilitatea în domeniul de concentrație cuprins între valorile $8 \mu\text{g Cr}/50 \text{ ml}$ și $52 \mu\text{g Cr}/50 \text{ ml}$, chiar în prezența electroliților străini, și în special a ionilor de Ag^+ .

În al doilea rând, în condițiile descrise mai sus oxidarea cromului trivalent se face cantitativ. Dealtfel această ultimă constatare a fost confirmată și prin măsurătorile directe de verificare, efectuate cu ajutorul unor soluții de K_2CrO_4 de aceleași concentrații.

Pentru a ilustra precizia metodei, vom considera cele 9 determinări, care au stat la baza rezultatului nr. 3 din tabelul nr. 1, și anume :

$$\log I_0/I = E = 0,253, 0,251, 0,250, 0,256, 0,253, 0,249, 0,253, 0,253, 0,252$$

$$\bar{E} = 0,2522$$

Eroarea medie δ a unei determinări individuale va fi :

$$\delta = \pm \frac{\sum |\Delta|}{n} = \pm 0,001477$$

iar eroarea medie pătratică s a unei determinări

$$s = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}} = \pm 0,001956$$

Eroarea medie a valorii medii $\delta_{\bar{E}}$ va fi

$$\delta_{\bar{E}} = \pm \frac{\sum |\Delta|}{n\sqrt{n}} = \pm 0,0004923$$

și eroarea procentuală calculată din aceasta

$$\pm \frac{0,04923}{0,2522} \cong \pm 0,2\%$$

Prin urmare determinările analitice se pot efectua cu mare precizie.

Am mai amintit că prezența ionilor Ag^+ , cel puțin într-o concentrație de cca 20 mg $\text{AgNO}_3/50$ ml, nu stânjenește măsurătorile fotometrice.

În mod analog se comportă și sulfatul de amoniu, rezultat prin descompunerea oxidantului, chiar în concentrații relativ mari.

Pentru confirmarea acestor constatări prezentăm mai jos tabelul nr. 2, care cuprinde rezultatele măsurătorilor de verificare, efectuate cu soluții de K_2CrO_4 de diferite concentrații :

Tabelul nr. 2

Influența ionilor Ag^+ , și a sulfatului de amoniu asupra extincției soluției. Concentrația soluției de K_2CrO_4 este de 2,6246 $\mu\text{g Cr/ml}$. Cantitatea reactivului : 5 ml. Grosimea cuvei, $d=1,0065$ cm. Concentrația acidului sulfuric 0,1 M. Citirile fotometrice în 2–3 minute. Concentrația soluției de AgNO_3 este 1%, iar a celei de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10%. Descompunerea peroxidisulfatului s-a făcut în modul descris mai înainte (p. 143) Volumul total 50 ml

ml soluție K_2CrO_4	ml soluție AgNO_3	ml soluție $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	extincția E
8	—	—	0,200
8	1	—	0,200
8	2	—	0,200
10	—	—	0,252
10	2	10	0,253
6	—	—	0,150
6	2	—	0,151

În mod asemănător s-a examinat și influența cationilor Tl^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , și Bi^{3+} , asupra precizării determinărilor. Din măsurătorile efectuate rezultă, că acești cationi — în concentrațiile care corespund raportului stoichiometric pentru cantitatea luată de crom, (tabelul nr.1, coloana 2) — nu au nici-o influență asupra rezultatelor.

În vederea determinării solubilității, s-a introdus într-o eprubetă de cca 100 ml, 100–200 mg din substanța cercetată. S-a adăugat 25–30 ml apă distilată și eprubeta s-a așezat în termostat, temperatura căruia s-a potrivit în prealabil la valoarea dorită. Dat fiind că descompunerea prin acvotizare a substanței — despre care s-a amintit în introducere — este fotocatalizată [16], în cursul experiențelor vasul s-a ținut la întuneric. Pentru a atinge echilibrul de saturație, conținutul eprubetei s-a agitat timp de 8–12 ore, cu agitator mecanic. După trecerea acestui timp agitatorul de sticlă s-a îndepărtat din lichid și s-a lăsat să se sedimenteze substanța solidă (precipitatul). Cu ajutorul unei pipete verificate s-a scos un volum corespunzător din soluția saturată, și limpezită. Pentru reținerea particulelor solide s-a aplicat la vârful pipetei un patron din hîrtie filtru, bandă albastră,

care se poate fixa și îndepărta cu ușurință. Primele 2—3 porțiuni de soluție, aspirate prin hîrtie, s-au aruncat. Această metodă simplă, utilizată de regulă pentru separarea soluțiilor saturate de faza solidă, a corespuns numai în cazul combinațiilor CdR_2 și BiR_3 . Precipitatele foarte fine, mai greu solubile de AgR , TlR , CuR și HgR_2 nu s-au putut separa de soluție, decît prin sedimentare la centrifugă. Trebuie să subliniem faptul, că la prelucrarea ulterioară s-au utilizat numai lichide perfect transparente, care n-au prezentat opalescență nici în lumina difuză. În sfîrșit s-a determinat cantitatea de crom în volumul respectiv, prin metoda descrisă mai sus.

S-a mai amintit, că echilibrul de saturație se stabilește în general în 8—12 ore. Acest timp însă variază de la caz la caz, precum și cu tempera-

Tabelul nr. 3

Stabilirea în timp a echilibrului de dizolvare, în cazul reineckatului de cadmiu, la 25°C. α „gradul de saturație”, o mărime introdusă în mod arbitrar, pornind dela presupunerea, că după 10 ore, în mod practice, se atinge echilibrul ($\alpha = 1$)

timpul, ore	1	2	3	4	6	8	9	10
α	0,9026	0,9314	0,9646	0,9690	0,9889	0,9956	1,006	1,000

tura. Astfel — după cum reiese din datele tabelului nr 3 — în cazul reineckatului de cadmiu, de exemplu, la 25°C, 6—8 ore sînt suficiente pentru atingerea echilibrului de dizolvare.

Cu ajutorul metodei descrise s-a determinat solubilitatea combinațiilor CdR_2 , BiR_3 , AgR și TlR . Rezultatele celor cca 240 de determinări experimentale sînt cuprinse în tabelul nr 4. Din motivele arătate în introducere,

Tabelul nr. 4

Solubilitatea reineckărilor greu solubili, în apă. Cu C am notat solubilitatea în mol/l și cu P produsul de solubilitate. În coloanele 6 și 7 sînt trecute solubilitățile reineckărilor respectivi, la temperatura indicată, după datele din literatură

combinația	temperatura C°	C mol/l	P	solubilitatea în mg/l	solubilitățile după literatură în mol/l	literatura citată
1	2	3	4	5	6	7
CdR_2	15	$3,42 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$	25,61		
CdR_2	25	$4,78 \cdot 10^{-4}$	$4,38 \cdot 10^{-10}$	35,83	$1,2 \cdot 10^{-4}(20^\circ\text{C})$	[1]
CdR_2	30	$5,66 \cdot 10^{-4}$	$7,25 \cdot 10^{-10}$	42,40		
BiR_3	20	$4,34 \cdot 10^{-4}$	$9,61 \cdot 10^{-13}$	50,56	$2,7 \cdot 10^{-4}(20^\circ\text{C})$	[1]
TlR	20	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$8,70 \cdot 10^{-10}$	15,42	$5,3 \cdot 10^{-5}(20^\circ\text{C})$	[1]
					$8,7 \cdot 10^{-6}(18^\circ\text{C})$	[2]
AgR	20	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	2,13	$1,60 \cdot 10^{-4}(20^\circ\text{C})$	[1]
					$1,71 \cdot 10^{-7}(15^\circ\text{C})$	[3]
					$2,34 \cdot 10^{-5}(20^\circ\text{C})$	[4]
					$2,61 \cdot 10^{-6}(23^\circ\text{C})$	[14]

am restrîns măsurătorile noastre la temperatura camerei, sau la temperaturi apropiate de aceasta

După cum rezultă din tabelul nr. 4, în cazul reineckatului de cadmiu determinările de solubilitate s-au efectuat la mai multe temperaturi. Utilizînd rezultatele astfel obținute s-a făcut o încercare de a calcula căldura diferențială de dizolvare L_d a acestei substanțe, cu ajutorul ecuației

$$L_d = 4,573 \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{C_1}{C_2}$$

Combinînd pe rînd valorile de la 15, 25, și 30 °C, se obțin următoarele rezultate :

$$L_d = 4,573 \frac{85\,824}{10} \log \frac{4,78}{3,42} = 5,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$L_d = 4,573 \frac{90\,294}{5} \log \frac{5,66}{4,78} = 6,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$L_d = 4,573 \frac{87\,264}{15} \log \frac{5,66}{3,42} = 5,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Deși aceste valori sînt destul de apropiate de căldura diferențială de dizolvare a iodurii de plumb, $L_{d,PbI_2} = 5,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, combinație, care prezintă analogie formală cu CdR_2 , totuși ele nu pot fi folosite decît pentru orientare. Determinarea exactă a acesteia necesită mai multe date experimentale, și în special într-un interval mai larg de temperatură.

Afară de acestea s-a mai cercetat reproductibilitatea rezultatelor experimentale, și influența diferiților factori asupra preciziei. Reproductibilitatea rezultatelor, obținute la 25 °C pentru reineckatul de cadmiu, se poate ilustra prin datele de mai jos: Determinarea solubilității reineckatului de cadmiu la 25 °C. S-au supus prelucrării analitice 0,5 ml soluție saturată. S-au utilizat 5 ml soluție de difenilcarbaidă. Grosimea cuvei a fost $d = 2,012 \text{ cm}$

$$\log I_0/I = E = 0,442, 0,436, 0,459, 0,451, 0,439, 0,450, 0,455, 0,452, 0,452, 0,448, 0,447, 0,454, 0,456, 0,455, 0,438,$$

$$\bar{E} \quad 0,4489$$

Eroarea medie δ a unei determinări individuale va fi

$$\delta = \pm 0,00582,$$

iar eroarea medie pătratică s a unei determinări

$$s = \pm 0,00714.$$

Eroarea medie a valorii medii va fi

$$\delta_{\bar{E}} = \pm 0,0015$$

și eroarea procentuală calculată din aceasta

$$\cong \pm 0,33\%$$

Deci precizia metodei ar fi destul de mare. Totuși — datorită stabilității lor reduse în mediu apos — solubilitatea reineckaziilor nu se poate determina cu această precizie, deoarece, așa cum am văzut în introducere, ionii R^- se descompun prin acvotizare (chiar la temperatura camerei, iar la temperaturi mai ridicate viteza de descompunere devine considerabilă). Cantitatea, exprimată în procente, ce se descompune la temperatura camerei în cele 10 ore, necesare pentru atingerea echilibrului de saturație, se poate aprecia destul de bine utilizând ecuația (1), precum și constantele de viteză, obținute prin extrapolare din datele existente în literatură [5]. Astfel la temperatura de $25^\circ C$, eroarea sistematică aproximativă provocată de procesul de acvotizare al ionului R^- , va fi:

$$\log \frac{100}{100-z} = 0,4343 \cdot 0,51 \cdot 10^{-4} \cdot 600, \text{ și deci } z = +3\%$$

iar la $20^\circ C$

$$\log \frac{100}{100-z} = 0,4343 \cdot 0,235 \cdot 10^{-4} \cdot 600, \text{ și } z = +1,4\%$$

(Eroarea va avea semnul plus, deoarece considerînd echilibrul de dizolvare $CdR_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2R^-$, prin transformarea anionului R^- , acesta se va deplasa spre dreapta și în consecință solubilitatea crește.)

Cum aceste erori sînt admisibile la determinări de solubilitate, putem afirma că precizia rămîne satisfăcătoare, chiar dacă se ține cont de descompunerea reineckaziilor.

Precizia a fost deasemenea destul de mare și la BiR_3 , în schimb a fost mai scăzută la TlR și la AgR . Reproducibilitatea mai scăzută în cazul combinațiilor din urmă se datorește nu atît deficiențelor metodei, cît faptului că prepararea acestora în stare de puritate dorită, întîmpină greutăți mari.

După cum s-a mai amintit în introducere, scopul prezentei lucrări a fost între altele și acela, de a verifica rezultatele obținute de noi pentru solubilitatea reineckatului de argint, pe cale electrometrică [14]. Valoarea introdusă în tabelul nr. 4, obținută ca medie a mai multor determinări — și folosind precipitate preparate prin diferite căi — este în concordanță mulțumitoare cu solubilitatea obținută prin metoda electrometrică, la $23^\circ C$, (adică cu $2,6 \cdot 10^{-6}$ mol/l)

La determinarea solubilității combinațiilor HgR_2 și CuR ne-am izbit de greutăți cu caracter tehnic. Anume, solubilitatea acestora s-a dovedit a fi mult mai mică, decît ne-am fi putut aștepta pe baza datelor din literatură [1,3]. Astfel, în vederea determinărilor analitice, trebuie să prelucrăm volume de soluții cu mult mai mari decît în cazul combinațiilor cuprinse în tabelul nr. 4. Pe baza unor măsurători preliminare s-a ajuns la concluzia, că solubilitatea reineckatului de cupru la $20^\circ C$ nu poate să fie mai mare decît $1,8 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Concluzii. În prezenta lucrare s-a elaborat o metodă nouă pentru determinarea solubilității unor reineckazi greu solubili. Aceasta are la bază determinarea colorimetrică a cromului, dintr-un volum cunoscut de soluție saturată. Metoda pentru determinarea colorimetrică a cromului, bazată pe

reacția de culoare între $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și difenilcarbaidă, a fost completată, respectiv modificată corespunzător problemei.

Am constatat că metoda propusă poate fi utilizată cu succes la determinarea solubilității combinațiilor CdR_2 , BiR_3 , TIR și AgR . Eroarea de determinare a solubilității, în cazul sării de cadmiu, de exemplu, nu depășește 0,5%, dacă ne referim la posibilitățile analitice ale metodei. Ținând cont și de descompunerea ionului R^- în mediu apos (acvotizare), eroarea maximă efectivă va fi mai mare, anume de $1,4 + 0,5\% = +1,9\%$, la 20°C , respectiv de $3,0\% + 0,5\% = +3,5\%$ la 25°C . Așadar, la aceste temperaturi, s-a putut determina solubilitatea cu precizie satisfăcătoare.

Pentru CdR_2 s-a determinat solubilitatea și la diferite temperaturi. Utilizând datele astfel obținute, pentru căldura diferențială de dizolvare se găsește valoarea de $L_d = 5,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, care este comparabilă cu aceea a iodurii de plumb ($5,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), combinație care prezintă analogie formală cu CdR_2 .

Metoda este destul de sensibilă, și făcând unele mici modificări poate fi utilizată și în cazul combinațiilor de cupru și mercur.

BIBLIOGRAFIE

1. I. L. Bagbanli, „Dokl. AN Azerb. SSR,” **12**, 459, (1956).
2. N. T. Voskresenskaiia, „J. Analit. Him.” **10**, 222, (1955).
3. V. N. Podceainova, „J. Analit. Him.” **13**, 193, (1958)
4. I. L. Bagbanli, „Azerb. Him. Jurnal,” **1959**, nr. 4, 105.
5. A. W. Adamson, J. Amer. Chem. Soc.” **80**, 3183, (1958).
6. F. Fröhlich, „Z. analyt. Chem.” **170**, 383, (1959).
7. L. Erdey, J. Inczédi, „Acta Chim. Acad. Sci. Hung.” **4**, 289, (1954).
8. A. Gottlieb, F. Hecht, „Microchemie,” **35**, 523, (1950).
9. W. Oelschläger, „Z. analyt. Chem.” **145**, 81, (1955)—*Fresenius-Jander, Handbuch der anal. Chem.*, partea a 3-a, vol. VIb, Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer-Verlag, 1958, p. 232.
10. L. Erdey, *Bevezetés a kémiai analízisbe*, partea a 2-a, Budapest, Tankönyvkiadó, 1953, p. 174.
11. L. M. Kuhlberg, *Sintezí organiceskih reaktivov*. Moskva, Goshimizdat, 1947, p. 65.
12. G. Boda, „Studii cercetări științif.” Ser. I, **6**, 217, (1955).
13. G. Boda, „Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia,” **2**, 135, (1957).
14. C. Liteanu, G. Boda, „Studia Univ. Babeș-Bolyai. Chemia” **1962**, fasc. 1. 35
15. C. Liteanu, G. Boda, „Studia Univ. Babeș-Bolyai. Chemia,” **1962**, fasc. 1. 41
16. A. W. Adamson, A. H. Sporer, „J. Amer. Chem. Soc.” **80**, 3865, (1958).

К ИЗУЧЕНИЮ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ РЕЙНЕКЕАТОВ (III)

Новый колориметрический метод определения растворимости трудно растворимых рейнекеатов, основанный на реакции хрома (VI) с дифенилкарбазидом

(Резюме)

В работе описывается новый метод определения растворимости некоторых труднорастворимых рейнекеатов. Метод основывается на колориметрическом определении количества хрома, содержащегося в соответствующем объеме насыщенного раствора осадка, с дифенилкарбазидом. Окисление трехвалентного хрома — после разложения комплексного соединения — выполнено в среде серной кислоты, с

персульфатом аммония в присутствии ионов Ag^+ , как катализатора. Данные, относящиеся к этому окислению, и к колориметрическому определению шестивалентного хрома на основе реакции окраски дифенилкарбазидом, были проверены и дополнены.

Установлено, что метод может быть использован с успехом для определения растворимости соединений кадмия, висмута, таллия и серебра.

Точность, вообще, удовлетворительно.

Для $Cd[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ была определена растворимость при разных температурах. Используя полученные таким образом данные, была вычислена дифференциальная теплота растворения соединения. Найденное значение $L_d = 5,9$ ккал. моль⁻¹ за неменьшим достаточного количества экспериментальных данных должно рассматривать как приблизительное.

Растворимости C , определенные авторами при указанных температурах (в°С), выраженные в молях/л, следующие:

$$Cd[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2 : C_{15} = 3,42 \cdot 10^{-4}; C_{25} = 4,78 \cdot 10^{-4}; C_{30} = 5,66 \cdot 10^{-4}$$

$$Bi [Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_3 : C_{20} = 4,34 \cdot 10^{-4}, Tl [Cr(NCS)_4(NH_3)_2] : C_{20} = 2,95 \cdot 10^{-5}$$

$$Ag[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] : C_{20} = 5,0 \cdot 10^{-6}$$

Метод является достаточно чувствительным и может быть также применен для соединений меди и ртути.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES REINECKATES PEU SOLUBLES (III)

Une nouvelle méthode colorimétrique pour la détermination de la solubilité des reineckates peu solubles, fondée sur la réaction du chrome (VI) avec la diphenylcarbazide

(R é s u m é)

La méthode est essentiellement fondée sur la détermination colorimétrique de la quantité de chrome comprise dans un volume correspondant de la solution saturée du précipité, à l'aide de la diphenylcarbazide. L'oxydation du chrome trivalent — après décomposition de la combinaison complexe — s'est effectuée dans un milieu d'acide sulfurique avec du peroxydisulfate d'ammonium, en présence d'ions Ag^+ comme catalyseur. Les données relatives à cette oxydation ainsi qu'à la détermination colorimétrique du chrome hexavalent sur la base de la réaction de couleur avec la diphenylcarbazide, ont été vérifiées et complétées.

On a constaté que la méthode peut être utilisée avec succès pour la détermination de la solubilité des combinaisons de cadmium, bismuth, thallium et argent.

La précision est en général satisfaisante.

Pour $Cd[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ on a déterminé la solubilité aussi à différentes températures. Les données ainsi obtenues ont permis de calculer la chaleur différentielle de dissolution de la combinaison. La valeur trouvée $L_d = 5,9$ kcal. mol⁻¹ faute de données expérimentales suffisantes, devra être considérée comme approximative.

Les solubilités C , déterminées par nous aux températures indiquées (en°С), exprimées en mol/l, sont les suivantes :

$$Cd [Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2 : C_{15} = 3,42 \cdot 10^{-4}; C_{25} = 4,78 \cdot 10^{-4}; C_{30} = 5,66 \cdot 10^{-4}$$

$$Bi [Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_3 : C_{20} = 4,34 \cdot 10^{-4}, Tl [Cr(NCS)_4(NH_3)_2] : C_{20} = 2,95 \cdot 10^{-5}$$

$$Ag [Cr(NCS)_4(NH_3)_2] : C_{20} = 5,0 \cdot 10^{-6}$$

La méthode est assez sensible et peut être employée aussi pour les combinaisons de cuivre et de mercure.

<i>Pag.</i> <i>Стр.</i>	<i>Rindul</i> <i>Строка</i>	<i>In loc de:</i> <i>Напечатано:</i>
3	10 din jos	(IV)
4	11 снизу	анализа новый
	5—6 снизу	галленном скорое
9	11 din jos	— — —
13	11 снизу	Получесные
21	2 din jos	(1953)
36	11 din sus	— 022
37	17 сверху	заклюение
47	11 din sus	R _a
97	Fig. 5	$\frac{\epsilon}{1000}$
98	24 din sus formula 2	γ
116	8 сверху	гидроксислотами
124	10 снизу	АНАЛИЗА.
127	16 din jos	10 ₅
138	3 сверху	Пильфриха
	12 сверху	нилучшей
140	11 din sus	ete
144	13 din sus	og
	5 din jos	δ —

ОПЕЧАТКИ

<i>Se va citi:</i> Следует читать:	<i>Greșala s-a</i> făcut din vina:
(VI)	redacției
анализа (VI). Новый	„
галленном. Скорое	„
—————	autorilor
Полученные	redacției
(1932)	autorilor
-- 0,22	„
заклучение	redacției
R'_a	autorilor
$\frac{\epsilon}{100}$	„
β	„
гидрокси-кислотами	redacției
АНАЛИЗА (VI).	„
10^5	autorilor
Пульфриха	redacției
наилучшей	„
este	autorilor
log	„
$\delta =$	tipografiei

.....

.....

Întreprinderea Poligrafică Cluj: 9691/1963

